

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

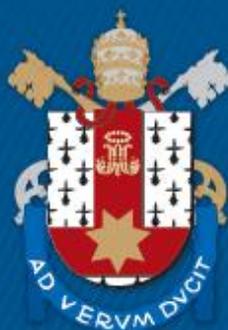
ALESSANDRO DA SILVA RAMOS

**SÍNTESE DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE GÁS E SUAS APLICAÇÕES EM UNIDADE DE
EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS PARA USO EM ÁGUAS PROFUNDAS**

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**SÍNTESE DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE GÁS E SUAS
APLICAÇÕES EM UNIDADE DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E
GÁS PARA USO EM ÁGUAS PROFUNDAS**

ALESSANDRO DA SILVA RAMOS

QUÍMICO INDUSTRIAL

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Outubro, 2018



**SÍNTESE DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE GÁS E SUAS
APLICAÇÕES EM UNIDADE DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E
GÁS PARA USO EM ÁGUAS PROFUNDAS**

ALESSANDRO DA SILVA RAMOS

QUÍMICO INDUSTRIAL

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rogerio Vescia Lourega

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer

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

**Porto Alegre
Outubro, 2018**

Ficha Catalográfica

R175s Ramos, Alessandro da Silva

SÍNTESE DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE GÁS E SUAS APLICAÇÕES E UNIDADE DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS PARA USO EM ÁGUAS PROFUNDAS / Alessandro da Silva Ramos . – 2018.

175.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Vescia Lourega.

Co-orientador: Prof. Dr. João Marcelo Ketzer.

1. Inibidores. 2. Hidrato de gás. 3. Transporte. I. Lourega, Rogério Vescia. II. Ketzer, João Marcelo. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363

“O sucesso é ir de fracasso em
fracasso sem perder
entusiasmo.”

Winston Churchill

DEDICATÓRIA

Aos meus pais pelo exemplo de responsabilidade. Muito obrigado por acreditarem em mim e por estarem ao meu lado em todos os momentos. Muito obrigado pelo privilégio de tê-los como pais, pelo amor e dedicação incondicionalmente transmitidos.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Rogério Vescia Lourega pela oportunidade no projeto de pesquisa, pelo conhecimento transmitido e por toda dedicação, orientação e paciência durante o desenvolvimento do trabalho. De todo meu coração e respeito, muito obrigado!

Ao Professor João Marcelo Medina Ketzer pela co-orientação, incentivo a pesquisa e grande suporte para a realização deste trabalho.

À banca examinadora desta pesquisa composta pela Dr^a Griselda Barrera Galland, Dr^a Jeane Ayres Lima e Dr. Luiz Frederico Rodrigues pelo total apoio, disponibilidade e pelas brilhantes considerações que guiaram a confecção final deste trabalho.

Ao Dr. Luiz Frederico e aos colegas Gabriel Espíndola de Araújo, Mauro Muniz e Raoní Scheibler Rambo pelo apoio, disponibilidade, pelos saberes que me transmitiram, pelas suas opiniões, colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) e ao departamento de Química pelo suporte nas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Agradeço a Luciane München da Faculdade de química, que foi sempre prestativa, me ajudando a ultrapassar grandes obstáculos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), todos os colegas e amigos do IPR, com os quais convivi nesse tempo, pela amizade e companheirismo.

A minha NAMORADA Jéssica Pereira Pires, pela força transmitida, pela paciência e pelo Amor demonstrado em todo o caminho que já percorremos juntos.

Agradecer-te não é um gesto que se põe em papel, mas algo que se partilha ao longo da vida. No entanto OBRIGADO.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa durante todo o período de realização deste doutorado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS.....	7
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS.....	18
LISTA DE QUADROS	20
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES	21
RESUMO.....	24
ABSTRACT.....	25
1. INTRODUÇÃO	26
2. OBJETIVOS	31
2.1. Objetivos Específicos	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
3.1. Hidratos de Gás.....	32
3.2. Tipos de Hidratos de Gás	36
3.2.1. Hidratos tipo I.....	36
3.2.2. Hidratos tipo II.....	37
3.2.3. Hidratos tipo H	38
3.3. Formação de HG.....	39
3.4. Estabilidade de HG.....	41
3.5. Propriedades de HG	42
3.6. Origem e Ocorrência de Hidratos de Gás Natural	43
3.7. Exploração de HG	45
3.7.1. Hidratos de gás na indústria de petróleo e gás.....	46
3.8. Técnicas de Prevenção de Hidratos de Gás	48
3.8.1. Os métodos convencionais para a remediação de hidrato de gás.....	52
3.8.1.1. Inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHI) ou cinéticos ..	53
3.8.1.2. Inibidores cinéticos verdes de hidratos de gás	55
3.8.1.3. Inibidores termodinâmicos de hidratos de gás.....	58

3.8.1.4. Antiaglomerante.....	60
3.8.1.5. Líquidos iônicos.....	63
3.9. Benefícios e Desafios de Inibidores Convencionais.....	63
3.9.1. Experimentos com inibidores de HG.....	66
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
4.1. Materiais.....	69
4.2. Métodos.....	73
4.2.1. Síntese dos sais orgânicos.....	74
4.2.1.1. Metodologia A.....	75
4.2.1.2. Metodologia B.....	78
4.2.2. Elucidação estrutural dos compostos sintetizados.....	80
4.2.2.1. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	80
4.2.2.2. Análise elementar.....	80
4.2.2.3. Ponto de fusão.....	80
4.2.3. Síntese de hidratos de gás.....	81
4.2.4. Testes de inibição de formação de Hidratos de Gás.....	81
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
5.1. Otimização da Obtenção dos Ésteres pela Metodologia A.....	83
5.2. Otimização da Obtenção dos Sais Orgânicos pela Metodologia B.....	83
5.3. Otimização da Metodologia Adequada para cada Composto.....	84
5.4. Elucidação Estrutural dos Ésteres.....	85
5.4.1. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	85
5.4.2. Análise elementar.....	90
5.4.3. Ponto de fusão.....	91
5.4.4. Características dos compostos.....	92
5.5. Elucidação Estrutural dos Sais Orgânicos.....	92
5.5.1. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	92
5.5.2. Análise elementar.....	97
5.5.3. Ponto de fusão.....	98
5.5.4. Características dos compostos.....	99
5.6. Síntese de Hidrato de Gás.....	100
5.7. Testes de Inibição de Formação de Hidrato de Gás.....	101

6. CONCLUSÕES	117
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	120
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
ANEXO I.....	138
ANEXO II.....	160
ANEXO III.....	171
ANEXO IV	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Remoção de um <i>plug</i> de HG de uma tubulação (Milovanovic, 2014).....	35
Figura 3.2 Estrutura SI (Sloan e Koh, 2008).	37
Figura 3.3 Estrutura SII (Sloan e Koh, 2008).	38
Figura 3.4 Estrutura H (Sloan e Koh, 2008).	38
Figura 3.5 Gráfico de mols consumidos para água deionizada a $T \approx 276,15$ K e $P = 5800$ kPa (Adaptado de Al-Adel <i>et al.</i> , 2008)	40
Figura 3.6 Curvas de estabilidade para hidratos de CH_4 e CO_2 (Adaptado de Husebo, 2008).	41
Figura 3.7 Mapa mostrando os locais onde o hidrato de gás foi recuperado, onde se infere que o hidrato de gás está presente com base em dados sísmicos e onde as expedições de perfuração de hidrato de gás foram concluídas em <i>permafrost</i> ou ambientes marinhos profundos, levando também à recuperação do hidrato de gás (USGS, 2018).	44
Figura 3.8 Cinética de formação de hidratos sob transporte (Adaptado de Sloan <i>et al.</i> , 2010).	47
Figura 3.9 Diagrama geral de ilustração do efeito dos inibidores na prevenção dos HG (Milovanovic, 2014).	52
Figura 3.10 Representação gráfica dos inibidores cinéticos absorvido na superfície do hidrato (Adaptado de Giavarini, 2011).	54
Figura 3.11 Inibidores cinéticos mais utilizados, (A) polímeros de Poli-N-vinilpirrolidona (PVP); (B) Poli-N-vinilcaprolactona (PVCap); e (C) representação de um co-polímero (Kelland <i>et al.</i> , 2009).	55
Figura 3.12 Estrutura da quitosana (Xu <i>et al.</i> , 2010).	57
Figura 3.13 Estrutura dos aminoácidos Glicina, L-Leucina e L-Tirosina (Kamal <i>et al.</i> , 2016).	58
Figura 3.14 O efeito de alguns inibidores termodinâmicos sobre a estabilidade do hidrato de metano (Adaptado de Giavarini, 2011).	60

Figura 3.15 Representação gráfica do efeito antiaglomerante (Adaptado de Giavarini, 2011).	61
Figura 3.16 Gráfico de pressão x temperatura para um hidrato de gás natural (Adaptado de Kelland, 2006).	62
Figura 3.17 Inibidores antiaglomerantes.	62
Figura 3.18 Gráfico Pressão x Temperatura ilustrando as áreas onde os inibidores de baixa dosagem e termodinâmicos podem ser aplicáveis (Adaptado de Giavarini, 2011).	65
Figura 4.1 Planta Piloto para a síntese de hidratos de gás.	73
Figura 4.2 Ilustração dos produtos esperados a partir de cada álcool com cada aminoácido e suas nomenclaturas.	75
Figura 4.3 Síntese dos derivados do éster alquílico (Adaptado de Nichol <i>et al.</i> , 2013).	78
Figura 5.1 Dados obtidos para a formação de HG com água pura na zona de equilíbrio de fases de hidratos de CO ₂ construída a partir de dados da literatura.	101
Figura 5.2 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Alanina Cloridrato (a), Nonil L-Alanina Cloridrato (b) e Dodecil L-Alanina Cloridrato (c).	102
Figura 5.3 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Fenilalanina Cloridrato (a), Nonil L-Fenilalanina Cloridrato (b) e Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato (c).	104
Figura 5.4 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Prolina Cloridrato (a), Nonil L-Prolina Cloridrato (b) e Dodecil L-Prolina Cloridrato (c).	107
Figura 5.5 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Tirosina Cloridrato (a), Nonil L-Tirosina Cloridrato (b) e Dodecil L-Tirosina Cloridrato (c).	108
Figura 5.6 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Treonina Cloridrato (a), Nonil L-Treonina Cloridrato (b) e Dodecil L-Treonina Cloridrato (c).	110
Figura 5.7 Gráfico de pressão em função do tempo para os inibidores polares.	111

Figura 5.8 Gráfico de pressão em função do tempo para os inibidores apolares....	113
Figura 5.9 Ponto de formação de HG com água pura e pontos de formação com os sais orgânicos utilizados nos teste de inibição, na zona de equilíbrio de fases de hidratos de CO ₂ construída a partir de dados da literatura. ...	115
Figura 8.1 Espectro de RMN de ¹ H do Pentil L-Alanina.	138
Figura 8.2 Espectro de RMN de ¹ H do Pentil L-Fenilalanina.....	139
Figura 8.3 Espectro de RMN de ¹ H do Pentil L-Prolina.....	139
Figura 8.4 Espectro de RMN de ¹ H do Pentil L-Serina.....	140
Figura 8.5 Espectro de RMN de ¹ H do Pentil L-Tirosina.	140
Figura 8.6 Espectro de RMN de ¹ H do Pentil L-Treonina.....	141
Figura 8.7 Espectro de RMN de ¹ H do Pentil L-Triptofano.....	141
Figura 8.8 Espectro de RMN de ¹³ C do Pentil L-Alanina.....	142
Figura 8.9 Espectro de RMN de ¹³ C do Pentil L-Fenilalanina.	142
Figura 8.10 Espectro de RMN de ¹³ C do Pentil L-Prolina.....	143
Figura 8.11 Espectro de RMN de ¹³ C do Pentil L-Serina.	143
Figura 8.12 Espectro de RMN de ¹³ C do Pentil L-Tirosina.....	144
Figura 8.13 Espectro de RMN de ¹³ C do Pentil L-Treonina.....	144
Figura 8.14 Espectro de RMN de ¹³ C do Pentil L-Triptofano.....	145
Figura 8.15 Espectro de RMN de ¹ H do Nonil L-Alanina.....	145
Figura 8.16 Espectro de RMN de ¹ H do Nonil L-Fenilalanina.....	146
Figura 8.17 Espectro de RMN de ¹ H do Nonil L-Prolina.....	146
Figura 8.18 Espectro de RMN de ¹ H do Nonil L-Serina.	147
Figura 8.19 Espectro de RMN de ¹ H do Nonil L-Tirosina.	147

Figura 8.20 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Treonina.....	148
Figura 8.21 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Triptofano.....	148
Figura 8.22 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Alanina.....	149
Figura 8.23 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Fenilalanina.	149
Figura 8.24 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Prolina.	150
Figura 8.25 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Serina.	150
Figura 8.26 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Tirosina.....	151
Figura 8.27 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Treonina.	151
Figura 8.28 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Triptofano.	152
Figura 8.29 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Alanina.	152
Figura 8.30 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Fenilalanina.....	153
Figura 8.31 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Prolina.....	153
Figura 8.32 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Serina.....	154
Figura 8.33 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Tirosina.	154
Figura 8.34 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Treonina.....	155
Figura 8.35 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Triptofano.....	155
Figura 8.36 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Alanina.....	156
Figura 8.37 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Fenilalanina.	156
Figura 8.38 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Prolina.....	157
Figura 8.39 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Serina.	157
Figura 8.40 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Tirosina.....	158
Figura 8.41 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Treonina.....	158

Figura 8.42 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Triptofano.....	159
Figura 8.43 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Alanina Cloridrato.....	160
Figura 8.44 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Fenilalanina Cloridrato.	161
Figura 8.45 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Prolina Cloridrato.	161
Figura 8.46 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Serina Cloridrato.	162
Figura 8.47 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Tirosina Cloridrato.....	162
Figura 8.48 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Treonina Cloridrato.	163
Figura 8.49 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Triptofano Cloridrato.	163
Figura 8.50 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Alanina Cloridrato.	164
Figura 8.51 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Fenilalanina Cloridrato.....	164
Figura 8.52 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Prolina Cloridrato.	165
Figura 8.53 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Serina Cloridrato.	165
Figura 8.54 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Tirosina Cloridrato.....	166
Figura 8.55 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Treonina Cloridrato.	166
Figura 8.56 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Triptofano Cloridrato.	167
Figura 8.57 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Alanina Cloridrato.....	167
Figura 8.58 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato.	168
Figura 8.59 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Prolina Cloridrato.	168
Figura 8.60 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Serina Cloridrato.	169
Figura 8.61 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Tirosina Cloridrato.....	169
Figura 8.62 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Treonina Cloridrato.	170
Figura 8.63 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Triptofano Cloridrato.	170

Figura 8.64 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Fenilalanina Cloridrato.....	171
Figura 8.65 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Alanina Cloridrato.	172
Figura 8.66 1 ^o experimento de síntese de HG com água pura.....	173
Figura 8.67 2 ^o experimento de síntese de HG com água pura.....	173
Figura 8.68 3 ^o experimento de síntese de HG com água pura.....	174

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Comparação entre propriedades do gelo, do hidrato de metano e do hidrato de dióxido de carbono (Jung <i>et. al.</i> , 2010; Gandara, 2015).	42
Tabela 3.2 Propriedades do metano e dióxido de carbono (Haynes, 2014; Gandara, 2015).	43
Tabela 4.1 Estrutura e propriedades dos aminoácidos.	70
Tabela 4.2 Estrutura e propriedades dos álcoois e catalisador.	71
Tabela 4.3 Condições de síntese da metodologia A.	77
Tabela 4.4 Rendimento dos sais orgânicos	79
Tabela 5.1 Dados de RMN de ^1H e ^{13}C para os compostos obtidos a partir do 1-Pentanol.	85
Tabela 5.2 Dados de RMN de ^1H e ^{13}C para os compostos obtidos a partir do 1-Nonanol.	87
Tabela 5.3 Dados de RMN de ^1H e ^{13}C para os compostos obtidos a partir do 1-Dodecanol.	88
Tabela 5.4 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos ésteres sintetizados.	90
Tabela 5.5 Ponto de fusão dos ésteres sintetizados.	91
Tabela 5.6 Características dos ésteres sintetizados.	92
Tabela 5.7 Dados de RMN de ^1H para os compostos obtidos a partir do 1-Pentanol.	93
Tabela 5.8 Dados de RMN de ^1H para os compostos obtidos a partir do 1-Nonanol.	94
Tabela 5.9 Dados de RMN de ^1H e para os compostos obtidos a partir do 1-Dodecanol.	96
Tabela 5.10 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos sais orgânicos sintetizados.	98

Tabela 5.11 Ponto de fusão dos sais orgânicos sintetizados.	99
Tabela 5.12 Características dos sais orgânicos sintetizados.	99
Tabela 5.13 Condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em sistemas de água pura.	100
Tabela 5.14 Resumo dos testes de inibição realizados.	114

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 Resumo das vantagens, desafios e limitações dos inibidores de hidratos de gás convencionais.....	64
Quadro 5.1 Otimização da metodologia A	83
Quadro 5.2 Otimização dos reagentes da metodologia B	84
Quadro 5.3 Metodologia determinada em relação ao aminoácido de partida.	84

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES

Δt	Varição de temperatura de sub-resfriamento
°C	Graus Celsius
°C/min	Taxa de aquecimento (graus Celsius/minuto)
AA	Antiaglomerante
AcOEt	Acetato de etila
AFP	Proteínas Anticongelantes
Ala	Alanina
APTS	Ácido <i>p</i> -Toluenossulfônico
atm	Pressão atmosférica
BSR	Botton Simulator Reflector
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
cm ³	centímetros cúbicos
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DD	Grau de Desacetilação
DMSO- <i>d</i> 6	Dimetilsulfóxido Deuterado
g	Gramma
g/cm ³	Gramma/centímetro cúbico
g/L	Gramma/litro
g/mol	Gramma/mol
GHSZ	Gas hydrate stability zone
HG	Hidratos de gás
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
Hz	Hertz
ILS	Líquidos Iônicos
IPR	Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais
J	Constante de acoplamento
J/mol	Joule/mol
K	Graus Kelvin
KHI	Inibidor Cinético
kJ/g	QuiloJoule/grama
km	Quilômetro

L	Litro
L/min	Litros/minuto
LAG	Laboratório de Análises Geoquímicas
LDHI	Inibidores de Hidratos de Baixa Dosagem
m	Metro
m ³	Metro cúbico
MFC	Mass Flow Controller
MHz	Mega-Hertz
min	Minuto
mL/min	Mililitro/minuto
mm	Milímetro
MM	Massa molar
mmoles	Milimoles
P	Bar
Pa	Pascal
PEO	Óxido de polietileno
PF	Ponto de fusão
Phe	Fenilalanina
ppm	Partes por milhão
Pro	Prolina
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PVCap	Poli (<i>N</i> -vinilcaprolactona)
PVP	Poli (<i>N</i> -vinilpirrolidona)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Ser	Serina
sH	Hidratos de Estrutura H
sl	Hidratos de Estrutura I
sII	Hidratos de Estrutura II
T	Temperatura
t	Tempo
THI	Inibidor Termodinâmico
Thr	Treonina
Trp	Triptofano

Tyr	Tirosina
W/mK	Watts/metro Kelvin
δ	Deslocamento Químico

RESUMO

RAMOS, Alessandro. **Síntese de inibidores de hidratos de gás e suas aplicações em unidade de exploração de petróleo e gás para uso em águas profundas**. Porto Alegre. 2018. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A formação de hidratos, seja nos dutos de produção ou transporte, seja nos equipamentos de uma planta de processamento de gás natural, determina à parada geral do sistema, causando grandes perdas de receita, lucro cessante, tempo (h) e aumento de risco operacional. Evitar a formação de hidratos de gás nesses sistemas é de fundamental importância para o efetivo aproveitamento do gás natural e óleo produzido nos campos de produção. Dentro deste contexto, esta pesquisa tem por objetivo principal, sintetizar compostos com características químicas para inibidores de formação de hidratos de gás com utilização em águas profundas. O trabalho propõe a utilização de metodologias sintéticas, as quais foram adaptadas e otimizadas, para a obtenção de sais orgânicos com diferentes comprimentos de cadeias alquílicas a partir de diferentes aminoácidos, com o intuito de avaliar o efeito de inibição de HG de CO₂ destes compostos. A partir da elucidação estrutural (análise de ¹³C e ¹H por RMN e análise elementar de C, H e N) foi comprovada a obtenção dos compostos desejados. Foram sintetizados hidratos de CO₂ em água pura, em reator com agitação sob condição isocórica, para utilizar como parâmetro para os testes de inibição. Os sais orgânicos sintetizados foram testados na unidade de produção de HG nas mesmas condições utilizadas para os experimentos com água pura. De forma geral, os compostos hidrofílicos apresentam efeitos de inibição termodinâmica para a condição testada, enquanto os compostos hidrofóbicos apresentam comportamentos de inibidores cinéticos. Contudo, o estudo teve por objetivo sintetizar 42 compostos, sendo 21 ésteres e 21 sais orgânicos, a partir de diferentes aminoácidos e cadeias alquílicas, sendo que 8 destes compostos são de caráter inédito. Ao mesmo tempo, todos os compostos sintetizados não possuem aplicação na literatura para a inibição de HG.

Palavras-Chaves: (Hidrato, inibidores, transporte).

ABSTRACT

RAMOS, Alessandro. **Synthesis of gas hydrate inhibitors and their applications in oil and gas exploration unit for use in deep waters.** Porto Alegre. 2018. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The formation of hydrates, whether in the production or transportation pipelines or in the equipment of a natural gas processing plant, determines the general shutdown of the system, causing large losses of revenue, loss of profit, time (h) and increase of operational risk. Avoiding the formation of gas hydrates in these systems is of fundamental importance for the effective use of natural gas and oil produced in the fields of production. In this context, this research has as main objective, to synthesize compounds with chemical characteristics for inhibitors of formation of gas hydrates with use in deep waters. The work proposes the use of synthetic methodologies, which were adapted and optimized, to obtain organic salts with different lengths of alkyl chains from different amino acids, in order to evaluate the effect of inhibition of CO₂ HG of these compounds. From the structural elucidation (analysis of ¹³C and ¹H by NMR and elemental analysis of C, H and N) the desired compounds were proved to be obtained. CO₂ hydrates were synthesized in pure water in a reactor under agitation under isochronous conditions, to be used as a parameter for the inhibition tests. The synthesized organic salts were tested in the HG production unit under the same conditions used for the pure water experiments. In general, hydrophilic compounds exhibit thermodynamic inhibition effects for the tested condition, while hydrophobic compounds exhibit kinetic inhibitor behavior. However, the objective of the study was to synthesize 42 compounds, being 21 esters and 21 organic salts, from different amino acids and alkyl chains, 8 of which are unprecedented. At the same time, all the synthesized compounds do not have application in the literature for the inhibition of HG.

Key-words: (Hydrate, inhibitors, transport).

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, fontes energéticas alternativas têm ocupado um grande espaço no crescimento tecnológico, porém, apesar das especulações sobre o fim da utilização dos combustíveis fósseis, o petróleo e o gás natural ainda respondem por uma grande porcentagem energética mundial e nacional. Dentre as atuais fronteiras tecnológicas da indústria petrolífera, está à exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas. A partir dos anos 1970, o aumento da investigação dos fundos oceânicos permitiu descobrir muitos traços surpreendentes do nosso planeta. Dentre estes, pode-se observar as fontes hidrotermais quentes dos *riftes*, a mais de 3000 m de profundidade, acolhendo, num ambiente físico e químico extremamente adverso, uma rica e estranha biomassa que retira a sua energia não de fotossíntese, mas da oxidação dos fluidos sulfurosos e amoniacais (quimiossíntese). É também a descoberta da existência bastante generalizada de hidratos de gases (HG) nos taludes continentais que constituem uma colossal fonte potencial de energia (Ferreira, 2007).

Estima-se, ainda com muitas incertezas, que as reservas oceânicas de hidratos de metano são duas vezes maiores (em carbono equivalente) que a totalidade das jazidas conhecidos de gás natural, petróleo e carvão (Kvenvolden e Lorenson, 2001; Milkov, 2004). O futuro incerto do petróleo como fonte de energia acessível (esgotamento futuro de muitos grandes reservatórios, problemas do Oriente Médio sem solução à vista, tendência ascendente sustentada dos preços) explica que os hidratos de metano são cada vez mais vistos como uma desejável fonte alternativa de gás natural a serem explorados. Todavia, questões geotécnicas e ambientais desincentivaram até agora a indústria de gás natural de avançar na extração em grande escala do gás metano a partir dos HG, sobretudo os reservatórios oceânicos.

De fato, dois fatores negativos estão associados à desestabilização natural ou provocada por hidratos de metano: a subsidência e o colapso dos sedimentos dos taludes continentais, além do risco de libertação do metano para a atmosfera. É um gás que contribui com o efeito estufa, sendo em torno de 20 vezes mais potente que o dióxido de carbono, capaz de iniciar um processo que poderia levar a produzir um aumento brutal do aquecimento climático em curso, já que o volume de metano contido nos hidratos dos reservatórios oceânicos seria 3000 vezes superior ao volume contido atualmente na atmosfera terrestre (Kvenvolden, 1999; Dickens, 2003).

Os hidratos encontram-se extremamente dispersos nos sedimentos e sua formação está diretamente ligada à quantidade de metano presente no sistema. A concentração de metano ocupa muitas vezes menos de 5% do volume dos sedimentos sobre uma espessura de várias centenas de metros. Só com um volume superior a 20%, seriam susceptíveis de exploração (Milkov, 2004). Estas características tornam muito dispendiosas a descoberta de sítios de potencial exploração (mesmo com a ajuda da detecção remota). Além disto, as condições técnicas de extração e de transporte do gás, de difícil controle, são muito pouco competitivas, mas existe um conjunto de técnicas propostas que estão a ser testadas *in situ* ou em laboratório. Em certos sítios de maior concentração dos HG, projetos internacionais multimilionários, financiados pela indústria do petróleo, multiplicam as campanhas de reconhecimento das jazidas e os ensaios de extração (Ferreira, 2007).

O navio pesqueiro “*Ocean selector*”, recuperou em missão realizada em novembro de 2000, cerca de uma tonelada de fragmentos de hidrato de metano, através de uma rede de arrasto, à profundidade de 800 metros, nas cabeceiras do “*Canyon Barcley*”, junto à ilha de Vancouver. O achado representa provavelmente a maior recuperação já feita de material dessa natureza, em um cenário marinho, causando enorme repercussão (Spence *et al.*, 2001).

No Brasil, a busca por petróleo em grandes profundidades de lâmina d’água deu um importante passo em 1986, quando foi lançado o Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Sistemas de Produção em Águas Profundas

PROCAD, pela Petrobrás, com o objetivo de viabilizar a produção de petróleo em lâminas de água com profundidade de até 1000 m (Souza, 2012).

Apesar da falta de evidências concretas, é muito provável que ao longo dos 8000 km da margem continental brasileira há várias ocorrências de HG de importância mundial, pois existem condições de temperatura (T) e pressão (P) apropriadas para formação dos mesmos (Miller *et al.*, 2015). No intuito de compreender os hidratos de gás marinhos, é necessário levar em consideração a termodinâmica, o metabolismo e a estrutura das comunidades microbióticas, o ciclo do carbono, os fluxos difusivos e advectivos de calor, água e metano na subsuperfície e os processos geológicos em escala de tempo milenar (Clennell *et al.*, 2000). A compreensão relativa à presença de hidratos no piso marinho vem crescendo gradativamente, visando promover um melhor conhecimento sobre o fluxo do metano em subsuperfície, bem como dos modelos de formação e dissociação do mesmo.

A maior motivação para estudar HG é que esses compostos formam um elemento chave no ciclo global do carbono, na avaliação do possível impacto no clima global pelo metano contido nos hidratos, bem como um fenômeno que pode ocorrer na natureza ou como um estorvo nas tubulações de óleo e gás, uma vez que esses hidratos são um dos maiores inimigos da exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, pois entopem os dutos que transportam o óleo e o gás do poço até a superfície. Um problema que vai desde um aumento local de viscosidade, dificultando o escoamento do fluido até a formação de um *plug* de hidrato que impede completamente o escoamento de qualquer tipo de fluido, podendo assim acarretar na parada total do sistema. Para atenuar esses problemas, é comum o uso de inibidores de formação de HG, que são divididos em 3 grandes classes: inibidores termodinâmicos, antiaglomerantes e inibidores cinéticos. Porém, dependendo das condições de operação, as quantidades necessárias de inibidor para evitar a formação de hidratos de gás são proibitivas. Isso acarreta a necessidade de se aprofundar o conhecimento sobre sua condição cinética de formação, de modo a se desenvolver métodos para retardar o tempo de formação desses cristais para que não venham originar grandes perdas, lucros cessantes, tempo e aumento de risco operacional.

Dentre os diversos tipos de inibidores de HG, destacam-se os sintetizados a partir de aminoácidos, pois os mesmos são compostos orgânicos biológicos contendo os grupos funcionais amina (-NH₂) e ácido carboxílico (-COOH) com uma cadeia lateral particular, além de serem compostos biodegradáveis (Carey e Giuliano, 2011). Assim, a investigação dos efeitos de inibição de novas estruturas de aminoácidos com diferentes propriedades da cadeia lateral pode ser útil para o desenvolvimento de inibidores ambientalmente ecológicos e biodegradáveis. Suas propriedades físicas e químicas dependem fortemente da cadeia lateral particular, que pode variar de uma cadeia simples de alquila apolar (hidrofóbica) a uma porção carregada positivamente ou negativamente (hidrofílica) (Sa *et al.*, 2013). A aplicação prática destes inibidores no transporte de óleo / gás e na garantia de fluxo é uma grande promessa.

Dentro deste contexto, este trabalho apresenta um estudo da inibição de formação dos hidratos de gás através da ação de diferentes ésteres, os quais apresentam variações na cadeia lateral particular, variando de uma cadeia alquílica simples (hidrofóbica) a uma porção positivamente ou negativamente carregada (hidrofílica), uma vez que a variedade de propriedades físico-químicas será obtida pela seleção da molécula apropriada. O estudo tem por objetivo sintetizar 42 compostos, sendo 21 ésteres e 21 sais orgânicos, a partir de diferentes aminoácidos e cadeias alquílicas, sendo que 8 destes compostos são de caráter inédito, sendo eles: Pentil L-Treonina Cloridrato, Nonil L-Fenilalanina Cloridrato, Nonil L-Prolina Cloridrato, Nonil L-Serina Cloridrato, Nonil L-Tirosina Cloridrato, Nonil L-Treonina Cloridrato, Nonil L-Triptofano Cloridrato e Dodecil L-Treonina Cloridrato. Ao mesmo tempo, todos os compostos sintetizados não possuem aplicação na literatura para a inibição de HG. Posteriormente, os compostos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N). Além disso, foram realizados testes de inibição da formação dos HG pelos ésteres sintetizados em uma unidade de produção de HG (planta piloto), onde os parâmetros operacionais (taxa de consumo de gás, pressão, temperatura e vazão) obtidos foram correlacionados, gerando uma curva de formação de hidrato de gás, caracterizando assim um aspecto único desta tese de doutorado, uma vez que a

formação, bem como a inibição dos HG é de grande interesse tecnológico e cujo fenômeno ainda não foi totalmente estudado baseando-se em todas as considerações de sua formação.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar compostos com características químicas e físicas para agir como inibidores na formação de HG em águas profundas. Conseqüentemente, situações práticas envolvendo a inibição de hidratos de gás serão analisadas, testadas e discutidas para avaliar o melhor inibidor sintetizado, a fim de evitar a formação de HG em gasodutos.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar compostos com características químicas para inibidores de HG;
- Caracterizar os compostos sintetizados através de ressonância magnética nuclear (RMN) e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N);
- Realizar experimentos de formação ou inibição de HG com os compostos orgânicos sintetizados através de uma planta piloto, a fim de definir o seu potencial de utilização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Hidratos de Gás

Hidratos são estruturas cristalinas, semelhantes ao gelo, constituídos principalmente por uma rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água com gases de baixo peso molecular (N_2 , CO_2 , NH_3) e/ou hidrocarbonetos leves (metano, etano, propano), sob condições específicas de temperatura e pressão para cada caso. Na natureza, são encontrados em locais de baixa temperatura, alta pressão e mínima saturação de gás, como regiões oceânicas e solos permanentemente congelados (Sloan e Koh, 2008).

Essas moléculas de água ficam dispostas de uma maneira que permite com que haja espaços vazios entre elas, de modo que os cristais de hidrato representem redes (Mehta e Sloan, 1999). Apresenta cor esbranquiçada, maior resistência mecânica que o gelo, e densidades muito próximas, sendo estas menores que a da água e maiores que a grande maioria dos óleos, com exceção dos extremamente pesados. Apesar de possuírem características semelhantes, na presença do gelo, os gases são liberados por pequenos canais formados pelo mesmo (Da silva, 2015); no hidrato eles são aprisionados na estrutura cristalina, tornando a condutividade térmica bem menor (cerca de quatro vezes) que a do gelo.

Dentre todas as possíveis opções de gases que formam hidratos, o gás natural é o mais comum deles, compondo por volta de 99% dos hidratos conhecidos. Por ser uma estrutura compacta na qual grandes quantidades de gás natural podem ser armazenadas, HG poderão ser uma importante fonte energética no futuro, principalmente com a queda na produtividade de petróleo (Sloan e Koh, 2008).

O primeiro estudo sobre hidratos foi publicado na data de 1811, quando o químico inglês H. Davy observou a formação de um precipitado amarelo ao passar cloro gasoso através da água sob pressão atmosférica em temperaturas próximas de 0 °C. Ele identificou essa substância como hidrato de cloro, mas não conseguiu determinar suas propriedades devido a sua instabilidade. Nos anos seguintes a essa descoberta, diversos pesquisadores se empenharam em atingir duas metas: determinar todos os compostos formadores de hidratos e descrever quantitativamente esses compostos através de suas propriedades físicas (Makongo, 1981).

Ao final do século XIX foram feitos os primeiros experimentos envolvendo hidratos de hidrocarbonetos, realizados por dois pesquisadores franceses, Villard e De Forcrand. Villard (1888) (citado por Villas Boas, 1987) observou pela primeira vez a formação de hidratos de metano, butano e propano. De Forcrand (1902) (citado por Sloan, 1998) determinou as temperaturas de equilíbrio, a 1 atm, de 15 hidrocarbonetos diferentes, sendo a maioria componente de gás natural.

Até 1930, todo estudo realizado nesta área tinha natureza puramente acadêmica, já que os hidratos não tinham aplicação, nem pareciam interferir nos processos industriais. No entanto, em 1934, Hammerschmidt publicou um artigo mostrando que os entupimentos das tubulações de gás ocorrido no inverno eram devidos à formação de HG e não à formação de gelo, como se pensava na época. A partir de então, os estudos foram intensificados (Makongo, 1981).

O mecanismo responsável pela formação dos hidratos de gás tornou-se claro quando Von Stackelberg e seus colaboradores determinaram a estrutura de alguns HG por difratometria de raios-x. No final dos anos 40 e meados dos anos 50, através de dados obtidos experimentalmente por difração de raios-X, Von Stackelberg e outros colaboradores: Claussen, Pauling e Marsh descobriram duas estruturas cristalinas distintas de hidratos de gás, classificados pelo arranjo das moléculas de água no cristal e, por conseguinte, a estrutura de cristal (Sloan e Koh, 2008; Carroll, 2009).

Em 1967, os russos foram os primeiros a descobrir um grande depósito de hidratos de metano no *permafrost* siberiano (Makongo, 1981). Nos anos seguintes,

parte dos cinco bilhões de metros cúbicos de gás produzidos a partir do campo de gás Messoyakha foi proveniente da decomposição de HG. Na década seguinte, os hidratos foram encontrados, começando no Alasca e no Delta do Mackenzie, no Canadá. Isto foi seguido pela constatação de que os hidratos também existiam em sedimentos do mar profundo. Os esforços para entender melhor os hidratos naturais incluíram perfuração em alto mar com investigações sistemáticas para caracterizar depósitos de hidratos, bem como, amostras extraídas de áreas como a costa leste dos EUA, Golfo do México, Guatemala e América do Sul (USGS, 2014).

Desde 1970, pesquisas envolvendo hidratos têm sido motivadas devido a problemas na área de produção e processamento em ambientes pouco usuais, como na Sibéria, no Mar do Norte e na produção de petróleo ou gás natural em águas profundas. No Brasil, embora houvesse indícios de acumulações de hidratos desde os anos 60, essas foram, por muito tempo, inexploradas. Com a possibilidade de explorar este tipo de recurso como fonte de energia, surgiu, em 2010, um projeto entre a Petrobras e a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) chamado Projeto CONEGAS. Tal projeto tinha o intuito de realizar amostragens e caracterização dos depósitos de hidratos no Cone Rio Grande, na bacia de Pelotas. De acordo com características geológicas, pesquisadores do Projeto CONEGAS escolheram duas áreas com potencial de apresentar grandes reservas de hidrato de gás próximas ao leito marinho (Miller *et al.*, 2015). A Figura 3.1 ilustra a retirada de um *plug* de hidrato formado no interior de uma tubulação, tornando a sua continuação economicamente inviável.



Figura 3.1 Remoção de um *plug* de HG de uma tubulação (Milovanovic, 2014).

A formação dos HG depende da temperatura e da pressão onde ocorrem. Segundo Mehta e Sloan (1999), os hidratos são estáveis a altas pressões e baixas temperaturas, o que torna o problema mais crítico, pois devido às altas profundidades e distâncias a percorrer, o óleo encontra-se pressurizado. Nestas instalações, hidrocarbonetos contendo gás, juntamente com a água produzida, podem resfriar até a temperatura do mar e inevitavelmente as linhas operarão perto ou dentro da região de formação de hidratos.

Os hidratos são formados durante o escoamento de gás ou óleo (sendo este contendo gás e água necessariamente) em dutos, mas podem ocorrer também durante a fase de perfuração, completação (processo de fazer um poço estar pronto para a produção) e extração de um poço ou de testes. A formação de cada fase se dá de uma forma diferente. No escoamento do óleo, segundo Lingelem (1992), o hidrato se forma na fase aquosa emulsionada no óleo. A água, em contato com o gás, forma uma película de hidrato, inicialmente maleável, que isola a fase água da fase óleo. Com o tempo, esta película torna-se mais firme e as gotas se aglomeram com a mesma, devido às forças capilares de atração, formando um *plug* de hidrato de gás. Vale salientar, que o óleo adquire uma alta viscosidade devido a essas gotas e aglomeração.

Ainda segundo o modelo de Lingelem (1992), a formação de hidrato de gás no escoamento de gás se dá da seguinte forma: primeiramente, temos que a água livre

se encontra na parte inferior do duto e é oriunda da água produzida e da água condensada de gás. Assim sendo, os hidratos começam a se formar na parede do duto, onde a temperatura é mais baixa. Com o aumento dessa deposição, a área de fluxo diminui. Vale notar que a deposição é irregular e se encontra na parte inferior do duto ou em regiões localizadas, não provocando uma redução concêntrica no diâmetro do duto. Essa deposição aumenta as perdas de carga, causando perda de pressão do escoamento.

Com o tempo, o depósito não suporta a tensão provocada pelo escoamento e é arrastado, causando pequenas perdas de pressão. Quando esse depósito se torna grande demais o escoamento não consegue mais arrastá-lo ocasionando o *plug* de hidrato. A pressão de escoamento aumenta significativamente e em seguida, ocorre o bloqueio do duto.

Desta forma, enquanto o bloqueio do duto de óleo se dá por aglomeração de pequenos cristais de hidratos, o bloqueio do duto de gás se dá pela formação de um *plug* de hidrato aderido à parede do duto. São condições que devem ser levadas em consideração na hora de se desenvolver um inibidor de hidrato.

3.2. Tipos de Hidratos de Gás

Dois tipos de HG são comumente encontrados nas áreas de atividades do petróleo: Tipo I e Tipo II, por vezes referido como a Estrutura SI e SII. Um terceiro tipo de hidrato de gás que também pode ser encontrado é o Tipo H (também conhecido como Estrutura H), mas é muito menos comum (Carroll, 2009).

3.2.1. Hidratos tipo I

Uma célula unitária da Estrutura SI (Figura 3.2), constituída por 46 moléculas de água, possui cavidades de diferentes tamanhos. Essa estrutura é constituída por 2 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}), e 6 cavidades maiores, que possuem 14 faces, sendo 12 pentagonais e 2 hexagonais ($5^{12}6^2$). As moléculas de gases associadas à formação de hidratos de Estrutura SI são aquelas relativamente

pequenas (por exemplo, as moléculas de metano, etano e dióxido de carbono) (Sloan e Koh, 2008).

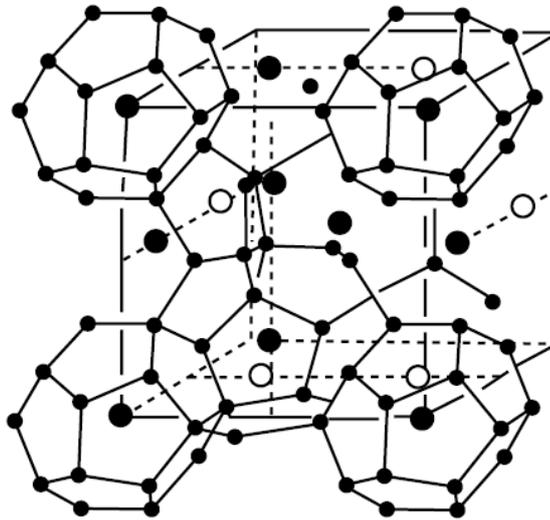


Figura 3.2 Estrutura SI (Sloan e Koh, 2008).

3.2.2. Hidratos tipo II

A Estrutura sII também possui cavidades que diferem entre si no tamanho. A estrutura ilustrada na Figura 3.3 é composta por 16 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}) e por 8 cavidades maiores, que possuem 12 faces pentagonais e 4 hexagonais ($5^{12}6^4$). As moléculas de propano e *iso*-butano, por exemplo, são gases que formam hidratos de Estrutura sII (Sloan e Koh 2008).

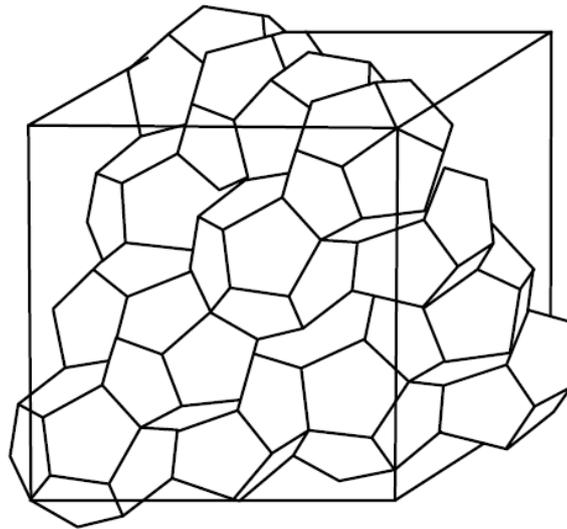


Figura 3.3 Estrutura sII (Sloan e Koh, 2008).

3.2.3. Hidratos tipo H

Em meados dos anos 80, foi descoberta uma terceira estrutura de HG, a Estrutura H (sH), por Ripmeester *et al.*, 1987. Uma célula unitária dessa estrutura (Figura 3.4) é constituída por 3 cavidades pequenas 5^{12} (12 faces pentagonais), 2 cavidades médias $4^35^66^3$ (3 faces quadradas, 6 pentagonais e 3 hexagonais) e 1 cavidade grande $5^{12}6^8$ (12 faces pentagonais e 8 faces hexagonais). A formação da Estrutura H requer moléculas pequenas, como as de metano, e moléculas maiores, como as moléculas existentes na gasolina e em frações leves de nafta. Moléculas grandes como a do *iso*-pentano, podem formar a Estrutura H quando acompanhadas de moléculas menores como as de metano. (Sloan e Koh, 2008).

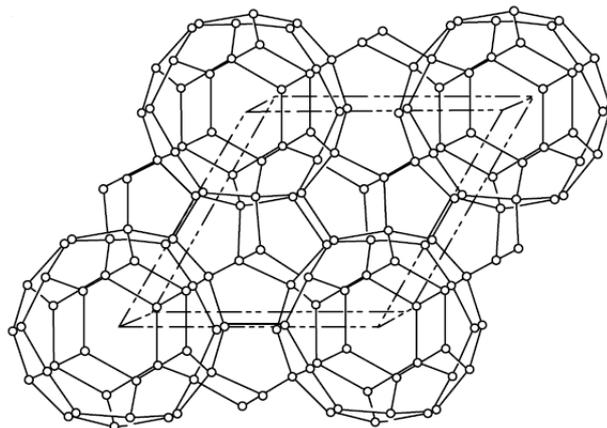


Figura 3.4 Estrutura H (Sloan e Koh, 2008).

O tamanho e a forma da molécula ocluída serão determinantes para definir o tipo de estrutura formada pelo hidrato de gás. Cada estrutura possui propriedades de equilíbrio distintas, influenciando na predição da formação de HG.

3.3. Formação de HG

O dióxido de carbono (CO₂) é um dos gases mais comumente encontrado no fundo marinho tanto no petróleo, quanto no gás natural, chegando a representar 80% dos gases presentes nos campos de Pré-Sal no Brasil. Desta forma, devido às condições de pressão e temperatura na produção de petróleo em águas profundas são muito favoráveis à formação de hidratos (Wendland *et al.*, 1999; Melo *et al.*, 2011). O gás natural pode ser produzido por bactérias em pequenas profundidades (inferiores a 1 quilômetro) ou quando há desestruturação da matéria orgânica em regiões profundas, onde a temperatura atinge de 80 a 100°C. Já o petróleo é gerado a partir da transformação da matéria orgânica acumulada nas rochas sedimentares, quando submetida às condições térmicas adequadas (Gandara, 2015).

A formação do hidrato de metano pode se dar por duas rotas diferentes, termogênica ou biogênica, sendo que 99% seria de origem biogênica (Kvenvolden e Lorenson, 2001). A formação de hidrato de metano biogênico ocorre a partir da decomposição bacteriana em condições anaeróbias da matéria orgânica dos sedimentos, ou seja, redução do CO₂ (metanogênese), e é caracterizada por sua alta pureza em metano, podendo ser produzido na zona de estabilidade do hidrato. As bactérias que dão origem ao metano (metanogênicas) presentes nos sedimentos do solo marinho transformam dióxido de carbono ou qualquer acetato em metano (Gandara, 2015). Por outro lado, a formação termogênica ocorre pela decomposição de matéria orgânica de origem fóssil, não apresentando alta especificidade de metano, podendo resultar também em hidrocarbonetos de cadeias maiores, como etano, propano, etc., o gás migra verticalmente, provenientes de rochas geradoras, até chegarem à zona de estabilidade. (Whiticar *et al.*, 1986).

Independente da origem, a formação de HG inicia-se com o aprisionamento físico da molécula hospede dentro da gaiola do hospedeiro (água), portanto, a

molécula hospede fica livre para se movimentar dentro da cavidade. O primeiro fenômeno de aprisionamento é descrito como etapa de nucleação, que é seguido pelo crescimento do complexo, no qual mais e mais estruturas de hidrato de gás passam a se formar com base no primeiro núcleo. Formação de hidrato é um processo exotérmico que pode ser visto pelo pico de temperatura no início do período de crescimento, como ilustrado na Figura 3.5 (Bishnoi e Natarajan, 1996; Al-Adel *et al.*, 2008).

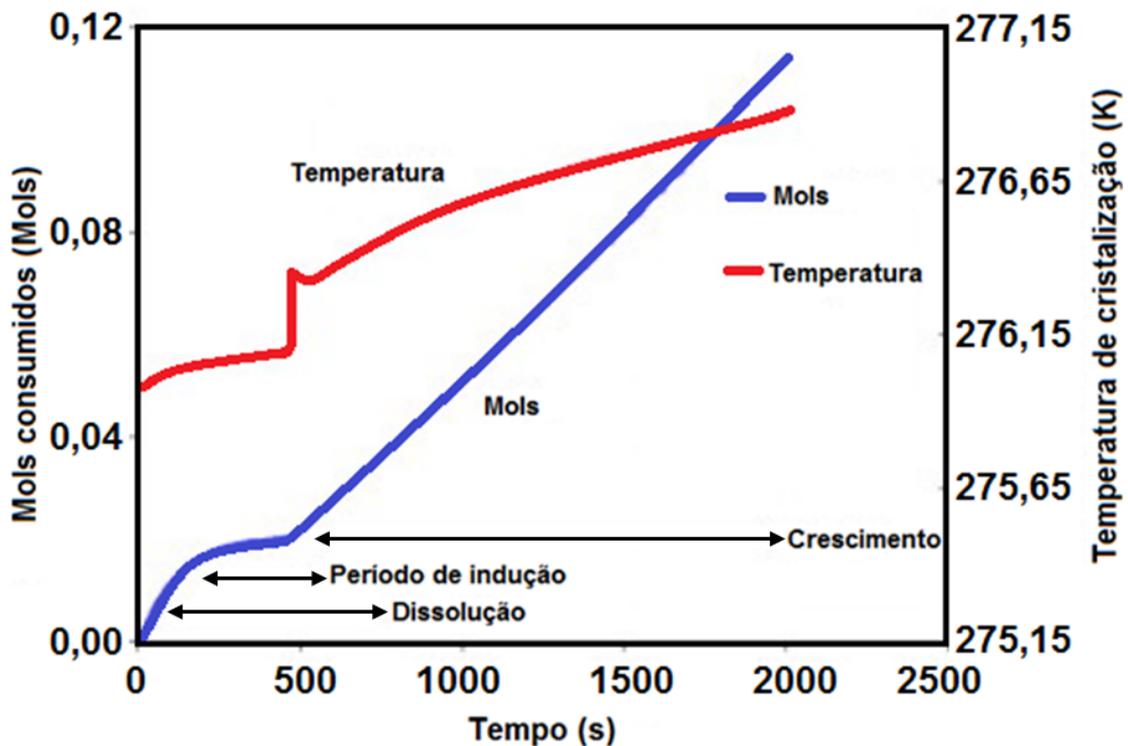


Figura 3.5 Gráfico de mols consumidos para água deionizada a $T \approx 276,15$ K e $P = 5800$ kPa (Adaptado de Al-Adel *et al.*, 2008)

Diversos fatores influenciam na formação de HG. Além da natureza e parâmetros relacionados ao gás hospede, tem-se a temperatura, pressão, saturação do gás no meio, dentre outros. Para o caso especial da formação na própria natureza, ainda é de grande influência a presença ou não de sedimentos e características deste sedimento como permeabilidade, tamanho de poro, entre outras (Babu *et al.*, 2013).

3.4. Estabilidade de HG

A formação e a estabilidade dos hidratos de gás dependem principalmente de três variáveis: concentração do gás, temperatura e pressão. O HG tende a se formar em locais com quantidades suficientes de água e gás, temperatura baixa e pressão elevada. Normalmente a formação do HG requer alta pressão porque a camada de resistência à transferência de massa é minimizada na interface líquido-líquido, onde o crescimento do cristal de hidrato é iniciado (Li *et al.*, 2016; Ahn *et al.*, 2016).

A região de estabilidade pressão/temperatura é diferente para o hidrato de CO₂ comparado ao hidrato de CH₄, como pode ser observado na Figura 3.6. Para temperaturas abaixo de 10 °C, o hidrato de CO₂ é mais estável do que o de CH₄ (Husebo, 2008).

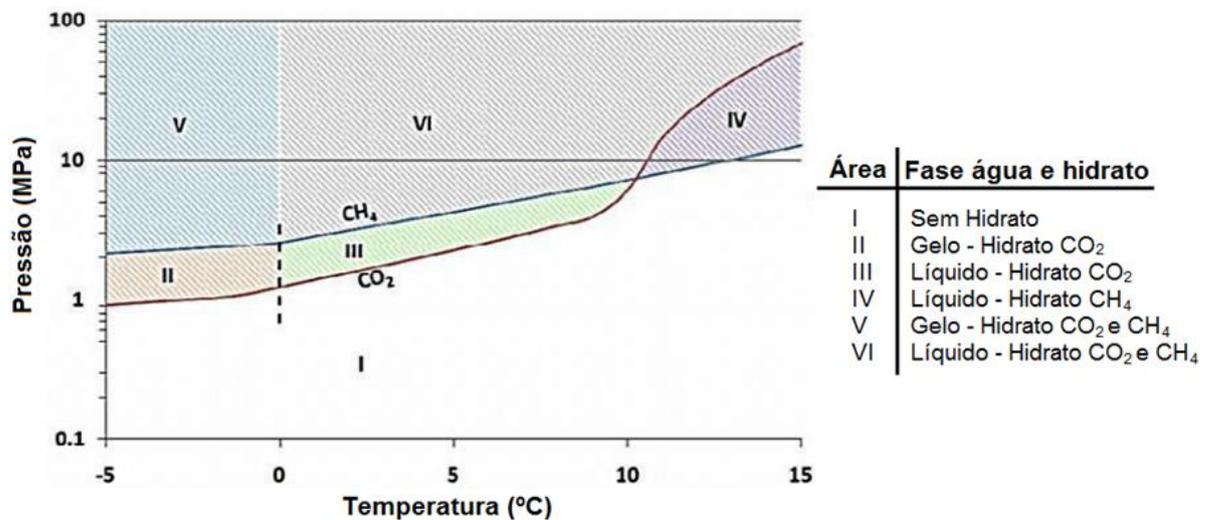


Figura 3.6 Curvas de estabilidade para hidratos de CH₄ e CO₂ (Adaptado de Husebo, 2008).

A zona onde os HG podem se formar é chamada de zona de estabilidade do hidrato de gás (GHSZ do inglês “*gas hydrate stability zone*”). No ambiente marinho, o GHSZ está localizado entre o fundo do mar e a base da zona de estabilidade. Os limites da zona de estabilidade são determinados pela temperatura da água do fundo, nível do mar, gradiente geotérmico, composição do gás e salinidade da água dos poros.

Devido às grandes profundidades em que se encontram os dutos de transporte de petróleo e as grandes distâncias a percorrer, o óleo encontra-se pressurizado. Nestas instalações, o gás contendo hidrocarbonetos e outros gases, juntamente com a água produzida, pode resfriar até baixas temperaturas, próximo ao fundo do mar e, inevitavelmente, as linhas operarão na zona de estabilidade de HG, possibilitando sua formação e, conseqüentemente, obstruindo a passagem do óleo e gás nos dutos (Silva, 2014).

3.5. Propriedades de HG

Apesar da semelhança aparente entre o hidrato de CH₄, o hidrato de CO₂ e o gelo comum, é necessário ressaltar que os três compostos apresentam propriedades físico-químicas distintas. A Tabela 3.1 apresenta algumas dessas diferenças.

Tabela 3.1 Comparação entre propriedades do gelo, do hidrato de metano e do hidrato de dióxido de carbono (Jung *et. al.*, 2010; Gandara, 2015).

Propriedade	Gelo	Hidrato de CH ₄ (sl)	Hidrato de CO ₂ (sl)
Densidade (kg/m ³)	916	910-940	1090-1110
Condutividade térmica (W/mK)	2,25	0,5	0,49
Entalpia de fusão (J/mol)	6000	52700-56900	57700-63600

Entre os diversos dados comparativos explicitados na Tabela 3.1, vale ressaltar a enorme diferença nas entalpias de fusão dos hidratos (CH₄ e CO₂) e do gelo, sendo elas no mínimo 8,78 vezes superior à do gelo (6000 J/mol). Outro fato que deve ser levado em consideração na prospecção e no manejo dos hidratos, é a diferença de densidade entre os compostos em questão e o gelo comum, propriedade que, entre outros benefícios, pode ser explorada na diferenciação entre esses compostos tão semelhantes. Uma análise mais detalhada das propriedades dos gases CH₄ e do CO₂, dos respectivos hidratos estão sintetizadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Propriedades do metano e dióxido de carbono (Haynes, 2014; Gandara, 2015).

Propriedade	CH ₄	CO ₂
Massa molar (g/mol)	16,04	44,01
Densidade (kg/m ³)	0,717	1,977
Ponto de fusão (°C)	-182,5	-56,6
Ponto de ebulição (°C)	-161,6	-78,5

Vale ressaltar a grande diferença entre a densidade do metano puro e a densidade do hidrato de metano o que, entre outros fatores, explica o motivo de que 1 litro de hidrato de metano completamente saturado fornece aproximadamente 120 gramas de metano puro, ou seja, 160 m³ do hidrocarboneto citado nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão) (Gandara, 2015). Da mesma forma, a densidade do dióxido de carbono puro apresenta uma enorme diferença em relação à densidade do hidrato de dióxido de carbono. Sendo assim, 1m³ de hidrato de CO₂ completamente saturado fornece aproximadamente 160 m³ do gás citado nas CNTP (Sloan e Koh, 2008).

3.6. Origem e Ocorrência de Hidratos de Gás Natural

Diversas regiões pelo mundo têm como concreta e comprovada a presença de HG, enquanto outras ainda estão em estágio de inferência geofísica, entretanto, é de conhecimento comum que os HG são compostos diversamente espalhados pelas diferentes partes do planeta. Alguns dos principais pontos de recuperação ou inferência de HG estão dispostos na Figura 3.7 abaixo, na qual é válido salientar que cada diferente região também apresenta diferentes condições para a formação da estrutura, e assim, diferentes conformações e composições.

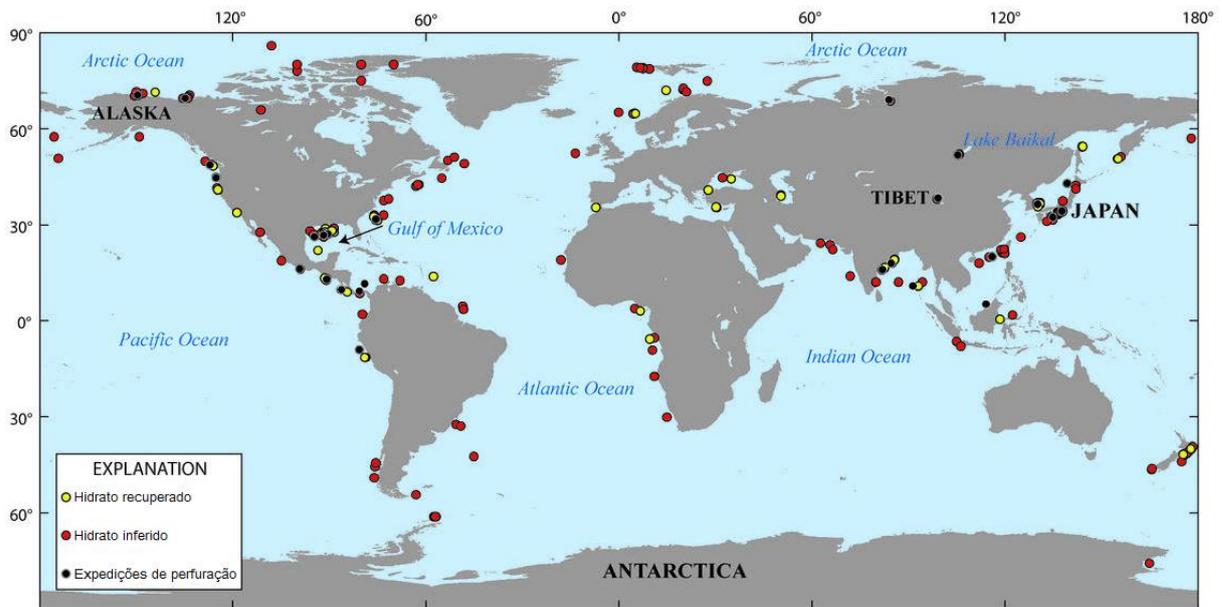


Figura 3.7 Mapa mostrando os locais onde o hidrato de gás foi recuperado, onde se inferiu que o hidrato de gás está presente com base em dados sísmicos e onde as expedições de perfuração de hidrato de gás foram concluídas em *permafrost* ou ambientes marinhos profundos, levando também à recuperação do hidrato de gás (USGS, 2018).

Embora a Figura 3.7 não apresente o ponto de hidrato recuperado na região sul do Rio Grande do Sul, Brasil, esta região já foi pesquisada e explorada. O Cone do Rio Grande, na Bacia de Pelotas, no Sul do Brasil, é conhecido por seu potencial em decorrência de grandes depósitos de hidratos de gás com base na onipresente presença de BSR (do inglês “*Bottom Simulating Reflector*”) em registros sísmicos. Miller *et al.*, 2015, relataram pela primeira vez a amostragem e recuperação de hidratos de gás na margem oeste do Atlântico Sul, sendo a área denominada Província de Hidratos de Gás do Rio Grande.

As principais ocorrências de hidratos de gás natural são de estrutura sI e podem ser observadas na região do Golfo do México, Bacia de Ulleung, Nankai Trough e Mar do Sul da China. Por outro lado, em menor quantidade, existe a ocorrência de HG de origem termogênica, que formam configurações sII ou sH. Algumas das regiões onde é possível encontrar HG em sII e sH são o Mar Cáspio, Margem Norte da Cascadia e também no Golfo do México (Brooks, 1984).

Em terra, HG existem no *permafrost* em toda a região Ártica. Sabemos ainda muito pouco sobre o que acontece no Antártico. Os maiores reservatórios de gás da

Sibéria ocidental (Messoyakha) estão localizados em ambiente de *permafrost*; outros já foram inventariados no vale do Yukon (Alasca) e no delta do Makenzie (Canadá) (Collett, 2001; Paull e Dillon, 2001).

A margem continental é um lugar privilegiado para a acumulação dos hidratos de gás porque são os lugares de deposição e decomposição de grandes quantidades de matéria orgânica. Os HG ocorrem em nódulos, em camadas finas, cristais reticulados difusos, às vezes em veios espessos, mas raramente contínuos, cimentando os sedimentos da plataforma e do talude continental das margens ativas ou passivas (Ferreira, 2007).

3.7. Exploração de HG

Estima-se que cerca de $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$ de HG esteja espalhado pela Terra, sabendo que a grande maioria é hidrato de metano, portanto, é o que apresenta maior interesse científico no dia de hoje. Se em 1 m^3 de HG é possível armazenar em média 164 m^3 de metano na CNTP, por exemplo, com um consumo de somente 17-20 % de todo esse recurso seria gerada energia suficiente para abastecer a Terra por 200 anos (Makongo, 2010).

Com o início da exploração de petróleo na região do Pré-sal nas bacias do Sul e Sudeste do Brasil, o estudo da ocorrência de hidratos em sistemas contendo dióxido de carbono ganhou visibilidade, uma vez que elevadas concentrações de dióxido de carbono foram encontradas na composição do óleo e gás explorados nessa região: entre 8 a 12 % na Bacia de Campos – Tupi, podendo chegar a frações mássicas superiores a 50 % (Melo *et al.*, 2011).

Na atual escassez de fontes de energias convencionais, países de todo o mundo, como EUA, Canadá, Japão, Índia, China e Coréia do Sul, estão competindo na investigação de recursos hídricos em suas próprias águas. Devido a uma ampla distribuição e uma grande quantidade de recursos, o hidrato de metano tem sido considerado como um novo potencial recurso energético no século XXI. Estima-se que HG vai começar o desenvolvimento comercial em pequena escala e gradualmente

se tornar a principal fonte global de gás natural em abastecimento durante 2020 a 2030 (Lu, 2015).

Desde meados de 1990, os Estados Unidos, Japão, Índia, Canadá, Taiwan e China investiram gradualmente enormes fundos para realizar atividades de pesquisa e exploração de hidratos de gás natural em suas águas e territórios. Especialmente, os países desenvolvidos concluíram a perfuração e levantamentos em suas áreas selecionadas e realmente confirmaram as reservas de hidratos de metano (Lu, 2015).

A principal técnica para identificação de HG *in-situ* que originam as estimativas de formações naturais é conhecida como “*Bottom Simulating Reflector*” (BSR). Embaixo da zona de hidratos de gás existe geralmente uma zona de gás livre liberado pela dissociação do hidrato. A camada de sedimentos com gás dentro do espaço poroso cria uma zona de baixa velocidade sísmica, que produz um refletor paralelo ao fundo marinho que se chama o BSR. Com este conhecimento passou-se a utilizar a técnica de avaliação da velocidade das ondas sísmicas para verificar a existência ou não de HG em determinadas regiões, “*BSR*”. É considerada uma técnica de alta eficiência por só apresentar falhas quando a quantidade de gás dentro dos HG for muito baixa ou nula, entretanto, essas não são situações de interesse para indústria, portanto, não são consideradas como desvantagens no uso desta técnica (Clennell, 2000).

Diferente de outras fontes de gás natural não convencional, como *shale gas*, que se encontram aprisionadas por uma formação geológica, os hidratos de gás natural são uma fonte de gás aprisionado por uma estrutura cristalina de água, portanto, sua recuperação deve ocorrer por mecanismos completamente diferentes. Dentre as principais técnicas aplicadas atualmente, serão explicadas neste trabalho as mais promissoras, sendo elas: estimulação térmica, despressurização, utilização de inibidores químicos.

3.7.1. Hidratos de gás na indústria de petróleo e gás

A formação e aglomeração de hidratos gasosos na indústria petrolífera acarretam na obstrução do escoamento nas tubulações de transporte de

hidrocarbonetos nas regiões árticas e no mar, podendo assim comprometê-las (Klauda e Sandler, 2000). Nas atividades de exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas encontram-se condições favoráveis de temperatura e pressão, bem como a presença do gás para a formação de HG, como é o caso do CO_2 , que é um dos gases mais comuns encontrados em reservatórios de petróleo. Além disso, a maioria dos campos do Pré-Sal no Brasil possui uma quantidade significativa de CO_2 , chegando a 80%. Uma das preocupações nas atividades de exploração e produção é evitar a aglomeração dos HG formando os *plugs*, que podem bloquear as tubulações, reduzindo a produtividade, danificando equipamentos e afetando a segurança. Assim, tanto estudos experimentais quanto teóricos sobre a formação de hidratos, especialmente quando altos teores de dióxido de carbono estão presentes, são importantes para a indústria de petróleo e gás (Melo *et al.*, 2011).

A Figura 3.8 mostra um esquema de como ocorre a formação de um *plug* de HG em um escoamento de óleo dominante (onde há predomínio da fase hidrocarboneto líquido). Na primeira etapa ocorre a dispersão de partículas de água na fase óleo, em seguida o escoamento entra na região de formação de hidrato de gás, crescendo rapidamente na interface óleo-água, formando as superfícies sólidas dos HG ao redor da gotícula de água. Devido às forças de atração por capilaridade, ocorre a sua aglomeração e assim formam-se os *plugs* na tubulação (Sloan *et al.*, 2010).

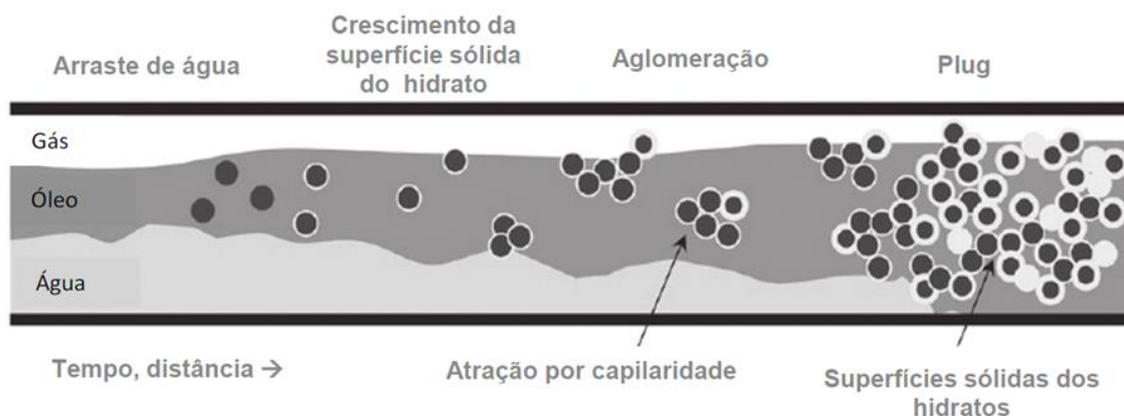


Figura 3.8 Cinética de formação de hidratos sob transporte (Adaptado de Sloan *et al.*, 2010).

Atualmente, novos desafios associados aos HG vêm surgindo e o investimento na obtenção de novas tecnologias não deve parar. A aplicação de conhecimentos em diversas áreas, tais como: mecânica dos fluidos, escoamento multifásico, química e termodinâmica, além do entendimento das restrições operacionais mostra o porquê de a garantia de escoamento ser uma área tão desafiadora, bem como algumas das pesquisas mais atuais em inibidores termodinâmicos, antiaglomerantes e inibidores cinéticos (Kelland, *et al.*, 2009; Kelland, 2013; Kapateh *et al.*, 2016; Kamal *et al.*, 2016; Ahn *et al.*, 2016; Partoon *et al.*, 2016).

Entretanto, os desafios em garantia de escoamento são vários. Dentre eles, podemos citar a questão de como separar água do óleo em linhas profundas, a fim de se diminuir a injeção de inibidores de HG; separação de líquido e gás e bombeamento multifásico; resolver problemas de estabilização e recuperação no *riser* (duto responsável pela condução do petróleo até a plataforma). A solução envolve uma combinação de processos. O sucesso frente a estes desafios permitirá acesso a campos economicamente inviáveis no momento.

3.8. Técnicas de Prevenção de Hidratos de Gás

No intuito de atenuar a formação de hidratos de gás, foram desenvolvidos vários métodos. Dentre eles, as técnicas incluem sistemas de aquecimento e / ou de despressurização, além da inibição química. Em muitos casos, a inibição de HG por adição de inibidores para o sistema é a única opção viável e, atualmente, existem dois tipos de inibidores que são utilizados, os inibidores termodinâmicos e os cinéticos. Estes dois inibidores devem ser distinguidos dos antiaglomerantes de HG, que impedem que os cristais de HG se aglomerem e se acumulem em grandes massas, mas não inibem a sua formação. Os inibidores termodinâmicos deslocam a curva de equilíbrio de HG, ou seja, a curva de HG aquoso líquido-vapor de equilíbrio, para temperatura mais baixa ou mais alta pressão, assim, evitando a sua formação. Já os inibidores cinéticos retardam o início da nucleação e o surgimento dos primeiros cristais de hidratos (Dholabhai *et al.*, 1992; Koh, 2002; Frostman e Crosby, 2003; Lee, 2005).

Os esforços feitos na investigação para resolver a questão de HG estão atualmente aumentando com um crescente interesse na obtenção de uma melhor compreensão das técnicas disponíveis para mitigar e prevenir a formação de HG em tubulações. Os métodos tradicionais para prevenir a formação de HG estão citados a seguir (Gbaruko *et al.*, 2007):

1) Estimulação Térmica: O conceito de estimulação térmica é bem o que se trata o nome da técnica, hidrato de gás natural é aquecido *in-situ* até temperaturas acima da região de estabilidade do composto, resultando na sua dissociação, por meio de isolamento, óleo quente, circulação de água quente ou aquecimento elétrico. Isso vai impedir que o sistema forneça as condições adequadas para a formação de HG (Gbaruko *et al.*, 2007).

Quando esse processo ocorre, o gás que se encontra aprisionado na molécula de HG escapa e é direcionado por um poço até a superfície. O calor inserido no sistema para dissociá-lo pode ser aplicado exatamente pelo poço que recolhe o gás ou por pontos diversos de aquecimento (Gbaruko *et al.*, 2007).

A principal propriedade a ser avaliada em um processo de estimulação térmica para compostos sólidos, como o caso do HG, é a condutividade térmica. Sabendo que apesar do calor específico do hidrato de CO₂ ser quase a metade do da água, a condutividade térmica do hidrato de CO₂ (0,49 W/mK) é similar à da água (0,58 W/mK) e não a do gelo (2,2 W/mK), como esperado pela sua estrutura sólida. Contudo, o hidrato em ambientes naturais não é composto puramente deste elemento, mas sim de sedimentos e outros componentes naturais, resultando em um aumento de, em média, uma ordem na condutividade térmica global do sistema (Pang *et al.*, 2009).

2) Despressurização: O método de despressurização consiste em manter a pressão de operação abaixo da pressão de formação de HG. No entanto, este método é impraticável, especialmente em altas taxas de produção que requerem altas pressões, próximo ou superior as condições de formação de HG. Além disso, algumas técnicas de despressurização são de risco de vida e têm grandes problemas de segurança, tais como: uma despressurização do lado que pode levar a mover o plug

como um projétil devido à diferença de pressão. No entanto, a despressurização dos dois lados geralmente reduz essa preocupação (Koh e Sloan, 2007).

Estudos por simulação numérica identificaram, recentemente, que para a técnica de despressurização, fatores relacionados ao fluxo de gás, como permeabilidade e a quantidade de gás livre, tem uma significância maior do que o tempo de despressurização do sistema. Ao mesmo tempo, observou-se que pressões mais baixas resultam em um maior rendimento na recuperação de gás, mas pode gerar maior instabilidade no sistema. Desta forma, um balanço entre eficiência e estabilidade deve ser realizado junto com um estudo das propriedades do sistema para atingir um ponto ótimo de operação (Ji *et al.*, 2001 e Yan *et al.*, 2013).

Em experimentos laboratoriais pode-se notar que a velocidade de dissociação do HG está diretamente ligada ao fluxo de calor no sistema, mesmo que a técnica aplicada seja despressurização. Isso ocorre porque a dissociação é uma reação endotérmica, portanto, necessita de calor para ocorrer. Expandindo essa informação para níveis de campo, acredita-se que o próprio sedimento que reveste o sistema deve ser capaz de fornecer o calor necessário, restando o fluxo mássico como sendo o fator mais significativo, como previsto por simulações numéricas (Li *et al.*, 2011).

É um dos mecanismos mais testados em pesquisas de campo, mas ainda se sabe pouco sobre alguns fatores definitivos para uma boa execução da mesma, como o fluxo de gás e líquido em diferentes condições de pressão ou em diferentes condições de formação do HG. Por isso, existe uma grande demanda de estudos, especificamente, para esta tecnologia de extração, visto que aparenta um futuro promissor, principalmente quando combinada com alguma das outras técnicas possíveis (Li *et al.*, 2011).

3) Adição de inibidores químicos: Comparados com as duas técnicas vistas anteriormente, inibidores químicos têm sido menos estudados como técnica de extração. Existem dois principais grupos de inibidores, termodinâmicos e cinéticos. Cinéticos são aqueles inibidores que reduzem a taxa de formação do hidrato alterando a cinética da reação. Já os termodinâmicos funcionam alterando a curva de estabilidade do hidrato para valores de pressão maiores e temperaturas menores,

desestabilizando o sistema e evitando a formação. Por esta capacidade de desestabilização, maior interesse para recuperação de gás é direcionado para inibidores termodinâmicos (Demirbas, 2010).

Para efetuar as atividades de perfuração e produção de petróleo com segurança e com a máxima eficiência, é necessário conhecer quais condições são ideais de operação, além de um bom controle. Nisto reside à importância da predição das condições de formação dos HG de acordo com a composição do gás natural e dos inibidores a serem adicionados. Desta forma, enfatiza-se a relevância de estudar os diagramas de fases de HG para identificar as faixas de temperatura e pressão que garantem a segurança operacional, principalmente no setor petrolífero.

Diferente das técnicas de despressurização e estimulação térmica, o uso de inibidores químicos não atinge pontualmente o sistema. Apesar do principal foco de dissociação ser o ponto de encontro do inibidor com o reservatório, em testes pode-se notar que, quando o inibidor é inserido, a dissociação ocorre instantaneamente por todo o sistema, não só na região de saída do poço injetor. De certa forma, isso pode ser considerado uma vantagem, pois aumenta a produção de gás e reduz a influência da transferência de massa na produção de gás, pois age no sistema como um todo. Entretanto, também é considerada a principal desvantagem da técnica, pois favorece muito o colapso do sistema como um todo e pode resultar em graves problemas ambientais (Sira *et al.*, 1990 e Fan *et al.*, 2006).

Devido à elevada concentração de inibidores necessária para deslocar a curva de equilíbrio do HG, conforme Figura 3.9, os custos de operação são muito elevados. Levando em conta que seriam necessárias grandes quantidades de inibidores para que resultasse em um efeito próximo ao das outras técnicas, e, neste estágio, já se entra no âmbito da possibilidade de problemas ambientais.

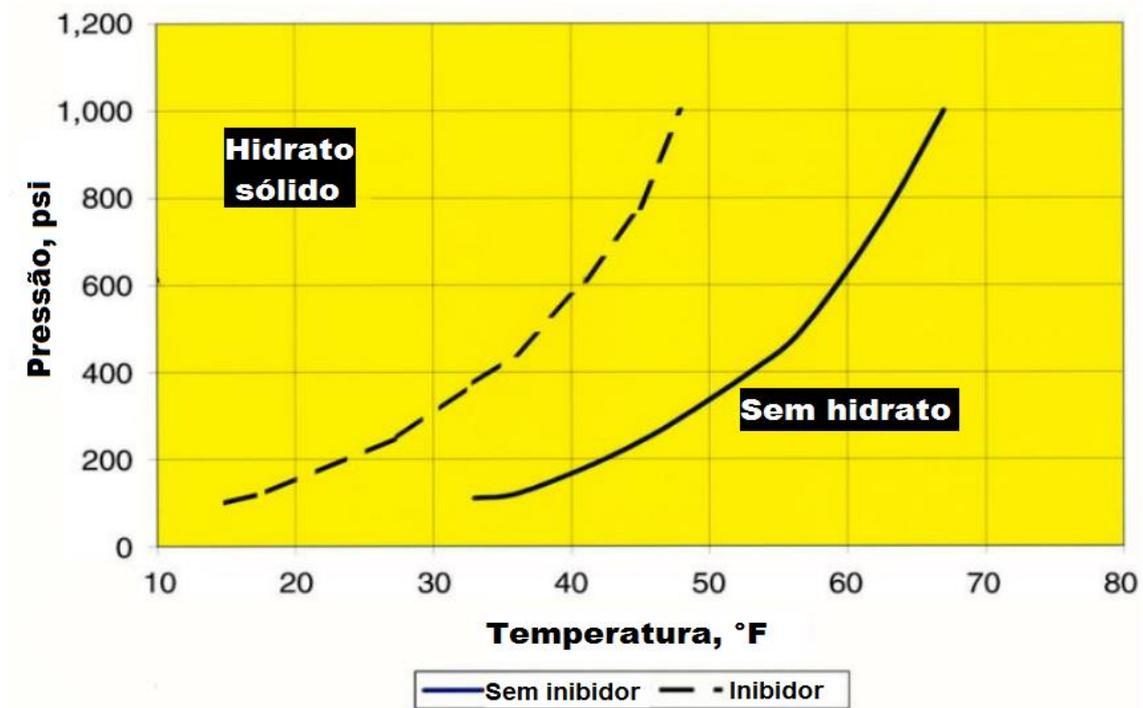


Figura 3.9 Diagrama geral de ilustração do efeito dos inibidores na prevenção dos HG (Milovanovic, 2014).

Nem todas as técnicas de prevenção de HG anteriormente mencionados são adequadas para serem aplicadas nas indústrias, principalmente, devido as condições de operação, limitações e preocupações de segurança. No entanto, o uso de inibidores químicos tem sido mais estudado como técnica auxiliar para as técnicas propostas anteriormente, aumentando a eficiência e produtividade do mecanismo, por este motivo os principais inibidores químicos utilizados nas indústrias serão descritos em mais detalhes em sequência na secção 3.8.1.

3.8.1. Os métodos convencionais para a remediação de hidrato de gás

Dentre os métodos acima mencionados, a adição de inibidores é considerada o método mais viável na prevenção de HG (Xiao *et al.*, 2010). Cada categoria tem um desempenho diferente para inibir hidratos de gás.

3.8.1.1. Inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHI) ou cinéticos

Os inibidores de hidratos de baixa dosagem são geralmente eficazes, a baixa concentração, isto é, menos do que 1% em peso (Yang, 2011). LDHI foram utilizados e desenvolvidos para superar o custo elevado de inibidores termodinâmicos (THI) e a quantidade necessária para uma inibição de HG. Esta categoria de aditivos químicos consiste em inibidores cinéticos de HG.

Inibidores cinéticos de hidratos de gás (KHIs) são produtos químicos à base de polímero (cadeia de polímero com grupos polares) que atrasam a formação de hidratos, alterando a geometria de formação e influenciando nas taxas de crescimento dos cristais de HG. Por exemplo, para a exploração de gás em alto mar, inibidores cinéticos são utilizados para retardar a formação de hidratos e ter um tempo mais longo do que o necessário para a formação de hidratos no oleoduto. Atuam também em um período de tempo pré-determinado, dependendo do sub-resfriamento (diferença entre a temperatura termodinâmica de formação de HG e a temperatura de operação) e o tempo de residência a que está exposto o fluido na zona de formação de hidratos. Pode-se dizer que quanto maior o sub-resfriamento, menor a eficiência do inibidor (Richard, 2013).

O inibidor cinético, mesmo utilizado em pequenas quantidades, já surge efeito. No entanto, em alguns casos, são muito eficazes em dutos de longa distância e requerem a adição de outros inibidores, tais como: inibidores termodinâmicos. O mecanismo dos inibidores cinéticos ainda não é totalmente compreendido (Kelland, 2006). Assim, espera-se que os grupos polares nesses inibidores interajam com a água, através de interações de hidrogênio parcialmente formadas sobre a superfície do HG, e que a cadeia do polímero se expanda sobre a sua superfície, prevenindo o seu crescimento, retardando o aparecimento de núcleos, reduzindo a taxa de formação de cristais e inibindo o processo de aglomeração de cristais formados (Figura 3.10). De forma geral, a longa cadeia alquílica faz com que o sistema funcione como uma micela, onde o gás interage com a cadeia carbônica e a água interage com a hidroxila presente na molécula, fazendo assim com que se separem as fases, impedindo a formação de hidratos de gás (Gomes *et al.*, 2011). No entanto, o

desempenho de KHIs pode ser afetado pela estrutura do cristal de HG (Giavarini, 2011).

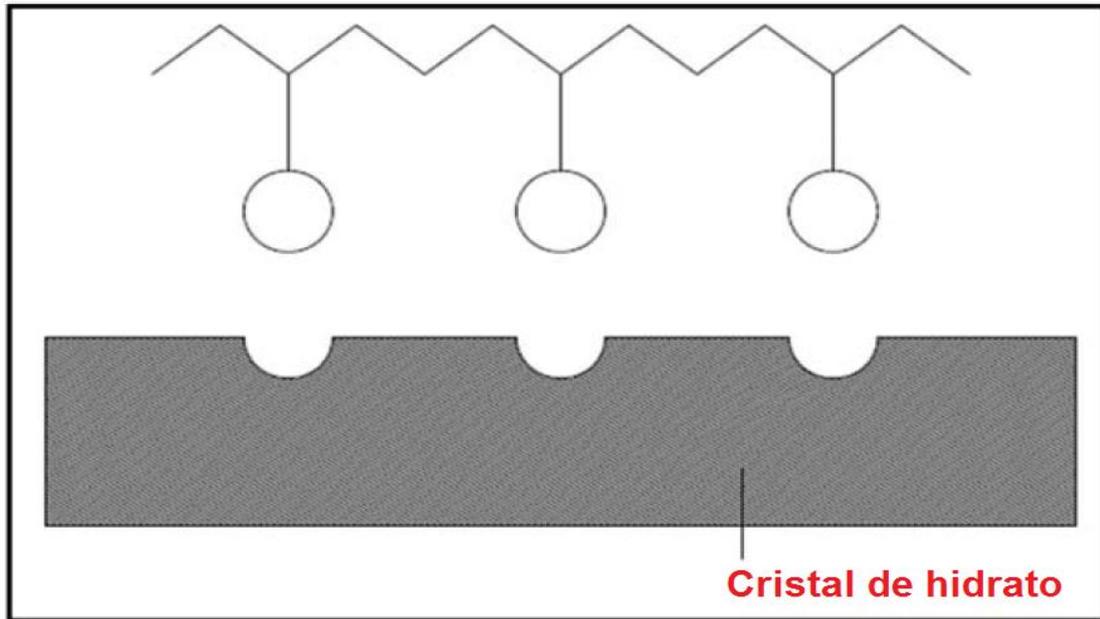


Figura 3.10 Representação gráfica dos inibidores cinéticos absorvido na superfície do hidrato (Adaptado de Giavarini, 2011).

A eficácia dos KHIs, normalmente é avaliada por dois critérios principais, sub-resfriamento e o tempo de indução, que é o tempo necessário para formar núcleos de HG estável (Natarajan *et al.*, 1994, Yang, 2011). Em geral, quanto maior o sub-resfriamento menor é o tempo de indução. Para os KHIs convencionais, o limite superior típico de grau sub-resfriamento com bom tempo de indução é de cerca de 12 °C. Por outro lado, a maior gama de sub-resfriamento pode ser alcançada através de antiaglomerantes, isto é 15-20 °C que é normalmente o sub-resfriamento necessário em operações de águas profundas (Zheng *et al.*, 2011, Giavarini, 2011). Os KHIs mais utilizados nos testes em fluidos são: a poli (N-vinilpirrolidona) (PVP), representada pela estrutura A, poli (N-vinilcaprolactona) (PVCap), representada pela estrutura B e seus co-polímeros representada pela estrutura C, ilustrados pela Figura 3.11.

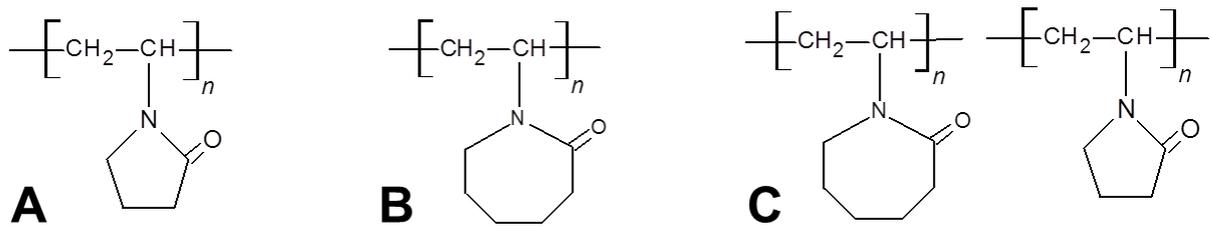


Figura 3.11 Inibidores cinéticos mais utilizados, (A) polímeros de Poli-N-vinilpirrolidona (PVP); (B) Poli-N-vinilcaprolactona (PVCap); e (C) representação de um co-polímero (Kelland *et al.*, 2009).

Os inibidores cinéticos existentes, no entanto, ainda não são acreditados para dar uma solução econômica especialmente à alta pressão e grandes graus de sub-resfriamento. Também foi identificado por alguns casos que a combinação de inibidores termodinâmicos e cinéticos ainda é necessário para dar melhores resultados (Kelland, 2006).

3.8.1.2. Inibidores cinéticos verdes de hidratos de gás

Embora o uso de inibidores cinéticos de HG em baixas concentrações reduz os custos operacionais, suas aplicações no campo têm sérias limitações devido à sua fraca biodegradabilidade (Jensen *et al.*, 2010a). Portanto, a investigação está agora focada no desenvolvimento de inibidores verdes que incluem proteínas anticongelantes, polímeros naturais e biodegradáveis. Em seguida destaca-se alguns dos inibidores verdes.

1) Proteínas Anticongelantes

Proteínas anticongelantes (AFPs) ou glicoproteínas ou proteínas anticongelantes-estruturante de gelo estão entre os poucos inibidores verdes que têm sido relatados na literatura (Zeng *et al.*, 2006a; Zeng *et al.*, 2006b e Jensen *et al.*, 2010b). Estas substâncias têm a capacidade de proteger os organismos contra o congelamento a baixas temperaturas. Elas tendem a suprimir o crescimento de pequenos cristais de gelo como quando uma solução é arrefecida abaixo da sua temperatura de congelamento; um efeito conhecido como atividade anticongelante. AFPs se adsorvem irreversivelmente nos cristais de gelo, sendo assim, um fenômeno não-coligativo (Devries, 1969; Perfeldt *et al.*, 2014). Inicialmente, as pesquisas foram

limitadas devido a indisponibilidade das AFPs. No entanto, agora elas estão disponíveis comercialmente devido aos recentes desenvolvimentos em seus métodos de produção, utilizando bactérias ou leveduras geneticamente modificadas. AFPs têm se mostrado como potenciais candidatos para serem utilizadas como inibidores verdes e ambientalmente amigáveis na formação de HG (Zeng *et al.*, 2003; Al-Adel *et al.*, 2008; Ohno *et al.*, 2010, Gordienko *et al.*, 2010 e Daraboina *et al.*, 2011).

2) Polímeros Naturais e Biodegradáveis

Outra classe potencial de inibidores verdes é aquela no qual os polímeros naturais e biodegradáveis pertencem. Devido a rigorosas normas ambientais, a investigação está agora centrada na descoberta de inibidores eficientes, biodegradáveis e de baixo custo.

A) Amido

O amido é o mais abundante polissacarídeo que ocorre naturalmente, sendo uma mistura de amilose e amilopectina. A amilopectina é altamente ramificada, enquanto que a amilose é um polímero linear (Daraboina, 2013). A principal motivação para o uso de amido em diferentes aplicações é que ele é biodegradável e ambientalmente amigável. O amido é normalmente cationizado antes de utilizá-lo em aplicações industriais (Lee *et al.*, 2007). Diferentes tipos de amidos têm sido estudado em experimentos de formação de hidratos com metano, metano / etano e misturas de metano / gás propano, que nos mostram resultados promissores (Lee *et al.*, 2007; Talaghat, 2012 e Talaghat, 2014a). Por outro lado, uma baixa concentração de amido pode retardar o início da nucleação, em até 90 minutos e a adição de PEO melhora ainda mais o desempenho do amido (Xu *et al.*, 2010). Em resumo, aplicações de campo com o amido não foram relatados e o fator custo é uma das principais razões para a sua aplicação limitada.

B) Quitosana

A quitosana é um tipo de polissacarídeo linear, que consiste de tipo β - (1-4) – ligada a D-glucosamina e N-acetil- D-glucosamina. A estrutura da quitosana é

mostrada na Figura 3.12. A quitosana é produzida pela desacetilação da quitina, que está presente em caranguejos e camarões (Xu *et al.*, 2010). O grau de desacetilação (DD) pode variar de 60% à 100%. A quitosana também foi avaliada como um inibidor verde e relatou-se que a mesma era capaz de atrasar o tempo de nucleação e a formação de hidrato de metano / etano (Xu *et al.*, 2010). O tempo de indução para a formação de HG foi de 3,1 min em água pura, que aumentou para cerca de 127 min, quando foi usado a quitosana com 84% DD. Na adição de Óxido de Polietileno (PEO) a variação do peso molecular da quitosana não teve nenhum efeito significativo no tempo de indução.

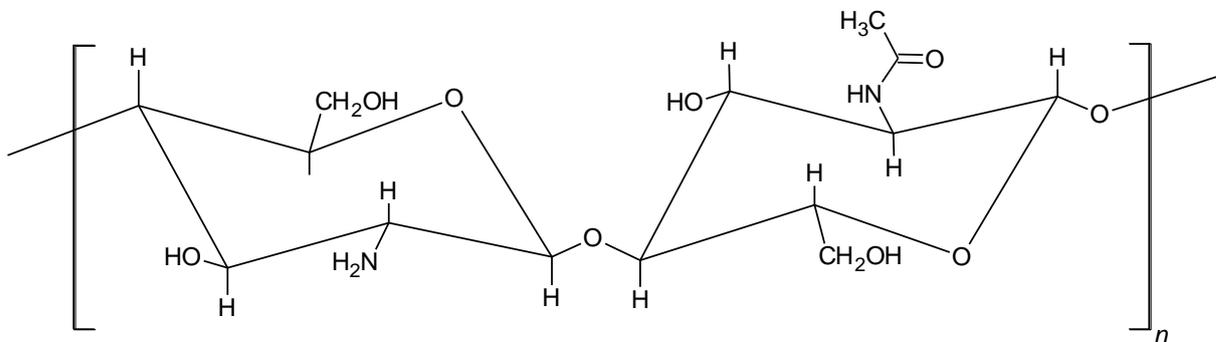


Figura 3.12 Estrutura da quitosana (Xu *et al.*, 2010).

Poliaspárticos também são de ocorrência natural em polímeros biodegradáveis (Del villano *et al.*, 2008 e Chua *et al.*, 2011). O desempenho deste polímero está perto de PVP e PVCap. Recentemente, Sa *et al.* (2013) descobriu que os aminoácidos que são hidrofóbicos de ocorrência natural e com a biodegradabilidade aumentada podem ser utilizados como KHIs, pois o baixo grau de hidrofobia em aminoácidos interrompe a ligação de hidrogênio de água e retarda o crescimento de cristais.

3) Aminoácidos

Os aminoácidos são um dos principais blocos de construção que compõem a vida na Terra. Existem 20 moléculas distintas que ocorrem naturalmente, cada uma contendo um ácido carboxílico, uma amina e um único grupo de cadeia lateral, que se combinam para formar as proteínas encontradas em organismos vivos. Devido à natureza de sua origem, eles são ecológicos e são biodegradáveis. Suas propriedades físicas e químicas dependem fortemente da cadeia lateral particular, que

pode variar de uma cadeia simples de alquila apolar (hidrofóbica) a uma porção carregada positivamente ou negativamente (hidrofílica) (Lehninger *et. al.*, 2011).

Estruturas moleculares de aminoácidos como a glicina, L-leucina e L-Tirosina são mostradas na Figura 3.13. Embora, são amigos do ambiente e biodegradável, o seu desempenho não é tão bom como a do PVP e PVCap (Naeiji *et al.*, 2014). A presença de acetona pode aumentar a eficiência destes aminoácidos na inibição de HG. No entanto, outros aminoácidos como L-Tirosina mostram um desempenho muito melhor quando comparada com a do PVP (Talaghat, 2014b). Sob condições similares, a adição de 0,2 g/L de L-Tirosina aumenta o tempo de indução em 270 min enquanto que por PVP foi capaz de aumentar o tempo de indução apenas em 80 min na mesma concentração (Talaghat, 2014b). Além disso, o tempo de indução pode ser aumentado várias vezes, utilizando a ação sinérgica da L-tirosina e PVP, em comparação com PVP puro.

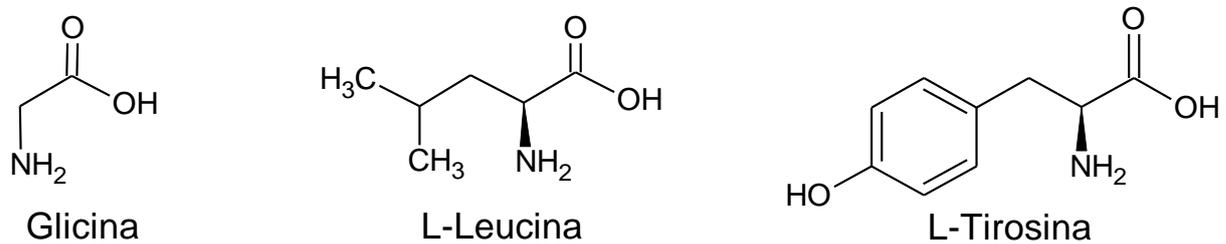


Figura 3.13 Estrutura dos aminoácidos Glicina, L-Leucina e L-Tirosina (Kamal *et al.*, 2016).

Em resumo, os investigadores de todo o mundo têm sido capazes de descobrir e desenvolver inibidores biodegradáveis para a prevenção na formação de HG. No entanto, a sua indisponibilidade em grandes quantidades é ainda um grande obstáculo a superar.

3.8.1.3. Inibidores termodinâmicos de hidratos de gás

Os inibidores termodinâmicos (THI) têm como objetivo reduzir a quantidade de água livre no sistema (água passível de sofrer mudança de estado de agregação, de acordo com as condições de pressão e temperaturas preponderantes no sistema), e assim desfavorecer a formação dos HG. A principal função dos THI é alterar a curva

de formação dos HG para pressões mais elevadas e temperaturas mais baixas, mantendo as condições desfavoráveis para a sua formação.

THI são fortemente polares onde suas moléculas ou íons, que, por conseguinte, vão afetar a rede ligada por hidrogênio das moléculas de água (Lafond *et al.*, 2012). No entanto, para os inibidores termodinâmicos terem um efeito de inibição forte, eles devem ter fortes cargas eletrostáticas ou ligação a moléculas de água através de pontes de hidrogênio (Li *et al.*, 2010). THI tem sido a técnica convencional mais aplicável para longas distâncias em gasodutos de transporte de produção submarina

Os inibidores termodinâmicos são, muitas vezes, misturados com outros inibidores para obter um bom desempenho. Além disso, ao contrário dos inibidores de baixa dosagem, os THI são dosados em quantidades muito mais elevadas, ou seja, 20-50% em peso (Jager *et al.*, 2002; Koh, 2002; Masoudi *et al.*, 2004; Lee, 2005; Kelland, 2006; Mohammadi, 2009; Masoudi 2010; Lafond *et al.* de 2012).

O desempenho de inibição de alguns inibidores termodinâmicos como função da concentração é mostrado na Figura 3.14. O gasto mundial estimado de metanol (CH_3OH) atingiu US\$ 740.000 por dia (Joshi *et al.*, 2013). Atualmente, as indústrias de gás favorecem o uso do monoetileno glicol (MEG) mais do que metanol devido à saúde, segurança e preocupações ambientais. Ainda assim, a maior parte dos inibidores termodinâmicos convencionais requerem taxas de injeção mais elevadas e de armazenamento maior, quando as linhas de produção se movem para as áreas mais frias e mais profundas (Giavarini, 2011).

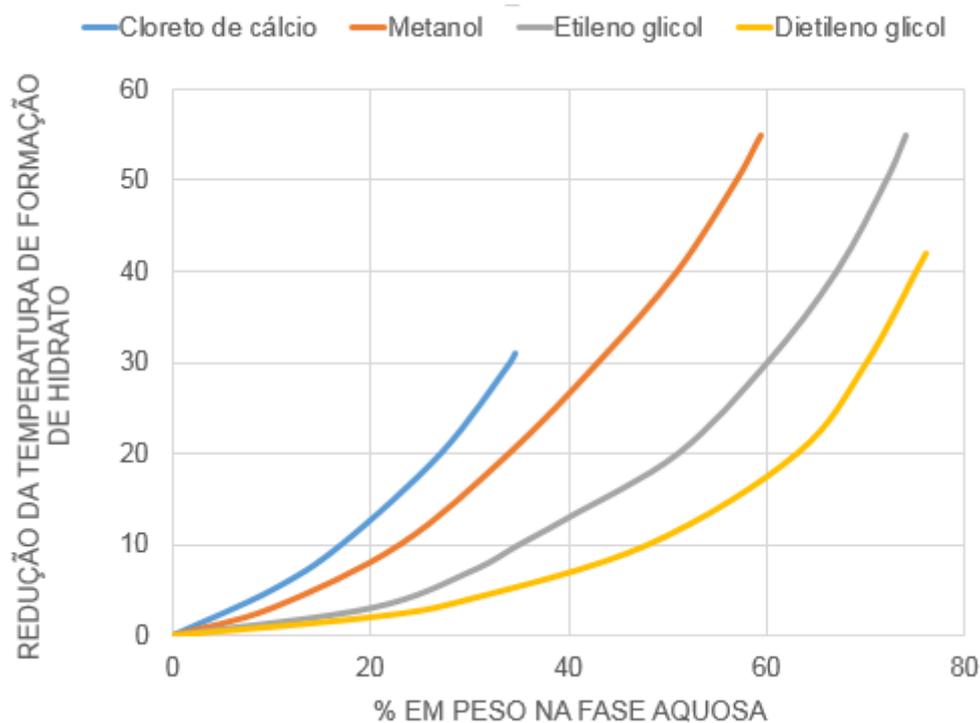


Figura 3.14 O efeito de alguns inibidores termodinâmicos sobre a estabilidade do hidrato de metano (Adaptado de Giavarini, 2011).

Com base nos estudos anteriores relacionados com a inibição da formação de HG, o cloreto de cálcio (CaCl_2) é um exemplo de material que tem fortes cargas eletrostáticas, além de apresentar vantagem em relação aos álcoois, visto que não são inflamáveis, e nem agressivos ao meio ambiente. Entretanto, este inibidor de base salina apresenta alguns inconvenientes, como: aceleração do processo de corrosão em equipamentos e limite de solubilidade em água (Araújo, 2014). O metanol, o óxido de polietileno (PEO), PVP e líquidos iônicos são exemplos de materiais que formam ligações de hidrogênio com a água. Recentemente, uma nova classe de inibidores de função dupla foi descoberta, denominados líquidos iônicos (ILS) que funcionam tanto como inibidores termodinâmicos, quanto cinéticos de hidratos de metano (Xiao, 2009 e Xiao *et al.*, 2010).

3.8.1.4. Antiaglomerante

Os antiaglomerantes não previnem a formação de HG, eles evitam a aglomeração, mantendo o HG formado em um estado de pasta dispersa e suspensa, assegurando que sejam facilmente retirados dos gasodutos, sendo transportável o fluido de hidrocarbonetos (Figura 3.15) (Kelland, 2006; Koh e Sloan, 2007). A adição

de antiaglomerantes, tais como sais de amônio quaternário, impede que os HG se aglomerem e acumulem-se em grandes massas.

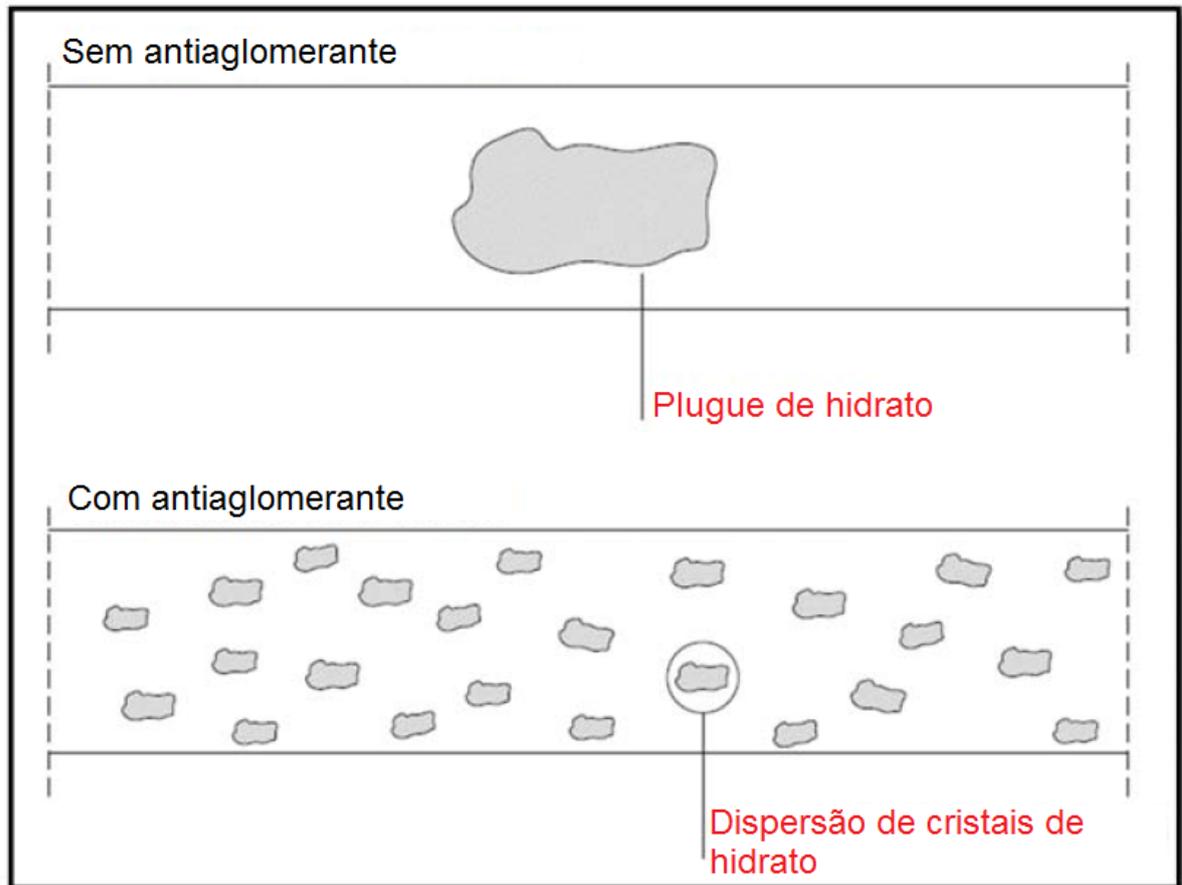


Figura 3.15 Representação gráfica do efeito antiaglomerante (Adaptado de Giavarini, 2011).

Embora este método não iniba a formação de HG, o melhor antiaglomerante alcança maior sub-resfriamento (Δt) do que os inibidores cinéticos (Kelland, 2006; Yang, 2011). Contudo, o entendimento da cinética da formação de hidrato e de sua dissociação é muito importante para indústria, pois além das condições de formação de HG, é necessário um tempo para sua formação. Pode se dizer que o tempo de indução é o tempo desde o primeiro contato da água com o gás até o instante de detecção da fase hidrato no sistema.

O tempo de formação de hidrato também é influenciado pela diferença entre a temperatura termodinâmica de formação de HG (também chamada de temperatura de dissociação) e a temperatura de operação. Essa diferença é conhecida como sub-

resfriamento (Δt). O sub-resfriamento é de fato a força motriz da cinética da sua formação (Peytavy *et al.*, 2007) (Figura 3.16).

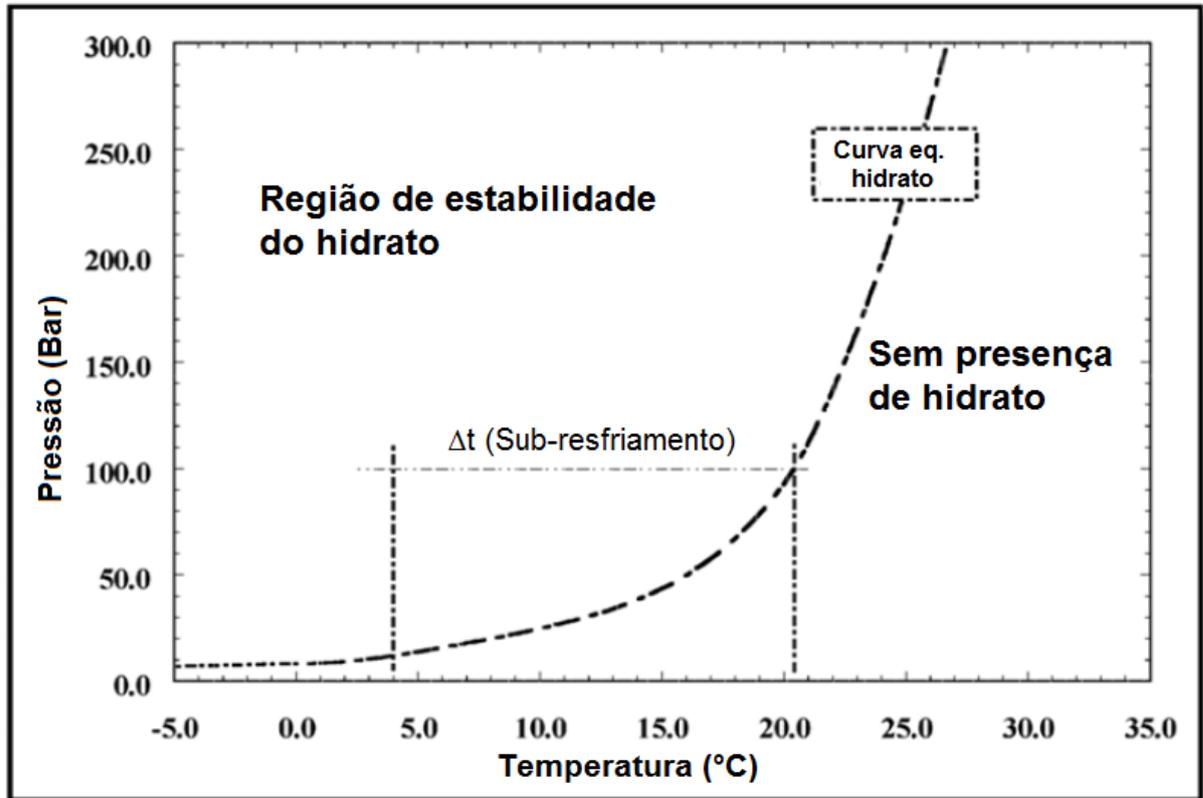


Figura 3.16 Gráfico de pressão x temperatura para um hidrato de gás natural (Adaptado de Kelland, 2006).

Os antiaglomerantes mais utilizados atualmente são os óxidos de amina, como o óxido de tripropilamina, o óxido de tri-*n*-pentilamina (Figura 3.17) e o óxido de tri-*iso*-pentilamina, além de polipropoxilatos, alquil aril sulfonatos e íons amônio quaternários (Kelland *et al.*, 2009; Kelland, 2013 e Kamal *et al.*, 2016).

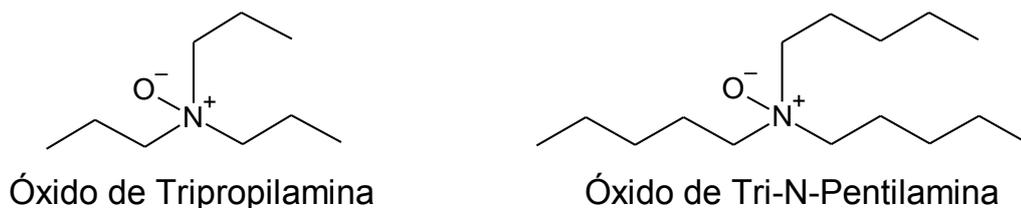


Figura 3.17 Inibidores antiaglomerantes.

3.8.1.5. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (ILS) foram recentemente identificados como inibidores alternativos de HG, uma vez que eles também são amigos do ambiente devido à sua estabilidade e baixa pressão de vapor (Earle *et al.*, 1998; Dupont *et al.*, 2002; Suarez *et al.*, 2002 e Dupont, 2004). Além disso, eles podem ser sintetizados a partir de materiais de baixo custo. Como eles possuem ambas as propriedades de inibição termodinâmicas e cinéticas, ILS também são conhecidos como inibidores de função dupla.

ILS são sais orgânicos que são líquidos à temperatura ambiente ou a temperaturas moderadas, sendo que os mais comuns consistem de cátions orgânicos volumosos e assimétricos, tais como imidazólio ou íon piridínio com substituintes de cadeia alquila. Os ânions comuns utilizados incluem tetrafluoroborato (BF_4^-), dicianamida ($[\text{CN}]_2\text{N}^-$), nitrato, cloreto e brometo. Devido à ligação de hidrogênio com água e a presença de cargas eletrostáticas fortes, estes ILS podem reduzir a taxa de formação do hidrato e deslocar a curva de equilíbrio a uma temperatura mais baixa, simultaneamente (Xiao e Adidharma, 2009).

A utilização de ILS como inibidores de hidratos ganhou atenção não só para hidratos de metano, mas também para o dióxido de carbono (CO_2) (Richard, 2013). O desempenho da inibição termodinâmica dos ILS é promissor, uma vez que o mesmo é um tipo de sal, e soluções salinas foram extensivamente estudadas e mostraram-se inibidores termodinâmicos eficazes para a formação de hidrato (Kharrat e Dalmazzone, 2003, Atik *et al.*, 2006, Mohammadi *et al.*, 2008 e Lafond *et al.*, 2012).

3.9. Benefícios e Desafios de Inibidores Convencionais

Como mencionado anteriormente, dentre os métodos disponíveis para evitar a formação de HG, a estimulação térmica e despressurização são muitas vezes inviáveis em diversas circunstâncias. Isso fez com que a adição e injeção de inibidores químicos seja único, aplicável e a melhor solução para evitar problemas com hidratos em indústrias de gás e petróleo (Li *et al.*, 2011). No entanto, a seleção do inibidor de HG adequado é ainda uma questão e, em muitos casos, a escolha de um determinado

inibidor para injetar ou a combinação de um ou mais (inibidores híbridos) depende do seguinte (Gbaruko *et al.*, 2007):

a. A estrutura e configuração, ou seja, tipo de material empregado e disposição do sistema equipado com pontos de injeção, respectivamente.

b. Compatibilidade com as condições de funcionamento, ou seja, prevê que a temperatura / pressão varia ao longo da vida operacional.

c. Volumes relativos do gás.

d. As considerações de custos, despesas de capital e despesas operacionais.

e. De água e de hidrocarbonetos líquidos envolvidos.

Um breve resumo dos benefícios e limitações dos inibidores de HG convencionais são ilustradas no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 Resumo das vantagens, desafios e limitações dos inibidores de hidratos de gás convencionais.

Inibidores	Vantagens	Desafios e Limitações
Inibidores termodinâmicos de hidratos de gás (THIs).	<ul style="list-style-type: none"> - Mecanismo de inibição com boa confiança e bem compreendido. - Eficaz para linhas submarinas de longa distância. 	<ul style="list-style-type: none"> - As considerações de custo. - Alta taxa de injeção (10-60% em peso) e grande exigência de armazenamento. - Inflamabilidade e volatilidade. Tóxico e não degrada facilmente. - Alguns inibidores termodinâmicos são corrosivos.
Antiaglomerante (AA).	<ul style="list-style-type: none"> - Economicamente eficaz. - Opera em baixa dosagem (<1% em peso). - Vasta gama de sub-resfriamento (> 15-20°C). - Menos tóxico do que inibidores termodinâmicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Compatibilidade com algumas condições no campo (temperatura, pressão e salinidade). - Não é eficaz em elevada redução de água. - Não é eficaz durante as paradas.
Inibidores cinéticos de hidratos de gás (KHIs).	<ul style="list-style-type: none"> - Economicamente eficaz. - Opera em baixa dosagem (<1% em peso). - Menos tóxico do que inibidores termodinâmicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitada para pequenas gamas de sub-resfriamento (12°C) e tempo de residência. - Compatibilidade com algumas condições no campo (temperatura, pressão e salinidade). - A falta de características de biodegradabilidade de alguns inibidores cinéticos. - Não é eficaz durante as paradas.

A implementação das ferramentas de software, geralmente baseada em testes experimentais, permitem que as empresas possam prever as condições termodinâmicas para a formação de hidratos (Giavarini, 2011). Isso fornece a solução chave e orientação para selecionar o inibidor adequado e a dose necessária de acordo com as condições disponíveis. A sugestão do inibidor adequado pode ser representada com um gráfico esquemático, tal como: o gráfico Pressão x Temperatura (Figura 3.18). A figura ilustra as áreas onde os inibidores de hidratos de baixa dosagem e inibidores termodinâmicos podem ser aplicados quando a formação dos hidratos ocorre no lado esquerdo da curva de equilíbrio. Como está marcado no gráfico, é esperado que a área central que contém a curva de equilíbrio possa ser adequada para LDHI, particularmente AA. Por outro lado, isso pode ser eficaz em movimento à esquerda da área central.

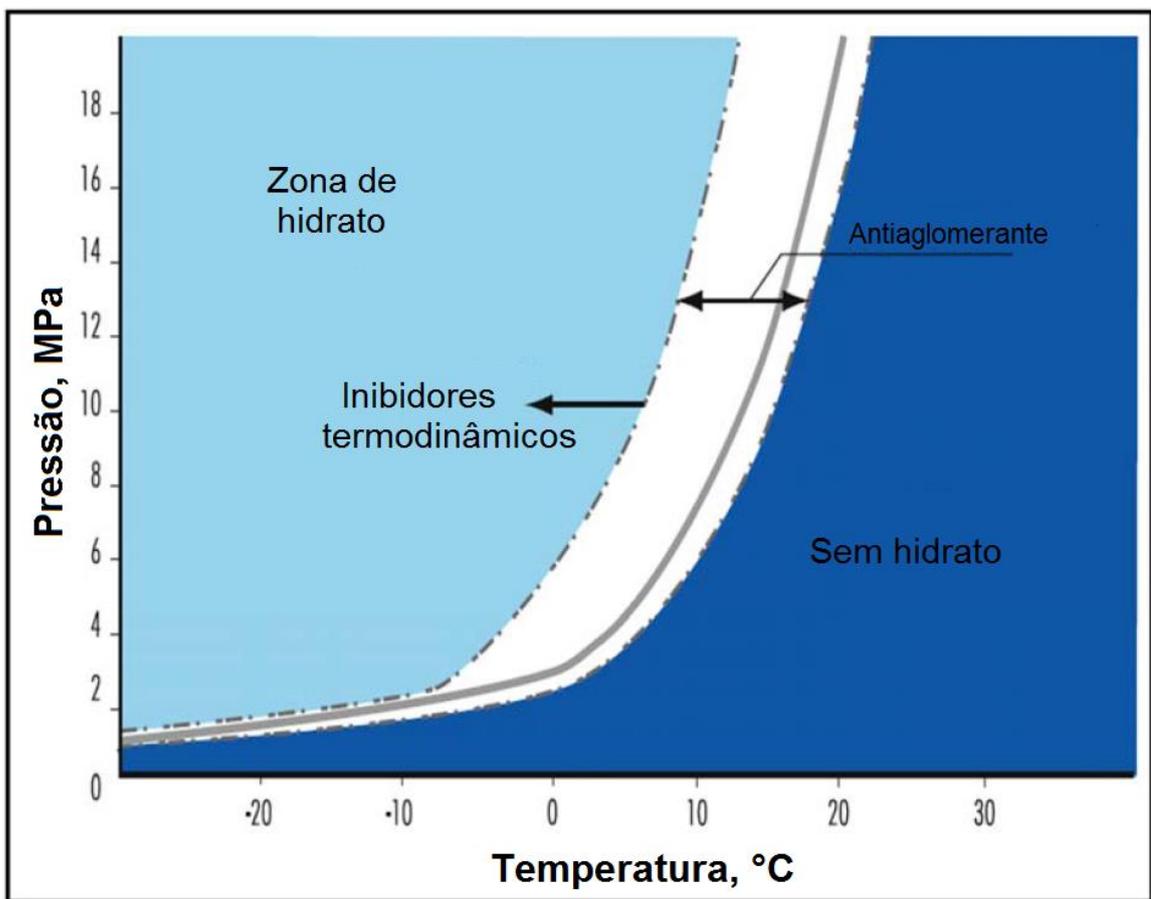


Figura 3.18 Gráfico Pressão x Temperatura ilustrando as áreas onde os inibidores de baixa dosagem e termodinâmicos podem ser aplicáveis (Adaptado de Giavarini, 2011).

Portanto, ainda existe uma necessidade de descobrir inibidores que sejam mais eficazes do que os existentes. Além disso, o conjunto de estudos proposto neste presente trabalho é de fundamental importância para a indústria petrolífera, pois com a evolução das atividades de produção de gás natural, a quantidade necessária de inibidores para evitar a formação de hidratos passou a ser cada vez mais importante e desejável. Isso despertou a necessidade de se conhecer mais precisamente os mecanismos que regem a formação de hidratos de modo a desenvolver técnicas para retardar a taxa de crescimento desses cristais bem como deslocar a curva de equilíbrio do hidrato em águas profundas.

3.9.1. Experimentos com inibidores de HG

Recentemente, soluções aquosas com aminoácidos foram testadas como inibidores termodinâmicos para os hidratos de metano e dióxido de carbono (Sa *et al.*, 2011; Sa *et al.*, 2013; Sa *et al.*, 2014; Sa *et al.*, 2015; Sa *et al.*, 2016; Roosta *et al.*, 2016; Bavoh *et al.*, 2017). Os autores comprovaram experimentalmente que a solução aquosa utilizada, constituída por aminoácidos, ajudou a diminuir a taxa de formação de hidratos de CO₂, e sua inibição termodinâmica foi mais significativa em maior concentração de aminoácidos. A maioria desses experimentos foram conduzidos sob agitação para a formação de hidratos de CO₂. O efeito de inibição foi correlacionado com a hidrofobicidade, comprimento e constituintes da cadeia lateral, bem como a concentração de inibidor em água.

Em particular, Sa *et al.* (2011; 2013; 2014; 2015; 2016) realizaram extensos estudos de hidratos gasoso de CO₂, CH₄ e gás natural (GN), em reatores com agitação, utilizando diferentes soluções aquosas de aminoácidos, tais como: glicina, alanina, prolina, valina, leucina, isoleucina, fenilalanina, histidina, etc., na faixa de concentração de 0,01 a 3,0% molar. As observações mais relevantes desses estudos são:

1. Os inibidores compostos por prolina e valina mostraram o maior impacto de inibição para o hidrato de metano e o dióxido de carbono, respectivamente.
2. A água, a concentração do aditivo, o comprimento e natureza da cadeia lateral do aminoácido podem ter influência perceptível na inibição de hidratos de gás.

3. Os aminoácidos reduzem cineticamente o consumo de dióxido de carbono em comparação com a água pura.

Roosta *et al.* (2016) também investigaram o efeito de aminoácidos (0,5 a 2% em peso) na formação de hidrato no sistema CO₂ - H₂O. Essas experiências revelaram que a taxa de crescimento de hidrato diminui na seguinte ordem histidina > glicina > prolina > serina > treonina > glutamina. Além disso, a inibição foi maior em concentrações mais altas de aminoácidos.

Prasad e Kiran (2018) apresentaram estudos sobre a formação de hidratos de dióxido de carbono (CO₂) em soluções aquosas contendo 0,5% em peso de aminoácidos (L-Valina, L-Fenilalanina, L-Cisteína, L-Metionina e L-Treonina) sob condição isocórica. Experiências sistemáticas foram conduzidas em duas condições, sob agitação de 300 rpm e sem agitação.

Rad *et al.* (2015) fizeram investigações experimentais e teóricas sobre a formação de hidrato de etano. Foram realizados experimentos com água pura e soluções aquosas contendo inibidores de glicina e L-Leucina. Neste trabalho, um modelo cinético baseado no caminho natural termodinâmico foi proposto para descrever o crescimento de cristais de hidrato em um reator em batelada com agitação e volume constante. Para explorar a relação entre o tipo e concentração de inibidores, bem como a taxa de formação de hidrato, os experimentos foram conduzidos à temperatura de 277 K em diferentes concentrações de glicina e L-leucina: 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2 e 3% em peso. Os resultados medidos com base nos tempos de indução e as tendências cinéticas de formação de hidratos indicam que os aminoácidos com menor hidrofobicidade são melhores para retardar o estágio de nucleação e reduzir a taxa de crescimento. Assim, a glicina é introduzida como um inibidor mais forte do que a L-Leucina, devido à menor hidrofobicidade.

Existe uma lacuna na literatura sobre os efeitos das propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas de ésteres alquílicos na inibição e formação de hidratos; especialmente na presença de gases hidrofóbicos, como CH₄ e CO₂. O potencial de aplicação de aminoácidos na síntese de ésteres alquílicos, para atuar como inibidores cinéticos ou termodinâmico de hidratos de gás também pode ser investigado devido à sua boa

biodegradabilidade e habilidades especiais, embora não haja estudo sobre os efeitos destes compostos a esse respeito. Visto a necessidade de encontrar uma alternativa eficaz, de baixo custo para a inibição de hidratos de gás em tubulações e a ausência de trabalhos disponíveis na literatura que abordem a utilização de ésteres como possível solução para este problema, o presente trabalho busca testar ésteres de cadeias alquílicas de diferentes tamanhos (C-5, C-9 e C-12), como potencial para inibidores de HG, sendo estes, inéditos para esta aplicação. Além disso, após os testes com os prováveis inibidores sintetizados, os compostos serão classificados como inibidores em função de sua natureza, podendo ser cinético ou termodinâmico. Esta classificação ocorrerá frente ao efeito causado pelo inibidor. Caso a formação do hidrato seja retardada com a adição do inibidor (em relação à formação de HG com água pura), o mesmo será classificado como cinético, e caso não ocorra a formação do hidrato com a adição do inibidor, será classificado como termodinâmico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho propõe uma metodologia envolvendo uma reação de esterificação, para a obtenção de compostos com distintas cadeias alquílicas a partir de diferentes aminoácidos. Foi utilizada uma metodologia como base para a obtenção dos compostos, entretanto, para os produtos com baixo rendimento, foi aplicada uma nova metodologia. Ambas as metodologias utilizadas possuem números reduzidos de passos, visando à obtenção dos produtos finais com bons rendimentos, sendo a matéria-prima, de fácil acesso, o que favorece a obtenção de compostos com custo final não muito elevado.

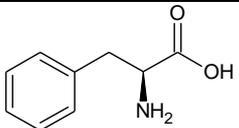
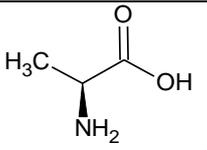
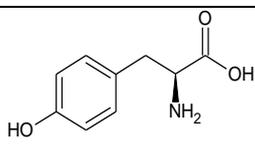
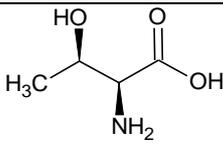
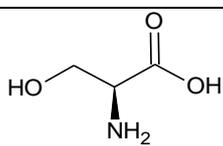
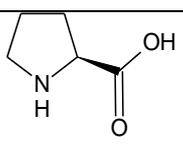
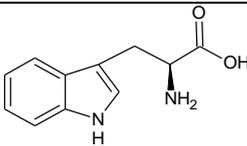
4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Gás CO₂ com 99,99% de pureza, utilizado para a formação de hidratos com água destilada;
- Álcoois (1-Dodecanol, 1-Nonanol e 1-Pentanol), aminoácidos (L-Triptofano, L-Alanina, L-Prolina, L-Serina, L-Treonina, L-Fenilalanina e L-Tirosina), bicarbonato de sódio (NaHCO₃), sulfato de sódio (Na₂SO₄), ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) utilizados para a síntese dos inibidores;
- Solventes (Tolueno, Clorofórmio, Diclorometano, Hexano, Acetato de Etila), utilizados nas reações e nas purificações dos compostos obtidos, através da técnica de cromatografia em coluna;
- Unidade de produção de HG (Planta piloto).

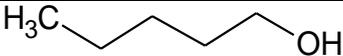
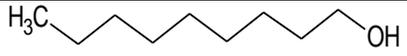
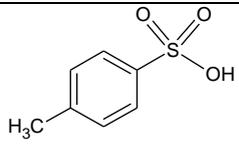
As estruturas e propriedades dos aminoácidos utilizados estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Estrutura e propriedades dos aminoácidos.

Estrutura/ Abreviatura	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Hidrofobicidade	P. F. (°C)	Marca
 L-Fenilalanina (Phe)	$C_9H_{11}NO_2$	165,19	Hidrofóbico	275-283	Nuclear
 L-Alanina (Ala)	$C_3H_7NO_2$	89,09	Hidrofóbico	258	Vetec
 L-Tirosina (Tyr)	$C_9H_{11}NO_3$	181,19	Hidrofílico	342-344	Synth
 L-Treonina (Thr)	$C_4H_9NO_3$	119,11	Hidrofílico	265-270	Synth
 L-Serina (Ser)	$C_3H_7NO_3$	105,09	Hidrofílico	215-225	Vetec
 L-Prolina (Pro)	$C_5H_9NO_2$	115,13	Hidrofóbico	205	Sigma- Aldrich
 L-Triptofano (Trp)	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204,22	Hidrofóbico	290-295	Synth

As estruturas e propriedades dos álcoois e catalisador utilizados estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Estrutura e propriedades dos álcoois e catalisador.

Estrutura	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Marca
 1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88,15	Merck
 1-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144,26	Merck
 1-Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186,34	Merck
 APTS	C ₇ H ₈ O ₃ S	172,20	Vetec

A planta piloto utilizada para a síntese dos HGs e para os testes de inibição empregando os compostos sintetizados, é formada, principalmente, por dois reatores de aço inox do tipo batelada com agitação de volume constante de 1 e 10 litros, com pressão máxima de operação de 20 MPa, temperatura de -20 °C a 200 °C (Pang *et al.*, 2007; Giavarini e Maccioni, 2008; Ke e Svartaas, 2011 e Silva, 2014).

A Planta Piloto é constituída de:

- 6 Válvulas controladoras de fluxo;
- 2 Reatores (1 e 10L) de *Hastelloy* (composto de liga metálica altamente resistente a corrosão). Cada reator possui duas janelas, uma em cada lado, permitindo acompanhar o crescimento dos hidratos; os reatores são envolvidos por uma camisa de refrigeração conectada ao *Chiller*.
 - Reservatórios de CH₄ e N₂ para controlar a pressão do sistema;
 - 4 Bombas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para injetar o CO₂, NH₃, C₂H₆ e C₃H₈ na forma líquida;
 - 2 pHmetros da marca *Corr Instruments* controlados por um sistema da *Jumo DTrans*;
 - Sistemas de agitação mecânica *Magno Drivers*;
 - 1 *Chiller* da marca Lauda que possibilita variar a temperatura de -50 °C a 200 °C, com o intuito de manter a temperatura desejada;

- 1 Compressor *Schulz* com fluxo de 2000 L/min, com o objetivo de controlar os *boosters*;
- *Boosters*, compressores que possuem a função de elevar a pressão da rede de baixa pressão até alta pressão.

O sistema possui controladores de temperatura e pressão, que são configuráveis com alarmes e fornecem comunicação digital com o computador, pelo *software Process*, permitindo a aquisição de dados de todas as variáveis envolvidas durante o processo experimental (Silva, 2014).

Além disso, o equipamento permite o fluxo com seis diferentes componentes (metano, etano, propano, dióxido de carbono, amônia e nitrogênio). Destes seis componentes, quatro são líquidos na pressão de vapor (amônia, etano, propano e dióxido de carbono), por esta razão estes compostos são dosados como líquidos utilizando bombas de HPLC, devidamente refrigeradas para esta finalidade. Nitrogênio e metano são dosados como gás, por meio de dois controladores de fluxo de massa (MFC). A linha de nitrogênio é independente dos outros cinco gases, permitindo pressurizar o reator com este gás inerte possibilitando que ocorra a reação com menor gasto do gás reativo (Silva, 2014).

As quatro bombas de HPLC possuem um fluxo máximo de 5 mL/min para o CO_2 e C_3H_8 e um fluxo máximo de 10 mL/min para NH_3 e C_2H_6 , considerando que a bomba de amônia é especial (PTFE/Graphite Seal). O misturador é constituído de um cilindro (de aço SS316) no qual os cinco reagentes (CH_4 , NH_3 , C_2H_6 , C_3H_8 e CO_2) podem ser misturados antes da entrada no reator. Cada linha possui uma válvula de retenção, localizada antes do misturador que impede o refluxo de qualquer um dos componentes. Ao sair do misturador, os compostos são dirigidos para um coletor que permite a seleção de um dos dois reatores. O manômetro após a saída do misturador permite o controle da pressão de saída da mistura gasosa (Silva, 2014).

Os gases (N_2 e CH_4) são dosados pelos controladores de fluxo de massa. O gás pressurizado é controlado por dois *boosters* um para metano e outro para nitrogênio e armazenado em dois vasos de 2,5 L que se encontram na parte de trás da planta piloto e auxiliam na redução da pulsação dos *boosters* (Silva, 2014).

Sabendo que o processo de formação demanda um controle refinado da temperatura em níveis mais baixos que a ambiente (até 2,5 °C), utiliza-se um sistema de resfriamento externo (Pang *et al.*, 2007). Junto ao reator, utiliza-se um sistema de agitação magnética, com range de 0 a 1300 rpm, essencial para reduzir o tempo e tornar mais completa a formação do hidrato (Ke e Svartaas, 2011; Silva, 2014).

A configuração experimental utilizada para testar os inibidores sintetizados neste trabalho está ilustrada na Figura 4.1. 1- Reator R02 (capacidade 1L); 2- Reator R01 (capacidade 10L); 3- *Chiller* (resfriador); 4- Painel de controle Geral; 5- Misturador; 6- Bomba de HPLC para injeção no misturador; 7- MFCs; 8- *Booster* para o nitrogênio (esquerda) e metano (direita); 9- Painel R02 controle de temperatura e agitação; 10- Painel R01 controle de temperatura e agitação; 11- Computador (Silva, 2014).

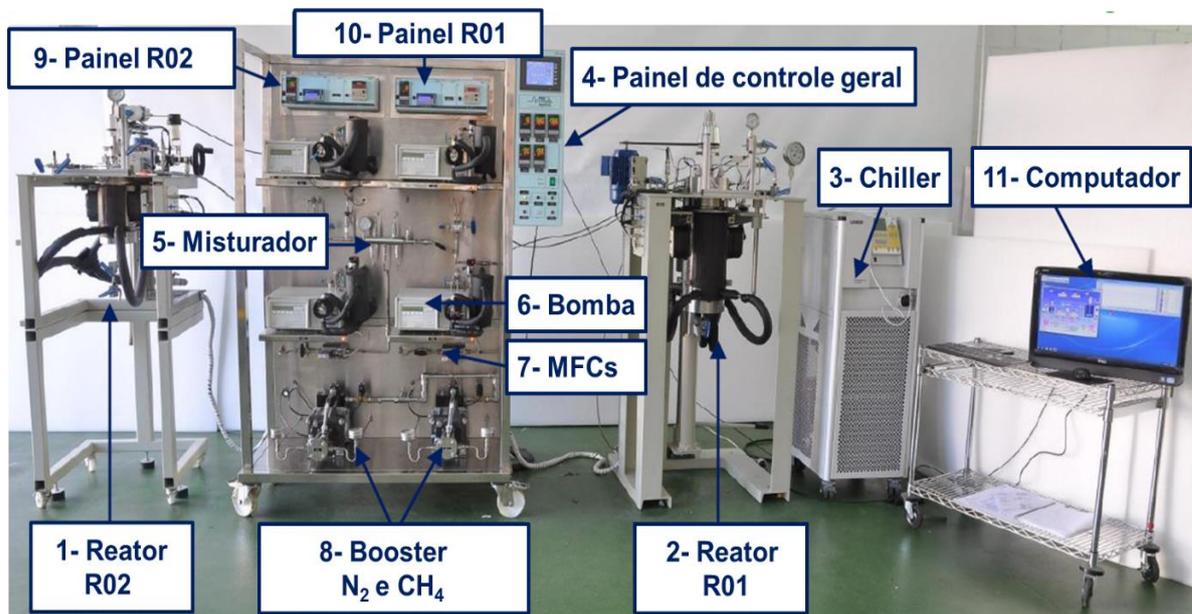


Figura 4.1 Planta Piloto para a síntese de hidratos de gás.

4.2. Métodos

Os métodos utilizados para desenvolvimento do presente trabalho estão descritos em 4 secções, sendo a primeira, a síntese dos ésteres, onde são apresentadas as metodologias utilizadas para a obtenção dos mesmos. Na segunda

secção estão descritas as técnicas utilizadas para a elucidação dos compostos e por fim, a síntese de hidratos de gás, bem como os testes de inibição de formação de HG que foram realizados, encontram-se presentes na terceira e quarta secção, respectivamente.

4.2.1. Síntese dos sais orgânicos

Os sais orgânicos foram sintetizados a partir da variação de aminoácidos e álcoois, com catalisador (APTS) e solvente (Tolueno). Para tanto, foram utilizados 3 diferentes álcoois (1-Pentanol, 1-Nonanol e 1-Dodecanol) e 7 aminoácidos (L-Triptofano, L-Alanina, L-Prolina, L-Serina, L-Treonina, L-Fenilalanina e L-Tirosina) para formar diferentes sais orgânicos e, posteriormente, avaliar a eficiência dos mesmos na inibição e estabilidade dos HGs. Os produtos esperados a partir de cada álcool com os diferentes aminoácidos estão ilustrados na Figura 4.2.

Dois metodologias distintas (**A** e **B**) serviram como base para a síntese dos prováveis inibidores. Inicialmente, todos os compostos foram sintetizados a partir da metodologia **A**, e então aqueles que obtiveram baixos rendimentos foram sintetizados pela metodologia **B**. Desta forma, foi realizada uma otimização da metodologia mais adequada para a obtenção de cada produto a partir do rendimento. A metodologia **A** apresenta uma forma de obtenção do produto dividida em duas etapas: síntese dos ésteres e posterior obtenção dos sais orgânicos. Primeiramente, foram sintetizados os ésteres desejados e após, os mesmos foram convertidos em sais orgânicos devido à insolubilidade em água (Adaptado de Baczko *et al.*, 2004). A metodologia **B** propõe a obtenção de sais orgânicos de forma mais direta e simplificada (Adaptado de Nichol *et al.*, 2013).

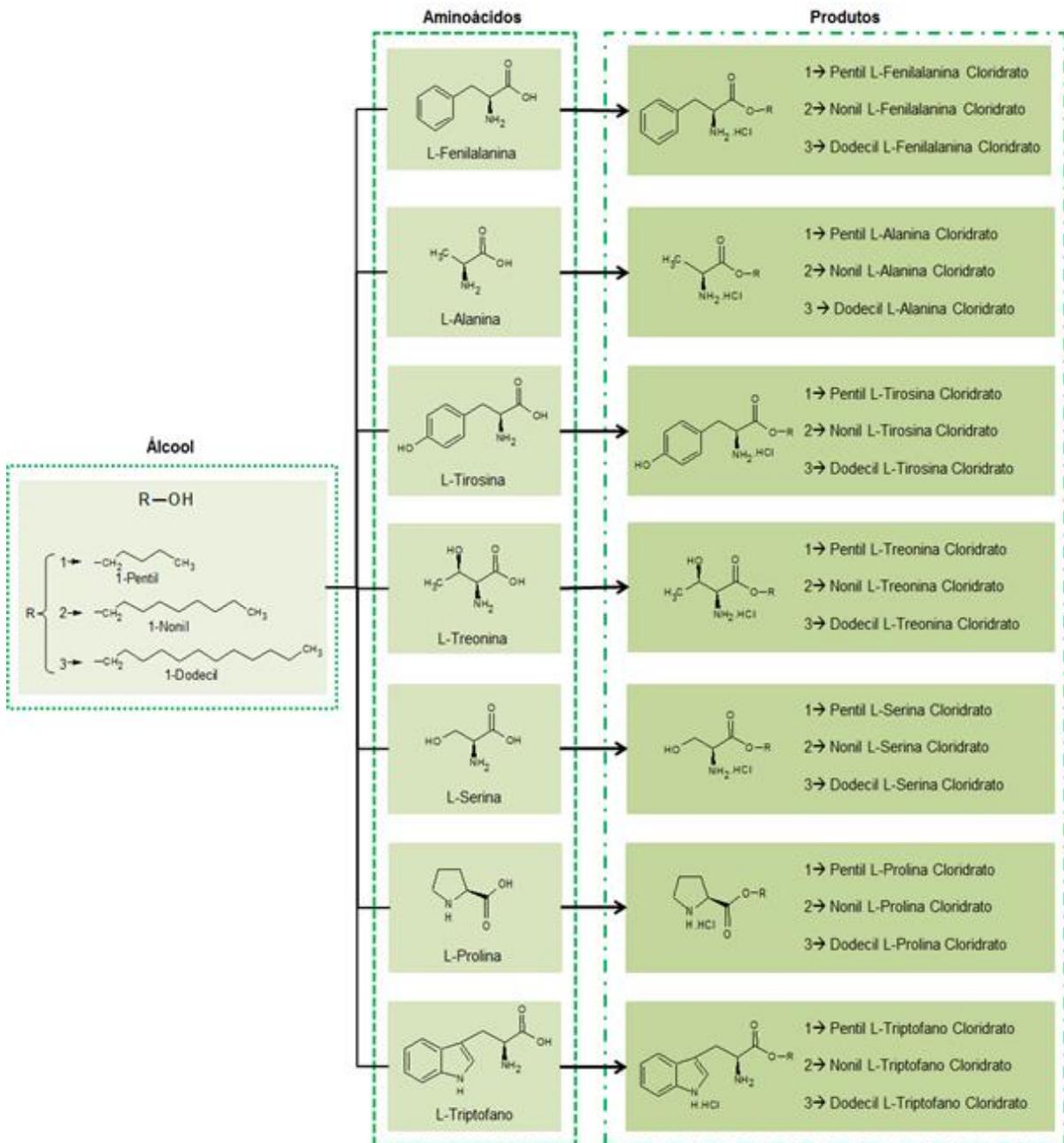


Figura 4.2 Ilustração dos produtos esperados a partir de cada álcool com cada aminoácido e suas nomenclaturas.

4.2.1.1. Metodologia A

Nas secções abaixo, estão descritas duas etapas de obtenção do produto a partir da metodologia **A**: síntese dos ésteres e obtenção dos sais orgânicos.

1) Síntese dos ésteres

Inicialmente, foi realizada uma otimização da metodologia (secção 5.1), que será apresentada nos resultados, sendo assim, nesta secção será descrita apenas as condições já otimizadas. Com isso, nesta metodologia, primeiramente colocou-se 1,0 mmol do aminoácido, 1,1 mmol do álcool, 1,2 mmol de ácido *p*-tolueno sulfônico - APTS (catalisador) e 10 mL de tolueno (solvente) em um balão de 100 mL. Em seguida a mistura foi colocada em refluxo usando um aparelho de *Dean-Stark*, a reação ocorre a 100 °C até o reagente limitante (aminoácido) ser totalmente consumido, sendo o mesmo acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD), de 40 a 48 horas. As análises cromatográficas foram realizadas em placas de alumínio revestidas com sílica (Merck Kieselgel 60) e foram visualizadas mediante solução de KMnO_4 . Após o término reacional, o tolueno foi retirado no rotaevaporador. Em seguida, o produto foi dissolvido em clorofórmio e lavado três vezes com solução saturada de NaHCO_3 para remoção do APTS. Posteriormente, na fase orgânica, foi adicionado Na_2SO_4 anidro para a remoção da água e deixou-se agitando por 5 minutos com posterior filtração. Por fim, o éster formado foi purificado em coluna cromatográfica de sílica nas condições conforme descritas na Tabela 4.3 (Adaptado de Baczko *et al.*, 2004). Na tabela abaixo estão descritos os rendimentos dos ésteres obtidos por esta metodologia.

Tabela 4.3 Condições de síntese da metodologia A.

Reagentes		Condições reacionais**		Purificação		Resultados
		Tempo (h)	Temp. (°C)	Eluente	Proporção	Rendimento (%)
Ala	1-Pentanol	40	100	Hexano/ AcOEt*	50/50	47,3
Phe		44			80/20	88,8
Pro		42			70/30	51,2
Ser		40			80/20	31,6
Tyr		46			60/40	60,3
Thr		45			70/30	35,1
Trp		40			70/30	62,5
Ala	1-Nonanol	40	100	Hexano/ AcOEt*	60/40	43,6
Phe		48			60/40	75,0
Pro		45			80/20	53,9
Ser		42			70/30	54,5
Tyr		46			70/30	51,8
Thr		46			70/30	52,5
Trp		42			90/10	62,7
Ala	1-Dodecanol	41	100	Hexano/ AcOEt*	60/40	36,3
Phe		48			50/50	77,8
Pro		46			80/20	48,0
Ser		43			70/30	33,4
Tyr		46			60/40	39,4
Thr		48			70/30	48,6
Trp		44			80/20	69,5

* AcOEt= Acetato de etila. **Condições reacionais: Solvente: Tolueno; Agitação: 750 rpm.

2) Obtenção dos sais orgânicos

Na segunda etapa foram obtidos os sais orgânicos, onde o grupo funcional básico foi protonado a partir da adição do HCl 1,6 M na mistura reacional obtida na etapa 1, até a obtenção de uma faixa de pH entre 3 e 4, produzindo um composto com maior caráter iônico. Esta metodologia foi empregada para a síntese dos sais derivados de todos os ésteres, mas somente os compostos derivados dos aminoácidos L-Fenilalanina, L-Tirosina e L-Triptofano tiveram bons rendimentos, como está descrito na otimização da metodologia adequada, apresentada nos resultados do presente trabalho.

4.2.1.2. Metodologia B

Esta metodologia foi empregada para a obtenção dos compostos que tiveram baixos rendimentos a partir da metodologia **A**, ou seja, os derivados dos aminoácidos L-Alanina, L-Prolina, L-Serina e L-Treonina, conforme será discutido na secção 5.3 dos resultados e discussão. Além disso, primeiramente, foi realizada uma otimização da metodologia (secção 5.2), a qual será apresentada nos resultados, desta forma, nesta secção será descrita apenas as condições já otimizadas.

Nesta metodologia, inicialmente colocou-se 1,0 mmol do aminoácido, 1,0 mmol do álcool, 1,25 mmol de ácido *p*-tolueno sulfônico - APTS (catalisador) e 55 mL de tolueno (solvente) em um balão de 100 mL. Em seguida a mistura foi colocada em refluxo usando um aparelho de Dean-Stark, a reação ocorreu durante 24 horas a 110 °C. Posteriormente, foi realizada a retirada do solvente, onde o tolueno foi removido sob pressão reduzida. Após, a mistura reacional foi dissolvida em diclorometano e extraído três vezes com NaOH 5% (aquoso) e uma vez com HCl 5% (aquoso) (Adaptado de Nichol et al., 2013). O produto 1 permanece na camada de água após a lavagem com HCl e os produtos 2 e 3 na camada orgânica (Figura 4.3).

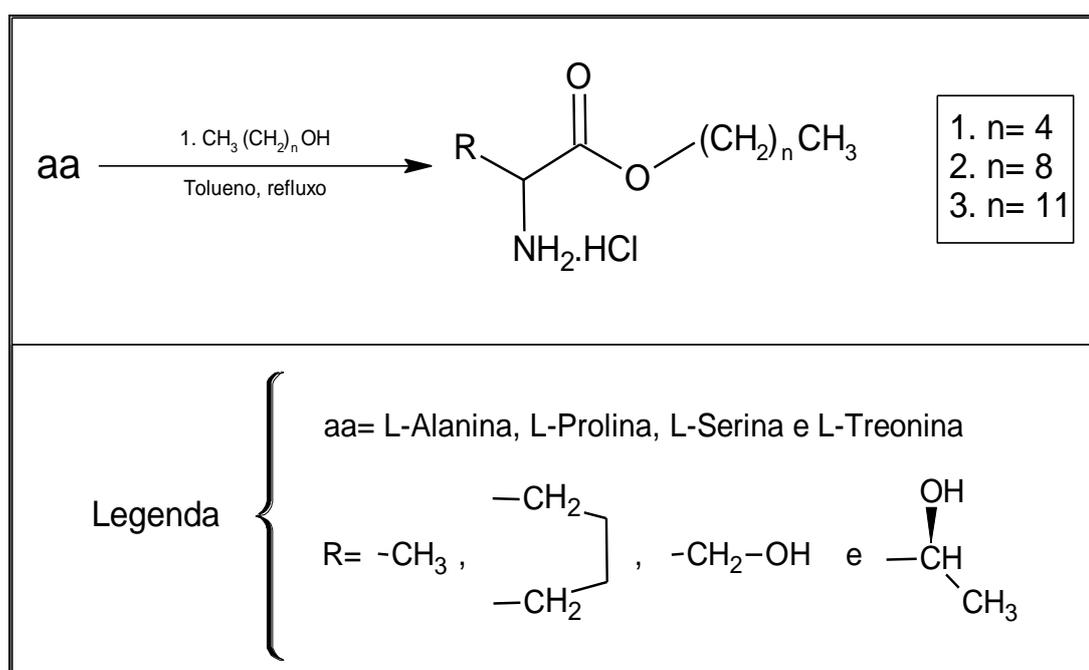


Figura 4.3 Síntese dos derivados do éster alquílico (Adaptado de Nichol *et al.*, 2013).

A metodologia **A** foi utilizada como base para a síntese dos sais orgânicos, entretanto, para aqueles que obtiveram baixos rendimentos, foi empregada a metodologia **B**, para posterior avaliação da metodologia adequada para cada composto em relação aos rendimentos obtidos (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 Rendimento dos sais orgânicos

Composto	Rendimento (%)	
	Metodologia A	Metodologia B
Pentil L-Alanina Cloridrato	46,6	98,6
Nonil L-Alanina Cloridrato	42,7	97,9
Dodecil L-Alanina Cloridrato	35,9	98,8
Pentil L-Fenilalanina Cloridrato	87,7	-
Nonil L-Fenilalanina Cloridrato	74,2	-
Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato	77,0	-
Pentil L-Prolina Cloridrato	50,5	98,7
Nonil L-Prolina Cloridrato	53,6	99,4
Dodecil L-Prolina Cloridrato	47,8	99,5
Pentil L-Serina Cloridrato	30,8	97,5
Nonil L-Serina Cloridrato	53,5	98,1
Dodecil L-Serina Cloridrato	32,9	98,6
Pentil L-Tirosina Cloridrato	59,6	44,9
Nonil L-Tirosina Cloridrato	50,7	40,6
Dodecil L-Tirosina Cloridrato	39,2	30,5
Pentil L-Treonina Cloridrato	34,9	99,4
Nonil L-Treonina Cloridrato	52,2	99,4
Dodecil L-Treonina Cloridrato	48,2	99,2
Pentil L-Triptofano Cloridrato	61,8	-
Nonil L-Triptofano Cloridrato	61,8	-
Dodecil L-Triptofano Cloridrato	69,0	-

Os derivados do aminoácido L-Tirosina foram sintetizados pelas duas metodologias propostas, porém, foram apresentados rendimentos moderados a baixos para ambas. Sendo assim, a metodologia A foi escolhida por apresentar um resultado pouco melhor.

4.2.2. Elucidação estrutural dos compostos sintetizados

Os produtos foram caracterizados através de análise elementar (C, H, N), espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C e ponto de fusão. As caracterizações foram realizadas tanto para os ésteres, quanto para os sais orgânicos. Os ésteres caracterizados foram obtidos pela etapa 1 da metodologia **A**. No entanto, os sais orgânicos, foram os referentes a metodologia que apresentou o maior rendimento, conforme será ilustrado na Tabela 4.4 disposta na secção 4.2.1.2.

4.2.2.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registrados em Espectrômetro *Bruker* DPX-400, que opera a 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C . Os dados foram obtidos em tubos de 5 mm na temperatura de 300 K, com dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO-}d_6$) ou clorofórmio deuterado (CDCl_3) utilizando tetrametilsilano (TMS) a 0,1% como referência interna.

4.2.2.2. Análise elementar

A determinação do conteúdo de %CT (porcentagem de carbono total), %HT (porcentagem de hidrogênio total) e %NT (porcentagem de nitrogênio total) foi realizada a partir de um analisador elementar modelo *TruSpec* CHN não dispersivo, marca Leco, equipado com um detector infravermelho para carbono e hidrogênio, e detector de condutividade térmica para nitrogênio. Para a análise, 0,100 g de cada amostra foi pesada, dentro de uma cápsula de estanho, em uma balança. Este conjunto foi introduzido no equipamento para análise, onde as mesmas foram queimadas em atmosfera de oxigênio com pureza 6.0 (99,9999%) e fluxo de 10 L/min a temperatura de 950 °C (Ma e Gutterson, 1978). A análise do material foi realizada em duplicata, e o valor utilizado foi a média dos valores obtidos para cada elemento.

4.2.2.3. Ponto de fusão

A determinação do ponto de fusão foi realizada utilizando o equipamento FISATOM – Modelo 431D. As determinações dos pontos de fusão foram realizadas

utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. As medidas foram feitas em duplicata e a média desses valores será descrita como o ponto de fusão do composto analisado.

4.2.3. Síntese de hidratos de gás

Os HGs foram sintetizados com o objetivo de utilizar os dados obtidos como base para os testes de inibidores de formação, e a fim de comparações. Todos os experimentos foram conduzidos em um reator tipo batelada em condição isocórica (Sowjanya e Prasad, 2014; Prasad, 2014; Prasad e Kiran, 2018).

Inicialmente, para a síntese do HG, foi adicionado 350 mL de água deionizada no reator de 1000 mL, e após, realizou-se vácuo por 6 horas antes da introdução de gás para remover o ar atmosférico. Em seguida, o reator foi pressurizado com, aproximadamente, 40 bar de CO₂, numa temperatura inicial, de aproximadamente, 12 °C. Posteriormente, baixou-se a temperatura gradativamente até 2 °C, entretanto, quando o sistema alcançou 6 °C iniciou-se a agitação a 300 rpm (Prasad e Kiran, 2018). A temperatura e a agitação (2 °C e 300 rpm) foram mantidas até a formação do HG.

A formação de hidrato foi observada visualmente através da janela presente no reator, juntamente com o aumento acentuado da temperatura seguido por uma queda da pressão, monitoradas através de um sistema de aquisição de dados da unidade de produção (Mekala *et al.*, 2014). Durante todo o processo, as mudanças de pressão e temperatura foram monitoradas e registradas pelo sistema de aquisição de dados em um intervalo de tempo de 1 segundo.

4.2.4. Testes de inibição de formação de Hidratos de Gás

Os compostos obtidos através da metodologia sintética, descritos no item 4.2.1, foram testados como inibidores de formação na planta piloto de HG presente no Laboratório de Análise Geoquímica (LAG) do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) da PUCRS, a fim de verificar seu potencial de utilização. Para isso, os

inibidores foram adicionados ao reator da planta piloto, anteriormente a formação dos HG de CO₂, com o objetivo de evitar a formação do mesmo no interior do reator.

A indústria de óleo e gás aplica inibidores de HG em % em peso, pois proporciona uma melhor avaliação da inibição do hidrato que é relevante e relacionada à aplicação prática em campo (Mech *et al.*, 2015; Bavoh *et al.*, 2016). Partindo-se deste pressuposto, o reator foi carregado com 350 mL de água deionizada e 0,5% em peso de inibidor, e logo após foi realizado vácuo por 06 horas antes da introdução de gás, para remover o ar atmosférico (Roosta *et al.*, 2016; Prasad e Kiran, 2018). Os testes de inibição foram realizados nas mesmas condições utilizadas para a síntese de HG, descrita na secção anterior, 4.2.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Otimização da Obtenção dos Ésteres pela Metodologia A

Inicialmente, foi realizada uma otimização das quantidades de reagentes (APTS e álcool) empregados, bem como às condições reacionais (agitação e temperatura) utilizadas na etapa 1 (obtenção dos ésteres) da metodologia **A** de acordo com o Quadro 5.1, onde estão destacadas as quantidades ideais. Para tanto, a obtenção do composto Pentil L-Fenilalanina foi utilizado como modelo aos demais compostos, e posteriormente a otimização, as condições foram empregadas para a obtenção dos demais compostos.

Quadro 5.1 Otimização da metodologia **A**.

Teste	APTS (mmol)	Álcool (mmol)	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
Inicial	1,4	2,0	500	80	49	42,4
1	1,4	2,0	500	100	44	50,9
2	1,4	2,0	750	100	44	53,1
3	1,4	1,5	750	100	44	62,7
4	1,4	1,3	750	100	44	73,2
5	1,4	1,1	750	100	44	79,8
6	1,3	1,1	750	100	44	83,5
7	1,2	1,1	750	100	44	88,8
8	1,1	1,1	750	100	44	86,9

De acordo com os testes realizados a partir da L-Fenilalanina, apresentados no quadro acima, foram determinadas as quantidades ótimas dos reagentes e as melhores condições reacionais (teste 7), visando obter o maior rendimento, menor tempo de reação e maior facilidade de remoção do álcool em excesso.

5.2. Otimização da Obtenção dos Sais Orgânicos pela Metodologia B

A metodologia **B** foi otimizada inicialmente em relação às quantidades de reagentes (aminoácido, APTS e álcool) utilizados na síntese dos compostos, de

acordo com o Quadro 5.2, onde está destacado as quantidades ideais. Para tanto, a obtenção do composto Pentil L-alanina Cloridrato foi utilizado modelo aos demais compostos, e posteriormente a otimização, as condições foram empregadas para a obtenção dos demais compostos.

Quadro 5.2 Otimização dos reagentes da metodologia B.

Teste	Aminoácido (mmol)	APTS (mmol)	Álcool (mmol)	Rendimento (%)
Inicial	1,0	1,35	1,0	89,7
1	1,0	1,30	1,0	94,2
2	1,0	1,25	1,0	98,6
3	1,0	1,20	1,0	94,6

As quantidades ótimas de reagentes (teste 2) foram determinadas a partir dos testes apresentados no Quadro 5.2, os quais foram realizados com o intuito de obter o maior rendimento com a menor quantidade de reagentes possível.

5.3. Otimização da Metodologia Adequada para cada Composto

O Quadro 5.3 apresenta o resumo da otimização realizada em virtude da metodologia adequada para cada produto em relação ao aminoácido de partida, de acordo com os rendimentos obtidos expressos na Tabela 4.4 (Secção 4.2.1.2).

Quadro 5.3 Metodologia determinada em relação ao aminoácido de partida.

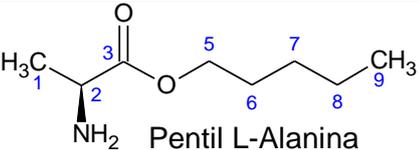
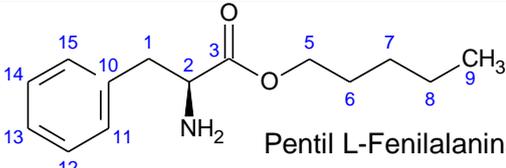
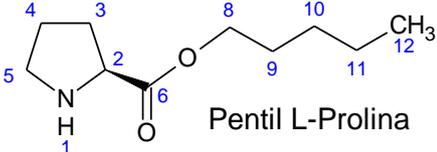
Metodologia Aminoácido	A	B
L-Alanina		X
L-Fenilalanina	X	
L-Prolina		X
L-Serina		X
L-Tirosina	X	
L-Treonina		X
L-Triptofano	X	

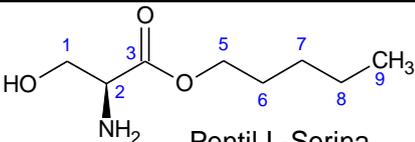
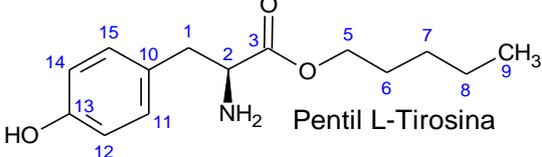
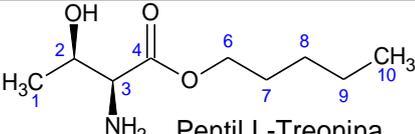
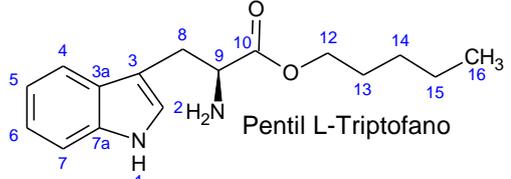
5.4. Elucidação Estrutural dos Ésteres

5.4.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os ésteres obtidos a partir da etapa 1 da metodologia **A**, descritos na seção 4.2.1.1, foram caracterizados através de dados obtidos por RMN ^1H e ^{13}C . Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento dos compostos sintetizado a partir do 1-Pentanol estão dispostos na Tabela 5.1, bem como a massa molar (MM) e o rendimento obtido para cada inibidor. Os espectros dos respectivos compostos estão disponíveis no Anexo I.

Tabela 5.1 Dados de RMN de ^1H e ^{13}C para os compostos obtidos a partir do 1-Pentanol.

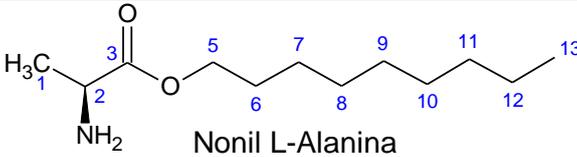
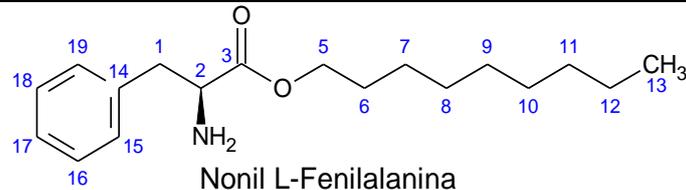
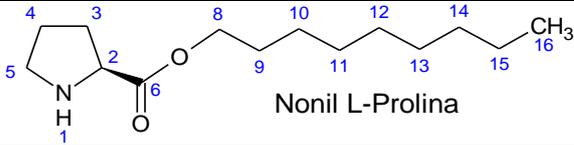
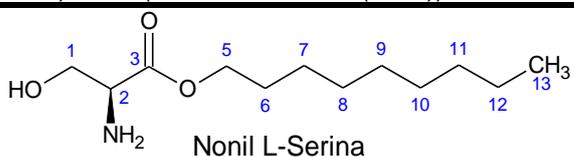
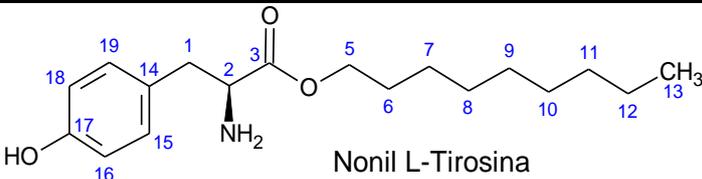
 <p style="text-align: center;">Pentil L-Alanina</p>	<p>MM= 159 g/mol Rendimento= 47,3%</p>
<p style="text-align: center;">RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)</p> <p>4,11 (t, 2H, $J=4,6$, OCH_2); 3,56 (q, 1H, $J=7,0$, CH); 1,88 (s, 2H, NH_2); 1,69-1,60 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,39-1,28 (m, 7H, 2CH_2 e CH_3 (H-1)); 0,91 (t, 3H, $J=7,0$, CH_3 (H-9)).</p>	<p style="text-align: center;">RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)</p> <p>176,5 (C=O); 65,1 (C-5); 50,1 (C-2); 28,3 (C-7); 28,0 (C-6); 22,3 (C-8); 20,6 (C-1); 13,9 (C-9).</p>
 <p style="text-align: center;">Pentil L-Fenilalanina</p>	<p>MM= 235 g/mol Rendimento= 88,8%</p>
<p style="text-align: center;">RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)</p> <p>7,32-7,17 (m, 5H, CH-Ph); 4,09 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,72 (t, 1H, $J=7,8$, $J=5,5$, CH (H-2)); 3,08 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=5,4$, CH_2 (H-1)); 2,87 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=7,8$, CH_2 (H-1)); 1,74-1,55 (m, 4H, NH_2 e CH_2 (H-6)); 1,36-1,25 (m, 4H, 2CH_2); 0,90 (t, 3H, $J=7,0$, CH_3 (H-9)).</p>	<p style="text-align: center;">RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)</p> <p>175,0 (C=O); 137,3 (Ph (C-10)); 129,2 (Ph (C-12 e C-14)); 128,5 (Ph (C11 e C15)); 126,7 (Ph (C-13)); 65,1 (C-5); 55,8 (C-2); 41,2 (C-1); 28,2 (C-6); 28,0 (C-7); 22,2 (C-8); 13,7 (C-9).</p>
 <p style="text-align: center;">Pentil L-Prolina</p>	<p>MM= 184 g/mol Rendimento= 51,2%</p>
<p style="text-align: center;">RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)</p> <p>4,12 (t, 2H, $J=6,7$ OCH_2); 3,75 (dd, 1H, $J=8,6$, $J=5,7$, CH (H-2)); 3,07 (dd, 1H, $J=8,5$, $J=4,9$, CH_2 (H-5)); 2,91 (dd, 1H, $J=10,0$, $J=7,0$, CH_2 (5)); 2,26-1,97 (m, 3H, CH_2 (H-3), NH); 1,81-1,69 (m, 2H, CH_2 (H-4)); 1,69-1,57 (m, 2H, CH_2 (H-9)); 1,43-1,20 (m, 4H, 2CH_2); 0,91 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3 (H-12)).</p>	<p style="text-align: center;">RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)</p> <p>175,7 (C=O); 65,0 (C-8); 59,8 (C-2); 47,0 (C-5); 30,3 (C-3); 28,3 (C-9); 28,0 (C-10); 25,4 (C-4); 22,1 (C-11); 13,8 (C-12).</p>

 <p style="text-align: center;">Pentil L-Serina</p>		<p>MM= 175 g/mol Rendimento= 31,6%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³C, δ (ppm), J (Hz)	
4,14 (t, 2H, J=6,7, OCH ₂); 3,88-3,75 (m, 2H, CH ₂ (H-1)); 3,73-3,54 (m, 1H, CH); 2,43 (s, 3H, OH e NH ₂); 1,73-1,48 (m, 2H, CH ₂ (H-6)); 1,36-1,21 (m, 4H, 2CH ₂); 0,88 (t, 3H, J=6,8, CH ₃ (H-9)).	175,7 (C=O); 65,5 (C-5); 60,0 (C-1); 55,0 (C-2); 28,2 (C-6); 27,9 (C-7); 22,2 (C-8); 13,8 (C-9).	
 <p style="text-align: center;">Pentil L-Tirosina</p>		<p>MM= 251 g/mol Rendimento= 60,3%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³C, δ (ppm), J (Hz)	
7,02 (d, 2H, J=8,4, CH-Ph (H-15 e H-11)); 6,69 (d, 2H, J=8,4, CH-Ph (H-12 e H-14)); 4,12 (t, 2H, J=6,7, OCH ₂); 3,70 (dd, 1H, J=7,7, J=5,2, CH); 3,03 (dd, 1H, J=13,7, J=5,2, CH ₂ (H-1)); 2,87 (dd, 1H, J=13,5, J=7,8, CH ₂ (H-1)); 1,67-1,59 (m, 2H, CH ₂ (H-6)); 1,39-1,24 (m, 5H, CH ₂ , NH ₂ , OH); 0,91 (t, 3H, J=6,9, CH ₃ (H-9)).	175,0 (C=O); 155,1 (Ph (C-11 e C-15)); 130,3 (Ph (C-10)); 128,3 (Ph (C-12)); 115,6 (Ph (C-14)); 65,3 (C-5); 55,7 (C-2); 39,9 (C-1); 28,2 (C-6); 28,0 (C-7); 22,2 (C-8); 13,8 (C-9);	
 <p style="text-align: center;">Pentil L-Treonina</p>		<p>MM= 189 g/mol Rendimento= 35,1%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³C, δ (ppm), J (Hz)	
4,15 (t, 2H, J=6,1, OCH ₂); 3,90-3,83 (m, 1H, OCH); 3,25 (d, 1H, J=5,5, CH); 2,19-2,11 (m, 3H, NH ₂ , OH); 1,70-1,63 (m, 2H, CH ₂ (H-7)); 1,37-1,32 (m, 3H, CH ₃ (H-1)); 1,26-1,22 (m, 4H, 2CH ₂); 0,91 (t, 3H, J=5,7, CH ₃ (H-10)).	174,2 (C=O); 68,3 (C-2); 65,3 (C-6); 60,0 (C-3); 28,2 (C-7); 28,0 (C-8); 22,2 (C-9); 19,7 (C-1); 13,8 (C-10);	
 <p style="text-align: center;">Pentil L-Triptofano</p>		<p>MM= 274 g/mol Rendimento= 62,5%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³C, δ (ppm), J (Hz)	
8,18 (8,18 (s, 1H, NH)); 7,62 (d, 1H, J=7,8, CH-Ph (H-4)); 7,34 (d, 1H, J=7,5, CH-Ph (H-7)); 7,18 (t, 1H, J=7,5, CH-Ph (H-6)); 7,11 (m, 1H, CH-Ph (H-5)); 7,05 (s, 1H, CH (H-2)); 4,08 (t, 2H, J=6,7, OCH ₂); 3,81 (dd, 1H, J=7,6, J=4,9, CH (H-9)); 3,27 (dd, 1H, J=14,3, J=4,7, CH ₂ (H-8)); 3,04 (dd, 1H, J=14,4, J=7,7, CH ₂ (H-8)); 1,73 (m, 4H, NH ₂ , CH ₂ (H-13)); 1,36-1,20 (m, 4H, 2CH ₂); 0,88 (t, 3H, J=6,7, CH ₃ (H-16)).	175,3 (C=O); 136,3 (Ph (C-7a)); 127,5 (Ph (C-3a)); 122,8 (C-2); 122,8 (Ph (C-6)); 119,5 (Ph (C-5)); 118,8 (Ph (C-4)); 111,3 (Ph (C-7)); 111,1 (Ph (C-3)); 65,1 (C-12); 55,0 (C-9); 30,8 (C-8); 28,2 (C-13); 28,0 (C-14); 22,2 (C-15); 13,8 (C-16).	

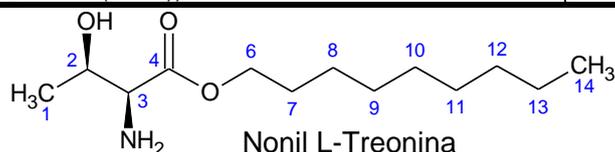
Espectros de RMN à 400 MHz, sendo utilizado CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna.

A Tabela 5.2 apresenta os dados obtidos pela técnica de RMN para os ésteres sintetizados a partir do 1-Nonanol.

Tabela 5.2 Dados de RMN de ^1H e ^{13}C para os compostos obtidos a partir do 1-Nonanol.

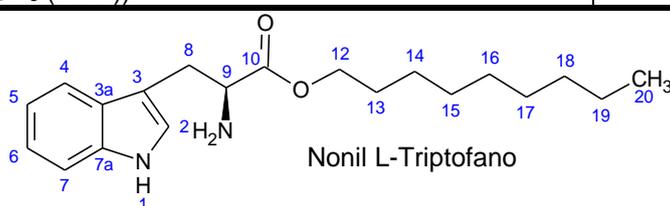
 <p style="text-align: center;">Nonil L-Alanina</p> <p style="text-align: right;">MM= 215 g/mol Rendimento= 43,6%</p>	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)
4,12 (t, 2H, $J=7,6$, OCH_2); 3,55 (dd, 1H, $J=13,4$, $J=6,4$, CH); 1,72-1,60 (m, 4H, NH_2 e CH_2 (H-6)); 1,50-1,25 (m, 15H, 6CH_2 e CH_3 (H-1)); 0,88 (t, 3H, $J=12,8$, CH_3 (H-13)).	176,6 (C=O); 65,0 (C-5); 50,1 (C-2); 31,8 (C-11); 29,4 (C-8); 29,1 (C-9 e C-10); 28,6 (C-6); 25,8 (C-7); 22,6 (C-12); 20,7 (C-1); 14,0 (C-13).
 <p style="text-align: center;">Nonil L-Fenilalanina</p> <p style="text-align: right;">MM= 291 g/mol Rendimento= 75,0%</p>	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)
7,42-7,12 (m, 5H, CH-Ph); 4,09 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,72 (dd, 1H, $J=7,6$, $J=5,5$, CH (H-2)); 3,08 (dd, 1H, $J=13,4$, $J=5,4$, CH_2 (H-1)); 2,87 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=7,8$, CH_2 (H-1)); 1,71-1,47 (m, 4H, NH_2 e CH_2 (H-6)); 1,43-1,19 (m, 12H, 6CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,6$, CH_3 (H-13)).	175,1 (C=O); 137,3 (Ph (C-18)); 129,2 (Ph (C-16)); 128,5 (Ph (C-19)); 126,7 (Ph (C-15)); 65,1 (C-5); 55,9 (C-2); 41,2 (C-1); 31,8 (C-11), 29,4 (C-6); 29,2 (C-8 e C-9); 28,5 (C-10); 25,8 (C-7); 22,6 (C-12); 14,0 (C-13).
 <p style="text-align: center;">Nonil L-Prolina</p> <p style="text-align: right;">MM= 240 g/mol Rendimento= 53,9%</p>	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)
4,03 (t, 2H, $J=7,9$, OCH_2); 3,67 (dd, 1H, $J=8,6$, $J=5,5$, CH (H-2)); 2,90 (dd, 1H, $J=6,7$, $J=3,3$, CH_2 (H-5)); 2,78 (dd, 1H, $J=6,7$, $J=3,7$, CH_2 (H-5)); 2,04-1,92 (m, 1H, CH_2 (H-3)), 1,77-1,51 (m, 5H, CH_2 (H-3, H-4 e H-9)); 1,34-1,16 (m, 13H, NH, 6CH_2); 0,86 (t, 3H, $J=6,9$, CH_3 (H-16)).	175,4 (C=O); 65,1 (C-8); 59,7 (C-2); 46,9 (C-5); 31,8 (C-14); 30,3 (C-3); 29,4 (C-11); 29,2 (C-12); 29,1 (C-13); 28,6 (C-9); 25,8 (C-4); 25,7 (C-10); 22,6 (C-15); 14,0 (C-16).
 <p style="text-align: center;">Nonil L-Serina</p> <p style="text-align: right;">MM= 231 g/mol Rendimento= 54,5%</p>	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)
4,13 (t, 2H, $J=7,7$, OCH_2); 3,93-3,84 (m, 1H, CH); 3,78-3,67 (m, 2H, CH_2 (H-1)); 2,79 (s, 3H, OH e NH_2); 1,62 (dd, 2H, $J=11,0$, CH_2 (H-6)); 1,39-1,18 (m, 12H, 6CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,9$, CH_3 (H-13)).	173,7 (C=O); 65,5 (C-5); 63,0 (C-1); 55,7 (C-2); 31,8 (C-11); 29,4 (C-8); 29,2 (C-9); 29,1 (C-10); 28,5 (C-6); 25,8 (C-7); 22,6 (C-12); 14,0 (C-13).
 <p style="text-align: center;">Nonil L-Tirosina</p> <p style="text-align: right;">MM= 307 g/mol Rendimento= 51,8%</p>	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ^{13}C, δ (ppm), J (Hz)

7,01 (d, 2H, $J=8,2$, CH-Ph (15 e 19)); 6,68 (d, 2H, $J=8,3$, CH-Ph (H-16 e H-18)); 4,12 (t, 2H, $J=6,7$, OCH ₂); 3,70 (dd, 1H, $J=7,6$, $J=5,1$, CH); 3,04 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=4,9$, CH ₂ (H-1)); 2,81 (dd, 1H, $J=13,6$, $J=7,7$, CH ₂ (H-1)); 1,68-1,57 (m, 2H, CH ₂); 1,48-1,16 (m, 15H, 6CH ₂ , NH ₂ , OH); 0,88 (t, 3H, $J=6,6$, CH ₃ (H-13)).	175,0 (C=O); 155,0 (Ph (C-17)); 130,3(Ph (C-15 e C19)); 128,4 (Ph (C-14)); 115,6 (Ph (C-16 e C-18)); 65,3 (C-5); 55,7 (C-2); 39,9 (C-1); 31,8 (C-11); 29,4 (C-9); 29,2 (C-8 e C-10); 28,5 (C-6); 25,8 (C-7); 22,6 (C-12); 14,0 (C-13).
---	--



MM= 245 g/mol
Rendimento= 52,5%

RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
4,14 (t, 2H, $J=6,8$, OCH ₂); 3,90-3,82 (m, 1H, OCH); 3,25 (d, 1H, $J=5,4$, CH); 2,25-2,02 (m, 2H, NH ₂); 1,70-1,60 (m, 2H, CH ₂ (H-7)); 1,38-1,2 (m, 16H, 6CH ₂ , CH ₃ (H-1), OH); 0,88 (t, 3H, $J=6,9$, CH ₃ (H-14)).	174,2 (C=O); 68,3 (C-2); 65,3 (C-6); 60,0 (C-3); 31,7 (C-12); 29,3 (C-10); 29,1 (C-9 e C-11); 28,5 (C-7); 25,8 (C-8); 22,6 (C-13); 19,7 (C-1); 14,0 (C-14).



MM= 330 g/mol
Rendimento= 62,7%

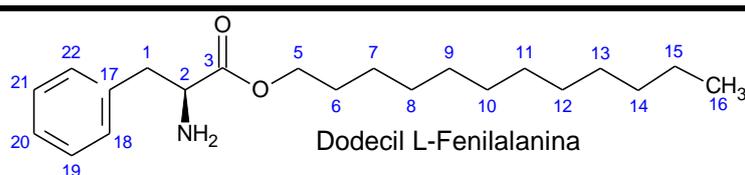
RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
8,13 (s, 1H, NH); 7,63 (d, 1H, $J=7,8$, CH-Ph (H-4)); 7,35 (d, 1H, $J=7,5$, CH-Ph (H-7)); 7,19 (t, 1H, $J=7,5$, CH-Ph (H-6)); 7,15-7,10 (m, 1H, CH-Ph (H-5)); 7,07 (s, 1H, CH (H-2)); 4,09 (t, 2H, $J=6,7$, OCH ₂); 3,82 (dd, 1H, $J=7,7$, $J=4,9$, CH (H-9)); 3,28 (dd, 1H, $J=14,3$, $J=4,7$, CH ₂ (H-8)); 3,05 (dd, 1H, $J=14,4$, $J=7,7$, CH ₂ (H-8)); 1,64-1,59 (m, 4H, NH ₂ , CH ₂ (H-13)); 1,29-1,25 (m, 12H, 6CH ₂); 0,88 (t, 3H, $J=6,7$, CH ₃ (H-20)).	175,4 (C=O); 136,3 (Ph (C-7a)); 127,6 (Ph (C-3a)); 122,7 (C-2); 122,1 (Ph (C-6)); 119,5 (Ph (C-5)); 118,8 (Ph (C-4)); 111,5 (Ph (C-7)); 111,1 (C-3); 65,1 (C-12); 55,1 (C-9); 31,8 (C-18); 30,9 (C-16); 29,4 (C-15); 29,2 (C-8 e C-17); 28,5 (C-13); 25,8 (C-14); 22,6 (C-19); 14,0 (C-20).

Espectros de RMN à 400 MHz, sendo utilizado CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna.

Os dados obtidos pela técnica de RMN para os ésteres sintetizados a partir do 1-Dodecanol estão ilustrados na Tabela 5.3.

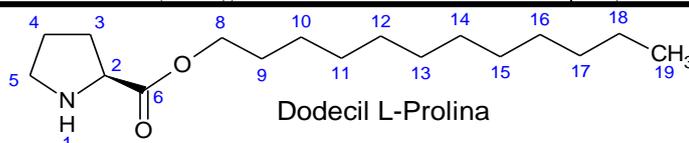
Tabela 5.3 Dados de RMN de ¹H e ¹³C para os compostos obtidos a partir do 1-Dodecanol.

<p style="text-align: center;">Dodecil L-Alanina</p>	MM= 257 g/mol Rendimento= 36,3%
RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
4,11 (t, 2H, $J=4,4$, OCH ₂); 3,54 (q, 1H, $J=7$, CH); 1,68-1,56 (m, 4H, NH ₂ e CH ₂ (H-6)); 1,38-1,21 (m, 21H, 9CH ₂ e CH ₃ (H-1)); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, CH ₃ (H-16)).	176,6 (C=O); 65,0 (C-5); 50,1 (C-2); 31,8 (C-14); 29,6 (C-9); 29,5 (C-10); 29,5 (C-11); 29,4 (C-8); 29,3 (C-13); 29,2 (C-12); 28,6 (C-6); 25,8(C-7); 22,6(C-15); 20,7(C-1) 14,0 (C-16).



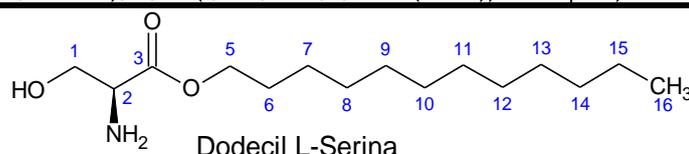
MM= 333 g/mol
Rendimento= 77,8%

RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
7,35-7,15 (m, 5H, CH-Ph); 4,09 (t, 2H, J=6,7, OCH ₂); 3,72 (dd, 1H, J=7,8, J=5,4, CH (H-2)); 3,08 (dd, 1H, J=13,5, J=5,4, CH ₂ (H-1)); 2,87 (dd, 1H, J=13,5, J=7,8, CH ₂ (H-1)); 1,64-1,51 (m, 4H, NH ₂ e CH ₂ (H-6)); 1,29-1,24 (m, 18H, 9CH ₂); 0,88 (t, 3H, J=6,8, CH ₃ (H-16)).	175,1 (C=O); 137,3 (Ph (C-20)); 129,2 (Ph (C-18)); 128,5 (Ph (C-19 e C-21)); 126,7 (Ph (C-22)); 65,1 (C-5); 55,9 (C-2); 41,2 (C-1); 31,8 (C-14); 29,6 (C-9 e C-10); 29,5 (C-11); 29,4 (C-12); 29,3 (C-13); 29,2 (C-8); 28,5 (C-6); 25,8 (C-7); 22,6 (C-15); 14,05 (C-16).



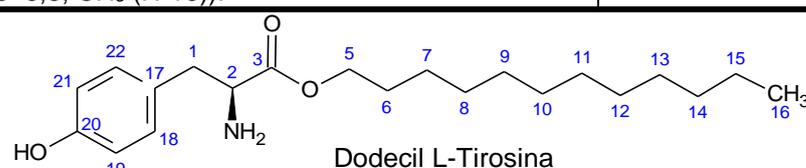
MM= 282 g/mol
Rendimento= 48,0%

RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
4,10 (t, 2H, J=16,1, OCH ₂); 3,64 (t, 1H, J=6,7, CH ₂ (2)); 3,22 (dd, 2H, J=22,2, J=12,2, CH ₂ (5)); 2,29-2,18 (m, 1H, CH ₂ (3)); 1,97-1,78 (m, 2H, CH ₂ (3), NH); 1,67-1,49 (m, 2H, CH ₂ (4)); 1,37-1,17 (m, 20H, 10CH ₂); 0,88 (t, 3H, J=6,8, CH ₃ (H-19)).	175,4 (C=O); 65,1 (C-8); 59,8 (C-2); 46,9 (C-5); 31,8 (C-17); 30,2 (C-3); 29,5 (C-12 e C-13); 29,4 (C-14 e C-15); 29,3 (C-16); 29,1 (C-11); 28,6 (C-9); 25,8 (C-10); 25,4 (C-4); 22,6 (C-18); 14,0 (C-19).



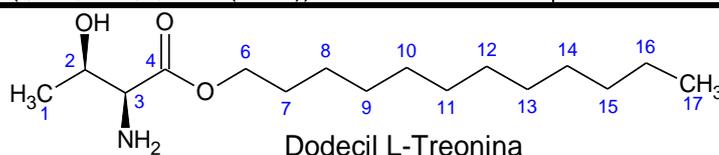
MM= 273 g/mol
Rendimento= 33,4%

RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
4,15 (t, 2H, J=6,8, OCH ₂); 3,84-3,78 (m, 1H, CH ₂ (H-1)); 3,73-3,58 (m, 2H, CH ₂ (H-1)); 2,18-2,06 (m, 3H, OH e NH ₂); 1,64 (dd, 2H, J=14,0, J=6,9, CH ₂ (H-6)); 1,33-1,23 (m, 18H, 9CH ₂); 0,88 (t, 3H, J=6,8, CH ₃ (H-16)).	173,7 (C=O); 65,5 (C-5); 64,0 (C-1); 55,7 (C-2); 31,8 (C-14); 29,6 (C-9); 29,5 (C-10 e C-11); 29,4 (C-12); 29,3 (C-8); 29,1 (C-13); 28,5 (C-6); 25,8 (C-7); 22,6 (C-15); 14,0 (C-16).



MM= 349 g/mol
Rendimento= 39,4%

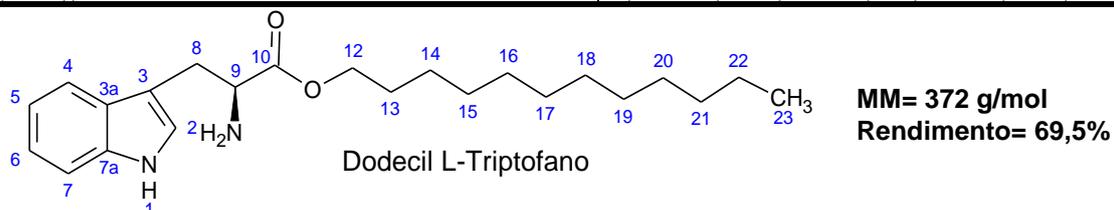
RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
7,01 (d, 2H, J=8,4, CH-Ph (H-18 e H-22)); 6,68 (d, 2H, J=8,3, CH-Ph (H-19 e H-21)); 4,12 (t, 2H, J=6,7, OCH ₂); 3,70 (dd, 1H, J=7,7, J=5,1, CH); 3,04 (dd, 1H, J=13,8, J=5,1, CH ₂ (H-1)); 2,80 (dd, 1H, J=13,8, J=7,8, CH ₂ (H-1)); 1,67-1,59 (m, 2H, CH ₂ (H-6)); 1,33-1,21 (m, 21H, 9CH ₂ , NH ₂ , OH); 0,88 (t, 3H, J=6,8, CH ₃ (H-16)).	175,0 (C=O); 115,0 (Ph (C-18 e C-22)); 130,3 (Ph (C-21)); 128,4 (Ph (C-19)); 115,6 (Ph (C-17)); 65,3 (C-5); 55,7 (C-2); 39,9 (C-1); 31,8 (C-14); 29,6 (C-8 e C-9); 29,5 (C-10); 29,4 (C-11); 29,3 (C-12); 29,2 (C-13); 28,5 (C-6); 25,8 (C-7); 22,6 (C-15); 14,0 (C-16);



MM= 287 g/mol
Rendimento= 48,6%

RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
4,14 (t, 2H, J=6,7, OCH ₂); 3,90-3,80 (m, 1H, OCH); 3,25 (d, 1H, J=5,5, CH); 1,64 (dd, 2H, J=13,8, J=6,9, CH ₂ (H-7)); 1,33-1,19 (m, 24H,	174,2 (C=O); 68,3 (C-2); 65,3 (C-6); 60,0 (C-3); 31,8 (C-15); 29,5 (C-10, C-11 e C-12); 29,4 (C-

NH ₂ , 9CH ₂ , CH ₃ (H-1)), OH; 0,88 (t, 3H, J=6,7, CH ₃ (H-17)).	13); 29,3 (C-14); 29,1 (C-9); 28,5 (C-7); 25,8 (C-8); 22,6 (C-16); 19,7 (C-1); 14,0 (C-17).
---	---



RMN ¹ H, δ (ppm), J (Hz)	RMN ¹³ C, δ (ppm), J (Hz)
8,11 (s, 1H, NH); 7,62 (d, 1H, J=7,9, CH-Ph (H-4)); 7,35 (d, 1H, J=8,1, CH-Ph (H-7)); 7,19 (t, 1H, J=7,1, CH-Ph (H-6)); 7,12-7,10 (t, 1H, J=7,0, CH-Ph (H-5)); 7,07 (s, 1H, CH (H-2)); 4,08 (t, 2H, J=6,7, OCH ₂); 3,82 (dd, 1H, J=7,7, J=5,0, CH (H-9)); 3,28 (dd, 1H, J=14,4, J=4,9, CH ₂ (H-8)); 3,04 (dd, 1H, J=14,4, J=7,7, CH ₂ (H-8)); 1,66-1,54 (m, 4H, NH ₂ , CH ₂ (H-13)); 1,29-1,24 (m, 18H, 9CH ₂); 0,88 (t, 3H, J=6,8, CH ₃ (H-23)).	175,4 (C=O); 136,3 (Ph (C-7a)); 127,6 (Ph (C-3a)); 122,7 (C-2); 122,1 (Ph (C-6)); 119,5 (Ph (C-5)); 118,8 (Ph (C-4)); 111,5 (Ph (C-7)); 111,1 (C-3); 65,1 (C-12); 55,1 (C-9); 31,9 (C-21); 30,8 (C-13); 29,6 (C-15 e C-20); 29,5 (C-16); 29,4 (C-17); 29,3 (C-18); 29,2 (C-19); 28,5 (C-8); 25,8 (C-14); 22,6 (C-22); 14,0 (C-23).

Espectros de RMN à 400 MHz, sendo utilizado CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna.

5.4.2. Análise elementar

A Tabela 5.4 apresenta os valores calculados de C, H e N, bem como os valores encontrados a partir da análise elementar para os compostos obtidos pela etapa 1 da metodologia **A**, descritos na seção 4.2.1.1. A análise elementar indicou teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio compatível com o valor teórico esperado para as amostras desta metodologia.

Tabela 5.4 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos ésteres sintetizados.

Éster	CHN (Teórico)	CHN (Encontrado)
Pentil L-Alanina	C: 60,38%, H: 10,69%, N: 8,80%	C: 59,98%, H: 9,59%, N: 9,03%
Pentil L-Fenilalanina	C: 71,49%, H: 8,94%, N: 5,36%	C: 71,79%, H: 8,18%, N: 4,96%
Pentil L-Prolina	C: 64,86%, H: 10,27%, N: 7,57%	C: 65,12%, H: 9,02%, N: 8,01%

Pentil L-Serina	C: 60,38%, H: 10,69%, N: 8,80%	C: 60,77%, H: 9,95 %, N: 7,59%
Pentil L-Tirosina	C: 66,93%, H: 8,37%, N: 5,53%	C: 66,54%, H: 7,93%, N: 4,89%
Pentil L-Treonina	C: 57,14%, H: 10,05%, N: 7,41%	C: 57,99%, H: 9,50%, N: 6,93%
Pentil L-Triptofano	C: 70,07%, H: 8,03%, N: 10,22%	C: 69,21%, H: 7,36%, N: 9,18%
Nonil L-Alanina	C: 66,98%, H: 11,63%, N: 6,51%	C: 67,85%, H: 10,93%, N: 5,67%
Nonil L-Fenilalanina	C: 74,22%, H: 9,97%, N: 4,81%	C: 74,71%, H: 9,52%, N: 4,51%
Nonil L-Prolina	C: 69,70%, H: 11,20%, N: 5,80%	C: 70,47%, H: 9,78%, N: 4,60%
Nonil L-Serina	C: 66,97%, H: 11,63%, N: 6,51%	C: 66,58%, H: 11,87%, N: 6,88%
Nonil L-Tirosina	C: 70,36%, H: 9,45%, N: 4,56%	C: 71,23%, H: 8,89%, N: 3,91%
Nonil L-Treonina	C: 63,68%, H: 11,02%, N: 5,71%	C: 64,80%, H: 10,86%, N: 4,39%
Nonil L-Triptofano	C: 72,72%, H: 9,09%, N: 8,48%	C: 72,05%, H: 9,07%, N: 8,24%
Dodecil L-Alanina	C: 70,04%, H: 12,06%, N: 5,45%	C: 70,12%, H: 11,14 %, N: 4,97%
Dodecil L-Fenilalanina	C: 75,68%, H: 10,51%, N: 4,20%	C: 76,09%, H: 9,95%, N: 3,86%
Dodecil L-Prolina	C: 72,08%, H: 11,66%, N: 4,95%	C: 71,79%, H: 10,02%, N: 4,03%
Dodecil L-Serina	C: 65,93%, H: 11,36%, N: 5,13%	C: 66,02%, H: 12,03%, N: 4,72%
Dodecil L-Tirosina	C: 72,21%, H: 10,03%, N: 4,01%	C: 72,11%, H: 9,80%, N: 3,65%
Dodecil L-Treonina	C: 66,90%, H: 11,50%, N: 4,88%	C: 67,44%, H: 10,60%, N: 4,66%
Dodecil L-Triptofano	C: 74,19%, H: 9,68%, N: 7,53%	C: 73,13%, H: 8,91%, N: 6,57%

5.4.3. Ponto de fusão

Os pontos de fusão dos compostos Pentil L-Tirosina, Nonil L-Triptofano, Dodecil L-Tirosina e Dodecil L-Triptofano, obtidos a partir da etapa 1 da metodologia A, descritos na seção 4.2.1.1, estão descritos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Ponto de fusão dos ésteres sintetizados.

Composto	Ponto de Fusão Encontrado (°C)
Pentil L-Tirosina	93-94
Nonil L-Tirosina	82-83
Nonil L-Triptofano	59-60
Dodecil L-Tirosina	65-66
Dodecil L-Triptofano	55-56

5.4.4. Características dos compostos

Os compostos presentes na Tabela 5.6 foram obtidos a partir da etapa 1 da metodologia **A**, descritos na seção 4.2.1.1. Alguns aspectos importantes, como rendimento, fórmula molecular e aspecto físico estão descritos a seguir.

Tabela 5.6 Características dos ésteres sintetizados.

Composto	Rendimento (%)	Fórmula molecular	Aspecto Físico
Pentil L-Alanina	47,3	C ₈ H ₁₇ NO ₂	Líquido viscoso
Pentil L-Fenilalanina	88,8	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	Óleo
Pentil L-Prolina	51,2	C ₁₀ H ₁₈ NO ₂	Pastoso
Pentil L-Serina	31,6	C ₈ H ₁₇ NO ₃	Pastoso
Pentil L-Tirosina	60,3	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	Sólido
Pentil L-Treonina	35,1	C ₉ H ₁₉ NO ₃	Pastoso
Pentil L-Triptofano	62,5	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂	Líquido viscoso
Nonil L-Alanina	43,6	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	Pastoso
Nonil L-Fenilalanina	75,0	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂	Pastoso
Nonil L-Prolina	53,9	C ₁₄ H ₂₆ NO ₂	Pastoso
Nonil L-Serina	54,5	C ₁₂ H ₂₅ NO ₃	Pastoso
Nonil L-Tirosina	51,8	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃	Sólido
Nonil L-Treonina	52,5	C ₁₃ H ₂₇ NO ₃	Pastoso
Nonil L-Triptofano	62,7	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₂	Sólido
Dodecil L-Alanina	36,3	C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	Pastoso
Dodecil L-Fenilalanina	77,8	C ₂₁ H ₃₅ NO ₂	Pastoso
Dodecil L-Prolina	48,0	C ₁₇ H ₃₂ NO ₂	Pastoso
Dodecil L-Serina	33,4	C ₁₅ H ₃₁ NO ₃	Pastoso
Dodecil L-Tirosina	39,4	C ₂₁ H ₃₅ NO ₃	Sólido
Dodecil L-Treonina	48,6	C ₁₆ H ₃₃ NO ₃	Pastoso
Dodecil L-Triptofano	69,5	C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₂	Sólido

5.5. Elucidação Estrutural dos Sais Orgânicos

5.5.1. Ressonância magnética nuclear (RMN)

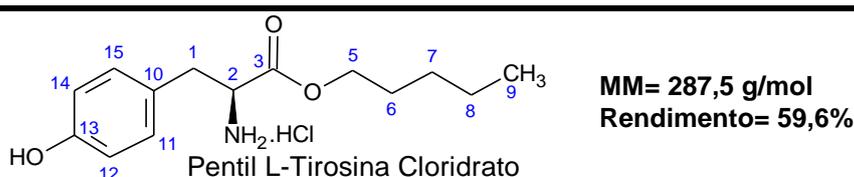
Os sais orgânicos obtidos a partir dos seus respectivos ésteres foram identificados através de dados obtidos por RMN ¹H. As análises de RMN ¹³C de todos os sais orgânicos sintetizados neste trabalho não foram apresentadas, visto que os dados obtidos não apresentaram variações em relação aos espectros dos ésteres,

como pode ser observado nas figuras apresentadas no Anexo III (Nonil L-Fenilalanina Cloridrato e Dodecil L-Alanina Cloridrato).

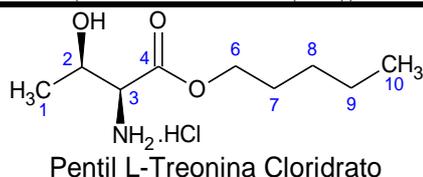
Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento dos compostos sintetizado a partir do 1-Pentanol estão dispostos na Tabela 5.7, bem como a massa molar (MM) e o rendimento obtido para cada inibidor. Os espectros dos respectivos compostos estão disponíveis no Anexo II.

Tabela 5.7 Dados de RMN de ^1H para os compostos obtidos a partir do 1-Pentanol.

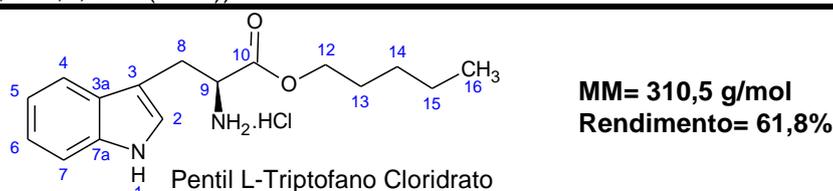
	<p>MM= 195,5 g/mol Rendimento= 98,6%</p>
Pentil L-Alanina Cloridrato	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	
<p>8,67 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 4,20 (t, 2H, $J=10,3$, OCH_2); 3,64 (q, 1H, $J=6,8$, CH); 1,79-1,47 (m, 5H, CH_2 (H-6) e CH_3 (H-1)); 1,42-1,27 (m, 4H, 2CH_2); 0,90 (t, 3H, $J=5,0$, CH_3 (H-9)).</p>	
	<p>MM= 271,5 g/mol Rendimento= 87,7%</p>
Pentil L-Fenilalanina Cloridrato	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	
<p>8,79 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 7,46-7,04 (m, 5H, CH-Ph); 4,39 (t, 1H, $J=6,7$, CH); 4,03 (t, 2H, $J=6,8$, OCH_2); 3,48 (dd, 1H, $J=14,1$, $J=5,5$, CH_2 (H-1)); 3,33 (dd, 1H, $J=14,1$, $J=7,8$, CH_2 (H-1)); 1,53-1,37 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,30-1,18 (m, 2H, CH_2 (H-7)); 1,18-1,06 (m, 2H, CH_2 (H-8)); 0,85 (t, 3H, $J=7,2$, CH_3 (H-9)).</p>	
	<p>MM= 220,5 g/mol Rendimento= 98,7%</p>
Pentil L-Prolina Cloridrato	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	
<p>4,37 (dd, 1H, $J=6,5$, CH); 4,15 (t, 2H, $J=10,9$, OCH_2); 3,29-3,13 (m, 3H, CH_2 (H-3 e H-5)); 2,33-2,22 (m, 1H, CH_2 (H-3)); 2,02-1,75 (m, 4H, CH_2 (H-4), $\text{NH}\cdot\text{HCl}$); 1,67-1,54 (m, 2H, CH_2 (H-9)); 1,36-1,20 (m, 4H, 2CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=7,1$, CH_3 (H-12)).</p>	
	<p>MM= 211,5 g/mol Rendimento=97,5%</p>
Pentil L-Serina Cloridrato	
RMN ^1H, δ (ppm), J (Hz)	
<p>8,46 (d, 3H, $J=62,3$, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 4,15 (t, 2H, $J=9,1$, OCH_2); 4,11-4,06 (m, 2H, CH_2 (H-1)); 3,37 (t, 1H, $J=6,6$, CH_2 (H-2)); 1,66-1,55 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,45-1,37 (m, 1H, OH); 1,35-1,23 (m, 4H, 2CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,5$, CH_3 (H-9)).</p>	

**RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)**

9,46 (s, 1H, OH); 8,59 (s, 3H, NH₂.HCl); 7,01 (d, 2H, *J*=8,2, CH-Ph (H-11 e H-15)); 6,72 (d, 2H, *J*=8,2, CH-Ph (H-12 e H-14)); 4,14 (t, 1H, *J*=6,6, CH); 4,04 (t, 2H, *J*=6,4, OCH₂); 3,09 (dd, 1H, *J*=14,2, *J*=5,5, CH₂ (H-1)); 2,95 (dd, 1H, *J*=14,2, *J*=8,1 CH₂ (H-1)); 1,54-1,41 (m, 2H, CH₂ (H-6)); 1,31-1,11 (m, 4H, 2CH₂); 0,86 (t, 3H, *J*=7,2, CH₃ (H-9)).

**RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)**

8,38 (s, 3H, NH₂.HCl); 5,64 (d, 1H, *J*=5,2, OH); 4,25-4,03 (m, 3H, OCH e OCH₂); 3,90 (d, 1H, *J*=3,9, CH); 1,69-1,48 (m, 2H, CH₂ (H-7)); 1,39-1,27 (m, 4H, 2CH₂); 1,22 (d, 3H, *J*=6,6, CH₃ (H-1)); 0,88 (t, 3H, *J*=7,0, CH₃ (H-10)).

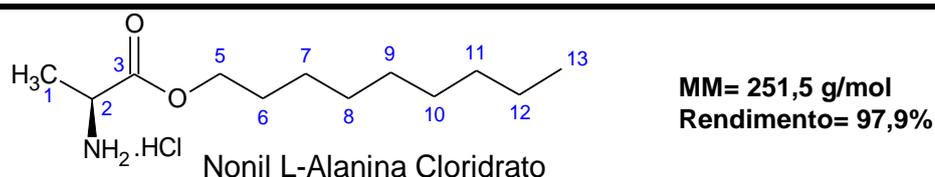
**RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)**

11,00 (s, 1H, NH); 8,54 (s, 3H, NH₂.HCl); 7,41 (d, 1H, *J*=7,5, CH-Ph (H-4)); 7,26 (d, 1H, *J*=8,2, CH-Ph (H-7)); 7,14 (s, 1H, CH (H-2)); 6,98 (t, 1H, *J*=7,4, CH-Ph (H-5)); 6,90 (t, 1H, *J*=7,4, CH-Ph (H-6)); 4,08 (t, 1H, *J*=8,3, CH (H-9)); 3,88 (t, 2H, *J*=9,7, OCH₂); 3,24 (dd, 1H, *J*=15,4, *J*=4,8, CH₂ (H-8)); 3,14 (dd, 1H, *J*=14,8, *J*=7,5, CH₂ (H-8)); 1,36-1,23 (m, 2H, CH₂ (H-13)); 1,13-0,93 (m, 2H, CH₂ (H-14)); 1,03-0,93 (m, 2H, CH₂ (H-15)); 0,71 (t, 3H, *J*=6,7, CH₃ (H-16)).

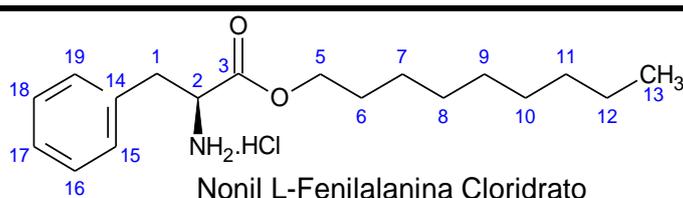
Espectros de ¹H RMN à 400 MHz, sendo utilizado DMSO-*d*₆ ou CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna.

A Tabela 5.8 apresenta os dados obtidos pela técnica de RMN para os sais orgânicos sintetizados a partir do 1-Nonanol.

Tabela 5.8 Dados de RMN de ¹H para os compostos obtidos a partir do 1-Nonanol.

**RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)**

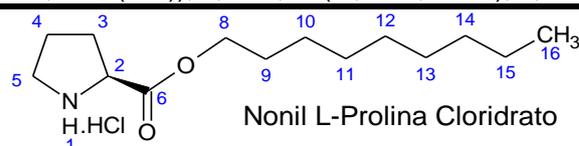
8,67 (s, 3H, NH₂.HCl); 4,18 (t, 2H, *J*=16,3, OCH₂); 3,64 (dd, 1H, *J*=8,2, *J*=5,1 CH); 1,72-1,60 (m, 5H, CH₂ (H-6) e CH₃ (H-1)); 1,50-1,25 (m, 12H, 6CH₂); 0,88 (t, 3H, *J*=6,8, CH₃ (H-13)).



MM= 327,5 g/mol
Rendimento= 74,2%

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

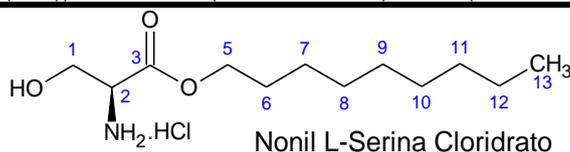
8,58 (s, 3H, NH₂.HCl); 7,40-7,06 (m, 5H, CH-Ph); 4,18 (t, 1H, J= 3,0, CH (H-2)); 4,01 (t, 2H, J=6,7, OCH₂); 3,23 (dd, 1H, J=13,8, J=5,5, CH₂ (H-1)); 3,05 (dd, 1H, J=13,7, J=8,3, CH₂ (H-1)); 1,51-1,34 (m, 2H, CH₂ (H-6)); 1,32-1,07 (m, 12H, 6CH₂); 0,86 (t, 3H, J=6,9, CH₃ (H-13)).



MM= 276,5 g/mol
Rendimento= 99,4%

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

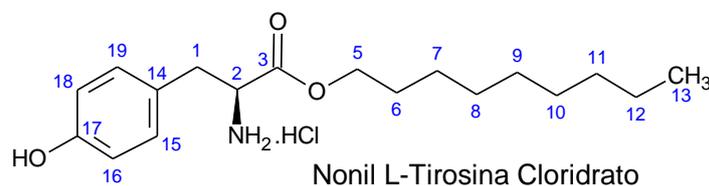
4,36 (dd, 1H, J=8,6, J=7,2, CH); 4,16 (t, 2H, J=10,6, OCH₂); 3,21 (dd, 3H, J=15,6, J=8,7, CH₂ (H-5) e CH₂ (H-3)); 2,32-2,19 (m, 1H, CH₂ (H-3)); 2,00-1,80 (m, 3H, CH₂ (H-4), NH.HCl); 1,66-1,50 (m, 2H, CH₂ (H-9)); 1,34-1,16 (m, 14H, 6CH₂); 0,86 (t, 3H, J=6,8, CH₃ (H-16)).



MM= 267,5 g/mol
Rendimento=98,1%

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

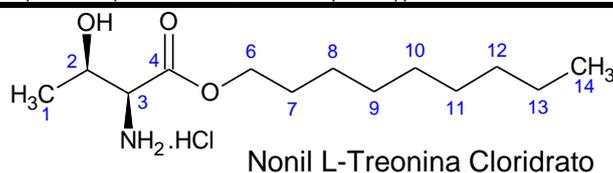
8,46 (s, 3H, NH₂.HCl); 4,42 (s, 1H, OH); 4,15 (t, 2H, J=6,1, OCH₂); 3,92 (d, 1H, J=6,3, CH₂ (H-1)); 3,78 (d, 1H, J=12,3, CH₂ (H-1)); 3,36 (t, 1H, J=9,91, CH₂ (H-2)); 1,69-1,49 (m, 2H, CH₂ (H-6)); 1,47-1,34 (m, 12H, 6CH₂); 0,86 (t, 3H, J=6,8, CH₃ (H-13)).



MM= 343,5 g/mol
Rendimento= 50,7%

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

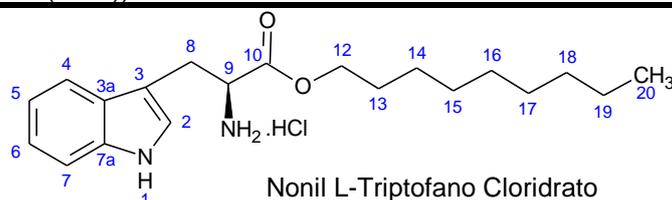
9,44 (s, 1H, OH); 8,56 (s, 3H, NH₂.HCl); 7,01 (d, 2H, J=8,5, CH-Ph (H-15 e H-19)); 6,72 (d, 2H, J=8,5, CH-Ph (H-16 e H-18)); 4,14 (t, 1H, J=6,7, CH); 4,04 (t, 2H, J=6,3, OCH₂); 3,08 (dd, 1H, J=14,0, J=5,5, CH₂ (H-1)); 2,95 (dd, 1H, J=14,0, J=7,5, CH₂ (H-1)); 1,54-1,41 (m, 2H, CH₂ (H-6)); 1,32-1,13 (m, 12H, 6CH₂); 0,86 (t, 3H, J=6,8, CH₃ (H-13)).



MM= 281,5 g/mol
Rendimento= 99,4%

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

8,06 (s, 3H, NH₂.HCl); 5,64 (s, 1H, OH); 4,48-4,27 (m, 1H, OCH); 4,15 (t, 2H, J=6,6, OCH₂); 3,89 (d, 1H, J=3,9, CH); 1,67-1,45 (m, 2H, CH₂ (H-7)); 1,43-1,03 (m, 15H, 6CH₂ e CH₃ (H-1)); 0,86 (t, 3H, J=6,3, CH₃ (H-14)).



MM= 366,5 g/mol
Rendimento= 61,8%

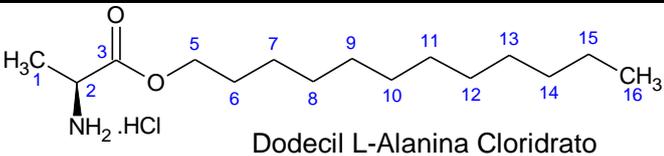
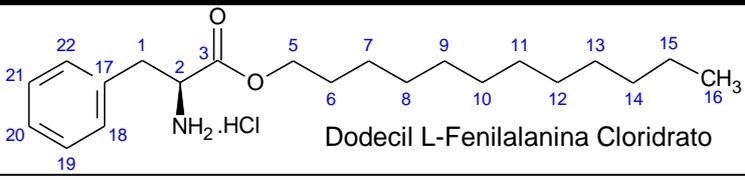
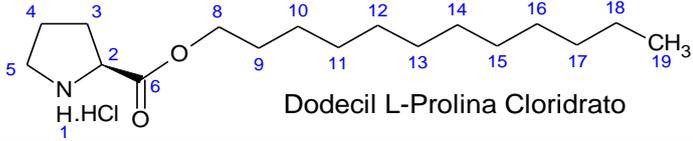
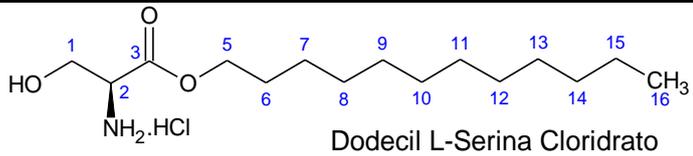
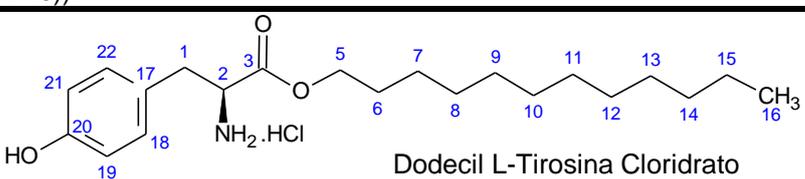
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

11,09 (s, 1H, NH); 8,55 (s, 3H, NH₂.HCl); 7,51 (d, 1H, $J=7,8$, CH-Ph (H-4)); 7,37 (d, 1H, $J=8,0$, CH-Ph (H-7)); 7,24 (s, 1H, CH (H-2)); 7,09 (t, 1H, $J=7,4$, CH-Ph (H-5)); 7,01 (t, 1H, $J=7,0$, CH-Ph (H-6)); 4,21 (t, 1H, $J=6,5$, CH); 4,00 (t, 2H, $J=9,2$, OCH₂); 3,31 (d, 1H, $J=5,8$, CH₂ (H-8)); 3,24 (dd, 1H, $J=14,8$, $J=7,2$, CH₂ (H-8)); 1,47-1,35 (m, 2H, CH₂ (H-13)); 1,32-1,07 (m, 12H, 6CH₂); 0,86 (t, 3H, $J=7,0$, CH₃ (H-20)).

Espectros de ¹H RMN à 400 MHz, sendo utilizado DMSO-*d*₆ ou CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna.

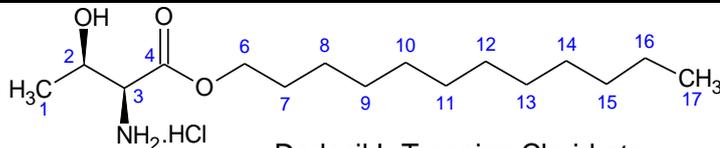
Os dados obtidos pela técnica de RMN para os sais orgânicos sintetizados a partir do 1-Dodecanol estão ilustrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 Dados de RMN de ¹H e para os compostos obtidos a partir do 1-Dodecanol.

 <p style="text-align: center;">Dodecil L-Alanina Cloridrato</p>	<p>MM= 293,5 g/mol Rendimento= 98,8%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	
8,65 (s, 3H, NH ₂ .HCl); 4,18 (t, 2H, $J=16,2$, OCH ₂); 3,64 (t, 1H, $J=6,7$, CH); 1,79-1,42 (m, 4H, CH ₂ (H-6 e H-7)); 1,38-1,07 (m, 21H, 9CH ₂ e CH ₂ (H-1)); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, CH ₃ (H-16)).	
 <p style="text-align: center;">Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato</p>	<p>MM= 369,5 g/mol Rendimento= 77,0%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	
7,40-7,13 (m, 5H, CH-Ph); 5,56 (s, 3H, NH ₂ .HCl); 4,18 (t, 1H, $J= 6,6$, CH); 4,05 (t, 2H, $J=6,7$, OCH ₂); 3,27 (dd, 2H, $J=6,3$, $J=4,4$, CH ₂ (H-1)); 1,61-1,42 (m, 2H, CH ₂ (H-6)); 1,39-1,10 (m, 18H, 9CH ₂); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, CH ₃ (H-16)).	
 <p style="text-align: center;">Dodecil L-Prolina Cloridrato</p>	<p>MM= 318,5 g/mol Rendimento= 99,5%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	
4,33 (dd, 1H, $J=15,8$, $J=9,3$, CH); 4,15 (t, 2H, $J=10,7$, OCH ₂); 3,19 (dd, 3H, $J=17,6$, $J=6,9$, CH ₂ (H-5) e CH ₂ (H-3)); 2,32-2,17 (m, 1H, CH ₂ (H-3)); 1,99-1,81 (m, 3H, CH ₂ (4), NH.HCl); 1,66-1,52 (m, 2H, CH ₂ (H-9)); 1,33-1,12 (m, 18H, 9CH ₂); 0,85 (t, 3H, $J=6,6$, CH ₃ (H-19)).	
 <p style="text-align: center;">Dodecil L-Serina Cloridrato</p>	<p>MM= 309,5 g/mol Rendimento= 98,6%</p>
RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)	
8,15 (s, 3H, NH ₂ .HCl); 5,58 (s, 1H, OH); 4,15 (t, 2H, $J=6,8$, OCH ₂); 4,10-4,02 (m, 1H, CH); 3,85-3,75 (m, 1H, CH); 1,61 (dd, 2H, $J=14,5$, $J=7,1$, CH ₂ (H-6)); 1,44-1,14 (m, 18H, 9CH ₂); 0,85 (t, 3H, $J=6,8$, CH ₃ (H-16)).	
 <p style="text-align: center;">Dodecil L-Tirosina Cloridrato</p>	<p>MM= 385,5 g/mol Rendimento= 39,2%</p>

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

9,42 (s, 1H, OH); 8,04 (s, 3H, NH₂.HCl); 7,00 (d, 2H, J=8,5, CH-Ph (H-18 e H-22)); 6,71 (d, 2H, J=8,5, CH-Ph (H-19 e H-21)); 4,03 (t, 3H, J=6,5, CH e OCH₂); 3,04 (dd, 1H, J=13,9, J=5,6, CH₂ (H-1)); 2,93 (dd, 1H, J=13,9, J=7,5, CH₂ (H-1)); 1,51-1,34 (m, 2H, CH₂ (H-6)); 1,30-1,01 (m, 18H, 6CH₂); 0,86 (t, 3H, J=6,8, CH₃ (H-16)).

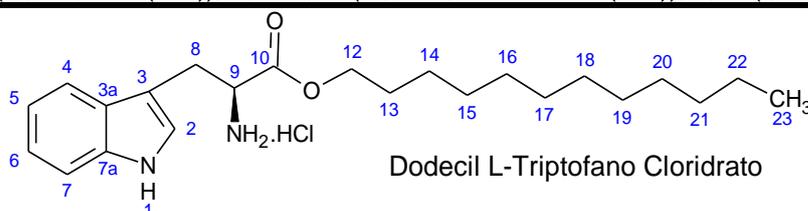


MM= 323,5 g/mol
Rendimento= 99,2%

Dodecil L-Treonina Cloridrato

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

8,10 (s, 1H, NH₂.HCl); 5,64 (s, 1H, OH); 4,14 (t, 2H, J=6,6, OCH₂); 3,89 (d, 1H, J=3,9, CH); 1,74-1,50 (m, 2H, CH₂ (H-7)); 1,45-1,05 (m, 21H, 9CH₂ e CH₃ (H-1)); 0,85 (t, 3H, J=6,8, CH₃ (H-17)).



MM= 408,5 g/mol
Rendimento= 69,0%

Dodecil L-Triptofano Cloridrato

RMN ¹H, δ (ppm), J (Hz)

11,08 (s, 1H, NH); 8,53 (s, 3H, NH₂.HCl); 7,50 (d, 1H, J=7,5, CH-Ph (H-4)); 7,37 (d, 1H, J=8,1, CH-Ph (H-7)); 7,24 (d, 1H, J=2,5, CH (H-2)); 7,09 (t, 1H, J=7,5, CH-Ph (H-5)); 7,07 (t, 1H, J=7,3, CH-Ph (H-6)); 4,21 (t, 1H, J=3,8, CH); 4,00 (t, 2H, J=8,6, OCH₂); 1,47-1,34 (m, 2H, CH₂ (H-8)); 1,32-1,04 (m, 20H, 10CH₂); 0,86 (t, 3H, J=6,8, CH₃ (H-23)).

Espectros de ¹H RMN à 400 MHz, sendo utilizado DMSO-*d*₆ ou CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9, bem como nos espectros nas figuras disponíveis no Anexo I, foi observado que a adição de HCl provoca um deslocamento do sinal dos prótons. Como o deslocamento é para campos mais altos, pode-se afirmar que adição de HCl desblinda estes prótons retirando densidade eletrônica sobre eles.

5.5.2. Análise elementar

A Tabela 5.10 apresenta os valores calculados de C, H e N para os sais orgânicos, bem como os valores encontrados a partir da análise elementar.

Essa técnica foi utilizada para medir a fração de massa correspondente a cada átomo na molécula, e uma vez estabelecida à identidade da molécula pelas técnicas de caracterização, pode-se verificar a pureza dos compostos pela diferença entre o resultado encontrado e o teórico. Desta forma, os resultados comprovaram informações para estabelecimento da pureza dos compostos sintetizados.

Tabela 5.10 Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos sais orgânicos sintetizados.

Sal Orgânico	CHN (Teórico)	CHN (Encontrado)
Pentil L-Alanina Cloridrato	C: 49,10%, H: 9,21%, N: 7,16%	C: 49,22%, H: 9,87 %, N: 7,78%
Pentil L-Fenilalanina Cloridrato	C: 61,88%, H: 8,10%, N: 5,16%	C: 61,72%, H: 8,08%, N: 4,92%
Pentil L-Prolina Cloridrato	C: 54,42%, H: 8,62%, N: 6,35%	C: 53,81%, H: 8,41 %, N: 6,04%
Pentil L-Serina Cloridrato	C: 45,39%, H: 8,51%, N: 6,62%	C: 45,10%, H: 8,79%, N: 6,47%
Pentil L-Tirosina Cloridrato	C: 58,43%, H: 7,65%, N: 4,87%	C: 58,30%, H: 7,26%, N: 4,67%
Pentil L-Treonina Cloridrato	C: 47,89%, H: 8,87%, N: 6,21%	C: 48,12%, H: 8,94%, N: 5,97%
Pentil L-Triptofano Cloridrato	C: 61,84%, H: 7,41%, N: 9,02%	C: 62,68%, H: 7,16%, N: 8,68%
Nonil L-Alanina Cloridrato	C: 57,26%, H: 10,34%, N: 5,57%	C: 56,23%, H: 9,72%, N: 4,86%
Nonil L-Fenilalanina Cloridrato	C: 65,95%, H: 9,16%, N: 4,27%	C: 64,98%, H: 8,77%, N: 3,97%
Nonil L-Prolina Cloridrato	C: 60,76%, H: 9,76%, N: 5,06%	C: 60,25%, H: 9,05%, N: 4,49%
Nonil L-Serina Cloridrato	C: 53,83%, H: 9,72%, N: 5,23%	C: 53,87%, H: 9,92%, N: 5,32%
Nonil L-Tirosina Cloridrato	C: 62,88%, H: 8,73%, N: 4,08%	C: 62,92%, H: 8,79%, N: 4,37%
Nonil L-Treonina Cloridrato	C: 55,42%, H: 9,95%, N: 4,97%	C: 55,16%, H: 9,13%, N: 4,67%
Nonil L-Triptofano Cloridrato	C: 65,48%, H: 8,46%, N: 7,64%	C: 65,12%, H: 7,87%, N: 6,69%
Dodecil L-Alanina Cloridrato	C: 61,33%, H: 10,90%, N: 4,77%	C: 61,12%, H: 11,18%, N: 4,37%
Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato	C: 68,20%, H: 9,74%, N: 3,79%	C: 68,41%, H: 9,28%, N: 3,37%
Dodecil L-Prolina Cloridrato	C: 64,05%, H: 10,36%, N: 4,40%	C: 63,91%, H: 11,25%, N: 3,90%
Dodecil L-Serina Cloridrato	C: 58,16%, H: 10,34%, N: 4,52%	C: 57,14%, H: 9,85%, N: 4,12%
Dodecil L-Tirosina Cloridrato	C: 65,37%, H: 9,34%, N: 3,63%	C: 65,82%, H: 9,02%, N: 3,34%
Dodecil L-Treonina Cloridrato	C: 59,35%, H: 10,51%, N: 4,33%	C: 60,13%, H: 11,39%, N: 3,99%
Dodecil L-Triptofano Cloridrato	C: 67,56%, H: 9,06%, N: 6,85%	C: 67,31%, H: 9,10%, N: 6,65%

5.5.3. Ponto de fusão

Os pontos de fusão dos sais orgânicos obtidos estão descritos na Tabela 5.11. Não foram encontrados dados na literatura para comparação dos pontos de fusão dos compostos caracterizados, descritos na tabela abaixo.

Tabela 5.11 Ponto de fusão dos sais orgânicos sintetizados.

Composto	Ponto de Fusão (°C)
Pentil L-Fenilalanina Cloridrato	117-118
Pentil L-Tirosina Cloridrato	157-158
Pentil L-Triptofano Cloridrato	222-223
Nonil L-Fenilalanina Cloridrato	92-93
Nonil L-Tirosina Cloridrato	175-176
Nonil L-Triptofano Cloridrato	216-217
Dodecil L-Tirosina Cloridrato	151-152
Dodecil L-Triptofano Cloridrato	209-210

5.5.4. Características dos compostos

Os compostos presentes na Tabela 5.12 foram obtidos a partir das metodologias A e B, descritas na seção 4.2.1. Alguns aspectos importantes, como rendimento, fórmula molecular e aspecto físico estão descritos a seguir.

Tabela 5.12 Características dos sais orgânicos sintetizados.

Composto	Rendimento (%)	Fórmula molecular	Aspecto Físico
Pentil L-Alanina Cloridrato	98,6	C ₈ H ₁₈ CINO ₂	Pastoso
Pentil L-Fenilalanina Cloridrato	87,7	C ₁₄ H ₂₂ CINO ₂	Sólido
Pentil L-Prolina Cloridrato	98,7	C ₁₀ H ₁₉ CINO ₂	Pastoso
Pentil L-Serina Cloridrato	97,5	C ₈ H ₁₇ CINO ₃	Pastoso
Pentil L-Tirosina Cloridrato	59,6	C ₁₄ H ₂₂ CINO ₃	Sólido
Pentil L-Treonina Cloridrato	99,4	C ₉ H ₂₀ CINO ₃	Pastoso
Pentil L-Triptofano Cloridrato	61,8	C ₁₆ H ₂₃ CIN ₂ O ₂	Sólido
Nonil L-Alanina Cloridrato	97,9	C ₁₂ H ₂₆ CINO ₂	Pastoso
Nonil L-Fenilalanina Cloridrato	74,2	C ₁₈ H ₃₀ CINO ₂	Sólido
Nonil L-Prolina Cloridrato	99,4	C ₁₄ H ₂₇ CINO ₂	Pastoso
Nonil L-Serina Cloridrato	98,1	C ₁₂ H ₂₅ CINO ₃	Pastoso
Nonil L-Tirosina Cloridrato	50,7	C ₁₈ H ₃₀ CINO ₃	Sólido
Nonil L-Treonina Cloridrato	99,4	C ₁₃ H ₂₈ CINO ₃	Pastoso
Nonil L-Triptofano Cloridrato	61,8	C ₂₀ H ₃₁ CIN ₂ O ₂	Sólido
Dodecil L-Alanina Cloridrato	98,8	C ₁₅ H ₃₂ CINO ₂	Pastoso
Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato	77,0	C ₂₁ H ₃₆ CINO ₂	Pastoso
Dodecil L-Prolina Cloridrato	99,5	C ₁₇ H ₃₃ CINO ₂	Pastoso
Dodecil L-Serina Cloridrato	98,6	C ₁₅ H ₃₂ CINO ₃	Pastoso
Dodecil L-Tirosina Cloridrato	39,2	C ₂₁ H ₃₆ CINO ₃	Sólido
Dodecil L-Treonina Cloridrato	99,2	C ₁₆ H ₃₄ CINO ₃	Pastoso
Dodecil L-Triptofano Cloridrato	69,0	C ₂₃ H ₃₇ CIN ₂ O ₂	Sólido

5.6. Síntese de Hidrato de Gás

Três experimentos de síntese de HG foram realizados, visando obter dados experimentais (Pressão (P) e Temperatura (T)) para a formação de hidratos de dióxido de carbono em água pura, os gráficos referentes a estes experimentos estão dispostos no Anexo IV. A fim de avaliar os experimentos realizados, os dados foram comparados com alguns descritos na literatura: Wendland *et al.* (1999), Fan *et al.* (2000), Sabil *et al.* (2014) e Bavoh *et al.* (2017). Os pontos experimentais deste trabalho e da literatura encontram-se na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 Condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em sistemas de água pura.

Presente trabalho		Wendland <i>et al.</i> (1999)		Fan <i>et al.</i> (2000)		Sabil <i>et al.</i> (2014)		Bavoh <i>et al.</i> (2017)	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
275,55	29,0	271,14	10,2	274,7	15,0	272,65	11,0	276,65	18,1
275,45	30,1	273,93	13,6	277,5	20,3	275,75	16,4	279,15	24,8
275,95	28,8	278,17	22,6	279,7	27,8	277,35	20,1	280,50	30,5
-	-	282,16	38,5	-	-	279,35	26,0	281,70	34,1
-	-	283,12	44,8	-	-	281,45	33,8	282,70	39,5

Os três experimentos de síntese de hidrato de gás realizados neste trabalho foram utilizados para verificar a precisão do aparato experimental e comparar com os testes de inibição, servindo como referência para os experimentos posteriores. Os dados de temperatura e pressão de formação de HG destes experimentos foram plotados na Figura 5.1, juntamente com as informações de equilíbrio de hidrato de CO₂ da literatura (zona delimitada no gráfico), a fim de demonstrar que a formação de HG ocorreu dentro da zona de estabilidade prevista pela literatura.

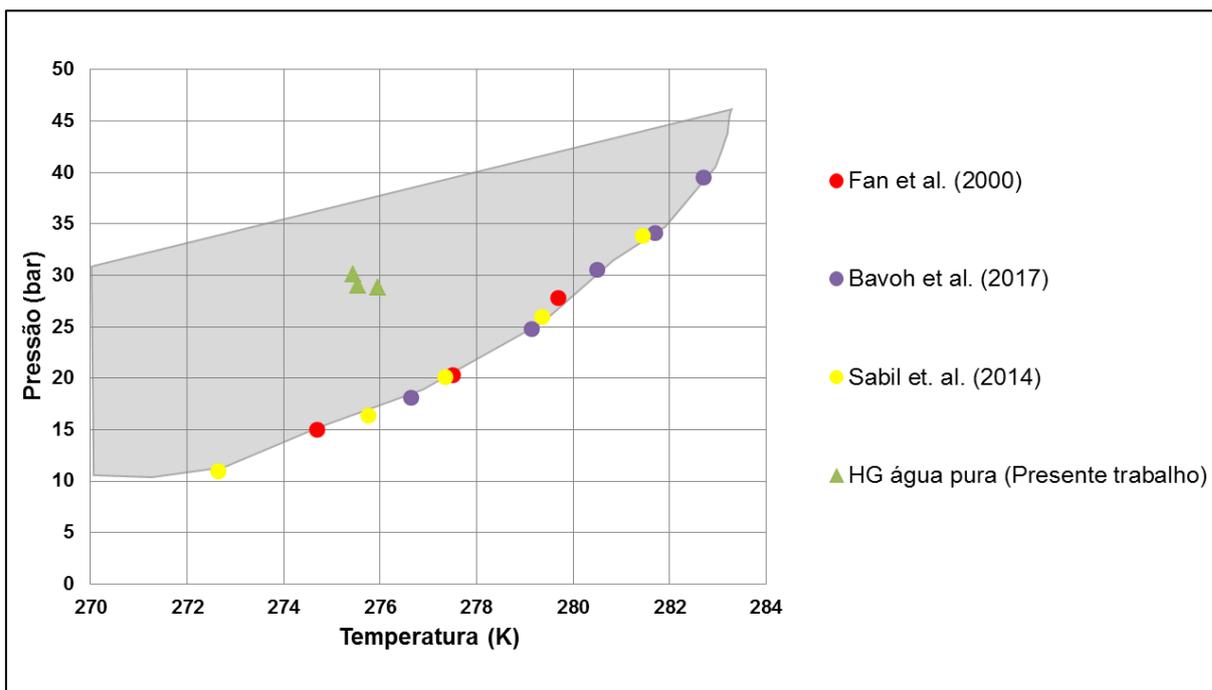


Figura 5.1 Dados obtidos para a formação de HG com água pura na zona de equilíbrio de fases de hidratos de CO_2 construída a partir de dados da literatura.

Observando o gráfico, pode-se confirmar que os resultados obtidos nos primeiros experimentos deste trabalho estão dentro da zona de estabilidade, concordando com os dados da literatura, bem como a Figura 3.6 (secção 3.4), demonstrando a consistência do procedimento realizado na síntese de hidratos de gás.

5.7. Testes de Inibição de Formação de Hidrato de Gás

A Figura 5.2 apresenta os gráficos de pressão e temperatura em função do tempo, obtidos a partir do software da unidade de produção para os testes de inibição realizados com os compostos Pentil L-Alanina Cloridrato (a), Nonil L-Alanina Cloridrato (b) e Dodecil L-Alanina Cloridrato (c). A linha laranja, denominada TICO₂:PV1, corresponde a temperatura e a linha azul, PICO₂:PV1, corresponde a pressão do sistema.

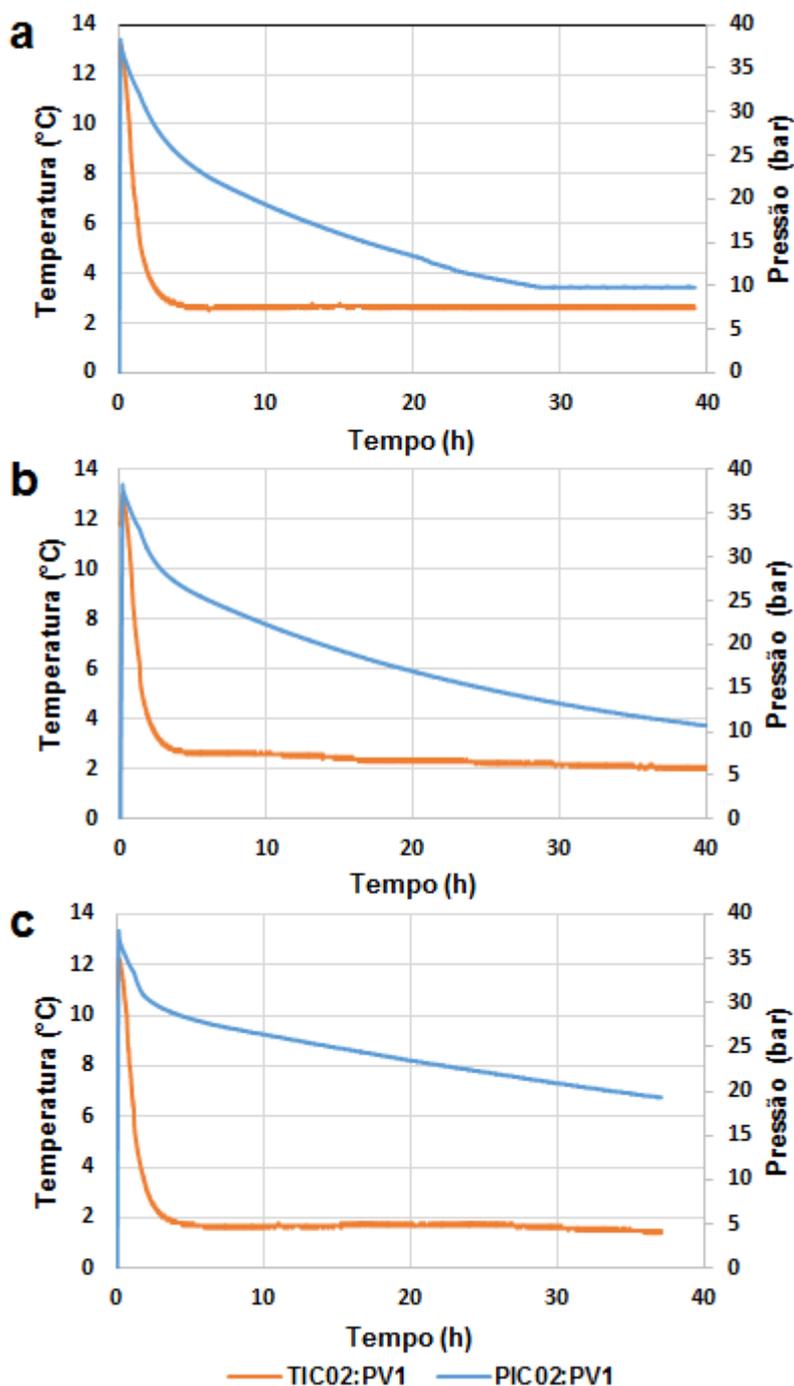


Figura 5.2 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Alanina Cloridrato (a), Nonil L-Alanina Cloridrato (b) e Dodecil L-Alanina Cloridrato (c).

Como pode ser observado nos gráficos apresentados na Figura 5.2, não houve formação de HG para ambos os compostos, indicando que os mesmos são possíveis inibidores termodinâmicos de hidrato de CO_2 nas condições testadas. Alguns autores já realizaram testes de inibição com o aminoácido L-Alanina, o mesmo utilizado para

a síntese destes compostos, e também observaram seu potencial de inibição (Sa *et al.*, 2011; Sa *et al.*, 2014; Bavoh *et al.*, 2017). Bavoh *et al.* (2017) observaram que o aminoácido L-Alanina apresenta efeito de inibição termodinâmico, entretanto, a quantidade em peso de aminoácido utilizado em seus experimentos (10% em peso) foi muito maior que a utilizada para o composto sintetizado neste trabalho (0,5% em peso), sendo assim, estes compostos apresentam vantagem econômica em relação a utilização do aminoácido. Ao mesmo tempo, podemos perceber que houve diferença nas curvas de pressão dos compostos, o que indica que houve uma diminuição da solubilidade de CO₂ em água com o aumento da cadeia lateral alquílica dos inibidores. De forma geral, é esperado que a adição do sal diminua a solubilidade do CO₂ em água (Gonçalves, 2014). O sal interage com o dipolo das moléculas de água formando uma interação forte, originando grupamentos ao redor da molécula apolar de soluto. Desta forma, as ligações entre as moléculas de água com os íons de sal evitam a formação de HG, visto que menos moléculas de água estão disponíveis, este fenômeno é chamado “salting out”. Como efeito secundário, ocorre uma diminuição na solubilidade de CO₂ em água (Guembaroski, 2016).

Como observado anteriormente, os compostos apolares apresentaram maior tendência à formação de HG. Entretanto, os compostos Pentil L-Alanina Cloridrato, Nonil L-Alanina Cloridrato e Dodecil L-Alanina Cloridrato, apresentaram efeito de inibição sobre a formação de HG.

Bavoh *et al.* (2017), estudaram o efeito de inibição da L-Alanina na condição de equilíbrio de fase do hidrato de CO₂, e observaram que este aminoácido deslocou significativamente o limite de fase do HG para pressões mais elevadas e/ou menor temperatura, indicando assim um efeito de inibição. O fato de o aminoácido L-Alanina possuir cadeia lateral curta pode ser a explicação para o efeito de inibição de HG, apresentados pelos compostos testados neste trabalho (Pentil L-Alanina Cloridrato, Nonil L-Alanina Cloridrato e Dodecil L-Alanina Cloridrato), visto que alguns autores relataram que as cadeias laterais mais curtas deste aminoácido auxiliam na fácil interação com a água, resultando na formação de interações de hidrogênio impedindo a atividade da água para a formação de hidratos (Geiger *et al.*, 1979; Laage *et al.*, 2011; Bavoh *et al.*, 2016; Veluswamy *et al.*, 2017).

Os compostos Pentil L-Fenilalanina Cloridrato (a), Nonil L-Fenilalanina Cloridrato (b) e Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato (c) ilustrados nos gráficos de pressão e temperatura em função do tempo (Figura 5.3) foram obtidos a partir do software da unidade de produção para os testes de inibição realizados.

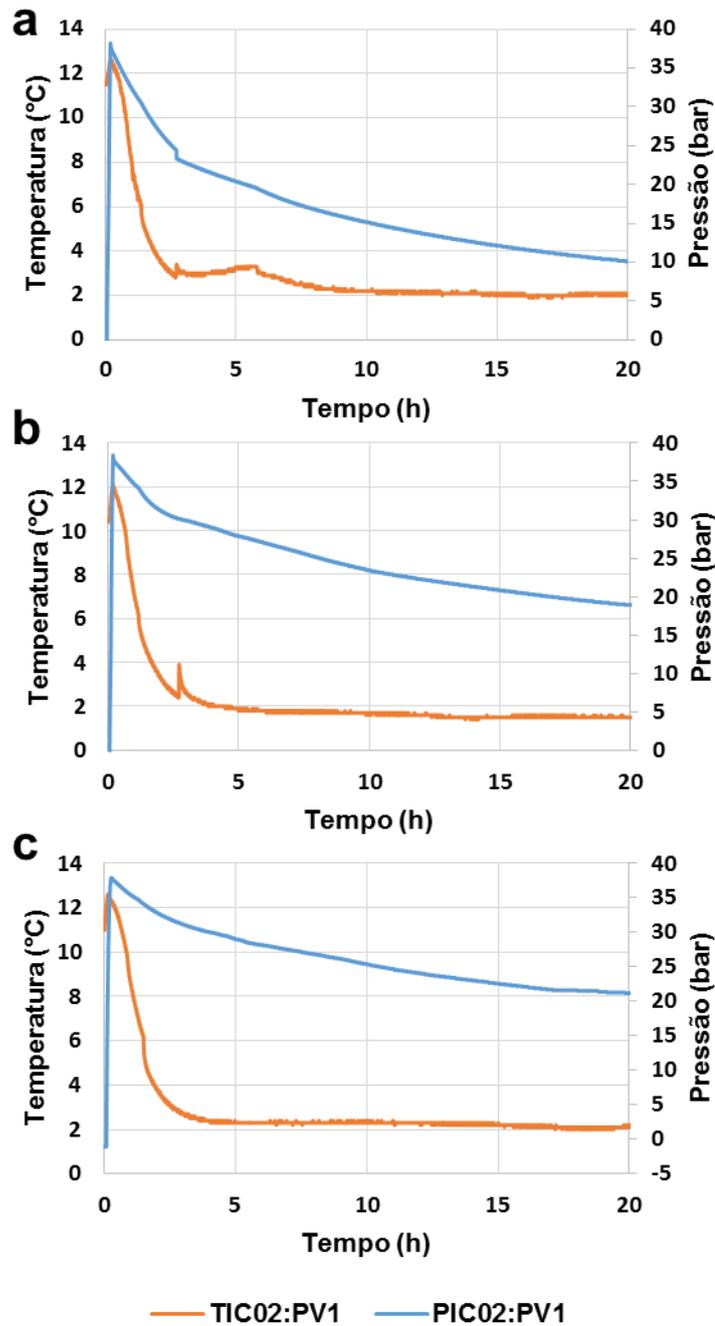


Figura 5.3 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Fenilalanina Cloridrato (a), Nonil L-Fenilalanina Cloridrato (b) e Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato (c).

Os testes de inibição realizados com os sais orgânicos derivados de L-Fenilalanina, mostraram comportamentos bem distintos entre si. Foi observado que o tamanho da cadeia alquílica lateral influenciou no comportamento, onde os compostos de menores cadeias (Pentil L-Fenilalanina Cloridrato e Nonil L-Fenilalanina Cloridrato, respectivamente) promoveram a formação de HG, enquanto que o Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato apresentou efeito inibitório.

Observando a Figura 5.3, pode-se verificar que no gráfico “a” (teste com Pentil L-Fenilalanina Cloridrato) houve formação (2,5 horas) apesar do baixo pico de temperatura apresentado, porém, não foi visualizada a presença de HG a partir das janelas do reator. O composto Nonil L-Fenilalanina Cloridrato também não apresentou efeito de inibição, visto que após 2,7 horas de experimento houve formação de HG. Assim, a utilização do Pentil L-Fenilalanina Cloridrato e do Nonil L-Fenilalanina Cloridrato como possível promotor cinético para formação de hidratos de CO₂, visto que os mesmos apresentaram uma formação de HG nas mesmas condições dos experimentos com água, porém, em menor espaço de tempo, obtendo ampla vantagem. Quando comparados com alguns surfactantes como, por exemplo, o dodecil sulfato de sódio, o mesmo apresenta capacidade de armazenamento de dióxido de carbono, visto que promove a formação de HG, enquanto que o dodecil sulfato de sódio não mostrou esta capacidade em estudos realizados por Lírio *et al.* (2013). Desta forma, para este trabalho, obteve-se um excelente comportamento e curto tempo de formação de HG para Pentil L-Fenilalanina Cloridrato e Nonil L-Fenilalanina Cloridrato como promotor cinético de HG de CO₂. Alguns autores já estudaram o aminoácido L-Fenilalanina como possível inibidor de HG, entretanto, foi observado que o mesmo apresenta pouca influência sobre a cinética de formação do HG, atribuindo este comportamento a hidrofobicidade do composto (Sa *et al.*, 2015). Veluswamy *et al.* (2017) estudaram o comportamento de aminoácidos hidrofóbicos, e destacaram que aqueles com cadeia lateral aromática apresentaram maior taxa de formação de hidrato. Desta forma, a hidrofobicidade juntamente com a cadeia lateral aromática dos compostos Pentil L-Fenilalanina Cloridrato e Nonil L-Fenilalanina Cloridrato, pode ser a explicação para a formação do HG.

Por outro lado, o Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato, apresentou resultados diferentes, inibindo a formação de HG, mostrando comportamento de um possível

inibidor termodinâmico para as condições testadas, porém, não há relatos na literatura para efeito de comparação. Alguns autores relataram que o aumento do valor de hidrofobicidade somados a grupos de cadeia lateral mais longa ou volumosa impõe seletivamente resistência à formação de hidrato podendo aumentar o efeito de inibição dos compostos, sendo assim, o aumento da hidrofobicidade relacionado ao aumento da cadeia lateral alquílica do Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato pode ser o motivo para o efeito inibitório apresentado pelo mesmo (Roosta *et al.*, 2016; Veluswamy *et al.*, 2017).

Os gráficos obtidos para os testes de inibição realizados com os compostos Pentil L-Prolina Cloridrato (a), Nonil L-Prolina Cloridrato (b) e Dodecil L-Prolina Cloridrato (c), estão ilustrados na Figura 5.4.

Avaliando os gráficos ilustrados na Figura 5.4, pode-se observar que ambos os compostos: Pentil L-Prolina Cloridrato, Nonil L-Prolina Cloridrato e Dodecil L-Prolina Cloridrato não apresentaram efeitos de inibição, visto que houve formação de HG nos tempos 6,8, 9,8 e 24,3 horas, respectivamente. Destaca-se que com o aumento do tamanho da cadeia dos compostos, foi necessário maior tempo para a formação do HG. Entretanto, os compostos apresentaram comportamento de possíveis inibidores cinéticos, visto que houve um aumento do tempo de formação em relação às condições aplicadas aos experimentos com água pura (≈ 5 horas), este comportamento pode estar relacionado ao aumento da cadeia lateral alquílica.

De acordo com alguns trabalhos disponíveis na literatura, a L-Prolina apresenta desempenho para inibidor cinético, o que pode ser atribuído às suas propriedades estruturais de cadeia lateral do aminoácido, mas também pode estar associado aos seus anéis de pirrolidínicos (Sa *et al.*, 2016; Bavoh *et al.*, 2017). Esta explicação, bem como os resultados apresentados para os compostos (Pentil L-Prolina Cloridrato, Nonil L-Prolina Cloridrato e Dodecil L-Prolina Cloridrato) corroboraram com a literatura quanto à inibição cinética no presente trabalho, visto que o mesmo foi sintetizado a partir deste aminoácido, mantendo a cadeia lateral nos compostos obtidos.

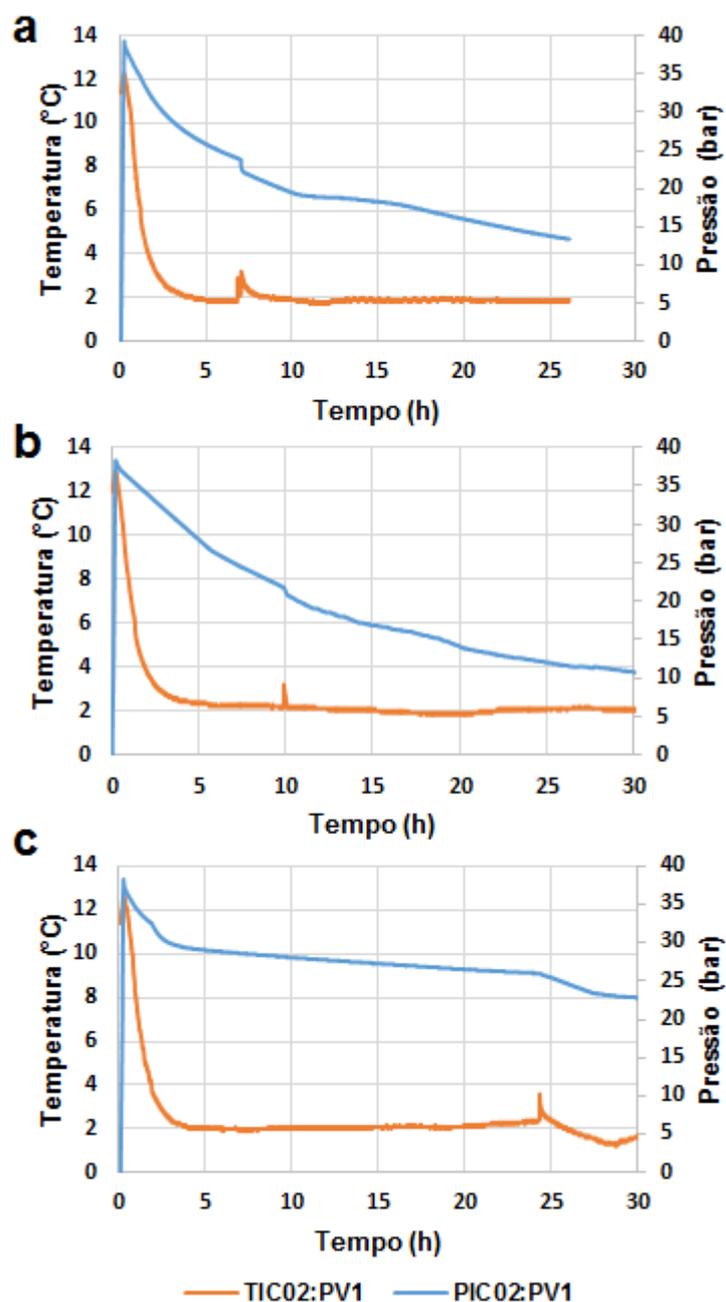


Figura 5.4 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Prolina Cloridrato (a), Nonil L-Prolina Cloridrato (b) e Dodecil L-Prolina Cloridrato (c).

A Figura 5.5 apresenta os gráficos de pressão e temperatura em função do tempo, obtidos para os testes de inibição realizados com os compostos Pentil L-Tirosina Cloridrato (a), Nonil L-Tirosina Cloridrato (b) e Dodecil L-Tirosina Cloridrato (c).

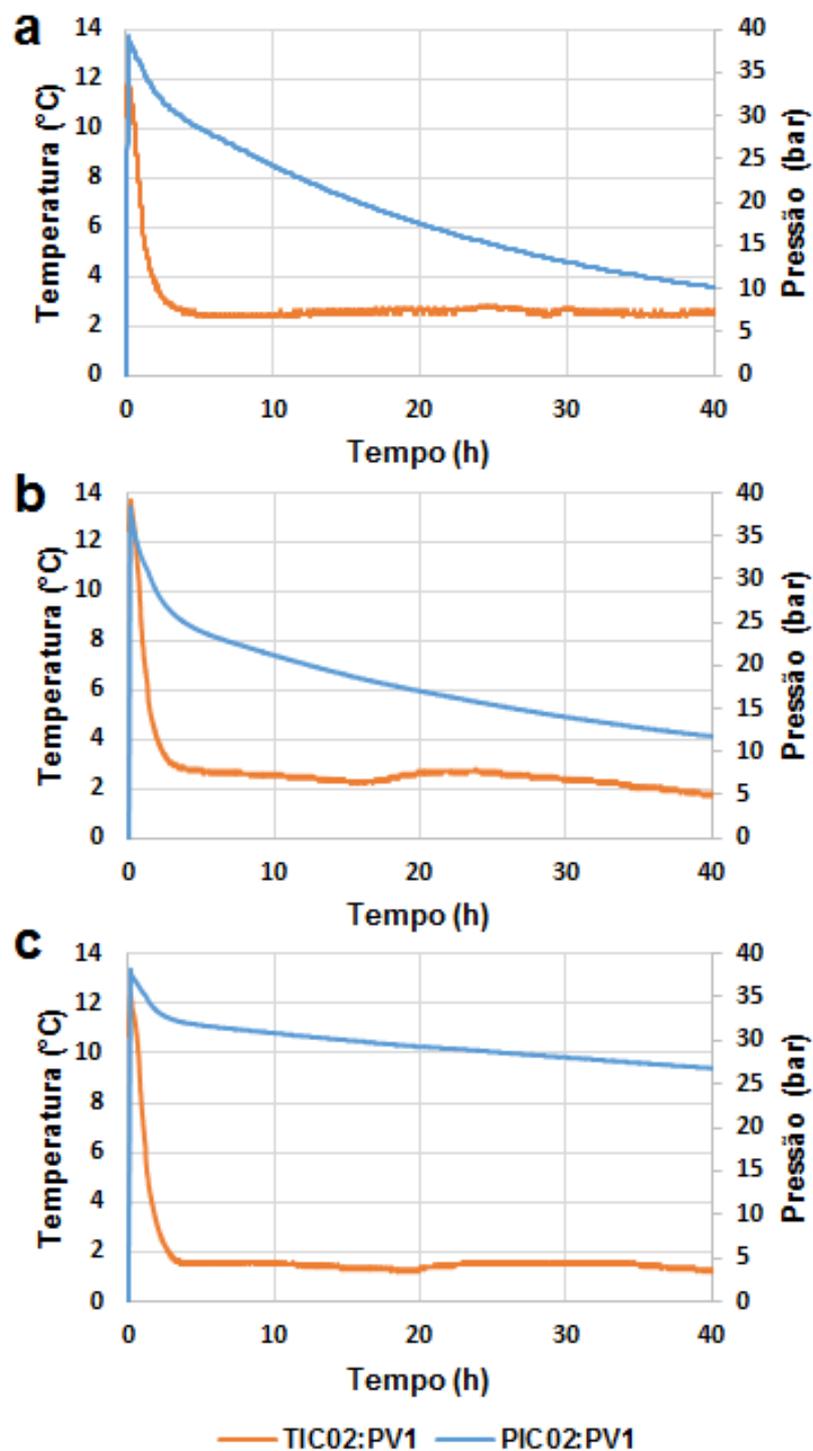


Figura 5.5 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Tirosina Cloridrato (a), Nonil L-Tirosina Cloridrato (b) e Dodecil L-Tirosina Cloridrato (c).

A partir da Figura 5.5 pode ser observado que os três compostos apresentaram comportamento de possíveis inibidores termodinâmico inibindo a formação de HG. Da mesma forma, foi observada uma diminuição da solubilidade com o aumento da

cadeia lateral alquílica dos compostos, ou seja, o Dodecil L-Tirosina Cloridrato apresentou a menor solubilidade de CO₂ em água. Como foi salientado anteriormente, a adição do sal reduz a solubilidade do gás na solução aquosa, diminuindo a água livre disponível, necessitando de uma maior força motriz para a formação de hidratos (Guembaroski, 2016). A formação de hidratos é um processo regido por uma força motriz, sendo ela a energia livre de Gibbs. Durante a formação de hidratos, a energia livre de Gibbs da dissolução do gás no líquido é superior à energia livre de Gibbs de formação do HG. Portanto, a agregação das moléculas de água (núcleos de hidratos) e gás para formarem o hidrato é favorecida (Sloan e Koh, 2008; Guembaroski, 2016).

O potencial efeito de inibição destes compostos pode ser atribuído ao grupo hidroxila que realiza interações de hidrogênio com as moléculas de água, minimizando a disponibilidade da água e competindo diretamente com a formação do hidrato (Sloan e Koh, 2008). Talaghat (2011) avaliou o desempenho do aminoácido L-Tirosina como inibidor cinético de hidratos de CO₂ em várias condições de pressões, temperaturas e diferentes concentrações, onde os resultados mostraram-se eficientes como inibidor cinético. Em contraste, foram testados Pentil L-Tirosina Cloridrato, Nonil L-Tirosina Cloridrato e Dodecil L-Tirosina Cloridrato como possível inibidor termodinâmico, onde os mesmos apresentaram resistência à formação. Entretanto, efeitos termodinâmicos de inibição ao crescimento de hidratos de CO₂ não é relatado nas literaturas disponíveis.

Os gráficos de pressão e temperatura em função do tempo, apresentados na Figura 5.6, referem-se aos testes de inibição realizados com os compostos Pentil L-Treonina Cloridrato (a), Nonil L-Treonina Cloridrato (b) e Dodecil L-Treonina Cloridrato (c).

A partir da Figura 5.6 pode-se observar que todos os compostos (Pentil L-Treonina Cloridrato, Nonil L-Treonina Cloridrato e Dodecil L-Treonina Cloridrato) apresentaram comportamento de inibidores termodinâmicos nas condições testadas. Além disso, estes inibidores também apresentaram diminuição da solubilidade do CO₂ com o aumento da cadeia lateral.

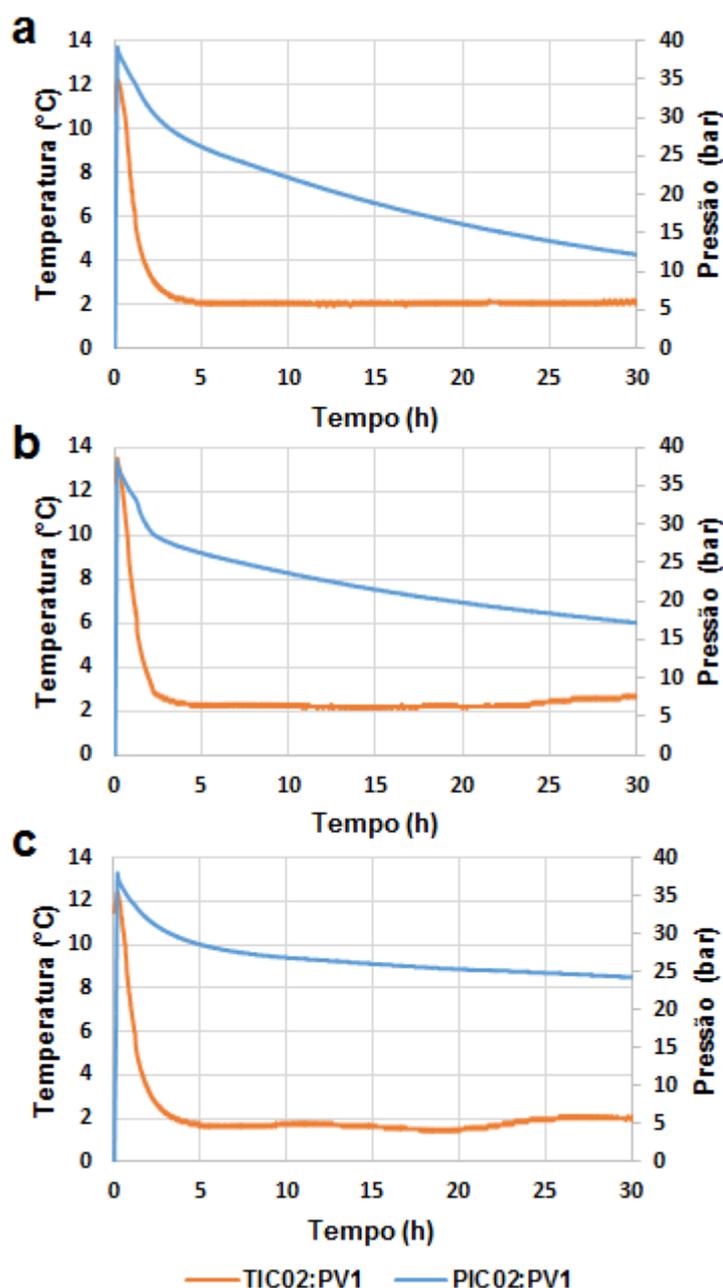


Figura 5.6 Gráficos da pressão e temperatura em função do tempo para os compostos Pentil L-Treonina Cloridrato (a), Nonil L-Treonina Cloridrato (b) e Dodecil L-Treonina Cloridrato (c).

Como salientado anteriormente, o grupo hidroxila faz interações de hidrogênio com as moléculas de água, fazendo com que as moléculas de água se agrupem em torno dos íons, isso minimiza a disponibilidade da água para a formação de hidratos. Ainda, tem-se o efeito “*salting out*”, onde a adição do sal reduz o coeficiente de atividade da água, e o efeito de grupamento provoca uma diminuição na solubilidade de moléculas hóspedes em água, precisando de uma maior força motriz para a formação de hidratos, visto que aumenta a competição por água livre disponível (Sloan

e Koh, 2008; Guembaroski, 2016). Além disso, Roosta *et al.*, 2016 já relataram que o aminoácido L-Treonina, utilizado para a síntese destes compostos, desempenhou um papel significativo no mecanismo de inibição de algumas proteínas anticongelante e na prevenção do crescimento de hidratos, mas o provável efeito termodinâmico de inibição ao crescimento de hidratos de CO₂ apresentado no presente trabalho não é relatado na literatura.

A Figura 5.7 apresenta o comportamento da pressão (bar) em função do tempo (h) para os compostos polares que apresentaram efeitos de inibição para HG. Para a construção do gráfico, foram escolhidos os pontos de 0 e 20 horas de experimento, para que fosse avaliada a variação de pressão de CO₂ para os testes com os respectivos compostos. Para a construção do gráfico, foi determinado o tempo de 20 horas, visto que é um tempo comum a todos os experimentos. Porém, vale salientar que todos os testes foram conduzidos até que as condições experimentais estivessem fora da zona de estabilidade de HG. Por este motivo, os testes de inibição com os diferentes compostos apresentaram diferentes tempos.

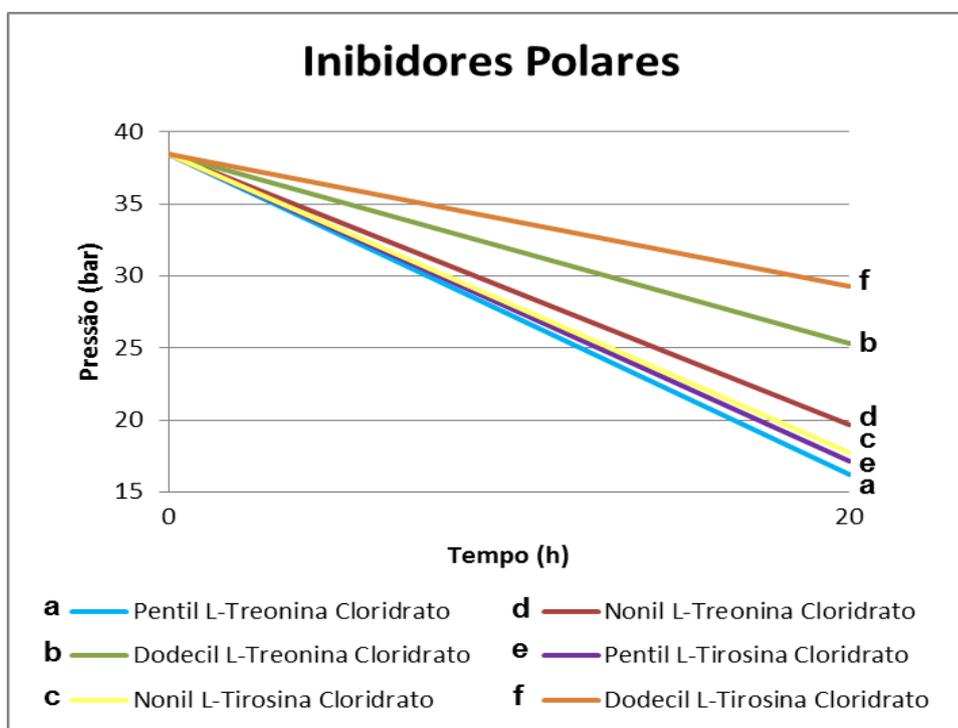


Figura 5.7 Gráfico de pressão em função do tempo para os inibidores polares.

Conforme ilustrado na figura anterior, podemos verificar que os inibidores polares apresentaram um comportamento semelhante entre si, sendo os de menor cadeia alquílica os que apresentam maior variação de pressão de CO₂ durante o tempo de experimento, seguindo a ordem: Pentil L-Treonina Cloridrato > Pentil L-Tirosina Cloridrato > Nonil L-Tirosina Cloridrato > Nonil L-Treonina > Dodecil L-Treonina Cloridrato > Dodecil L-Tirosina Cloridrato.

Segundo autor Veluswamy *et al.* (2017) cadeias laterais curtas auxiliam na fácil interação com a água, resultando na formação de interações de hidrogênio e impedindo a atividade da água para a formação de hidratos. Em contraste, o aumento da cadeia lateral alquílica, proporciona a diminuição da polaridade dos compostos, ocorrendo à redução da solubilidade do gás na água, como foi observado nos testes de inibição de HG. De acordo com a literatura, a adição do sal tende a diminuir a solubilidade de CO₂, ao mesmo tempo, os íons do soluto fazem interações de hidrogênio com as moléculas de água, diminuindo sua disponibilidade para a formação de HG. Desta forma, avaliando o gráfico apresentado, acredita-se que os inibidores polares de maior cadeia lateral alquílica (Dodecil L-Tirosina Cloridrato e Dodecil L-Treonina Cloridrato) sejam os mais eficientes para o efeito de inibição, visto que apresentaram menor solubilidade, necessitando de maior força motriz para que ocorra a formação de HG (Sloan e Koh, 2008; Guembaroski, 2016).

O comportamento da pressão (bar) em função do tempo (h) para os compostos apolares, que apresentaram efeitos de inibição para HG, estão ilustrados na Figura 5.8. Para a construção do gráfico, foram escolhidos os pontos de 0 e 20 horas de experimento, para que fosse avaliada a variação de pressão de CO₂ para os testes com os respectivos compostos.

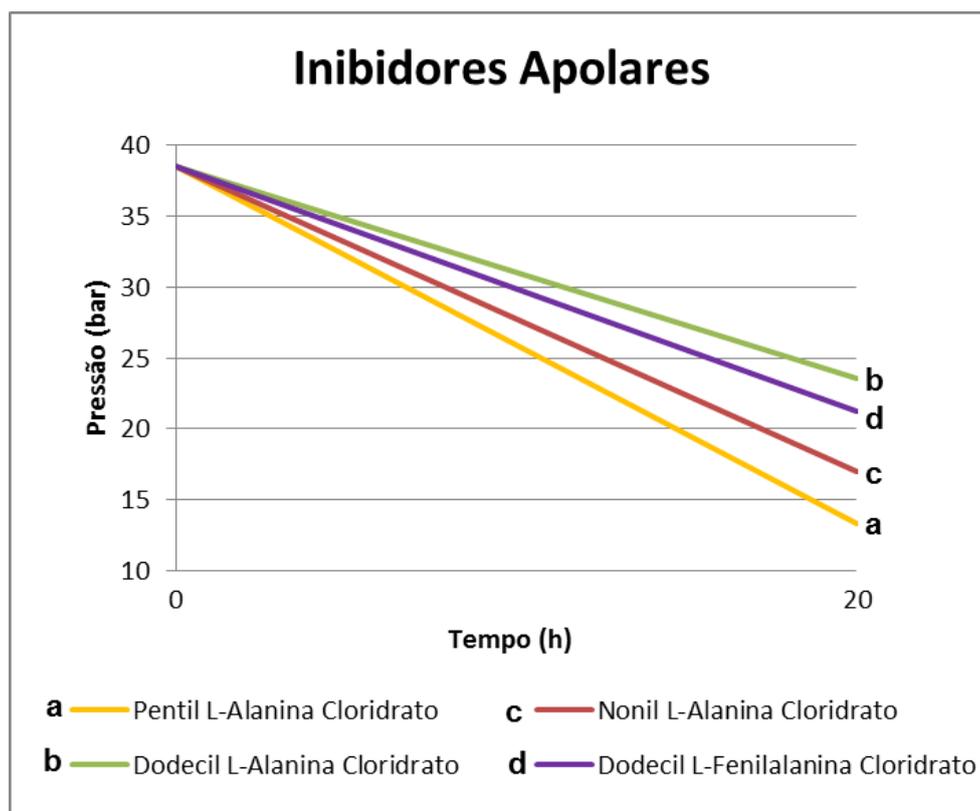


Figura 5.8 Gráfico de pressão em função do tempo para os inibidores apolares.

A partir do gráfico apresentado na Figura 5.8, observa-se que da mesma forma que os inibidores polares (Figura 5.7), houve menor variação de pressão de CO₂ nos compostos de maior cadeia, isto deve-se a adição do sal ao meio, que faz com que seja necessária uma maior força motriz para a formação de hidrato de gás.

A Tabela 5.14 apresenta um resumo dos testes de inibição realizados com os compostos sintetizados, onde está descrito se houve formação ou inibição de HG, e caso haja formação, quais as condições de ocorrência, ou seja, pressão (bar), temperatura (°C) e o tempo (h).

Os compostos derivados de L-Alanina, L-Tirosina, L-Treonina e o composto Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato, não apresentaram formação de HG nos testes de inibição, nas condições testadas, por este motivo, não foram apresentadas as condições de formação (P, T e tempo) na tabela acima.

Tabela 5.14 Resumo dos testes de inibição realizados.

Inibidor	Inibição	Formação		
		P (bar)	T (°C)	t (h)
Pentil L-Alanina Cloridrato	Sim	-	-	-
Nonil L-Alanina Cloridrato	Sim	-	-	-
Dodecil L-Alanina Cloridrato	Sim	-	-	-
Pentil L-Fenilalanina Cloridrato	Não	23,5	3,4	2,7
Nonil L-Fenilalanina Cloridrato	Não	30,1	3,8	2,7
Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato	Sim	-	-	-
Pentil L-Prolina Cloridrato	Não	24,0	2,7	6,8
Nonil L-Prolina Cloridrato	Não	21,8	3,2	9,8
Dodecil L-Prolina Cloridrato	Não	26,0	3,6	24,3
Pentil L-Tirosina Cloridrato	Sim	-	-	-
Nonil L-Tirosina Cloridrato	Sim	-	-	-
Dodecil L-Tirosina Cloridrato	Sim	-	-	-
Pentil L-Treonina Cloridrato	Sim	-	-	-
Nonil L-Treonina Cloridrato	Sim	-	-	-
Dodecil L-Treonina Cloridrato	Sim	-	-	-

Não foram realizados os testes de inibição de formação de HG com os compostos Pentil L-Serina Cloridrato, Nonil L-Serina Cloridrato, Dodecil L-Serina Cloridrato, Pentil L-Triptofano Cloridrato, Nonil L-Triptofano Cloridrato e Dodecil L-Triptofano Cloridrato, uma vez que os compostos obtidos a partir do aminoácido Serina apresentam uma estrutura molecular análoga aos obtidos a partir da L-Alanina, os quais mostraram efeito de inibição (Figura 5.2). Desta forma, devido à similaridade das estruturas e a presença da hidroxila no lugar da metila, espera-se que estes compostos (Pentil L-Serina Cloridrato, Nonil L-Serina Cloridrato e Dodecil L-Serina Cloridrato) obtenham também um bom efeito de inibição, visto que a hidroxila faz interações de hidrogênio com a água, minimizando a disponibilidade da mesma para a formação de hidratos (Sloan e Koh, 2008). Em relação aos compostos sintetizados a partir do L-Triptofano (Pentil L-Triptofano Cloridrato, Nonil L-Triptofano Cloridrato e Dodecil L-Triptofano Cloridrato) foi verificada a insolubilidade dos mesmos em água, mesmo sendo obtido na forma de sal. Por este motivo não foram realizados testes com estes compostos.

Os compostos sintetizados partiram de aminoácidos que diferem um do outro por suas cadeias laterais, as quais variam em estrutura, tamanho, carga elétrica e solubilidade em água. Essas variações da cadeia lateral, bem como a polaridade dos aminoácidos podem influenciar no efeito de inibição dos respectivos compostos. Os aminoácidos hidrofóbicos utilizados para a síntese de inibidores são: L-Alanina, L-Fenilalanina, L-Prolina e L-Triptofano, e os aminoácidos hidrofílicos: L-Serina, L-Tirosina e L-Treonina. De forma geral, foi observado no presente trabalho, que os compostos hidrofóbicos possuem maior tendência a não apresentarem efeito de inibição sobre a formação de HG, com exceção dos compostos Pentil L-Alanina Cloridrato, Nonil L-Alanina Cloridrato, Dodecil L-Alanina Cloridrato e Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato.

A Figura 5.9 apresenta o gráfico ilustrado na secção 5.6 (Figura 5.1) com os pontos de formação dos compostos sintetizados utilizados para os testes de inibição de HG. Para a construção do gráfico, foram utilizados os dados dos testes de inibição com os compostos que apresentaram comportamento de inibidores cinéticos, entretanto, os compostos com comportamento de inibidores termodinâmicos não foram utilizados, visto que não houve formação de HG nas condições testadas.

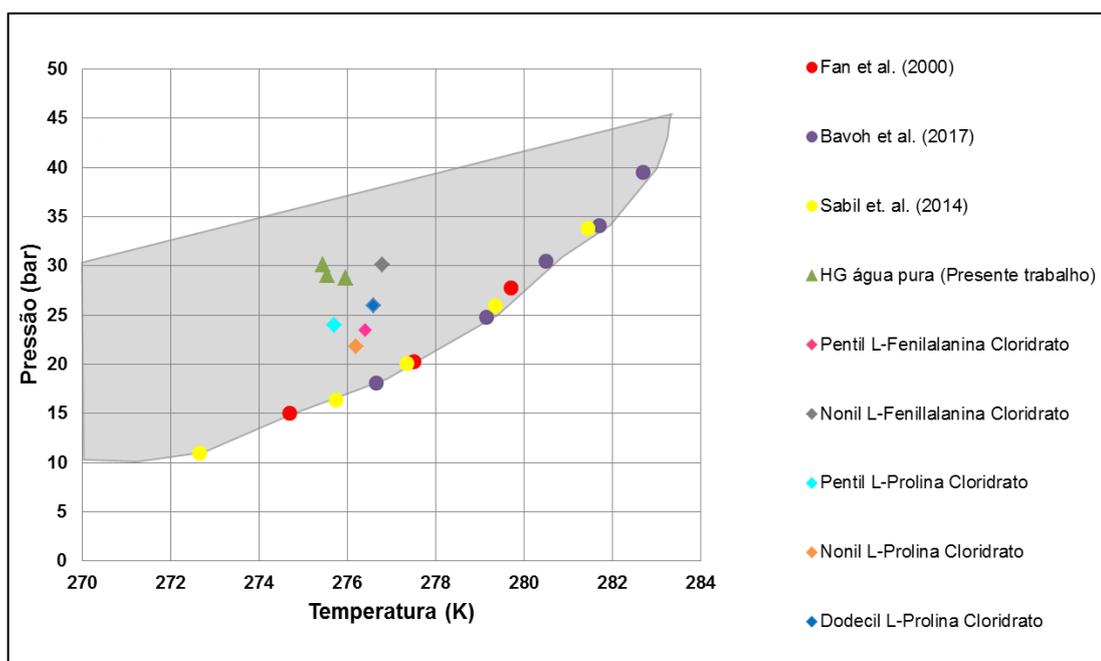


Figura 5.9 Ponto de formação de HG com água pura e pontos de formação com os sais orgânicos utilizados nos teste de inibição, na zona de equilíbrio de fases de hidratos de CO₂ construída a partir de dados da literatura.

Como pode ser observado no gráfico construído com os pontos de formação de HG para os sais orgânicos testados como inibidores, que os mesmos apresentaram deslocamentos de pressão e temperatura em relação aos pontos de síntese de água pura realizados neste trabalho.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram realizadas metodologias sintéticas, as quais foram adaptadas e otimizadas para a obtenção de 42 compostos, sendo 21 ésteres e 21 sais orgânicos (devido a insolubilidade em água), com o objetivo de testá-los como possíveis inibidores de hidratos de CO₂ em um reator agitado sob condição isocórica. As metodologias sintéticas utilizadas se mostraram satisfatórias, visto que através das caracterizações realizadas (análise de ¹³C e ¹H por RMN e análise elementar de C, H e N) foi comprovada a obtenção dos compostos pretendidos, além de bons rendimentos (39,2 - 99,4%).

Visto que a maioria dos campos do Pré-Sal no Brasil possui uma quantidade significativa de CO₂, somando as preocupações nas atividades de exploração e produção, podendo evitar a aglomeração dos HG na formação de *plugs*, que podem bloquear as tubulações, reduzindo a produtividade, danificando equipamentos e afetando a segurança. Sendo assim, estudos experimentais sobre a formação de hidratos, especialmente de dióxido de carbono foram priorizados neste trabalho, pois o mesmo é de extrema importância para a indústria do petróleo e gás. Embora o trabalho apresente uma ampla revisão teórica da literatura sobre hidratos de metano, não foi possível fazer os testes com o mesmo, devido a problemas na planta piloto, no entanto, foi sugerido a continuidade como propostas para trabalhos futuros.

A realização de experimentos de síntese de hidratos de CO₂ em água pura, como parâmetro para os testes de inibição, validou o sistema e a metodologia experimental adotada, visto que os resultados obtidos foram comparados com os dados reportados na literatura, apresentando consistência.

Ao avaliar os testes de inibição realizados na presença de sais orgânicos, comparando-os e relacionando-os com os dados experimentais disponíveis na

literatura para compostos com similaridade de cadeia lateral do aminoácido (ressaltando que grande parte dos compostos são inéditos), notou-se uma boa concordância. De forma geral, foi observado que os compostos apolares (, Pentil L-Fenilalanina Cloridrato, Nonil L-Fenilalanina Cloridrato, Pentil L-Prolina Cloridrato, Nonil L-Prolina Cloridrato e Dodecil L-Prolina Cloridrato) não apresentaram efeitos de inibição termodinâmica de hidrato de CO_2 , com exceção dos compostos: Pentil L-Alanina Cloridrato, Nonil L-Alanina Cloridrato, Dodecil L-Alanina Cloridrato e Dodecil L-Fenilalanina. A explicação para o efeito de inibição termodinâmica da Pentil L-Alanina Cloridrato, Nonil L-Alanina Cloridrato e Dodecil L-Alanina Cloridrato, foi associado à presença da curta cadeia lateral proveniente do aminoácido L-Alanina, enquanto que o Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato a alta hidrofobicidade do composto, bem como a longa cadeia alquílica lateral.

Os sais orgânicos derivados da L-Prolina e os compostos Pentil L-Fenilalanina Cloridrato e Nonil L-Fenilalanina Cloridrato apresentaram comportamento de inibidores cinéticos, visto que retardaram a formação do HG em relação ao experimento com água pura. Dentre estes compostos, destaca-se o comportamento do Pentil L-Fenilalanina Cloridrato e Nonil L-Fenilalanina Cloridrato, visto que os mesmos agiram como promotores cinéticos na formação de HG de CO_2 , acelerando a formação em relação aos experimentos com água pura. O resultado apresentado para estes compostos foi muito promissor para aplicação na formação de HG, uma vez que surfactantes relatados na literatura não apresentam resultados apreciáveis.

Os compostos polares (Pentil L-Tirosina Cloridrato, Pentil L-Treonina Cloridrato, Nonil L-Tirosina Cloridrato, Nonil L-Treonina Cloridrato, Dodecil L-Tirosina Cloridrato, Dodecil L-Treonina Cloridrato) apresentaram resultados muito satisfatórios para a inibição termodinâmica de hidrato de CO_2 nas condições testadas. Os bons resultados apresentados por estes sais estão associados principalmente à cadeia lateral proveniente do aminoácido (L-Tirosina e L-Treonina), ou seja, a presença do grupo hidroxila que interage com as moléculas de água, diminuindo sua disponibilidade para a formação do HG.

Além disso, foi observada uma relação entre a solubilidade do CO_2 na água e o tamanho da cadeia alquílica lateral, onde os compostos com cadeias de maior

comprimento apresentaram menor solubilidade. Este comportamento pode estar associado ao efeito *salting out*, visto que a adição do sal reduz a atividade de água e como efeito secundário diminui a solubilidade. A diminuição da solubilidade requer uma maior força motriz para a formação do hidrato, dificultado este processo. Desta forma, frente aos resultados apresentados, os compostos Dodecil L-Tirosina Cloridrato e Dodecil L-Treonina Cloridrato tiveram os melhores comportamentos, visto a baixa solubilidade apresentada quando os mesmos foram empregados.

Dentre os compostos sintetizados e testados, o Pentil L-Treonina Cloridrato e o Nonil L-Treonina Cloridrato, apresentaram resultados promissores para a inibição de hidratos de gás, enquanto que o Nonil L-Fenilalanina Cloridrato apresentou comportamento de promotor de formação de HG. Estes resultados merecem destaque devido caráter inédito para a síntese destes compostos. Além disso, todos os compostos sintetizados neste trabalho não possuem relatos na literatura para aplicação como inibidores de HG, o que é de grande relevância.

Outro fator que merece destaque é a quantidade de inibidor utilizada nos experimentos realizados, visto que a mesma foi bem menor (0,5%) em relação a maioria dos testes disponíveis na literatura (10%) com os aminoácidos utilizados para a síntese dos compostos deste trabalho.

Os conhecimentos fundamentais e o mecanismo sobre a inibição cinética e/ou termodinâmica da formação de HG de CO₂ empregando os sais orgânicos obtidos neste estudo são benéficos e de extrema importância, visto os bons resultados apresentados e o ineditismo dos compostos sintetizados e testados. Além disso, as presentes descobertas ajudarão em diversas aplicações industriais, incluindo armazenamento, separação e transporte de gás.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se como propostas para trabalhos futuros:

- Desenvolver uma nova metodologia para obtenção dos compostos derivados do aminoácido L-Tirosina com melhor rendimento;
- Realizar testes de inibição de hidratos de outros gases (metano, etano, propano, butano) e diferentes gradientes dos mesmos;
- Realizar testes com diferentes quantidades (% m/m) de inibidores;
- Realizar testes de inibidores com diferentes condições de temperatura e pressão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, Y-H.; Kang, H.; Koh, D. Y.; Park, Y.; Lee, H. Gas hydrate inhibition by 3-hydroxytetrahydrofuran: Spectroscopic identifications and hydrate phase equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 413, p. 65-70, 2016.

AL-ADEL, S.; Dick, J. A.; El-Ghafari, R.; Servio, P. The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrate growth kinetics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 267, n. 1, p. 92-98, 2008.

ARAÚJO, R. E. D. **Estudo da formação de hidratos em linhas de escoamento de petróleo e gás**. 2014. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ATIK, Z.; Windmeier, C.; Oellrich, L. R. Experimental gas hydrate dissociation pressures for pure methane in aqueous solutions of $MgCl_2$ and $CaCl_2$ and for a (methane+ethane) gas mixture in an aqueous solution of ($NaCl+MgCl_2$). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1862-1867, 2006.

BABU, P.; Yee, D.; Linga, P.; Palmer, A.; Khoo, B. C.; Tan, T. S.; Rangsunvigit, P. Morphology of methane hydrate formation in porous media. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 6, p. 3364-3372, 2013.

BACZKO, K.; Larpent, C.; Lesot, P. New amino acid-based anionic surfactants and their use as enantiodiscriminating lyotropic liquid crystalline NMR solvents. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 15, n. 6, p. 971-982, 2004.

BAVOH, C. B.; Partoon, B.; Lal, B.; Keong, L. K. Methane hydrate-liquid-vapour-equilibrium phase condition measurements in the presence of natural amino acids. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 37, p. 425-434, 2016.

BAVOH, C. B.; Partoon, B.; Lal, B.; Gonfa, G.; Khor, S. F.; Sharif, A. M. Inhibition effect of amino acids on carbon dioxide hydrate. **Chemical Engineering Science**, v. 171, p. 331-339, 2017.

BISHNOI, P. Raj; Natarajan, V. Formation and decomposition of gas hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, n. 1, p. 168-177, 1996.

BROOKS, J. M.; Kennicutt, M. C.; Fay, R. R.; McDonald, T. J.; Sassen, R. Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico. **Science**, v. 225, n. 4660, p. 409-411, 1984.

CARROLL, J., 2009, **Natural Gas Hydrates – A Guide for Engineers**, 2nd edition. Elsevier, Oxford, pp. 205-206.

CAREY, F. A.; Giuliano, R. M. Organic Chemistry, 8th ed., 2011. **New York: McGraw-Hill**, v. 31, n. 1247, p. 47.

CHUA, P. C.; Saebo, M.; Lunde, A.; Kelland, M. A. Dual kinetic hydrate inhibition and scale inhibition by polyaspartamides. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 11, p. 5165-5172, 2011.

CLENNELL, M. B. Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 397-410, 2000.

COLLETT, T. S. **Natural Gas Hydrates: Vast Resources, Uncertain Future**. US Geological Survey, 2001.

DARABOINA, N.; Ripmeester, J.; Walker, V. K.; Englezos, P. Natural gas hydrate formation and decomposition in the presence of kinetic inhibitors. 1. High pressure calorimetry. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4392-4397, 2011.

DARABOINA, N.; Moudrakovski, I. L.; Ripmeester, J. A.; Walker, V. K.; Englezos, P. Assessing the performance of commercial and biological gas hydrate inhibitors using nuclear magnetic resonance microscopy and a stirred autoclave. **Fuel**, v. 105, p. 630-635, 2013.

DA SILVA, G. S. Injeção de inibidores de hidratos de baixa dosagem em colunas de perfuração e gasodutos submarinos. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-Unit-Alagoas**, v. 3, n. 1, p. 75-82, 2015.

DEL VILLANO, L.; Kommedal, R.; Kelland, M. A. Class of kinetic hydrate inhibitors with good biodegradability. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3143-3149, 2008.

DEMIRBAS, A. Processes for Methane Production from Gas Hydrates. **Methane Gas Hydrate**, p. 161-181, 2010.

DEVRIES, A. L.; Wohlschlag, D. E. Freezing resistance in some Antarctic fishes. **Science**, v. 163, n. 3871, p. 1073-1075, 1969.

DHOLABHAI, P. D.; Kalogerakis, N.; Bishnoi, P. R. Inhibition of gas hydrate deposition in offshore pipelines: effect of methanol. **Preprint of Paper**, v. 1101, p. 92-83, 1992.

DICKENS, G. R. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 213, n. 3, p. 169-183, 2003.

DUPONT, J.; De Souza, R. F.; Suarez, P. A. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3667-3692, 2002.

DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 341-350, 2004.

EARLE, M.; Seddon, K.; Adams, C. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2097-2098, 1998.

FAN, S. S.; Chen, G. J.; Ma, Q. L.; Guo, T. M. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂-rich gas mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 78, n. 2-3, p. 173-178, 2000.

FAN, S.; Zhang, Y.; Tian, G.; Liang, D.; Li, D. Natural gas hydrate dissociation by presence of ethylene glycol. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 1, p. 324-326, 2006.

FERREIRA, D. B. Os hidratos de metano: fonte energética do futuro ou fonte de risco ambiental? **Finisterra: Revista Portuguesa de Geografia**, v. 42, n. 83, p. 79-90, 2007.

FROSTMAN, L. M.; Crosby, D. L. Low dosage hydrate inhibitor (LDHI) experience in deepwater. In: **The Deep Offshore Technology Conference**, Marseille, France. 2003. p. 19-21.

GANDARA, R.; Liguori, F. A.; Casazza, F.; Rodegher, M. G.; Maisonnave, P. P.; Bermann, C. Aproveitamento energético do hidrato de metano. In: **10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural: 2015**, São Paulo. Anais. São Paulo: AGRENER, 2015, p. 1-25.

GBARUKO, B. C.; Igwe, J. C.; Gbaruko, P. N.; Nwokeoma, R. C. Gas hydrates and clathrates: Flow assurance, environmental and economic perspectives and the Nigerian liquified natural gas project. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 56, n. 1, p. 192-198, 2007.

GEIGER, A.; Rahman, A.; Stillinger, F. H. Molecular dynamics study of the hydration of Lennard-Jones solutes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 1, p. 263-276, 1979.

GIAVARINI, C.; Maccioni, F. A high yield process for hydrate formation. **Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates**. Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.

GIAVARINI, C.; Hester, K. **Gas hydrates: Immense energy potential and environmental challenges**. London; New York, Springer Science & Business Media, 2011.

GOMES, G. P.; Ferreira, J. C.; Oliveira, F. G.; Esteves, P. M. **Desenvolvimento e estudo de Inibidores de Hidratos de Metano**. 6^o Congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. Florianópolis, 2011.

GONÇALVES, N. P. F. **Solubilidade de CO₂ em aquíferos salinos de reservatórios de petróleo**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.

GORDIENKO, R.; Ohno, H.; Singh, V. K.; Jia, Z.; Ripmeester, J. A.; Walker, V. K. Towards a green hydrate inhibitor: imaging antifreeze proteins on clathrates. **PLoS One**, v. 5, n. 2, p. 8953, 2010.

GUEMBAROSKI, A. Z. **Estudo experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono na presença de inibidores termodinâmicos**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

HAYNES, W. M. The Chemical Rubber Company, handbook of chemistry and physics. 52^a Edição, **CRC press**, 2014.

HUSEBO, J. Monitoring depressurization and CO₂-CH₄ exchange production scenarios for natural gas hydrates. **University of Bergen: Bergen**, Norway, 2008.

JAGER, M. D.; Peters, C. J.; Sloan, E. D. Experimental determination of methane hydrate stability in methanol and electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 193, n. 1, p. 17-28, 2002.

JAHN, F.; Cook, M.; Graham, M. **Hydrocarbon Exploration and Production**. 2^o Edição, Amsterdam, Holanda, Editora Elsevier, 2008.

JENSEN, L.; Thomsen, K.; Von solms, N. Inhibition of structure I and II gas hydrates using synthetic and biological kinetic inhibitors. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 1, p. 17-23, 2010a.

JENSEN, L.; Ramlov, H.; Thomsen, K.; Von Solms, N. Inhibition of methane hydrate formation by ice-structuring proteins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 4, p. 1486-1492, 2010b.

Jl, C.; Ahmadi, G.; Smith, D. H. Natural gas production from hydrate decomposition by depressurization. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 20, p. 5801-5814, 2001.

JOSHI, S. V.; Grasso, G. A.; Lafond, P. G.; Rao, I.; Webb, E.; Zerpa, L. E.; Sum, A. K. Experimental flowloop investigations of gas hydrate formation in high water cut systems. **Chemical Engineering Science**, v. 97, p. 198-209, 2013.

JUNG, J. W.; Espinoza, D. N.; Santamarina, J. C. Properties and phenomena relevant to CH₄-CO₂ replacement in hydrate-bearing sediments. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 115, n. B10, 2010.

KAMAL, M. S.; Hussein, I. A.; Sultan, A. S.; Von Solms, N. Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 206-225, 2016.

KAPATEH, M. H.; Chapoy, A.; Burgass, R.; Tohidi, B. Experimental measurement and modeling of the solubility of methane in methanol and ethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 1, p. 666-673, 2016.

KE, W.; Svartaas, T. M. Effects of stirring and cooling on methane hydrate formation in a high-pressure isochoric cell. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh, Scotland, United Kingdom, **2011**.

KELLAND, M. A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. **Energy e Fuels**, v. 20, n. 3, p. 825-847, 2006.

KELLAND, M. A. Tetrahydrofuran hydrate crystal growth inhibition by bis- and tris-amine oxides. **Chemical Engineering Science**, v. 98, p. 1-6, 2013.

KELLAND, M. A.; Svartäs, T. M.; Andersen, L. D. Gas hydrate anti-agglomerant properties of polypropoxylates and some other demulsifiers. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 64, n. 1, p. 1-10, 2009.

KHARRAT, M.; Dalmazzone, D. Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, n. 9, p. 1489-1505, 2003.

KLAUDA, J. B.; Sandler, S. I. A fugacity model for gas hydrate phase equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 9, p. 3377-3386, 2000.

KOH, C. A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. **Chemical Society Reviews**, v. 31, n. 3, p. 157-167, 2002.

KOH, C. A.; Sloan, E. D. Natural gas hydrates: Recent advances and challenges in energy and environmental applications. **AIChE Journal**, v. 53, n. 7, p. 1636-1643, 2007.

KVENVOLDEN, K. A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 7, p. 3420-3426, 1999.

KVENVOLDEN, K. A.; Lorenson, T. D. (2001). **The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate** (pp. 3-18). American Geophysical Union.

LAAGE, D.; Stirnemann, G.; Sterpone, F.; Rey, R.; Hynes, J. Reorientation and allied dynamics in water and aqueous solutions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 62, p. 395-416, 2011.

LAFOND, P. G.; Olcott, K. A.; Sloan, E. D.; Koh, C. A.; Sum, A. K. Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 48, p. 1-6, 2012.

LEE, J. D.; Englezos, P. Enhancement of the performance of gas hydrate kinetic inhibitors with polyethylene oxide. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 19, p. 5323-5330, 2005.

LEE, J. D.; Wu, H.; Englezos, P. Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 23, p. 6548-6555, 2007.

LEHNINGER, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. Artmed Editora. Porto Alegre, 2011.

LI, X. S.; Liu, Y. J.; Zeng, Z. Y.; Chen, Z. Y.; Li, G.; Wu, H. J. Equilibrium hydrate formation conditions for the mixtures of methane+ionic liquids+water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 1, p. 119-123, 2010.

LI, X. S.; Xu, C. G.; Zhang, Y.; Ruan, X. K.; Li, G.; Wang, Y. Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review. **Applied Energy**, v. 172, p. 286-322, 2016.

LI, X. S.; Zhang, Y.; Li, G.; Chen, Z. Y.; Wu, H. J. Experimental investigation into the production behavior of methane hydrate in porous sediment by depressurization with a novel three-dimensional cubic hydrate simulator. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4497-4505, 2011.

LIRIO, C. F. S.; Pessoa, F. L. P.; Uller, A. M. C. Storage capacity of carbon dioxide hydrates in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) and tetrahydrofuran (THF). **Chemical Engineering Science**, v. 96, p. 118-123, 2013.

LINGELEM, M. Hydrate formation and control in long distances submarine pipelines. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 70, 1992. p. 38-42.

LU, S. M. A global survey of gas hydrate development and reserves: Specifically in the marine field. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 884-900, 2015.

MA, T. S.; Gutterson, M. Organic elemental analysis. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 86-92, 1978.

MAKONGO, F. Y. **"Hydrate of Natural Gas"** Pennwell Publishing Company, Oklahoma, USA, 1981.

MAKONGO, F. Y. Natural gas hydrates - A promising source of energy. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 49-59, 2010.

MASOUDI, R.; Tohidi, B. On modelling gas hydrate inhibition by salts and organic inhibitors. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 74, n. 3, p. 132-137, 2010.

MASOUDI, R.; Tohidi, B.; Anderson, R.; Burgass, R. W.; Yang, J. Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, n. 2, p. 157-163, 2004.

MECH, D.; Pandey, G.; Sangwai, J. S. Effect of molecular weight of polyethylene glycol on the equilibrium dissociation pressures of methane hydrate system. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 6, p. 1878-1885, 2015.

MEHTA, A. P.; Sloan, E. D. Structure hydrates: implication for the petroleum industry. **Annual Technical Conference and Exhibition**. Denver, Colorado, 1999.

MEKALA, P.; Babu, P.; Sangwai, J. S.; Linga, P. Formation and dissociation kinetics of methane hydrates in seawater and silica sand. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 4, p. 2708-2716, 2014.

MELO, C. L.; Thedy, E. A.; Rocha, P. S.; Almeida, A. S.; Musse, A. P. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3394-3398, 2011.

MILKOV, A. V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? **Earth-Science Reviews**, v. 66, n. 3, p. 183-197, 2004.

MILLER, D. J.; Ketzer, J. M.; Viana, A. R.; Kowsmann, R. O.; Freire, A. F. M.; Oreiro, S. G.; Augustin, A. H.; Lourega R. V.; Rodrigues, L. F.; Heemann, R.; Machado, C. X.; Sbrissa, G. F.; Preissler, A. G. Natural gas hydrates in the Rio Grande Cone (Brazil): A new province in the western South Atlantic. **Marine and Petroleum Geology**, v. 67, p. 187-196, 2015.

MILOVANOVIC, J. **Faculty of Science and Technology**. 2014. Tese de Doutorado. University of Stavanger, Norway.

MOHAMMADI, A. H.; Afzal, W.; Richon, D. Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 12, p. 1693-1697, 2008.

MOHAMMADI, A. H.; Richon, D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 12, p. 1374-1377, 2009.

NAEIJ, P.; Arjomandi, A.; Varaminian, F. Amino acids as kinetic inhibitors for tetrahydrofuran hydrate formation: experimental study and kinetic modeling. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 64-70, 2014.

NATARAJAN, V.; Bishnoi, P. R.; Kalogerakis, N. Induction phenomena in gas hydrate nucleation. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 13, p. 2075-2087, 1994.

NICHOL, J. L.; Morozowich, N. L.; Allcock, H. R. Biodegradable alanine and phenylalanine alkyl ester polyphosphazenes as potential ligament and tendon tissue scaffolds. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 600-606, 2013.

OHNO, H.; Susilo, R.; Gordienko, R.; Ripmeester, J.; Walker, V. K. Interaction of antifreeze proteins with hydrocarbon hydrates. **Chemistry–A European Journal**, v. 16, n. 34, p. 10409-10417, 2010.

PANG, W. X.; Chen, G. J.; Dandekar, A.; Sun, C. Y.; Zhang, C.L. Experimental study on the scale-up effect of gas storage in the form of hydrate in a quiescent reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 8, p. 2198-2208, 2007.

PANG, W. X.; Xu, W. Y.; Sun, C. Y.; Zhang, C. L.; Chen, G. J. Methane hydrate dissociation experiment in a middle-sized quiescent reactor using thermal method. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 497-503, 2009.

PARTOON B.; Sabil, K. M.; Roslan, H.; Lal, B.; Keong, L. K. Impact of acetone on phase boundary of methane and carbon dioxide mixed hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 412, p. 51-56, 2016.

PAULL, C. K.; Dillon, W. P. Natural gas hydrates: occurrence, distribution, and detection. **Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series**, v. 124, 2001.

PERFELDT, C. M.; Chua, P. C.; Daraboina, N.; Friis, D.; Kristiansen, E.; Ramlov, H.; Von Solms, N. Inhibition of gas hydrate nucleation and growth: efficacy of an antifreeze protein from the longhorn beetle *Rhagium mordax*. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 6, p. 3666-3672, 2014.

PEYTAVY, J. L.; Glenat P.; Bourg P. Kinetic hydrate inhibitors-sensitivity towards pressure and corrosion inhibitors. In: **International Petroleum Technology Conference**. International Petroleum Technology Conference, Dubai, U.A.E, 2007.

PRASAD, P. S.; Kiran, B. S. Are the amino acids thermodynamic inhibitors or kinetic promoters for carbon dioxide hydrates?. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 52, p. 461-466, 2018.

PRASAD, P. S. Methane hydrate formation and dissociation in the presence of hollow silica. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 2, p. 304-310, 2014.

RAD, S. A.; Khodaverdiloo, K. R.; Karamoddin, M.; Varaminian, F.; Peyvandi, K. Kinetic study of amino acids inhibition potential of glycine and l-

leucine on the ethane hydrate formation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 819-826, 2015.

RICHARD, A. R.; Adidharma, H. The performance of ionic liquids and their mixtures in inhibiting methane hydrate formation. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 270-276, 2013.

RIPMEESTER, J. A.; Tse, J. S.; Ratcliffe, C. I.; Powell, B. M. **A New Clathrate Hydrate Structure**. *Nature*, v. 325, p. 135, 1987.

ROOSTA, H.; Dashti, A.; Mazloumi, S. H.; Varaminian, F. Inhibition properties of new amino acids for prevention of hydrate formation in carbon dioxide-water system: Experimental and modeling investigations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 656-663, 2016.

SA, J. H.; Lee, B. R.; Park, D. H.; Han, K.; Chun, H. D.; Lee, K. H. Amino acids as natural inhibitors for hydrate formation in CO₂ sequestration. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 13, p. 5885-5891, 2011.

SA, J. H.; Kwak, G. H.; Lee, B. R.; Park, D. H.; Han, K.; Lee, K. H. Hydrophobic amino acids as a new class of kinetic inhibitors for gas hydrate formation. **Scientific Reports**, v. 3, p. 2428, 2013.

SA, J. H.; Sa, J. H.; Kwak, G. H.; Lee, B. R.; Ahn, D.; Lee, K. H. Abnormal incorporation of amino acids into the gas hydrate crystal lattice. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 48, p. 26730-26734, 2014.

SA, J. H.; Sa, J. H.; Kwak, G. H.; Han, K.; Ahn, D.; Lee, K. H. Gas hydrate inhibition by perturbation of liquid water structure. **Scientific Reports**, v. 5, p. 11526, 2015.

SA, J. H.; Kwak, G. H.; Han, K.; Ahn, D.; Cho, S. J.; Lee, J. D.; Lee, K. H. Inhibition of methane and natural gas hydrate formation by altering the structure of water with amino acids. **Scientific Reports**, v. 6, p. 31582, 2016.

SABIL, K. M.; Nasir, Q.; Partoon, B.; Seman, A. A. Measurement of H–LW–V and dissociation enthalpy of carbon dioxide rich synthetic natural gas mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 11, p. 3502-3509, 2014.

SILVA, V. S. **Síntese e caracterização de hidratos de metano**. 2014. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

SIRA, J. H.; Patil, S. L.; Kamath, V. A. Study of hydrate dissociation by methanol and glycol injection. In: **SPE Annual technical conference and exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1990.

SOUZA, M. B. B.; Oliveira, M. B.; Castro, J. A.; Silva, A. J.; Rossi, L. F. D. S. Análise termodinâmica da formação de hidratos de gás metano sob ação de inibidores salinos. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 01-10, 2012.

SOWJANYA, Y.; Prasad, P. S. R. Formation kinetics & phase stability of double hydrates of C₄H₈O and CO₂/CH₄: A comparison with pure systems. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 18, p. 58-63, 2014.

SLOAN, E. D. Jr. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 2nd ed., Marcel Dekker, New York, USA, 1998.

SLOAN, E. D.; Koh, C. A. **Clathrate Hydrate of Natural Gases**. 3^a Edição, Flórida, EUA. Editora CRC Press, 2008.

SLOAN, E. D.; Koh, C. A.; Sum, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. 1^a Edição, E.U.A., Editora Gulf Professional Publishing, 2010.

SPENCE, G. D.; Chapman, N. R.; Hyndman, R. D.; Cleary, C. (2001). Fishing trawler nets massive “catch” of methane hydrates. **Transactions American Geophysical Union**, 82(50), 621-627.

SUAREZ, P. A.; Consorti, C. S.; Souza, R. F. D.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S. Electrochemical behavior of vitreous glass carbon and platinum electrodes in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 106-109, 2002.

TALAGHAT, M. R. Experimental Investigation of Natural Gas Components During Gas Hydrate Formation in Presence or Absence of the L-Tyrosine as a Kinetic Inhibitor in a Flow Mini-loop Apparatus. **Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 45, n. 2, p. 153-166, 2011.

TALAGHAT, M. R. Experimental investigation of double gas hydrate formation in the presence of modified starch as a kinetic inhibitor in a flow mini-loop apparatus. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 2, p. 429-436, 2012.

TALAGHAT, M. R. Enhancement of the performance of modified starch as a kinetic hydrate inhibitor in the presence of polyoxides for simple gas hydrate formation in a flow mini-loop apparatus. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 18, p. 7-12, 2014a.

TALAGHAT, M. R. Experimental investigation of induction time for double gas hydrate formation in the simultaneous presence of the PVP and L-Tyrosine as kinetic inhibitors in a mini flow loop apparatus. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 19, p. 215-220, 2014b.

USGS. **Gas Hydrate Primer. U.S. Geological Survey Gas Hydrates Project**. 2014. Disponível em: <<https://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/primer.html>> Acesso em: 14 de julho de 2018.

USGS. **Modern Perspective on Gas Hydrates**. 2018. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/news/modern-perspective-gas-hydrates>> Acesso em: 16 de julho de 2018.

VELUSWAMY, H. P.; Lee, P. Y., Premasinghe, K.; Linga, P. Effect of biofriendly amino acids on the kinetics of methane hydrate formation and dissociation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 21, p. 6145-6154, 2017.

VILLAS BOAS, M. B., **Formação de Hidratos em Fluidos de Perfuração: Prevenção e Controle**, Mesa Redonda de Fluidos de Perfuração - CENPES – PETROBRÁS, Brasil, p. 59-70, 1987.

XIAO, C.; Adidharma, H. Dual function inhibitors for methane hydrate. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 7, p. 1522-1527, 2009.

XIAO, C.; Wibisono, N.; Adidharma, H. Dialkylimidazolium halide ionic liquids as dual function inhibitors for methane hydrate. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 3080-3087, 2010.

XU, Y.; Yang, M.; Yang, X. Chitosan as green kinetic inhibitors for gas hydrate formation. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 431-435, 2010.

YAN, K.; Li, X.; Chen, Z.; Li, B.; Xu, C. Molecular dynamics simulation of methane hydrate dissociation by depressurisation. **Molecular Simulation**, v. 39, n. 4, p. 251-260, 2013.

YANG, J.; Tohidi, B. Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 3, p. 278-283, 2011.

WENDLAND, M.; Hasse, H.; Maurer, G. Experimental pressure-temperature data on three-and four-phase equilibria of fluid, hydrate, and ice phases in the system carbon dioxide-water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 44, n. 5, p. 901-906, 1999.

WHITICAR, M. J.; Faber, E.; Schoell, M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, n. 5, p. 693-709, 1986.

ZENG, H.; Wilson, L. D.; Walker, V. K.; Ripmeester, J. A. The inhibition of tetrahydrofuran clathrate-hydrate formation with antifreeze protein. **Canadian Journal of Physics**, v. 81, n. 1-2, p. 17-24, 2003.

ZENG, H.; Wilson, L. D.; Walker, V. K.; Ripmeester, J. A. Effect of antifreeze proteins on the nucleation, growth, and the memory effect during tetrahydrofuran clathrate hydrate formation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 9, p. 2844-2850, 2006a.

ZENG, H.; Moudrakovski, I. L.; Ripmeester, J. A.; Walker, V. K. Effect of antifreeze protein on nucleation, growth and memory of gas hydrates. **AIChE Journal**, v. 52, n. 9, p. 3304-3309, 2006b.

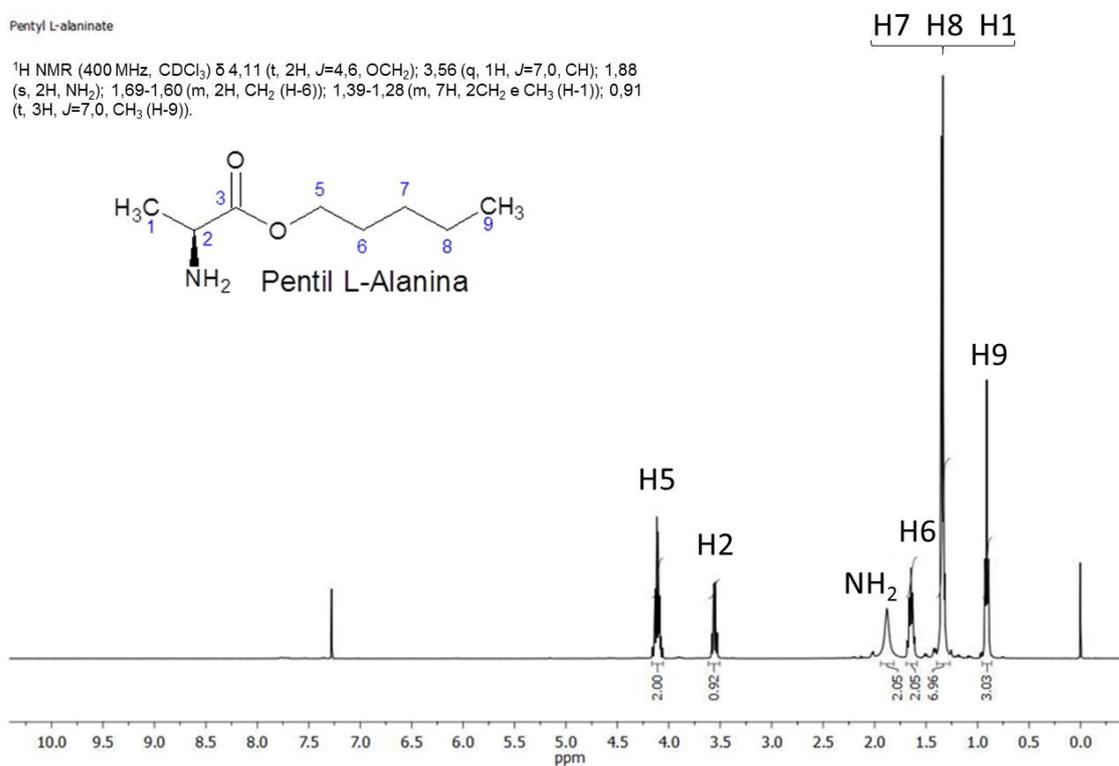
ZHENG, J.; Spe, Musa, O. M.; Lei, C.; Zhang, Y.; Alexandre, M.; Edris, S. Innovative KHI Polymers for Gas Hydrate Control. In: **Offshore Technology Conference**. Offshore Technology Conference, 2011.

ANEXO I

Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos ésteres obtidos

Pentyl L-alaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,11 (t, 2H, $J=4,6$, OCH_2); 3,56 (q, 1H, $J=7,0$, CH); 1,88 (s, 2H, NH_2); 1,69-1,60 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,39-1,28 (m, 7H, 2CH_2 e CH_3 (H-1)); 0,91 (t, 3H, $J=7,0$, CH_3 (H-9)).

Figura 8.1 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Alanina.

pentyl phenylalaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,32-7,17 (m, 5H, CH-Ph); 4,09 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,72 (t, 1H, $J=7,8$, $J=5,5$, CH (H-2)); 3,08 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=5,4$, CH_2 (H-1)); 2,87 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=7,8$, CH_2 (H-1)); 1,74-1,55 (m, 4H, NH_2 e CH_2 (H-6)); 1,36-1,25 (m, 4H, 2CH_2); 0,90 (t, 3H, $J=7,0$, CH_3 (H-9)).

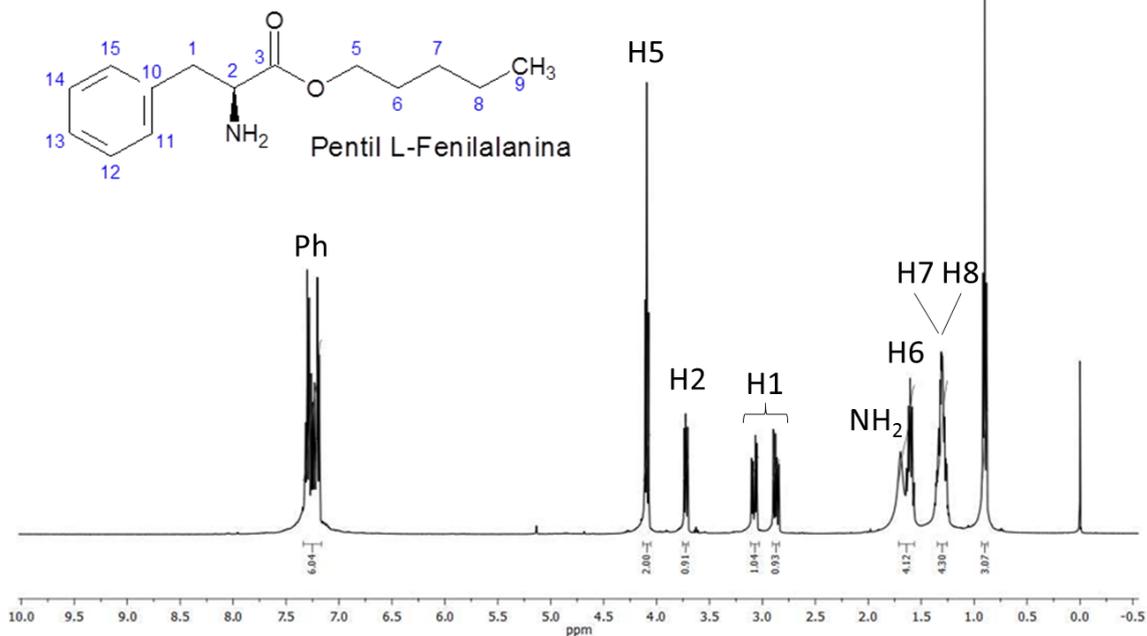


Figura 8.2 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Fenilalanina.

pentyl L-prolinate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,12 (t, 2H, $J=6,7$ OCH_2); 3,75 (dd, 1H, $J=8,6$, $J=5,7$, CH (H-2)); 3,07 (dd, 1H, $J=8,5$, $J=4,9$, CH_2 (H-5)); 2,91 (dd, 1H, $J=10,0$, $J=7,0$, CH_2 (5)); 2,26-1,97 (m, 3H, CH_2 (H-3), NH); 1,81-1,69 (m, 2H, CH_2 (H-4)); 1,69-1,57 (m, 2H, CH_2 (H-9)); 1,43-1,20 (m, 4H, 2CH_2); 0,91 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3 (H-12)).

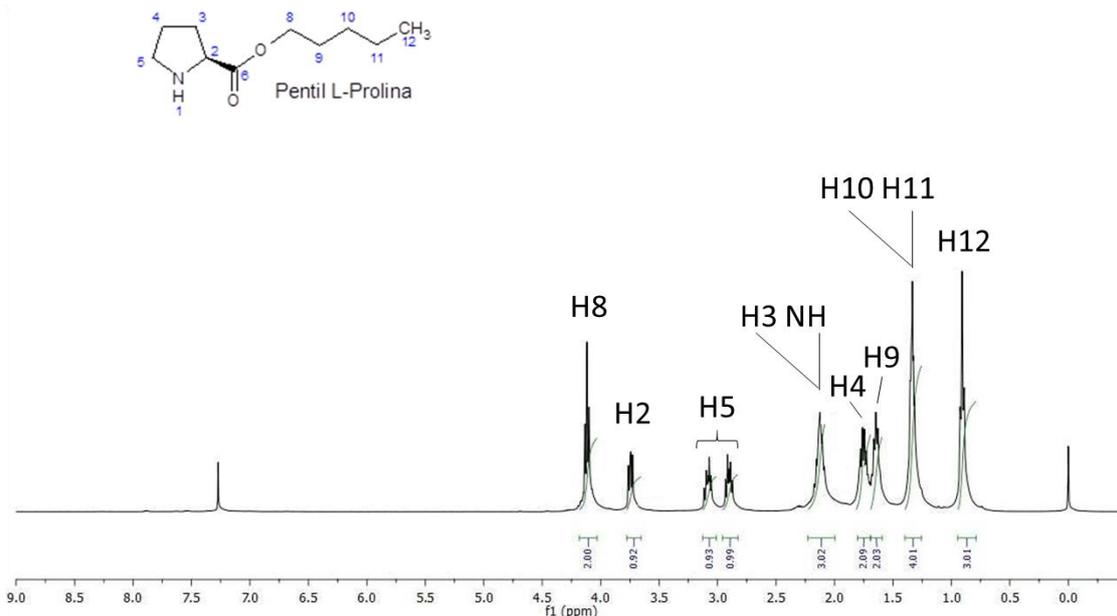


Figura 8.3 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Prolina.

Pentyl serinate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,14 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,88-3,75 (m, 2H, CH_2 (H-1)); 3,73-3,54 (m, 1H, CH); 2,43 (s, 3H, OH e NH_2); 1,73-1,48 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,36-1,21 (m, 4H, 2CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3 (H-9)).

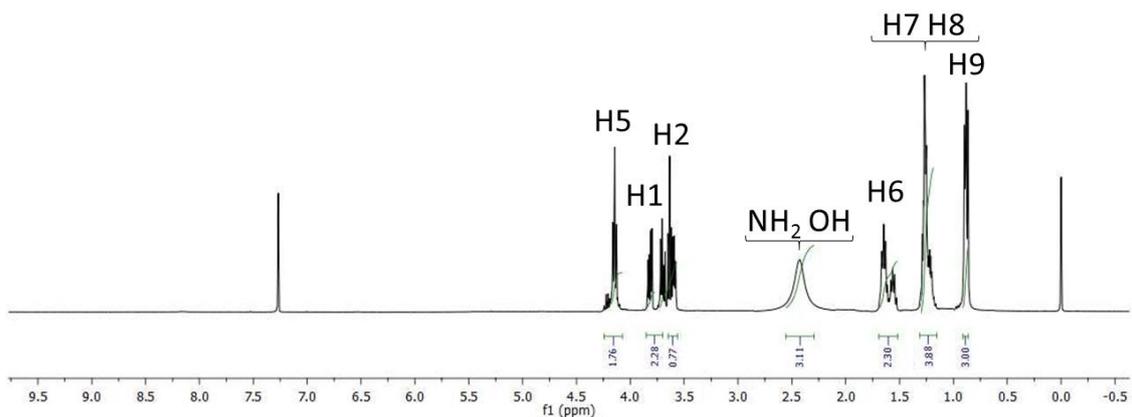
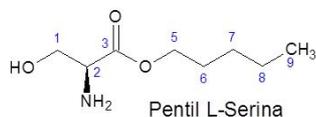


Figura 8.4 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Serina.

pentyl tyrosinate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,02 (d, 2H, $J=8,4$, CH-Ph (H-15 e H-11)); 6,69 (d, 2H, $J=8,4$, CH-Ph (H-12 e H-14)); 4,12 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,70 (dd, 1H, $J=7,7$, $J=5,2$, CH); 3,03 (dd, 1H, $J=13,7$, $J=5,2$, CH_2 (H-1)); 2,87 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=7,8$, CH_2 (H-1)); 1,67-1,59 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,39-1,24 (m, 5H, CH_2 , NH_2 , OH); 0,91 (t, 3H, $J=6,9$, CH_3 (H-9)).

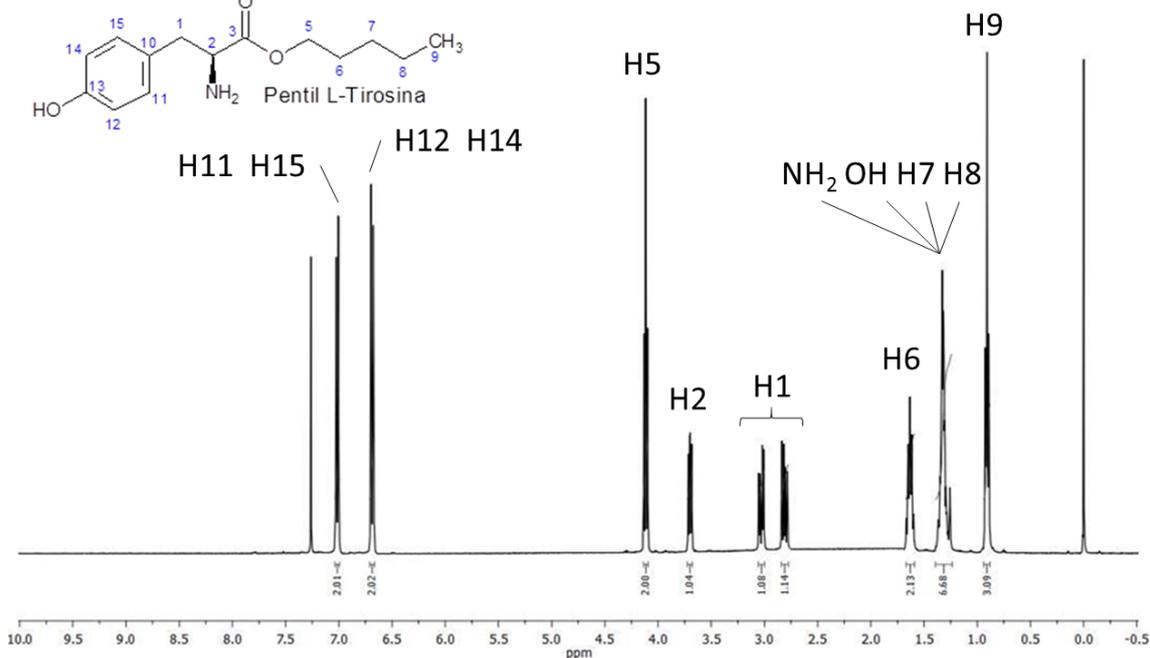
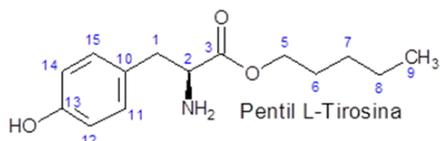


Figura 8.5 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Tirosina.

pentyl threoninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,15 (t, 2H, $J=6,1$, OCH_2); 3,90-3,83 (m, 1H, OCH); 3,25 (d, 1H, $J=5,5$, CH); 2,19-2,11 (m, 3H, NH_2 , OH); 1,70-1,63 (m, 2H, CH_2 (H-7)); 1,37-1,32 (m, 3H, CH_3 (H-1)); 1,26-1,22 (m, 4H, 2CH_2); 0,91 (t, 3H, $J=5,7$, CH_3 (H-10)).

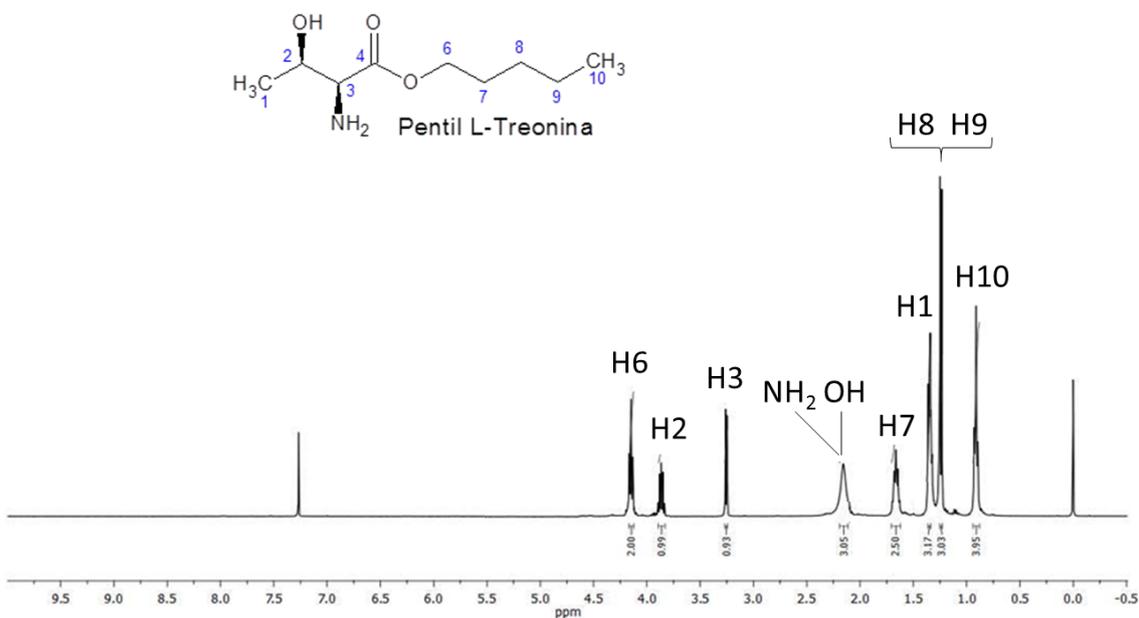


Figura 8.6 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Treonina.

Pentyl L-tryptophanate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,18 (8,18 (s, 1H, NH); 7,62 (d, 1H, $J=7,8$, CH-Ph (H-4)); 7,34 (d, 1H, $J=7,5$, CH-Ph (H-7)); 7,18 (t, 1H, $J=7,5$, CH-Ph (H-6)); 7,11 (m, 1H, CH-Ph (H-5)); 7,05 (s, 1H, CH (H-2)); 4,08 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,81 (dd, 1H, $J=7,6$, $J=4,9$, CH (H-9)); 3,27 (dd, 1H, $J=14,3$, $J=4,7$, CH_2 (H-8)); 3,04 (dd, 1H, $J=14,4$, $J=7,7$, CH_2 (H-8)); 1,73 (m, 4H, NH_2 , CH_2 (H-13)); 1,36-1,20 (m, 4H, 2CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,7$, CH_3 (H-16)).

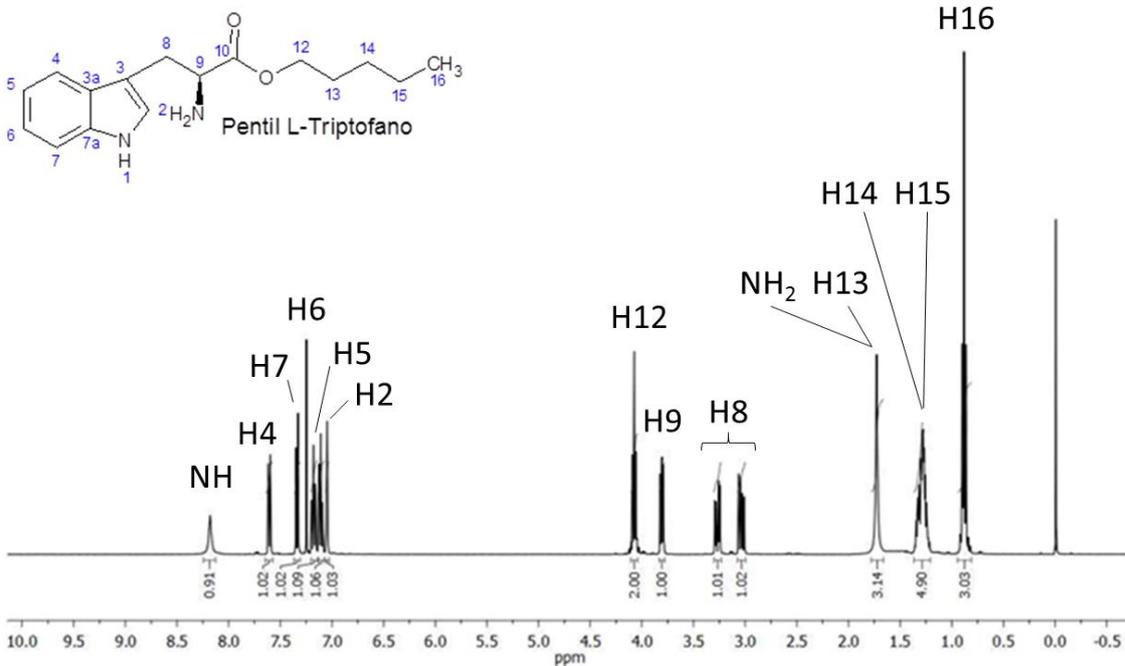


Figura 8.7 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Triptofano.

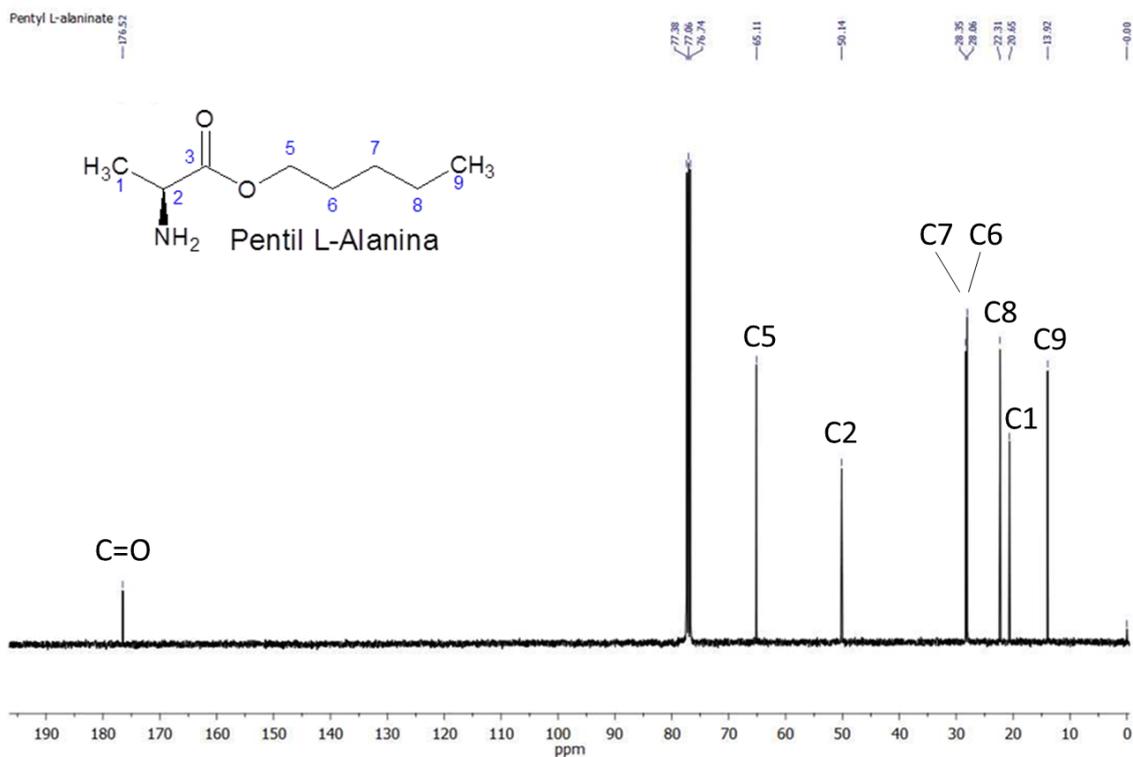


Figura 8.8 Espectro de RMN de ^{13}C do Pentil L-Alanina.

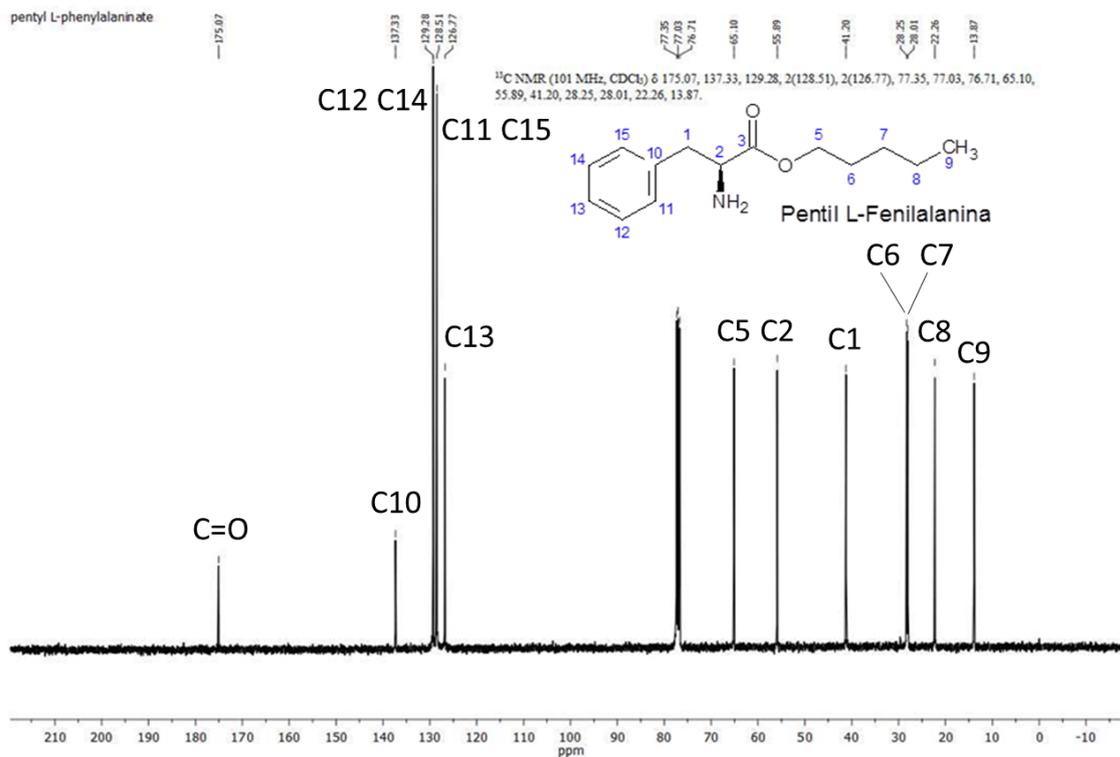


Figura 8.9 Espectro de RMN de ^{13}C do Pentil L-Fenilalanina.

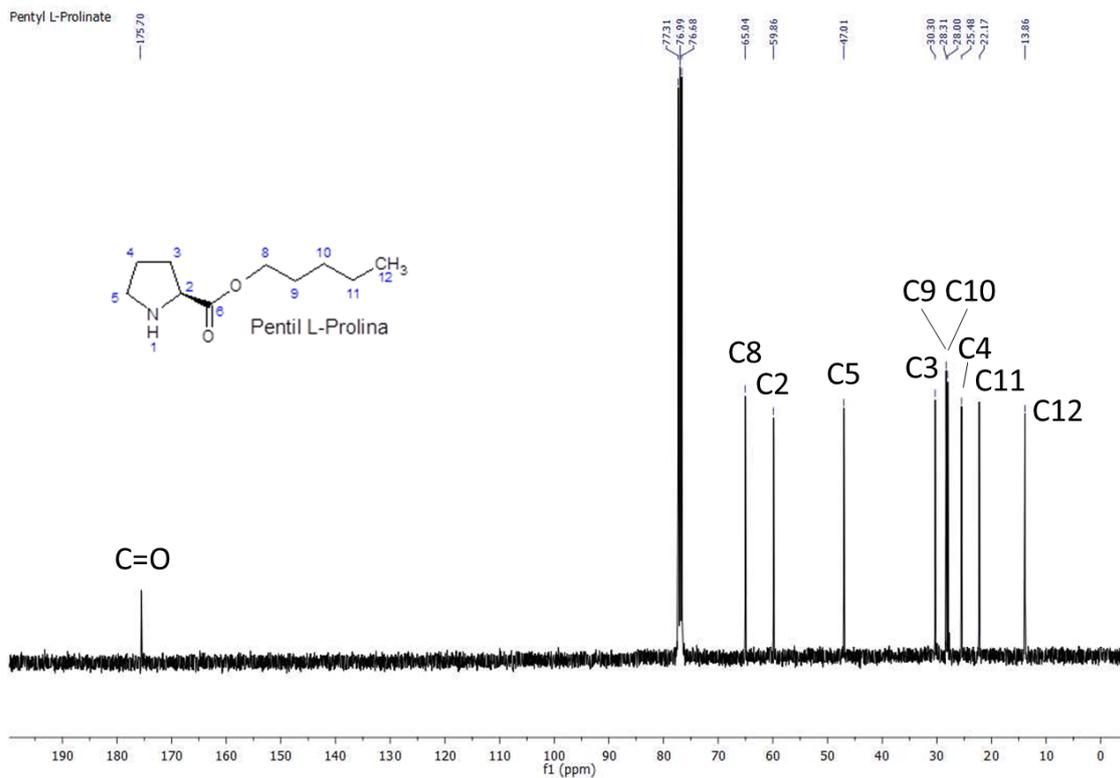


Figura 8.10 Espectro de RMN de ^{13}C do Pentil L-Prolina.

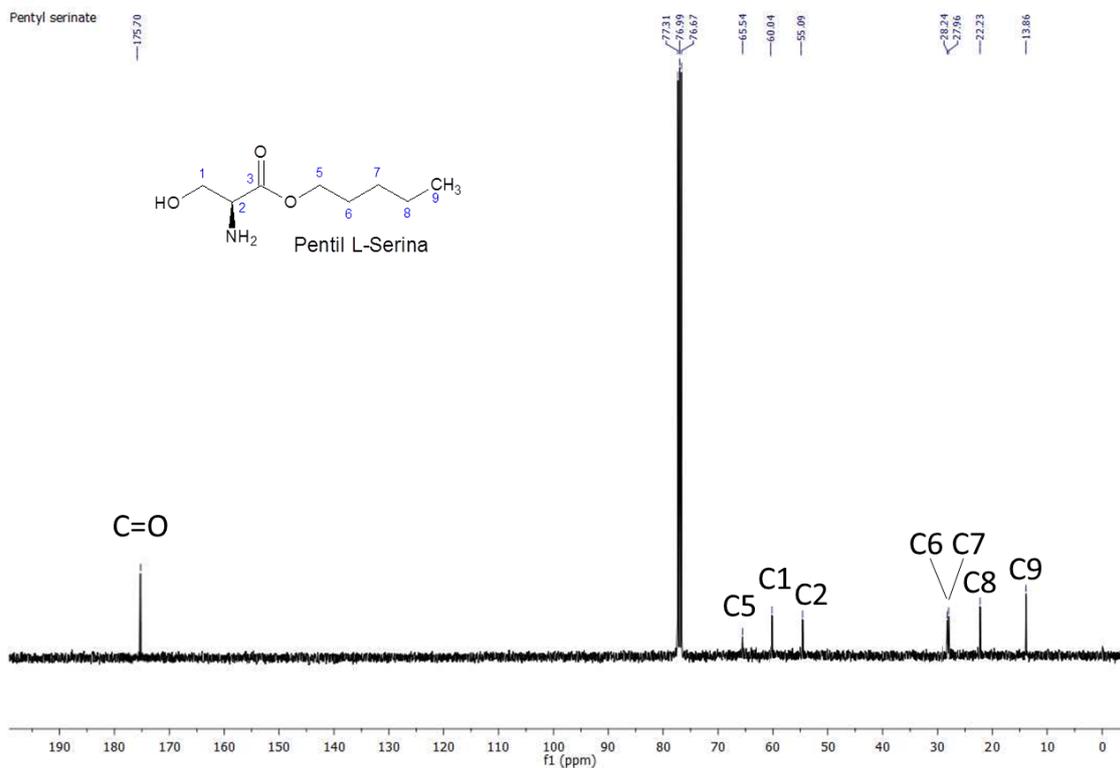


Figura 8.11 Espectro de RMN de ^{13}C do Pentil L-Serina.

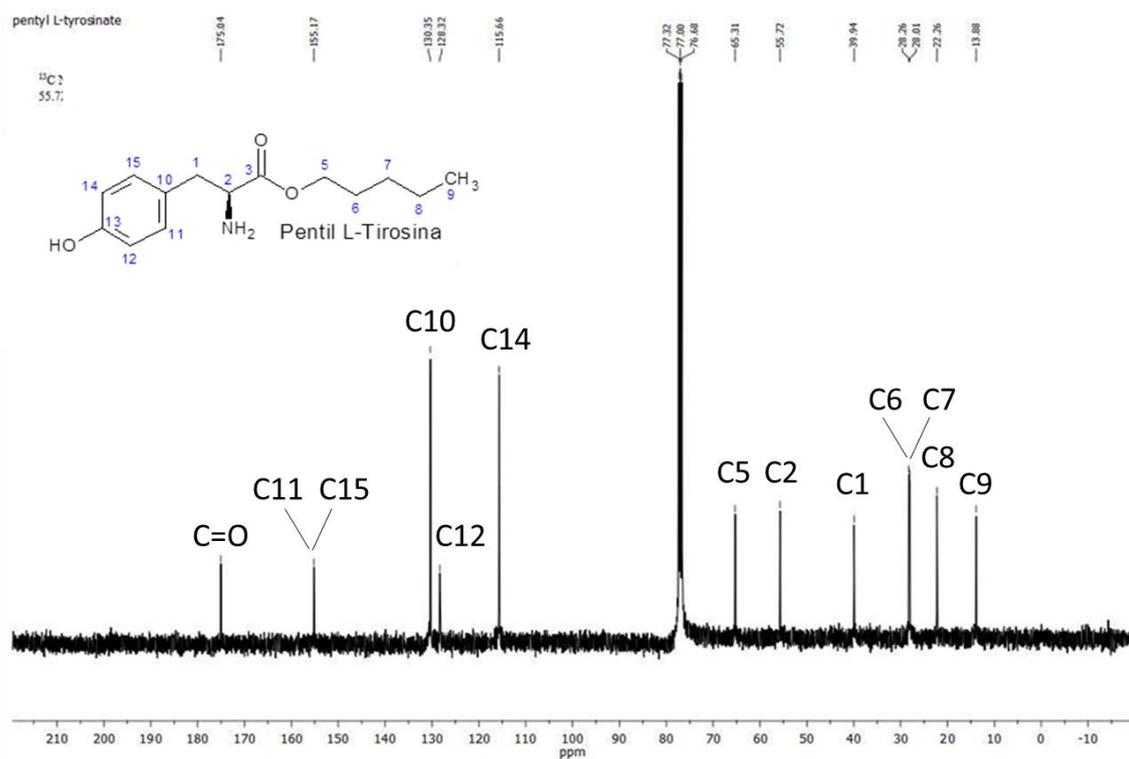


Figura 8.12 Espectro de RMN de ^{13}C do Pentil L-Tirosina.

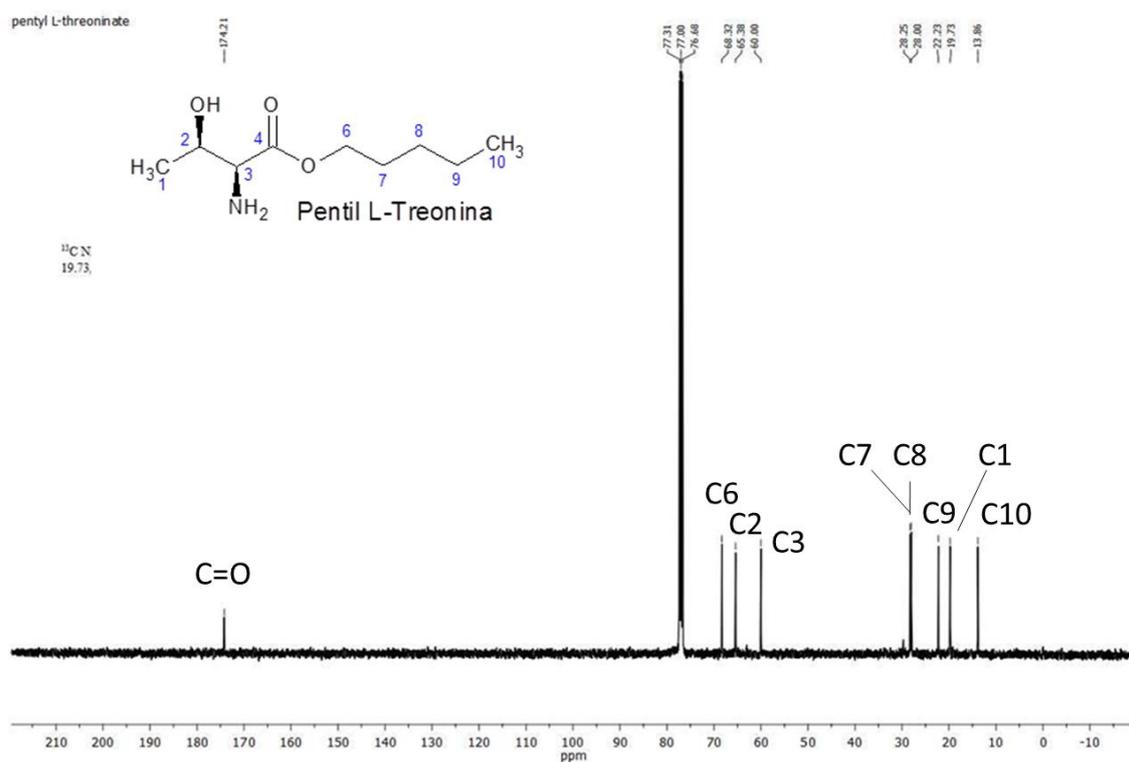


Figura 8.13 Espectro de RMN de ^{13}C do Pentil L-Treonina.

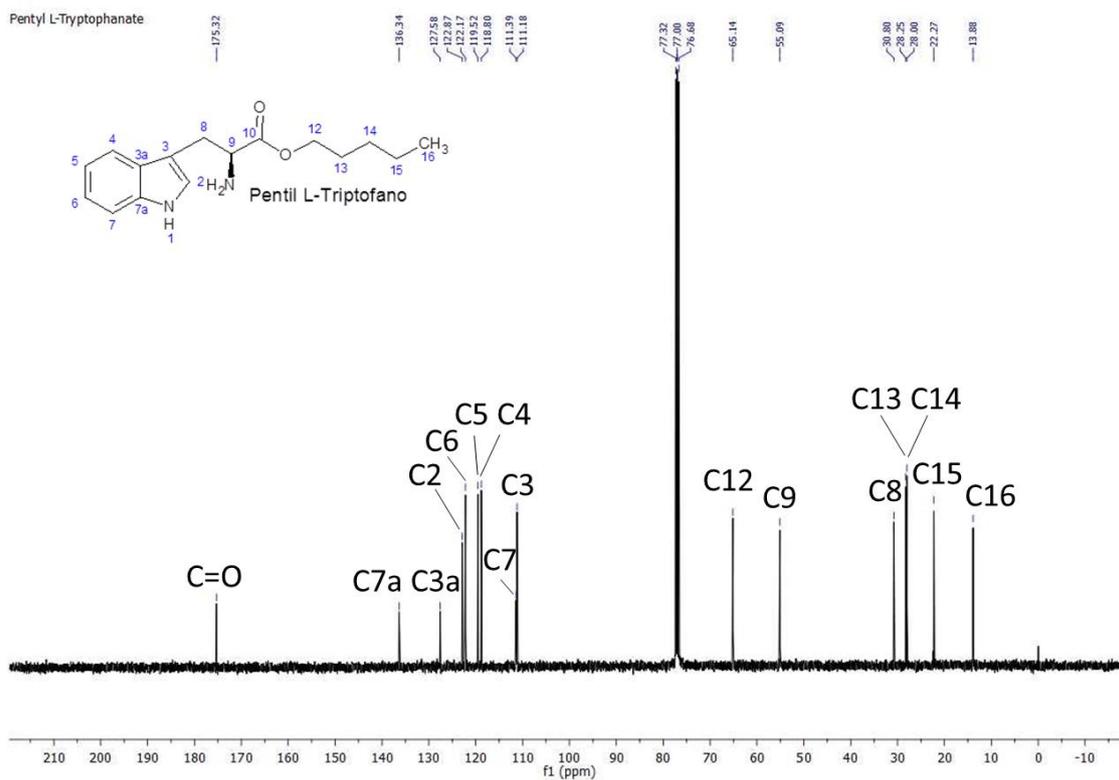


Figura 8.14 Espectro de RMN de ^{13}C do Pentil L-Triptofano.

nonyl L-alaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.12 (t, 2H, $J=7.6$, OCH_2); 3.55 (dd, 1H, $J=13.4$, $J=6.4$, CH); 1.72-1.60 (m, 4H, NH_2 e CH_2 (H-6)); 1.50-1.25 (m, 15H, 6CH_2 e CH_3 (H-1)); 0.88 (t, 3H, $J=12.8$, CH_3 (H-13)).

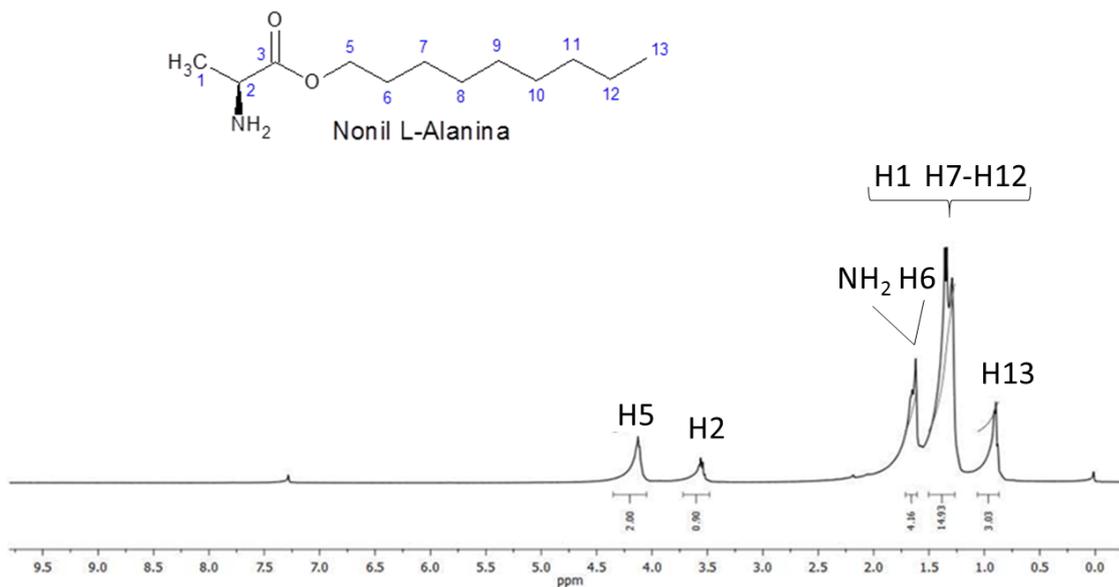


Figura 8.15 Espectro de RMN de ^1H do Nonyl L-Alanina.

nonyl L-phenylalaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,42-7,12 (m, 5H, CH-Ph); 4,09 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,72 (dd, 1H, $J=7,6$, $J=5,5$, CH (H-2)); 3,08 (dd, 1H, $J=13,4$, $J=5,4$, CH_2 (H-1)); 2,87 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=7,8$, CH_2 (H-1)); 1,71-1,47 (m, 4H, NH_2 e CH_2 (H-6)); 1,43-1,19 (m, 12H, 6 CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,6$, CH_3 (H-13)).

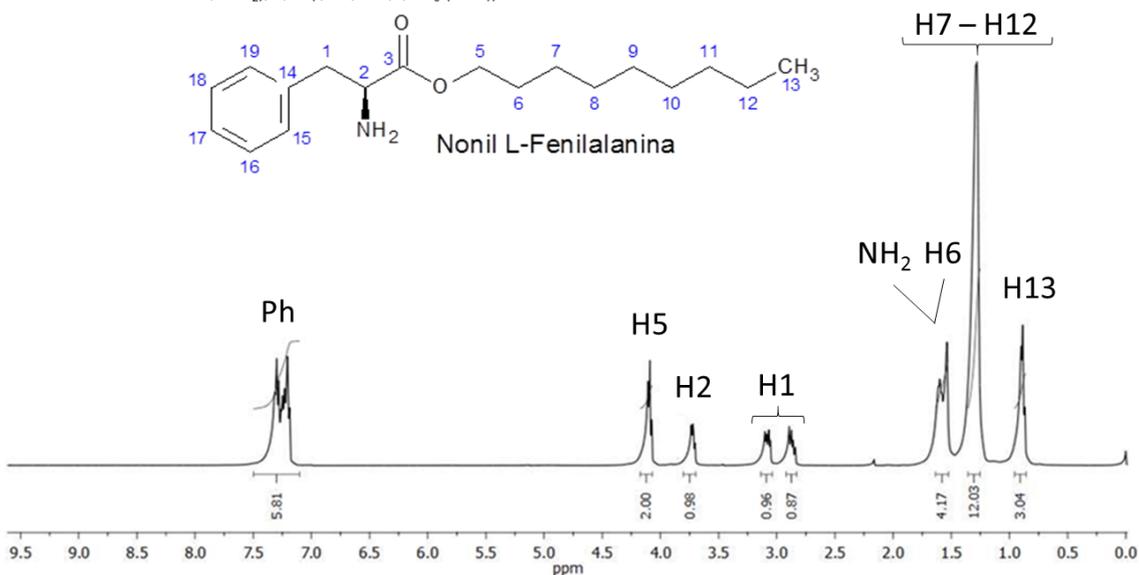


Figura 8.16 Espectro de RMN de ^1H do Nonyl L-Fenilalanina.

Nonyl L-Proline

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 4,03 (t, 2H, $J=7,9$, OCH_2); 3,67 (dd, 1H, $J=8,6$, $J=5,5$, CH (H-2)); 2,90 (dd, 1H, $J=6,7$, $J=3,3$, CH_2 (H-5)); 2,78 (dd, 1H, $J=6,7$, $J=3,7$, CH_2 (H-5)); 2,04-1,92 (m, 1H, CH_2 (H-3)); 1,77-1,51 (m, 5H, CH_2 (H-3, H-4 e H-9)); 1,34-1,16 (m, 13H, NH, 6 CH_2); 0,86 (t, 3H, $J=6,9$, CH_3 (H-16)).

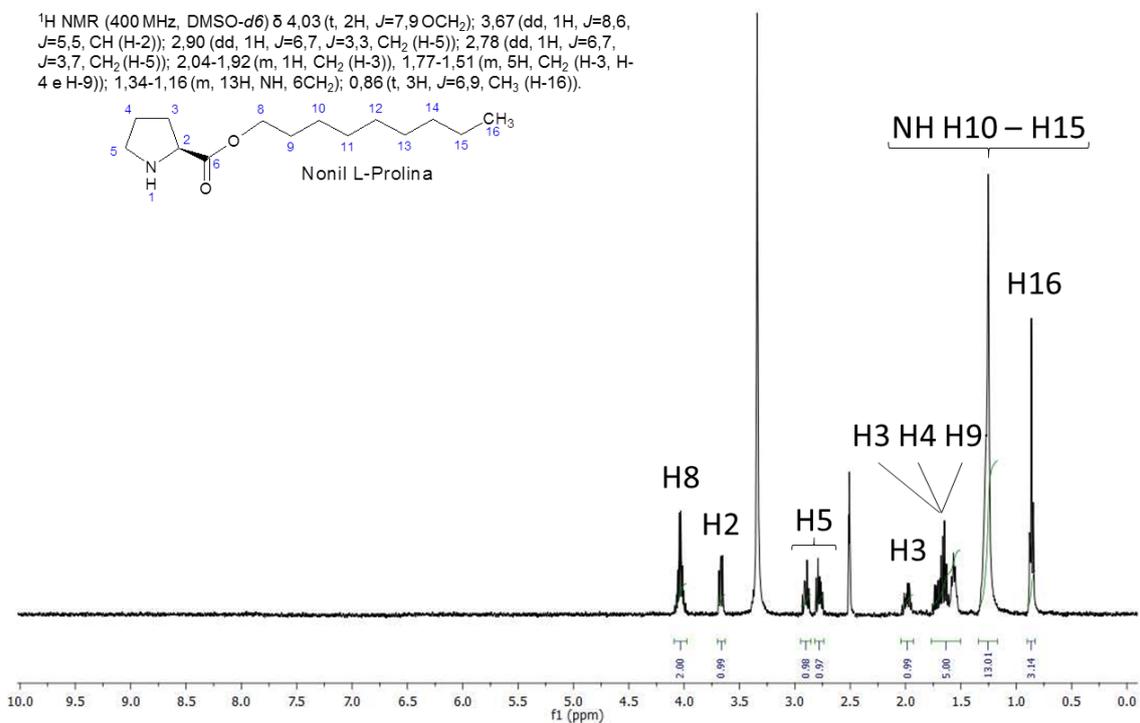
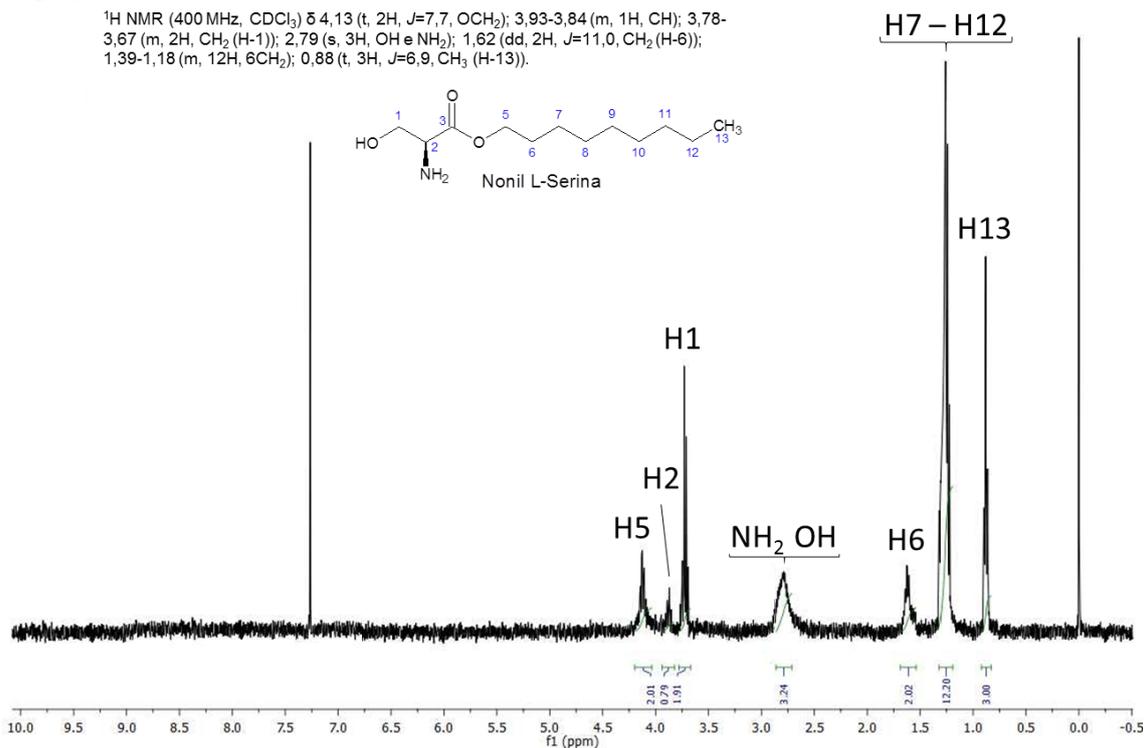


Figura 8.17 Espectro de RMN de ^1H do Nonyl L-Prolina.

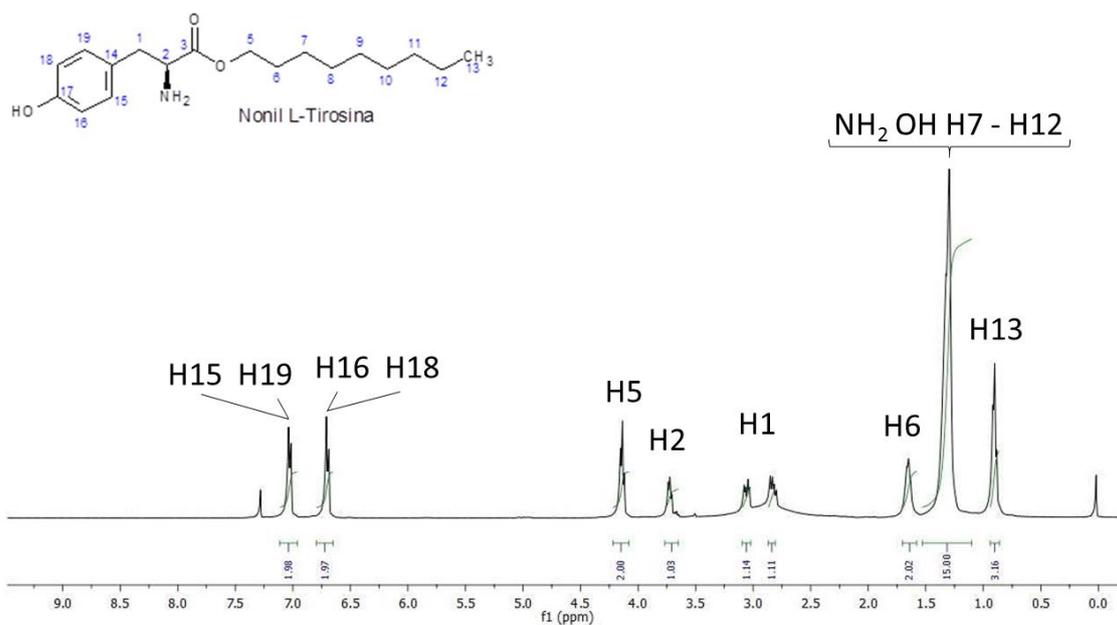
Nonyl L-Serinate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,13 (t, 2H, $J=7,7$, OCH_2); 3,93-3,84 (m, 1H, CH); 3,78-3,67 (m, 2H, CH_2 (H-1)); 2,79 (s, 3H, OH e NH_2); 1,62 (dd, 2H, $J=11,0$, CH_2 (H-6)); 1,39-1,18 (m, 12H, 6CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,9$, CH_3 (H-13)).

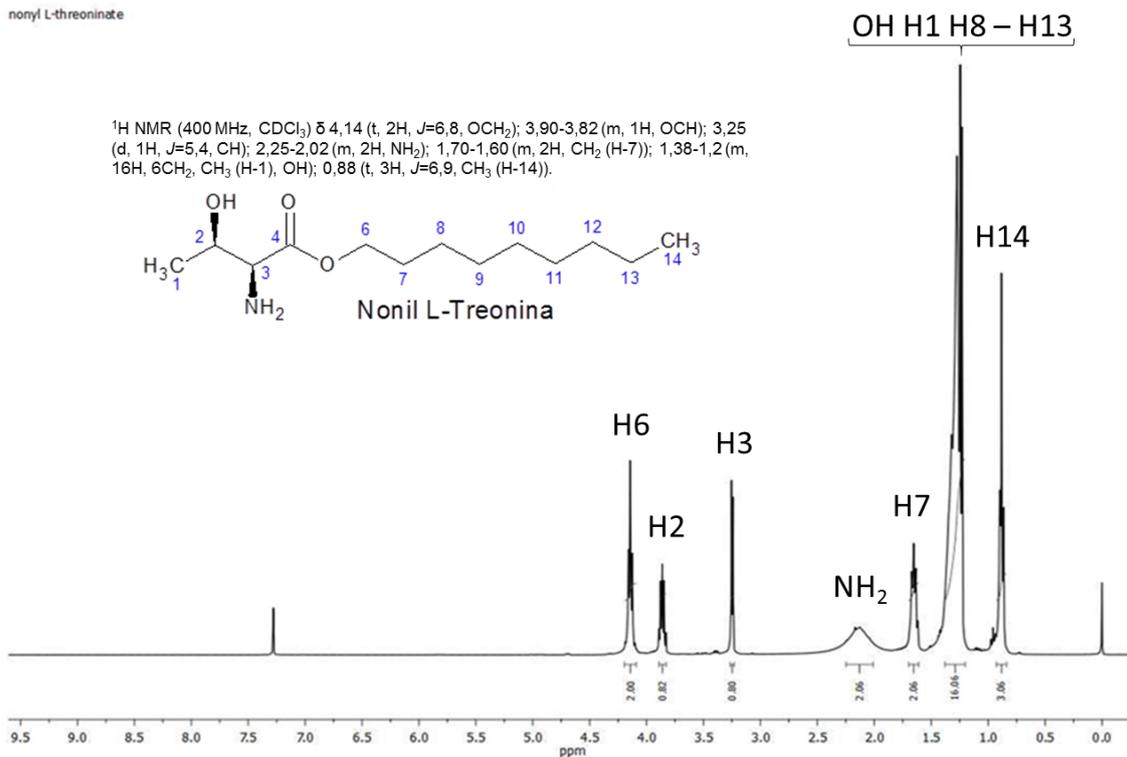
Figura 8.18 Espectro de RMN de ^1H do Nonyl L-Serina.

Nonyl L-Tyrosinate

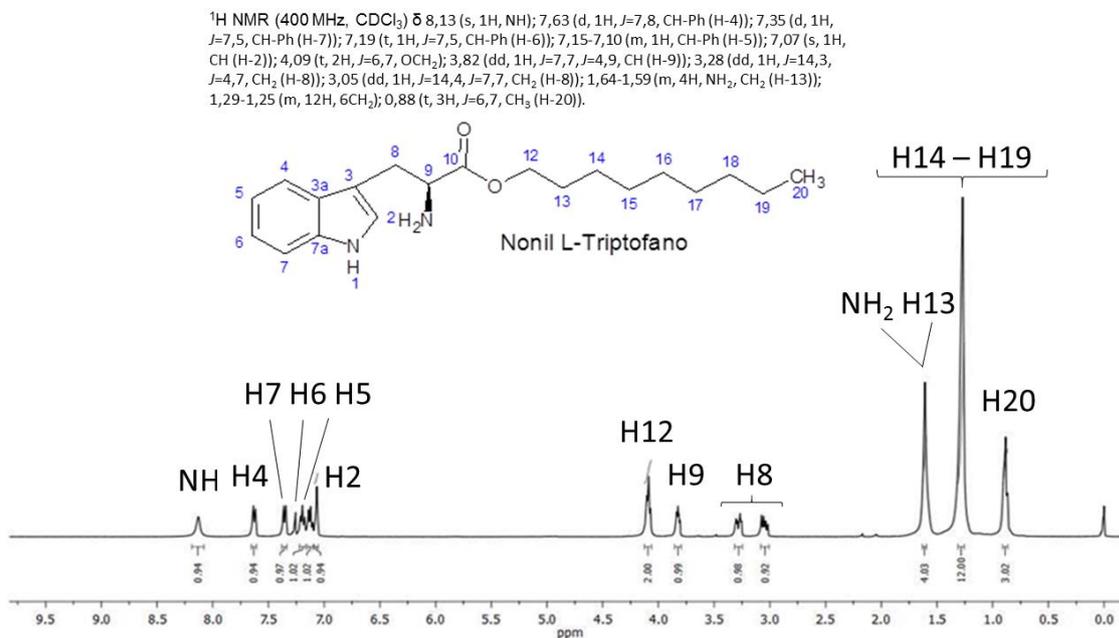
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,01 (d, 2H, $J=8,2$, CH-Ph (15 e 19)); 6,68 (d, 2H, $J=8,3$, CH-Ph (H-16 e H-18)); 4,12 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,70 (dd, 1H, $J=7,6$, $J=5,1$, CH); 3,04 (dd, 1H, $J=13,5$, $J=4,9$, CH_2 (H-1)); 2,81 (dd, 1H, $J=13,6$, $J=7,7$, CH_2 (H-1)); 1,68-1,57 (m, 2H, CH_2); 1,48-1,16 (m, 15H, 6CH_2 , NH_2 , OH); 0,88 (t, 3H, $J=6,6$, CH_3 (H-13)).

Figura 8.19 Espectro de RMN de ^1H do Nonyl L-Tirosina.

nonyl L-threoninate



nonyl L-tryptophanate



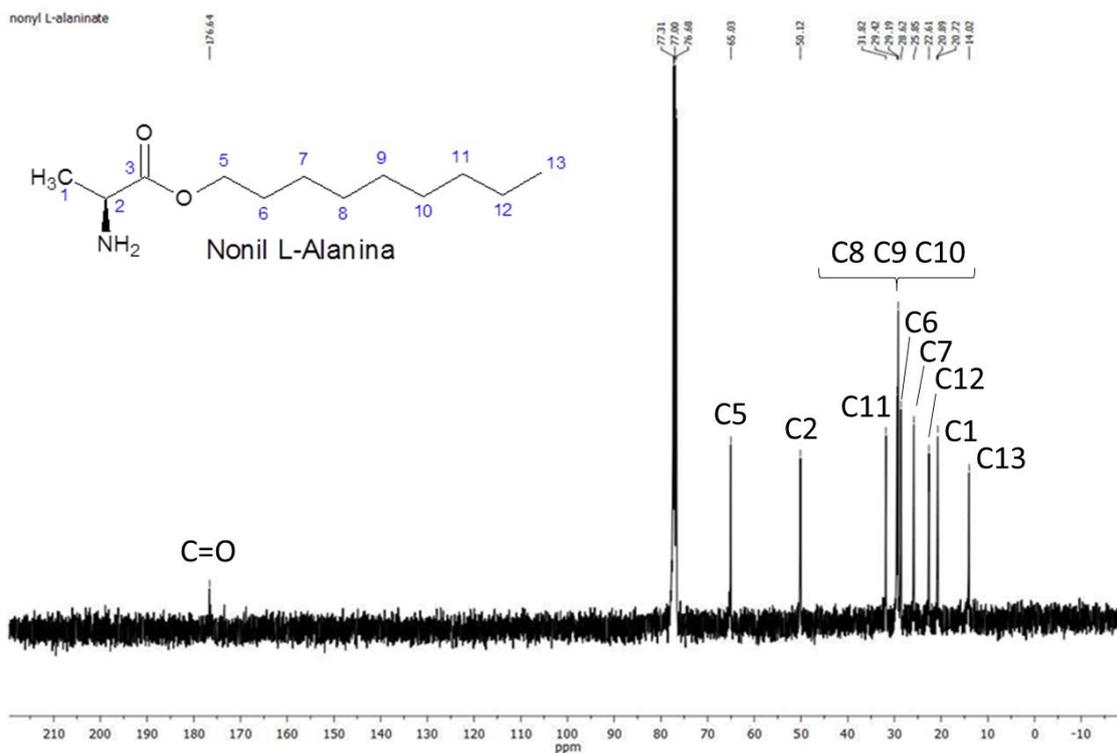


Figura 8.22 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Alanina.

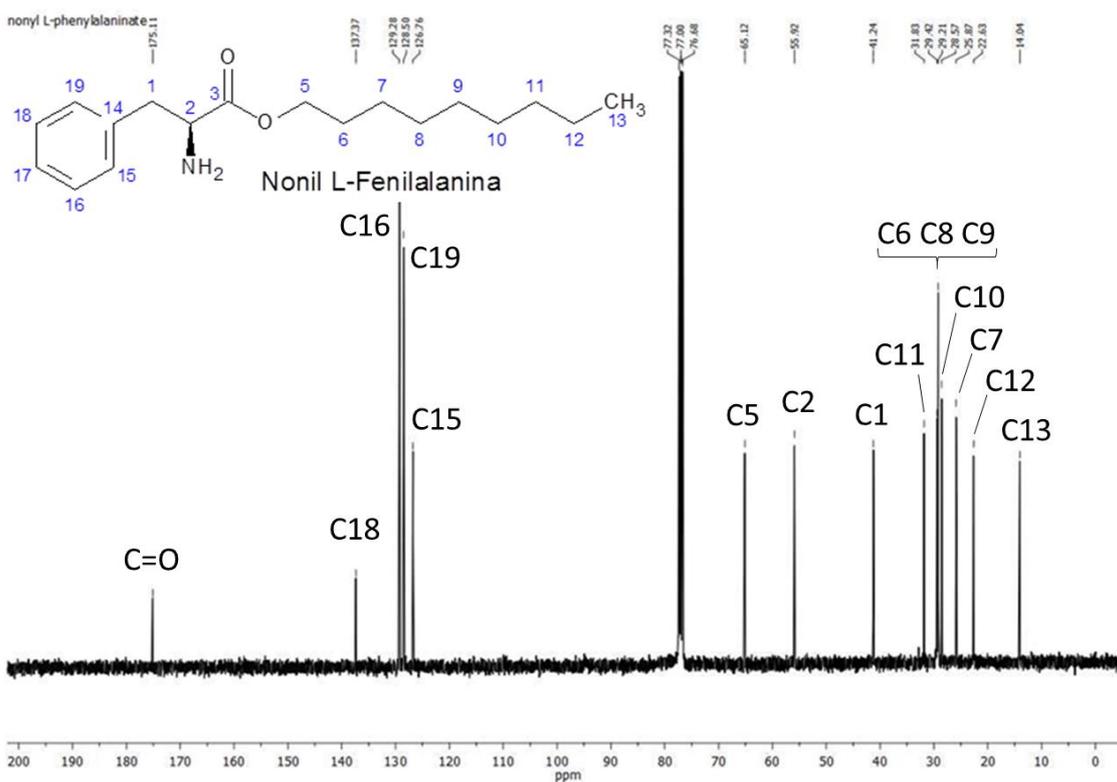
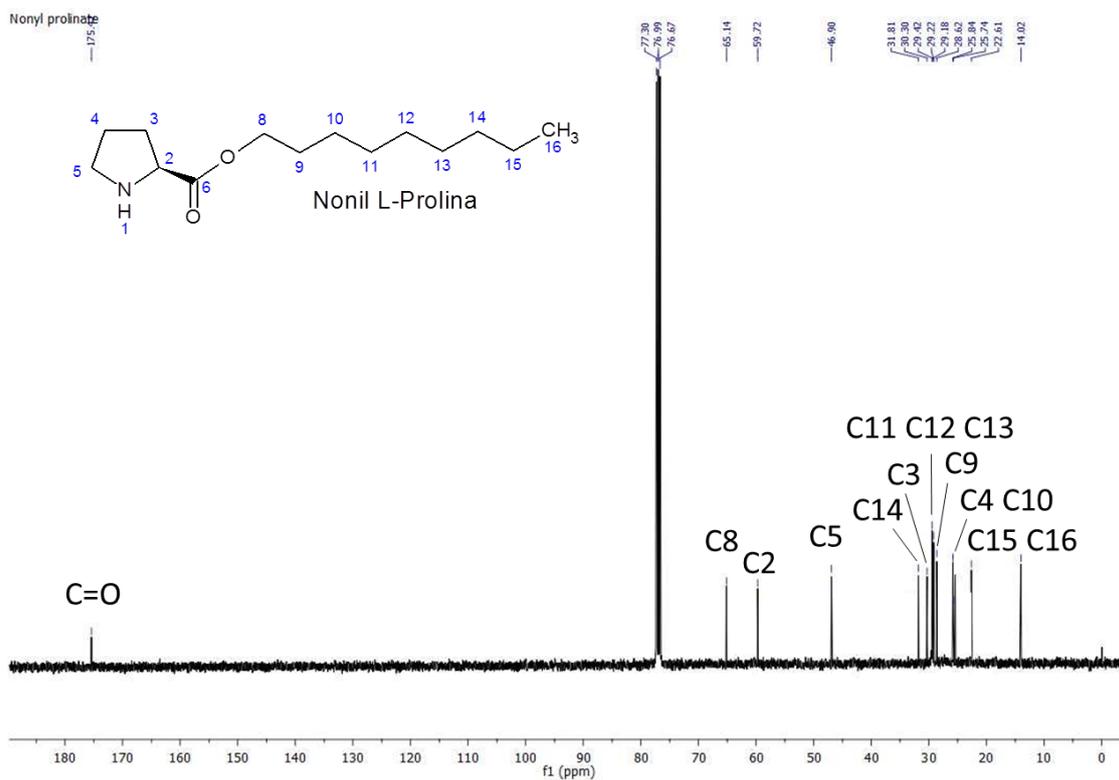
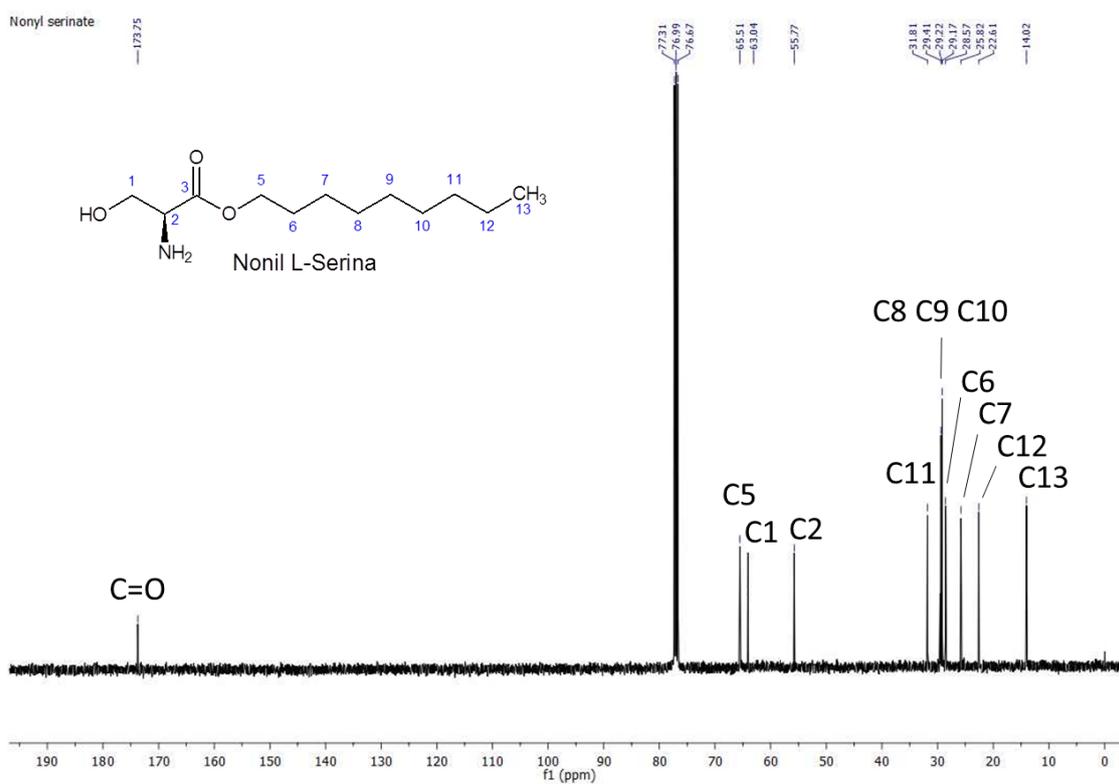
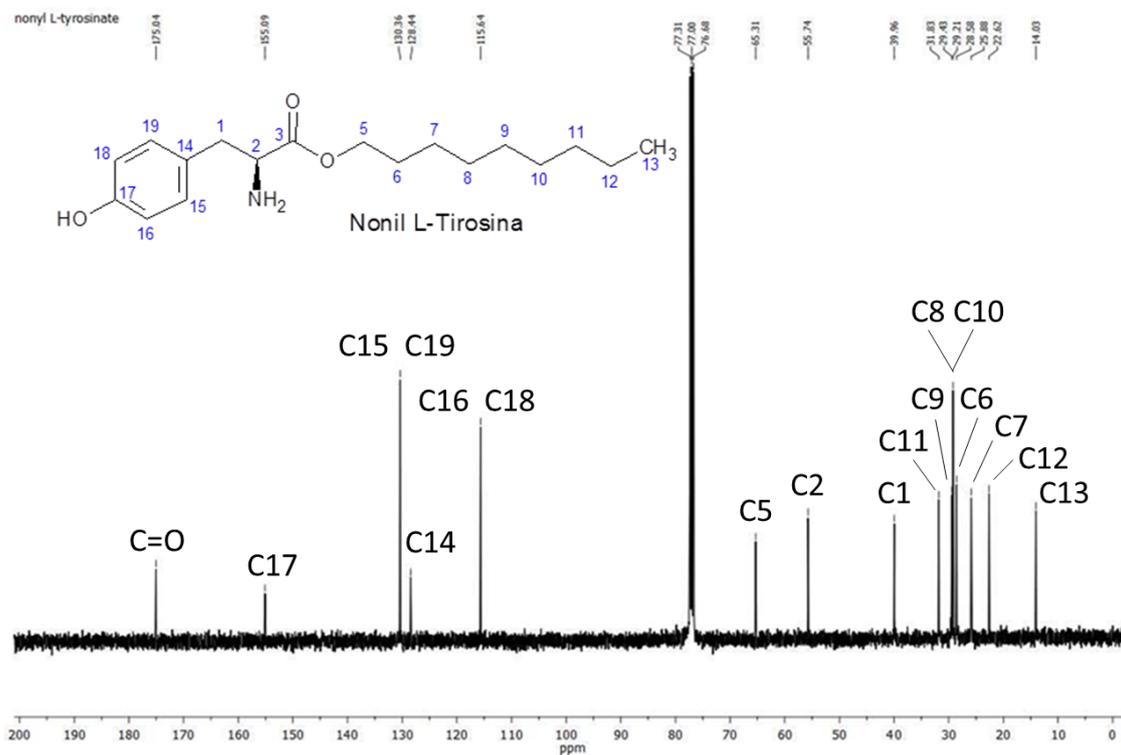
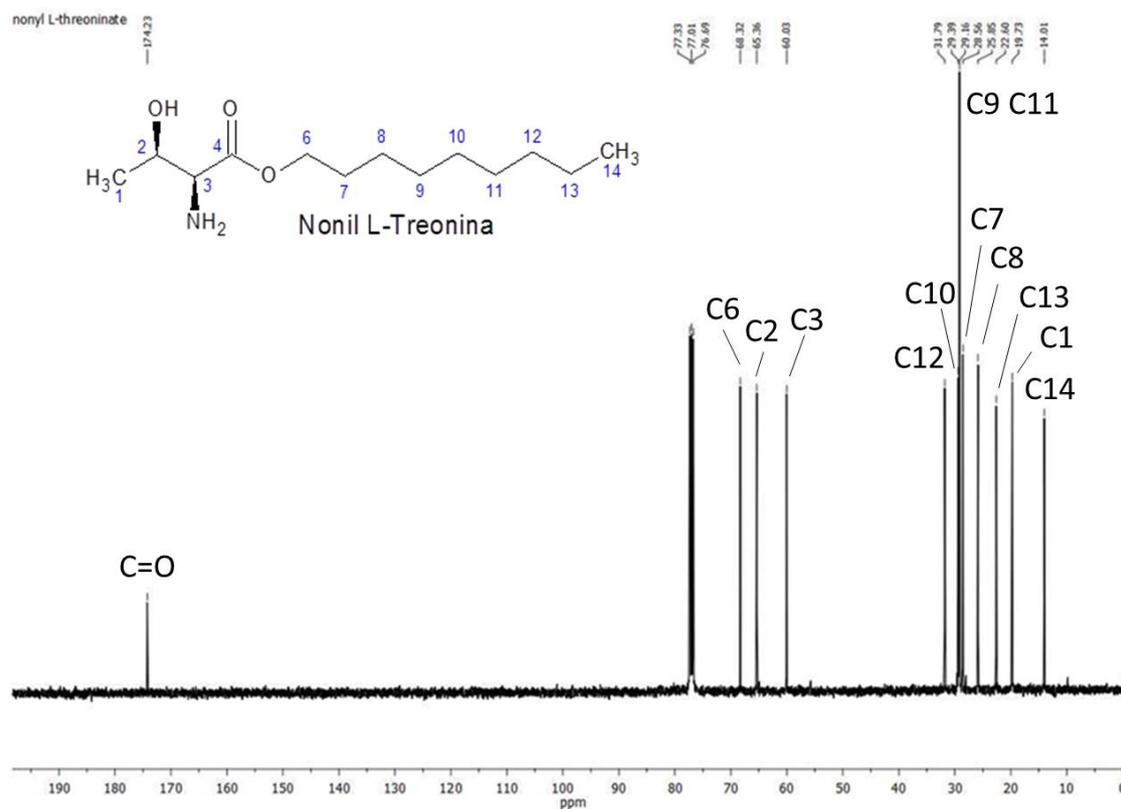


Figura 8.23 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Fenilalanina.

Figura 8.24 Espectro de RMN de ¹³C do Nonyl L-Prolina.Figura 8.25 Espectro de RMN de ¹³C do Nonyl L-Serina.

Figura 8.26 Espectro de RMN de ¹³C do Nonil L-Tirosina.Figura 8.27 Espectro de RMN de ¹³C do Nonil L-Treonina.

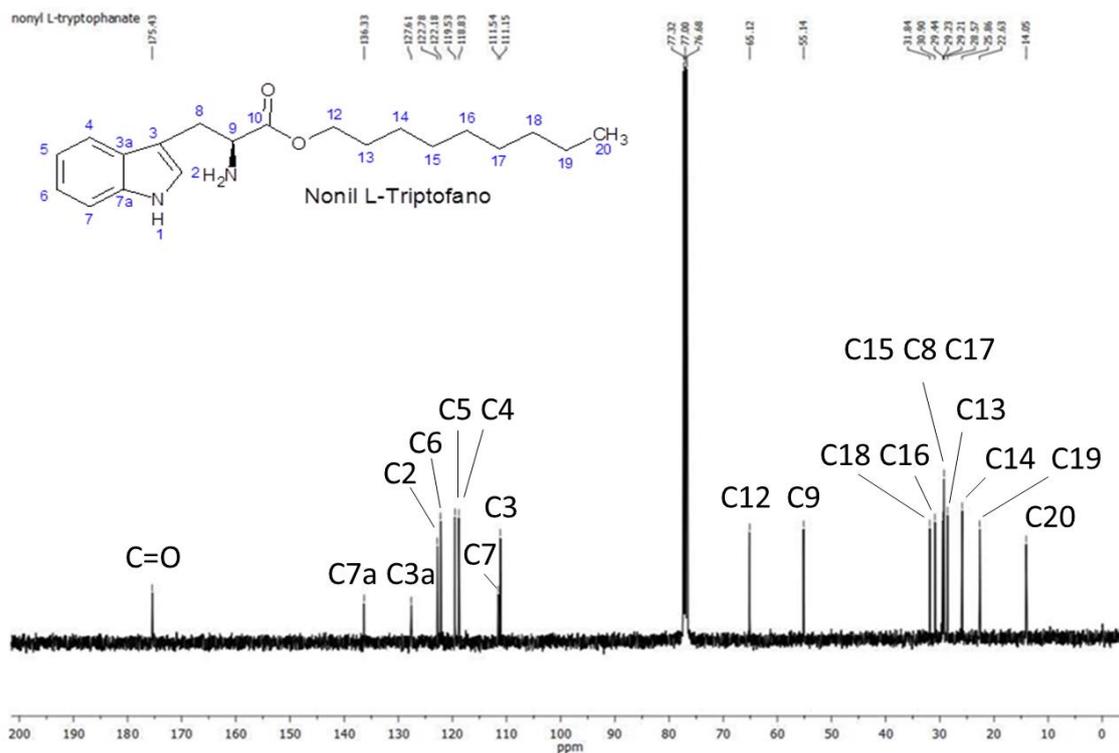


Figura 8.28 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Triptofano.

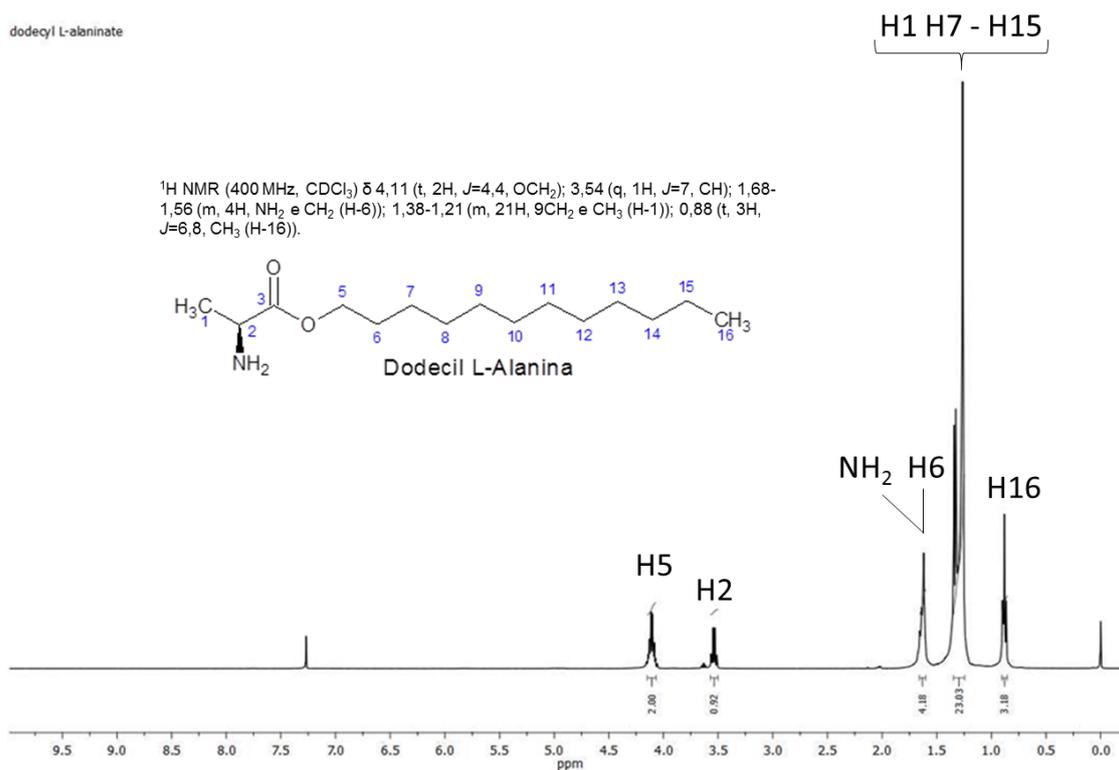


Figura 8.29 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Alanina.

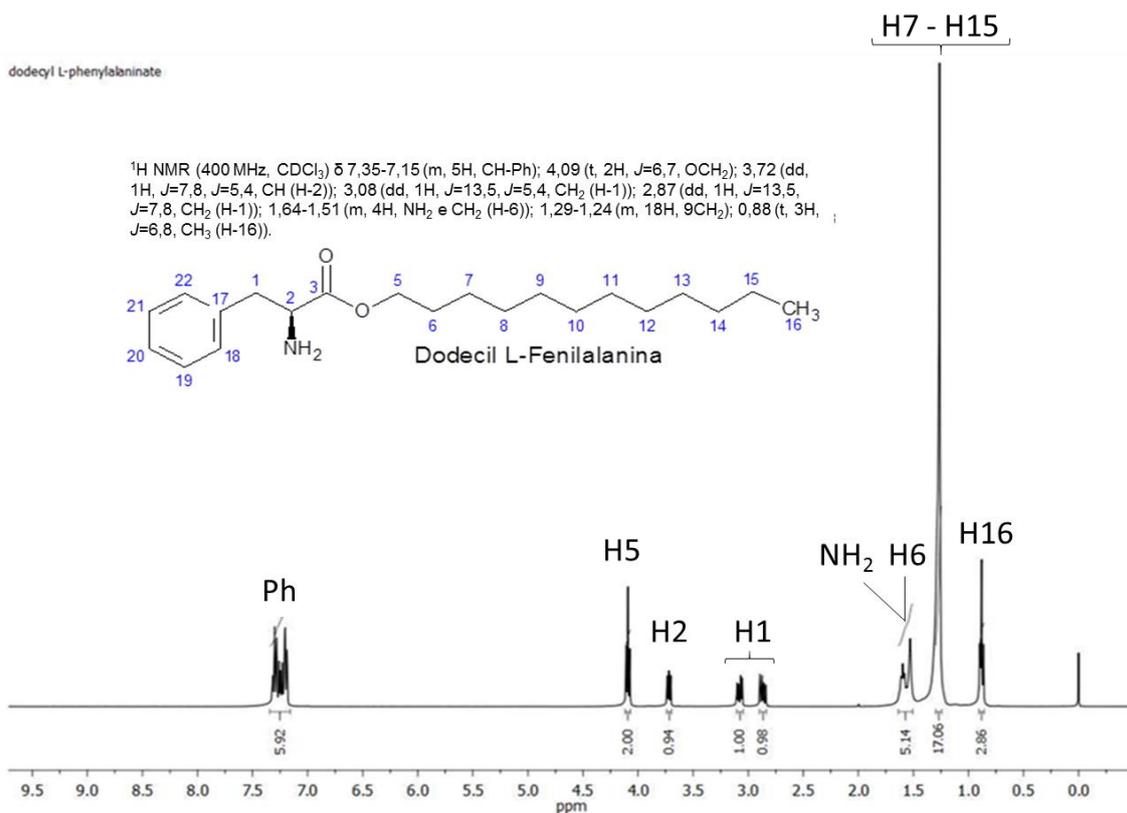


Figura 8.30 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Fenilalanina.

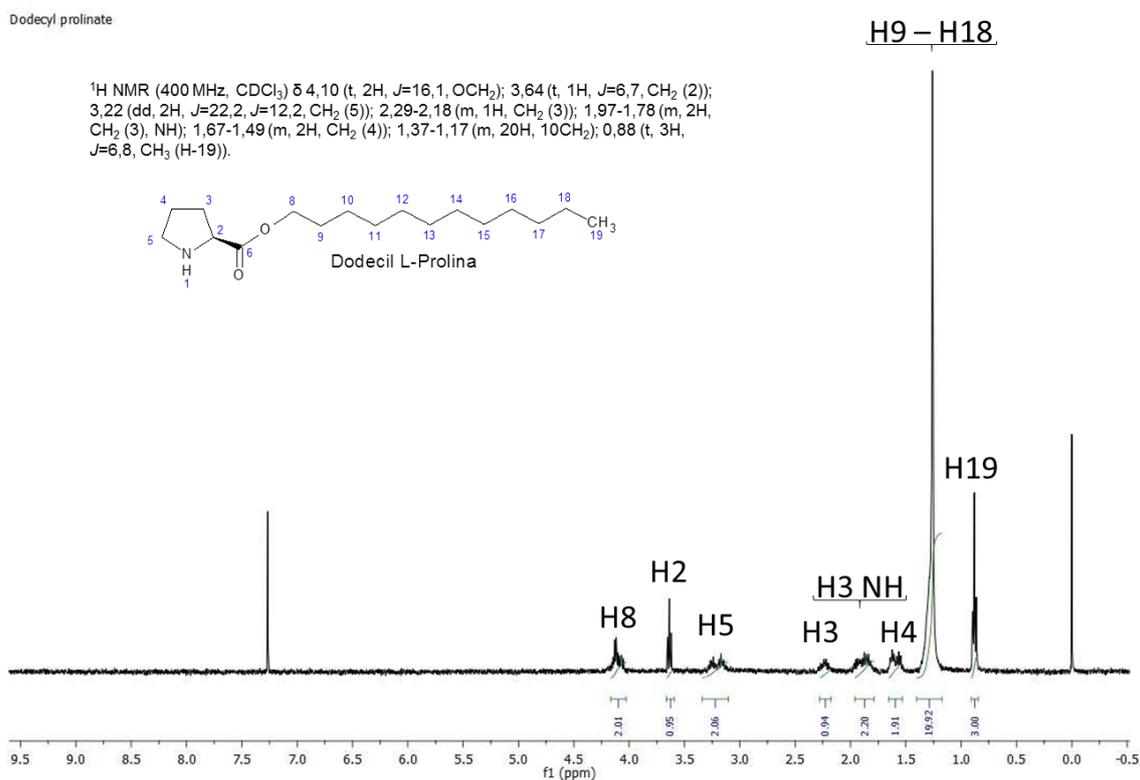


Figura 8.31 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Prolina.

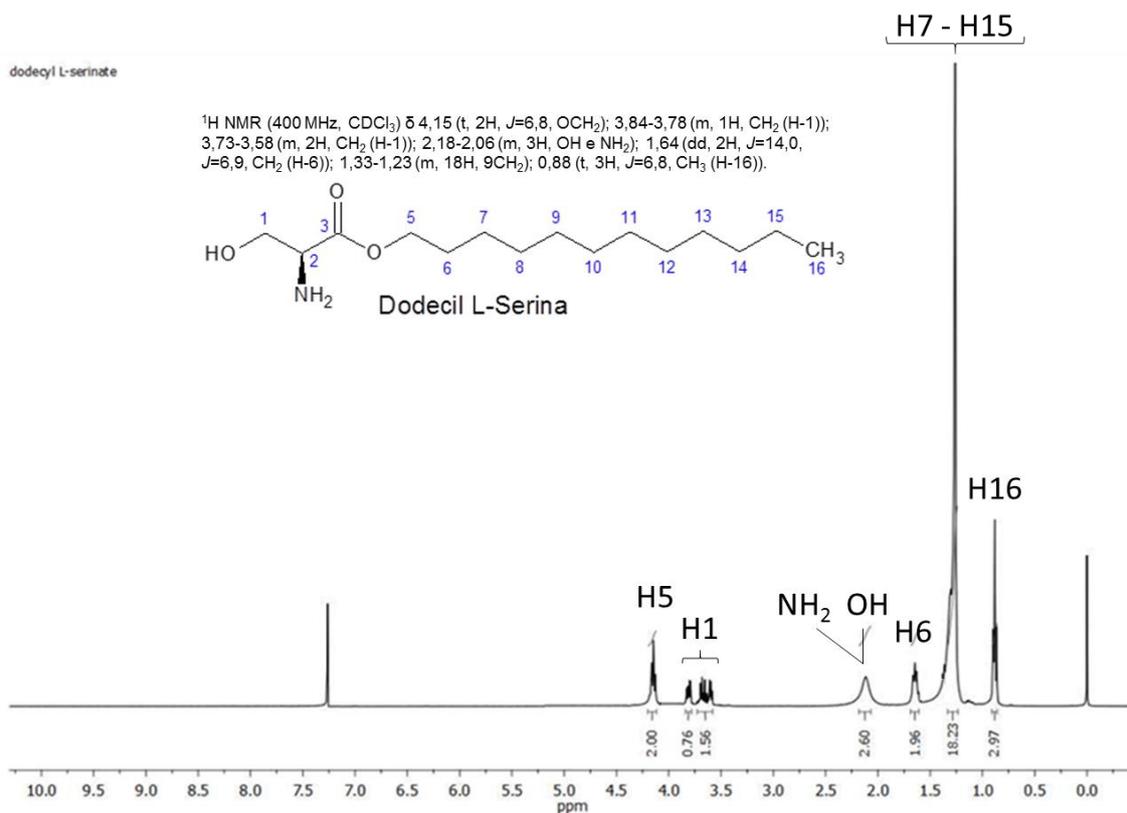


Figura 8.32 Espectro de RMN de ^1H do Dodecyl L-Serina.

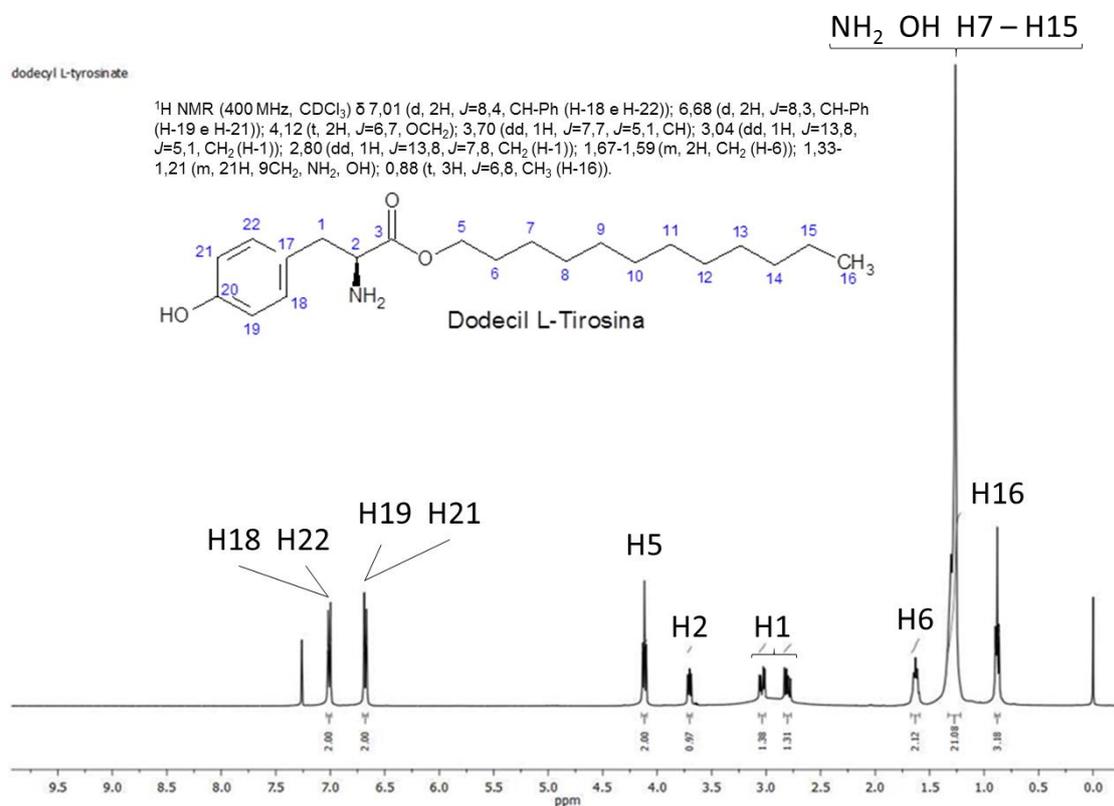


Figura 8.33 Espectro de RMN de ^1H do Dodecyl L-Tirosina.

dodecyl L-threoninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4,14 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,90-3,80 (m, 1H, OCH); 3,25 (d, 1H, $J=5,5$, CH); 1,64 (dd, 2H, $J=13,8$, $J=6,9$, CH_2 (H-7)); 1,33-1,19 (m, 24H, NH_2 , 9CH_2 , CH_3 (H-1)); OH; 0,88 (t, 3H, $J=6,7$, CH_3 (H-17)).

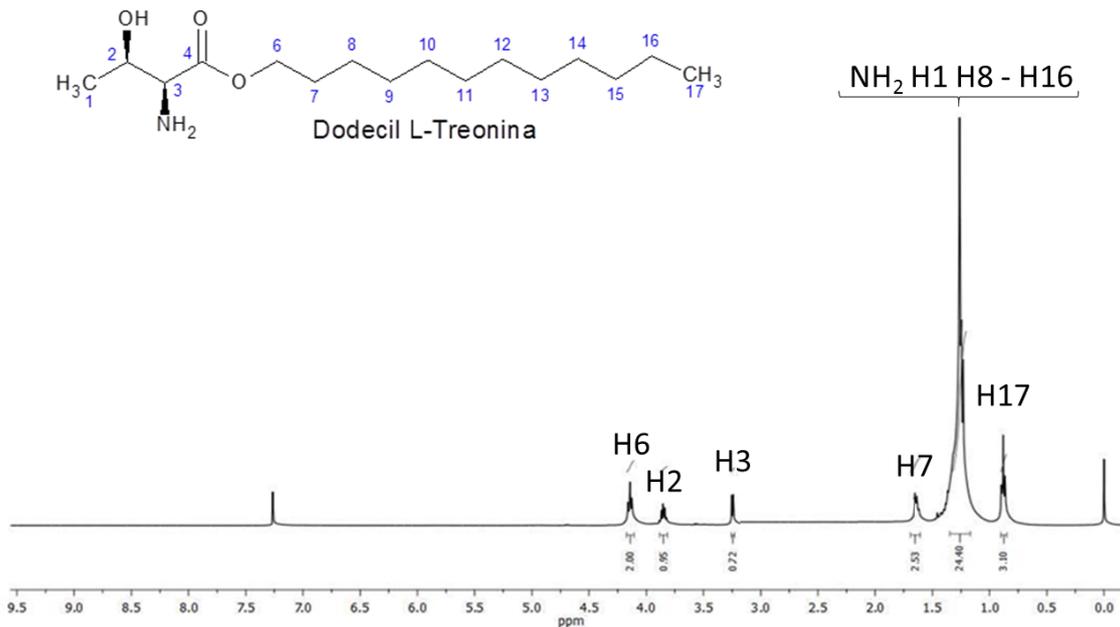


Figura 8.34 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Treonina.

dodecyl L-tryptophanate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,11 (s, 1H, NH); 7,62 (d, 1H, $J=7,9$, CH-Ph (H-4)); 7,35 (d, 1H, $J=8,1$, CH-Ph (H-7)); 7,19 (t, 1H, $J=7,1$, CH-Ph (H-6)); 7,12-7,10 (t, 1H, $J=7,0$, CH-Ph (H-5)); 7,07 (s, 1H, CH (H-2)); 4,08 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,82 (dd, 1H, $J=7,7$, $J=5,0$, CH (H-9)); 3,28 (dd, 1H, $J=14,4$, $J=4,9$, CH_2 (H-8)); 3,04 (dd, 1H, $J=14,4$, $J=7,7$, CH_2 (H-8)); 1,66-1,54 (m, 4H, NH_2 , CH_2 (H-13)); 1,29-1,24 (m, 18H, 9CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3 (H-23)).

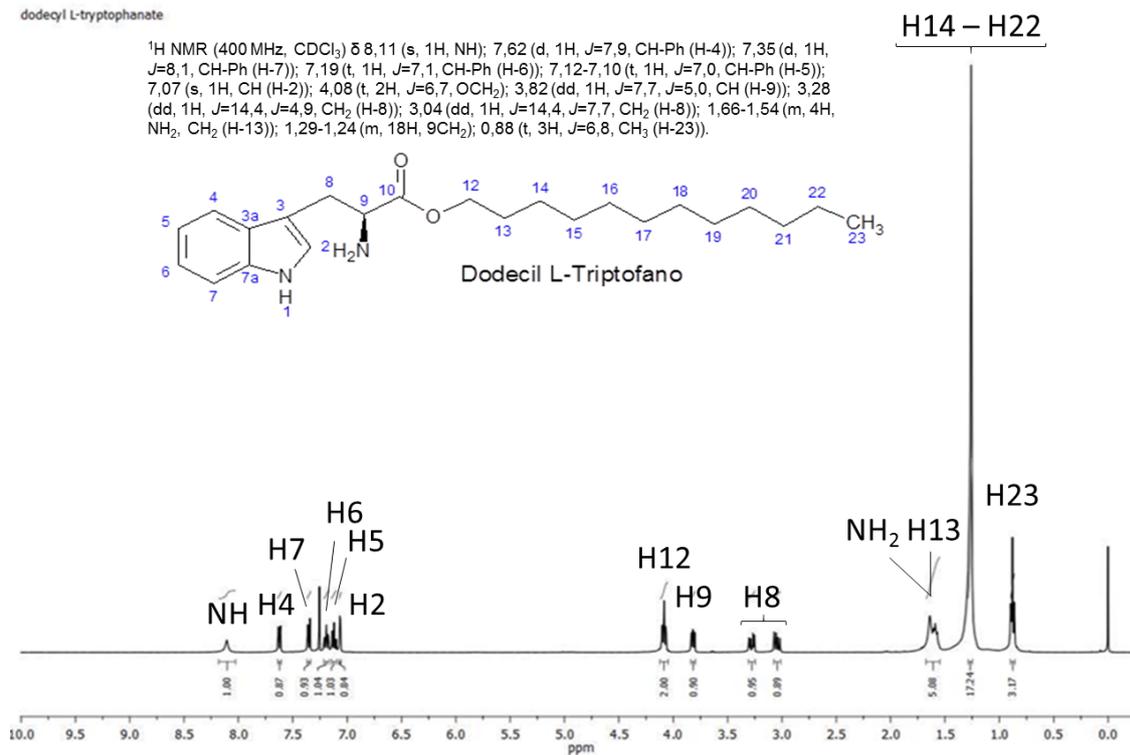


Figura 8.35 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Triptofano.

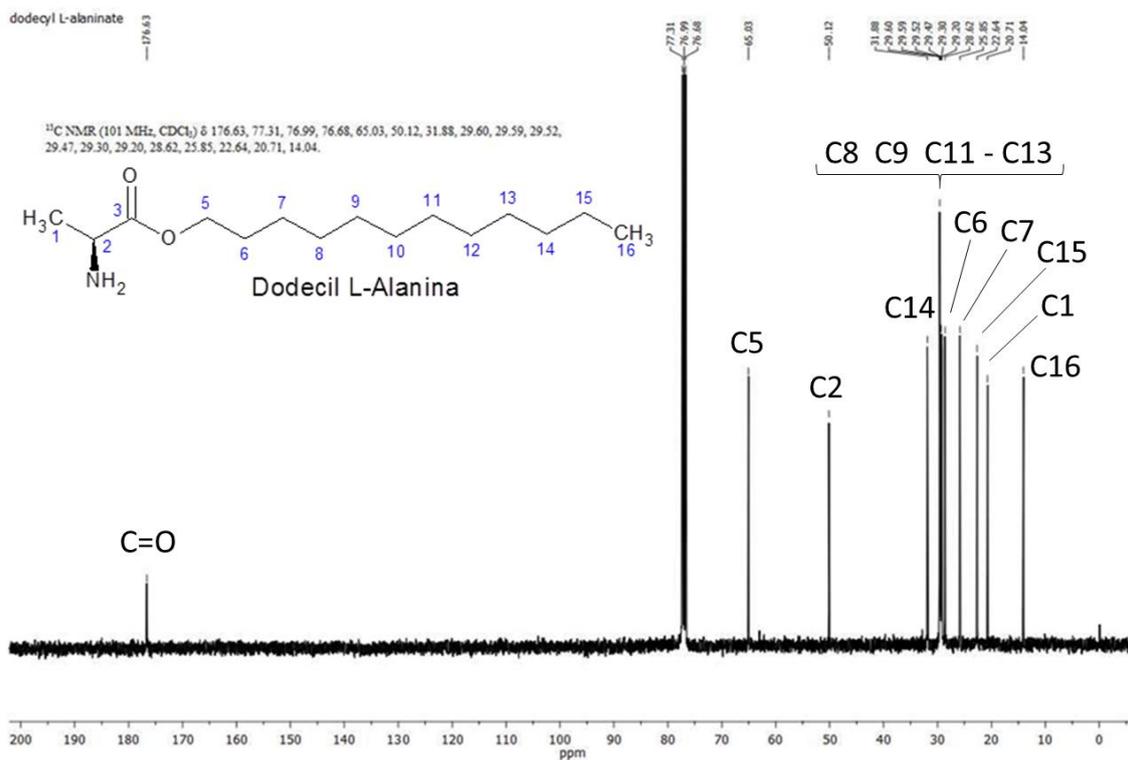


Figura 8.36 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Alanina.

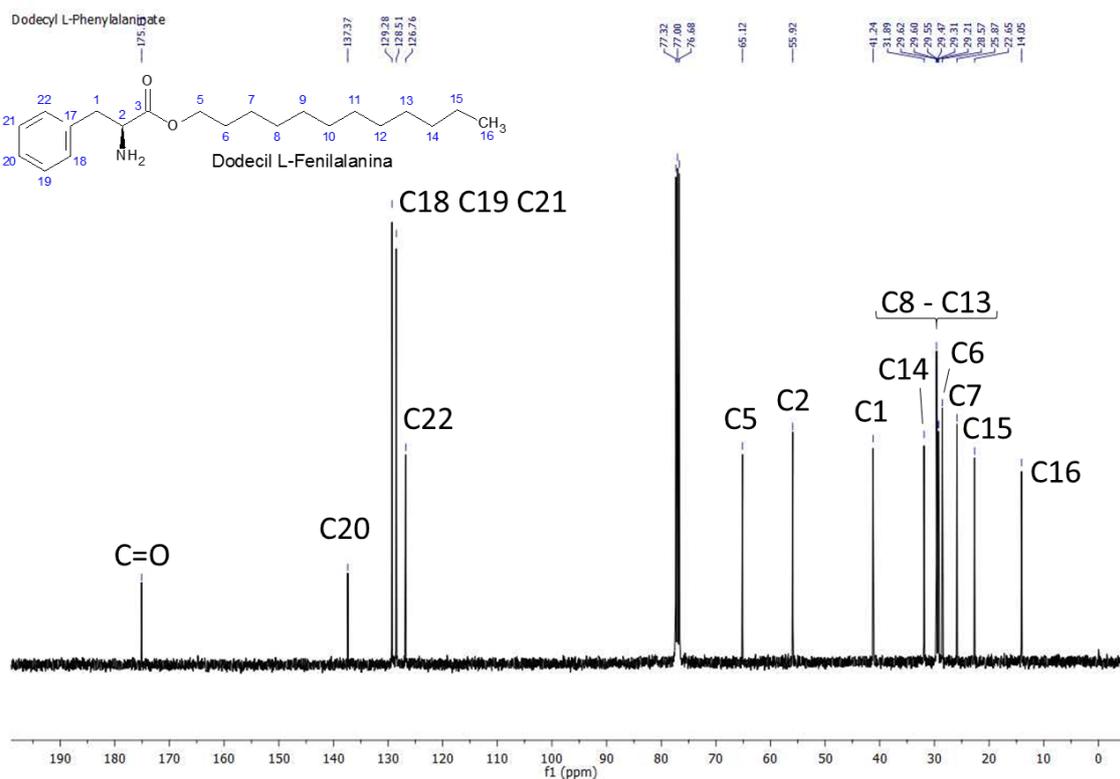


Figura 8.37 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Fenilalanina.

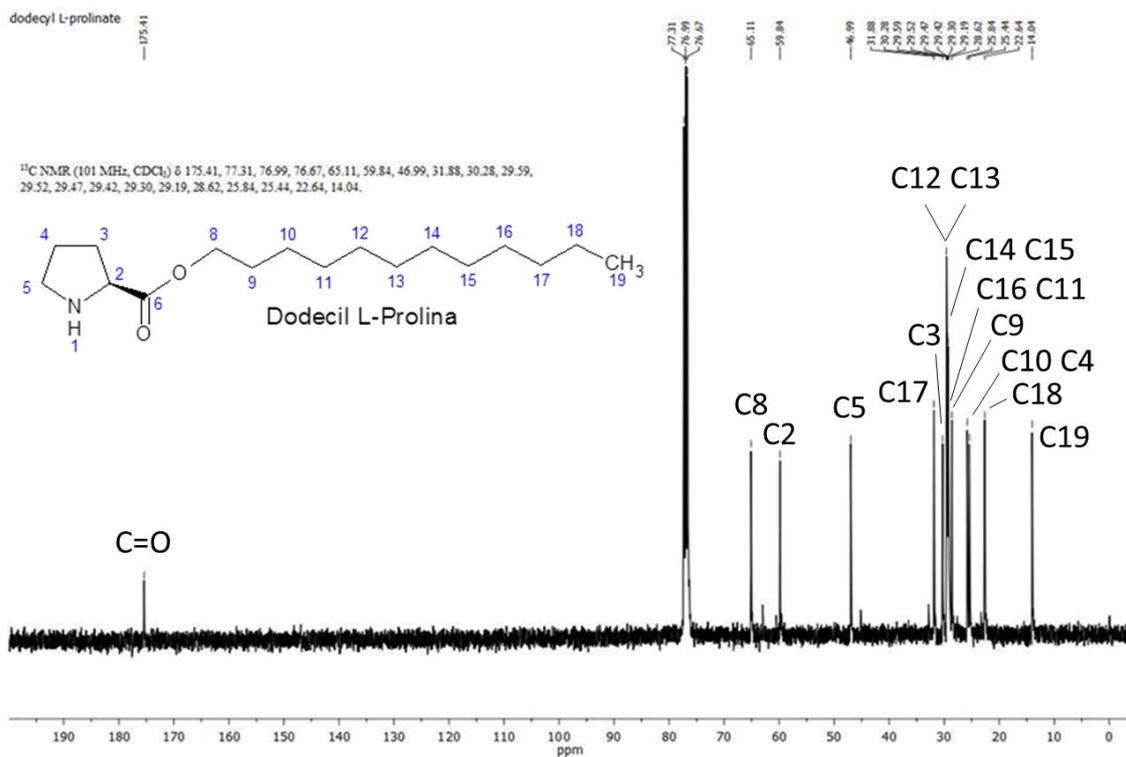


Figura 8.38 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Prolina.

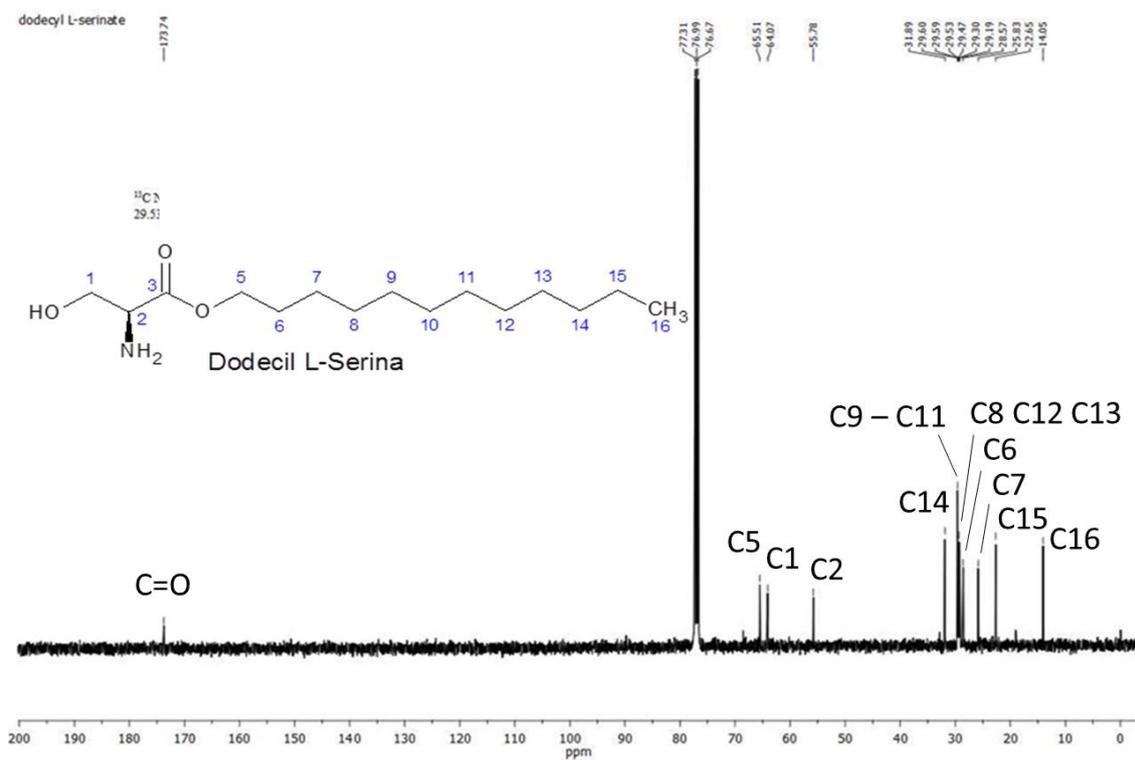


Figura 8.39 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Serina.

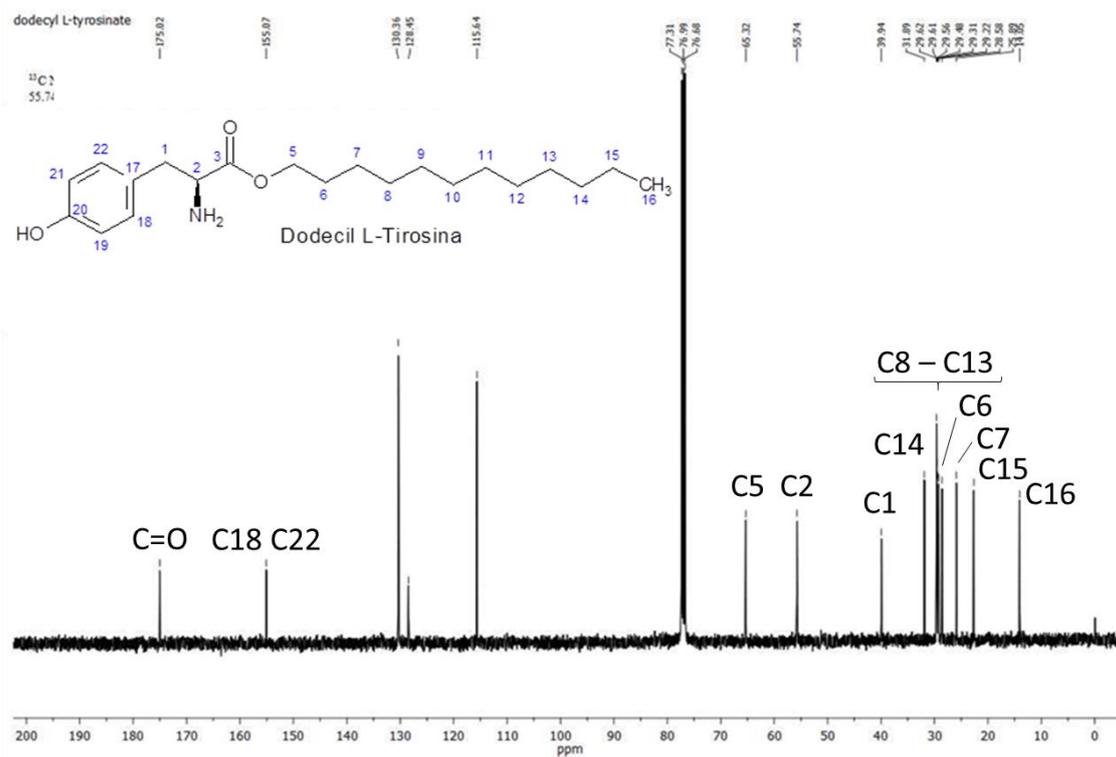


Figura 8.40 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Tirosina.

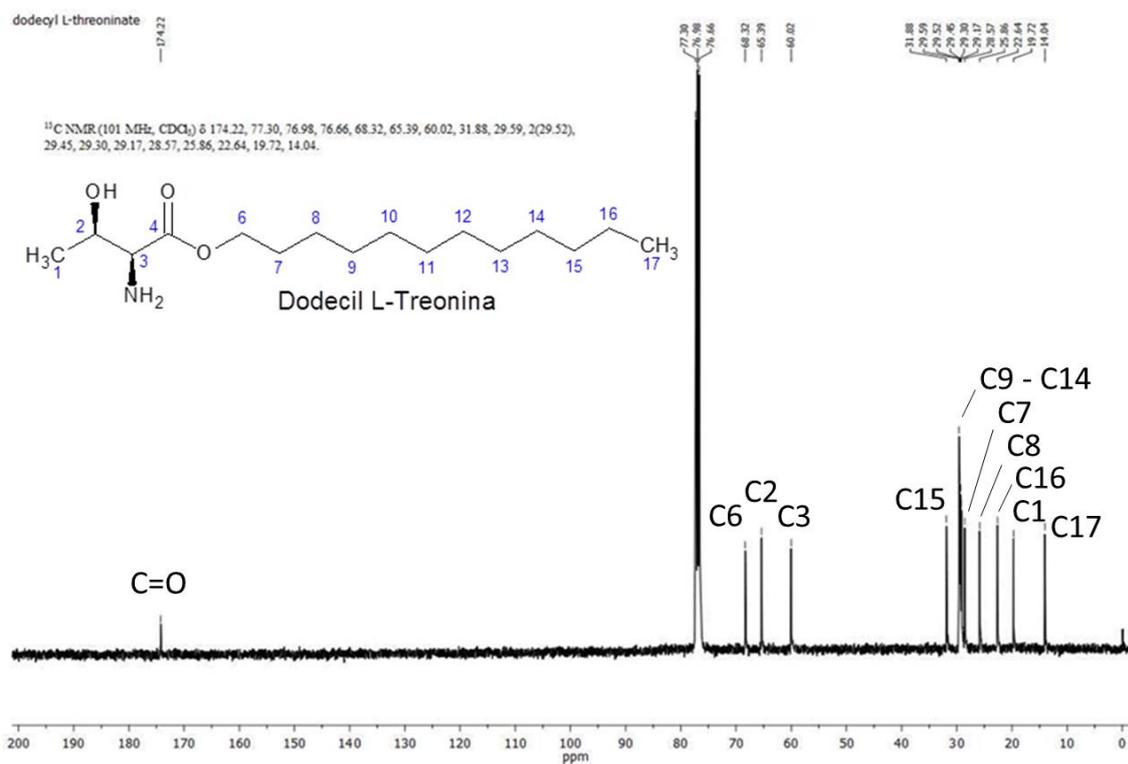


Figura 8.41 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Treonina.

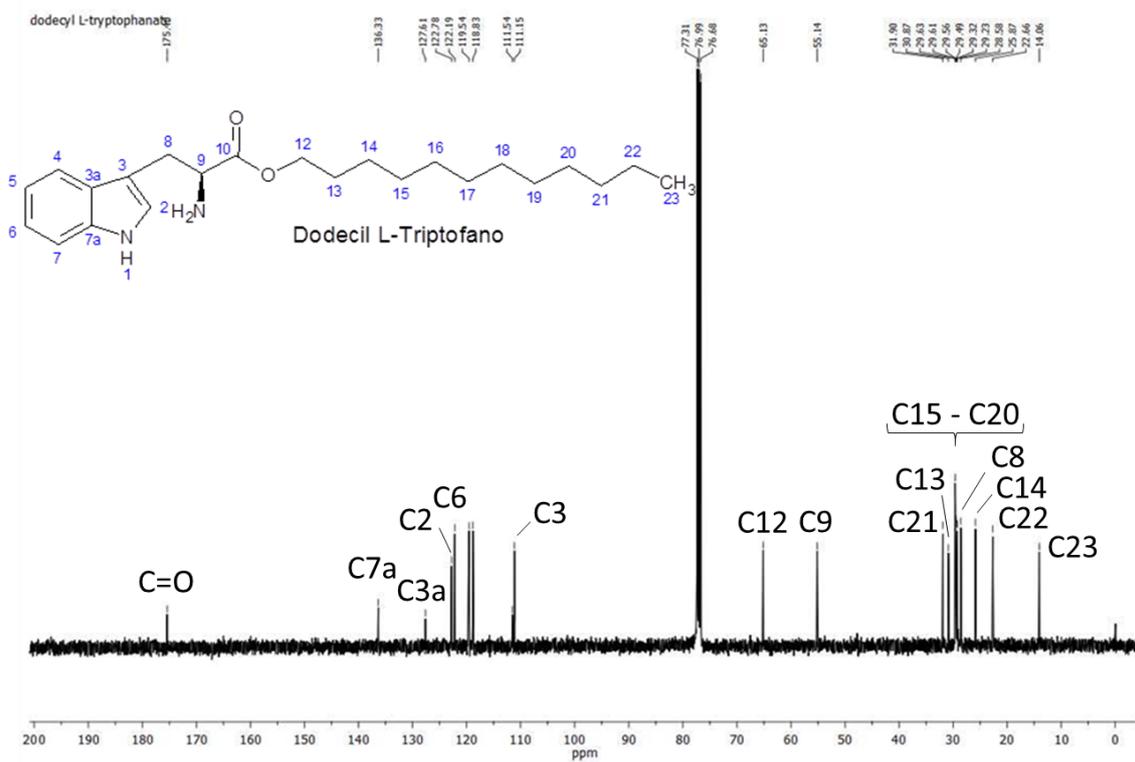


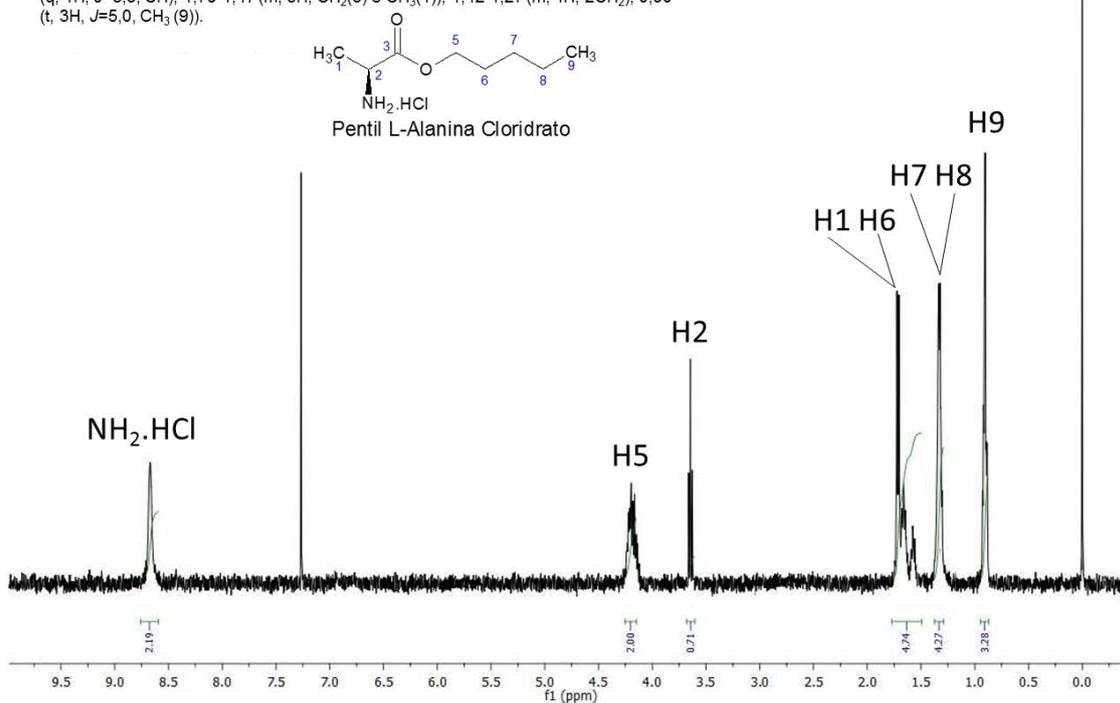
Figura 8.42 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Triptofano.

ANEXO II

Espectros de RMN de ^1H dos sais orgânicos obtidos

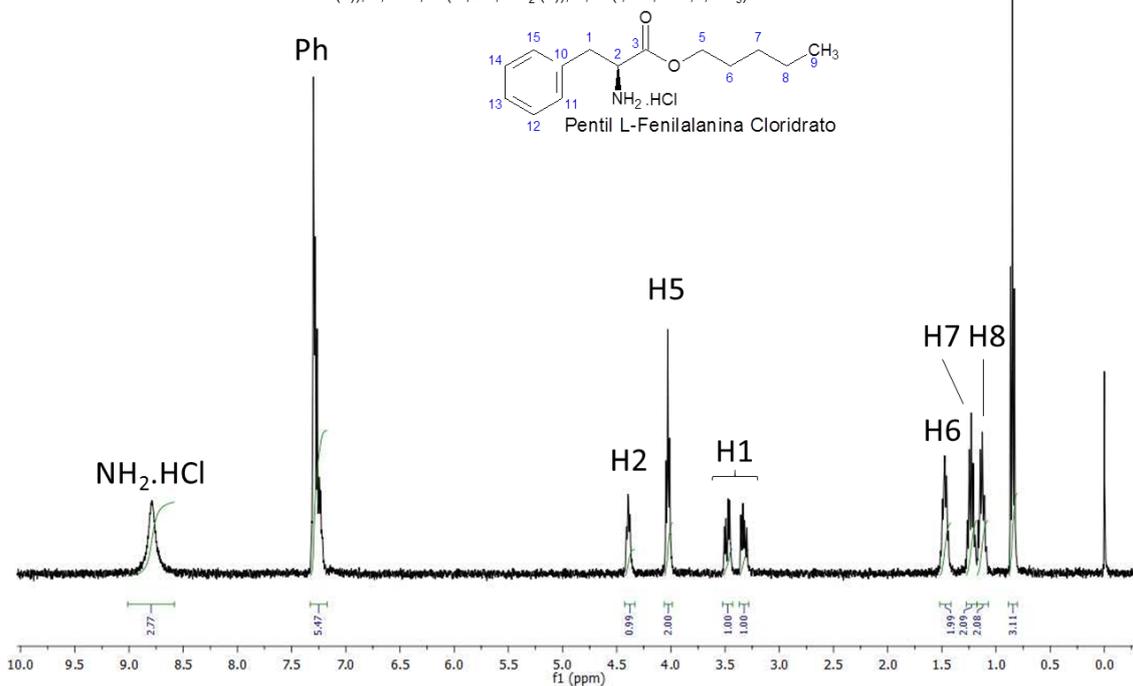
Pentyl L-alaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,67 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 4,20 (t, 2H, $J=10,3$, OCH_2); 3,64 (q, 1H, $J=6,8$, CH); 1,79-1,47 (m, 5H, $\text{CH}_2(6)$ e $\text{CH}_3(1)$); 1,42-1,27 (m, 4H, 2CH_2); 0,90 (t, 3H, $J=5,0$, $\text{CH}_3(9)$).

Figura 8.43 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Alanina Cloridrato.

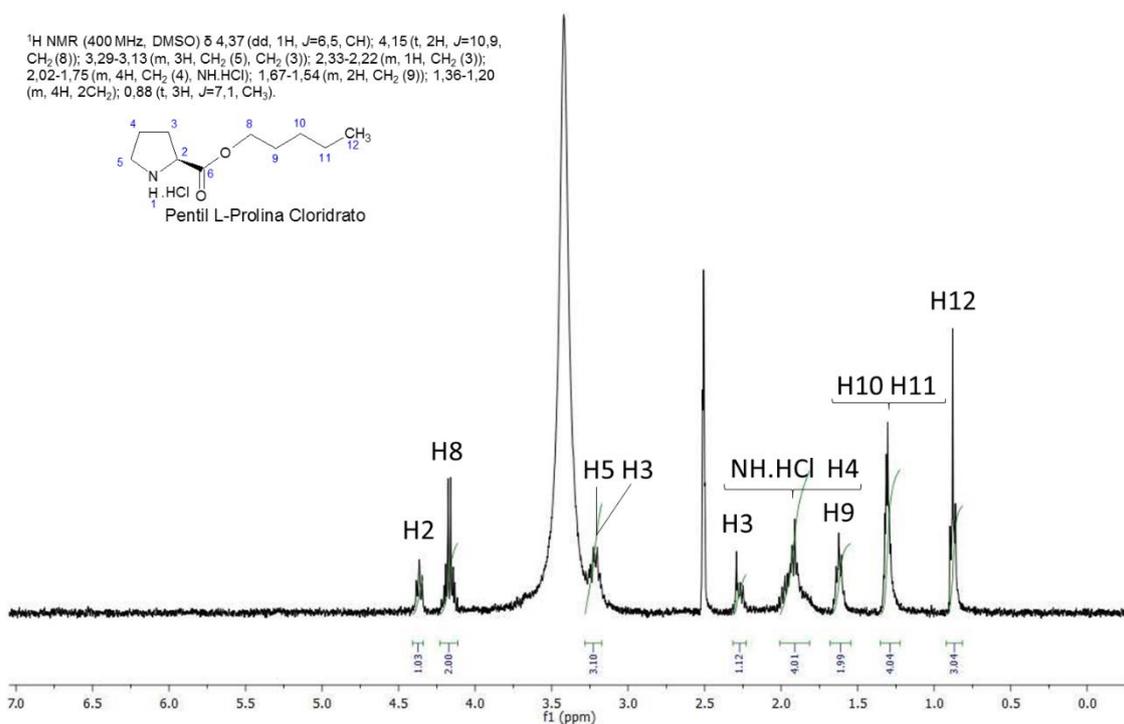
pentyl L-phenylalaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.79 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 7.46-7.04 (m, 5H, CH-Ph); 4.39 (t, 1H, $J=6,7$, CH); 4.03 (t, 2H, $J=6,8$, OCH_2); 3.48 (dd, 1H, $J=14,1$, $J=5,5$, CH_2 (1)); 3.33 (dd, 1H, $J=14,1$, $J=7,8$, CH_2 (1)); 1.53-1.37 (m, 2H, CH_2 (6)); 1.30-1.18 (m, 2H, CH_2 (7)); 1.18-1.06 (m, 2H, CH_2 (8)); 0.85 (t, 3H, $J=7,2$, CH_3).



pentyl L-prolinate

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 4.37 (dd, 1H, $J=6,5$, CH); 4.15 (t, 2H, $J=10,9$, CH_2 (8)); 3.29-3.13 (m, 3H, CH_2 (5), CH_2 (3)); 2.33-2.22 (m, 1H, CH_2 (3)); 2.02-1.75 (m, 4H, CH_2 (4), $\text{NH}\cdot\text{HCl}$); 1.67-1.54 (m, 2H, CH_2 (9)); 1.36-1.20 (m, 4H, 2CH_2); 0.88 (t, 3H, $J=7,1$, CH_3).



Pentyl L-serinate

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,46 (d, 3H, $J=62,3$, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 4,15 (t, 2H, $J=9,1$, OCH_2); 4,11-4,06 (m, 2H, CH_2 (1)); 3,37 (t, 1H, $J=6,6$, CH_2 (2)); 1,66-1,55 (m, 2H, CH_2 (6)); 1,45-1,37 (m, 1H, OH); 1,35-1,23 (m, 4H, 2CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,5$, CH_3).

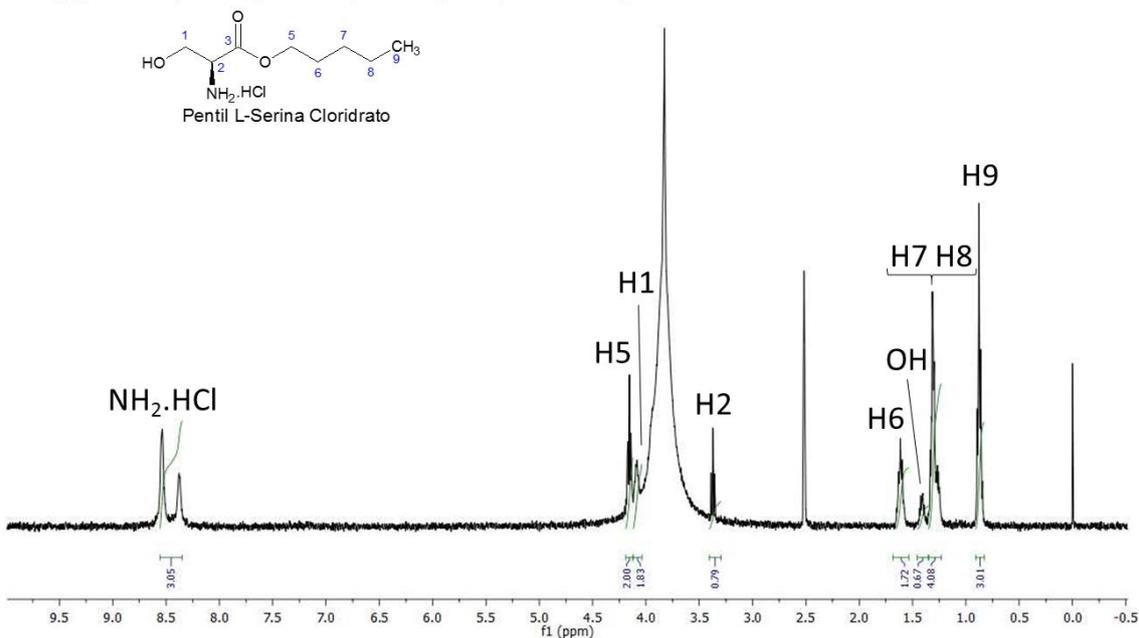


Figura 8.46 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Serina Cloridrato.

Pentyl Tyrosinate

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9,46 (s, 1H, OH); 8,59 (s, 3H, NH_2); 7,01 (d, 2H, $J=8,2$, CH-Ph (H-11 e H-15)); 6,72 (d, 2H, $J=8,2$, CH-Ph (H-12 e H-14)); 4,14 (t, 1H, $J=6,6$, CH); 4,04 (t, 2H, $J=6,4$, OCH_2); 3,09 (dd, 1H, $J=14,2$, $J=5,5$, CH_2 (H-1)); 2,95 (dd, 1H, $J=14,2$, $J=8,1$, CH_2 (H-1)); 1,54-1,41 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,31-1,11 (m, 4H, 2CH_2); 0,86 (t, 3H, $J=7,2$, CH_3 (H-9)).

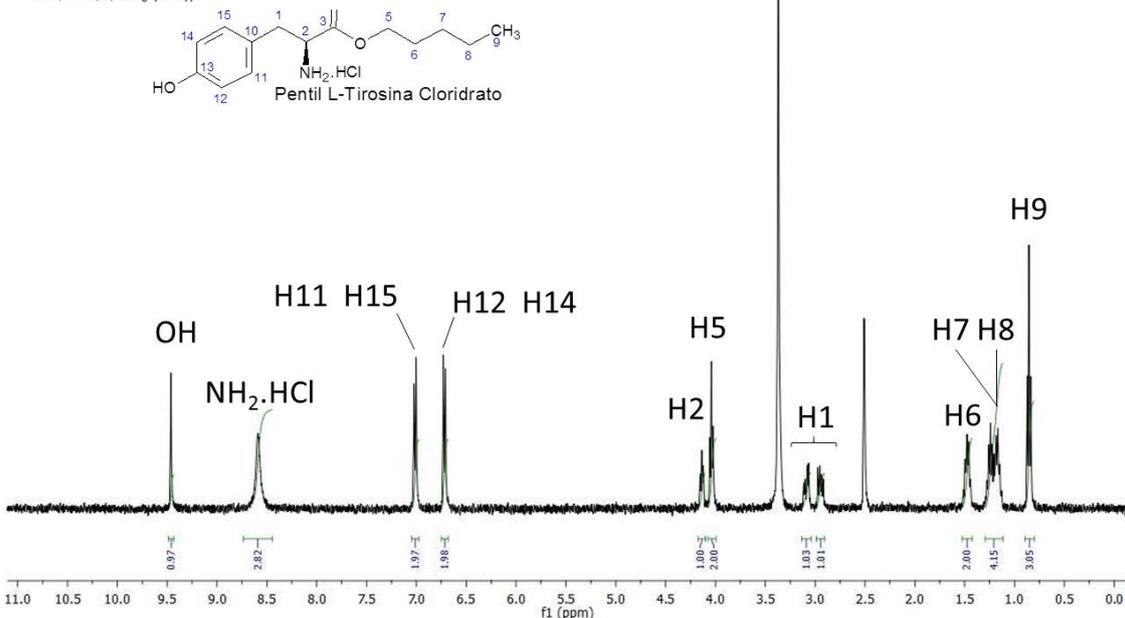


Figura 8.47 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Tirosina Cloridrato.

pentyl L- threoninate

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*6) δ 8,38 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 5,64 (d, 1H, $J=5,2$, OH); 4,25-4,03 (m, 3H, OCH e OCH_2); 3,90 (d, 1H, $J=3,9$, CH); 1,69-1,48 (m, 2H, CH_2 (7)); 1,39-1,27 (m, 4H, 2CH_2); 1,22 (d, 3H, $J=6,6$, CH_3 (1)); 0,88 (t, 3H, $J=7,0$, CH_3 (10)).

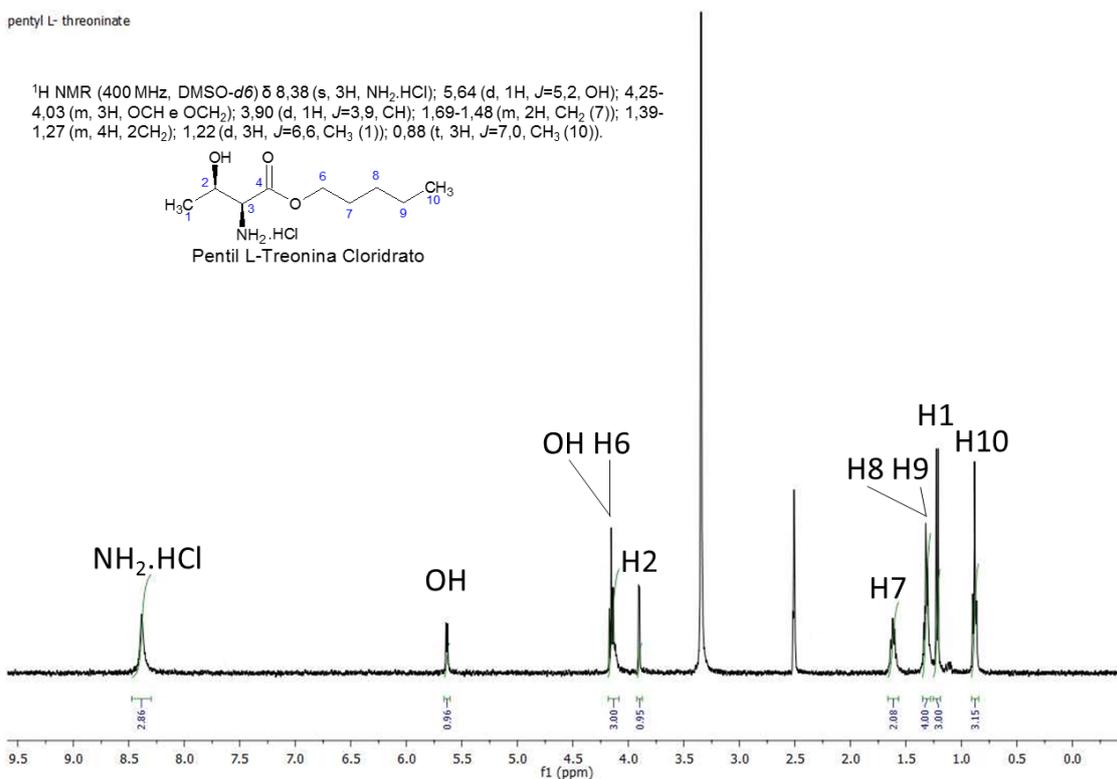
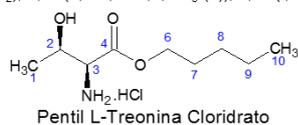


Figura 8.48 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Treonina Cloridrato.

pentyl L- tryptophanate

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*6) δ 11,00 (s, 1H, NH); 8,54 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 7,41 (d, 1H, $J=7,5$, CH-Ph (H-4)); 7,26 (d, 1H, $J=8,2$, CH-Ph (H-7)); 7,14 (s, 1H, CH (H-2)); 6,98 (t, 1H, $J=7,4$, CH-Ph (H-5)); 6,90 (t, 1H, $J=7,4$, CH-Ph (H-6)); 4,08 (t, 1H, $J=8,3$, CH (H-9)); 3,88 (t, 2H, $J=9,7$, OCH_2); 3,24 (dd, 1H, $J=15,4$, $J=4,8$, CH_2 (H-8)); 3,14 (dd, 1H, $J=14,8$, $J=5$, CH_2 (H-8)); 1,36-1,23 (m, 2H, CH_2 (H-13)); 1,13-0,93 (m, 2H, CH_2 (H-14)); 1,03-0,93 (m, 2H, CH_2 (H-15)); 0,71 (t, 3H, $J=6,7$, CH_3 (H-16)).

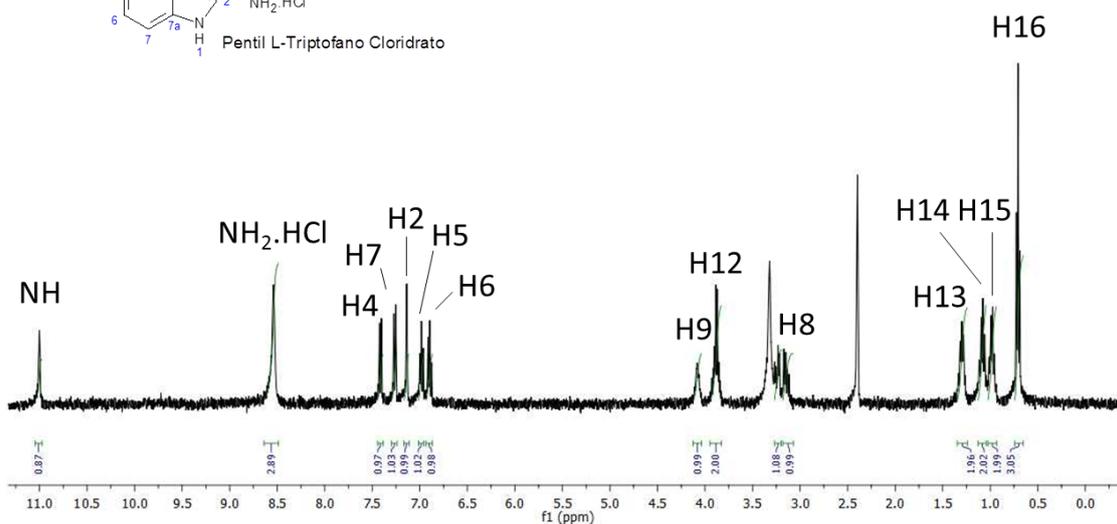
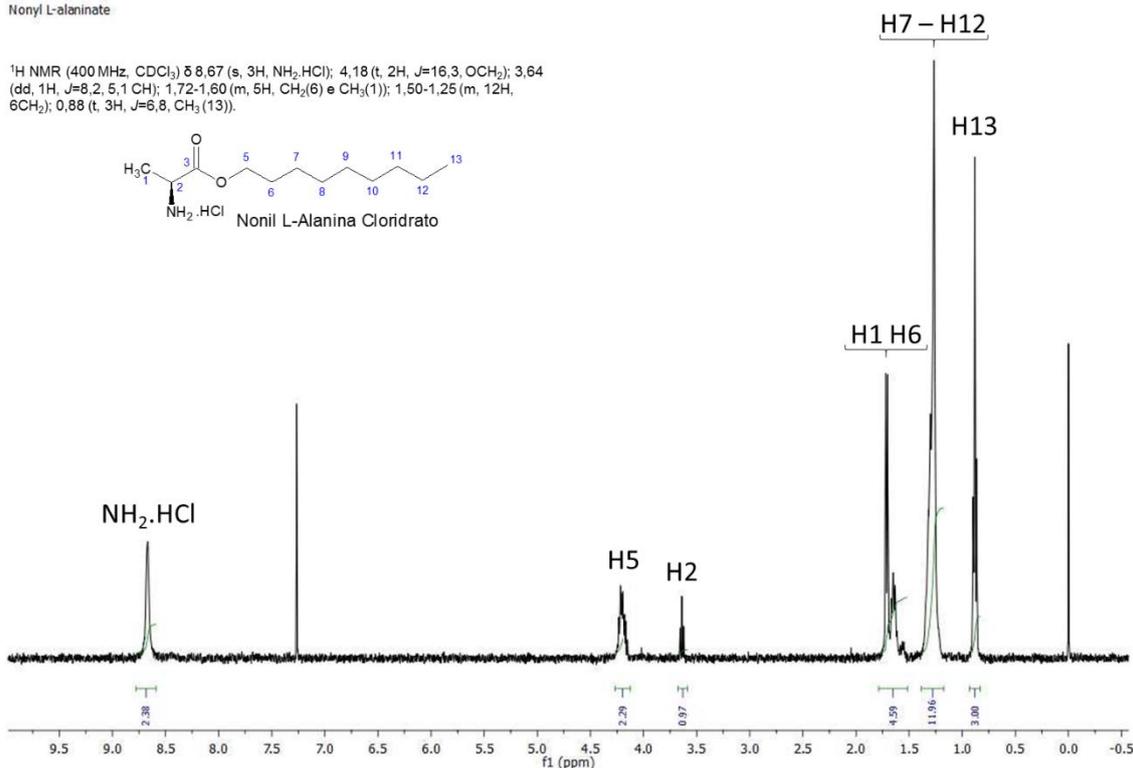


Figura 8.49 Espectro de RMN de ^1H do Pentil L-Triptofano Cloridrato.

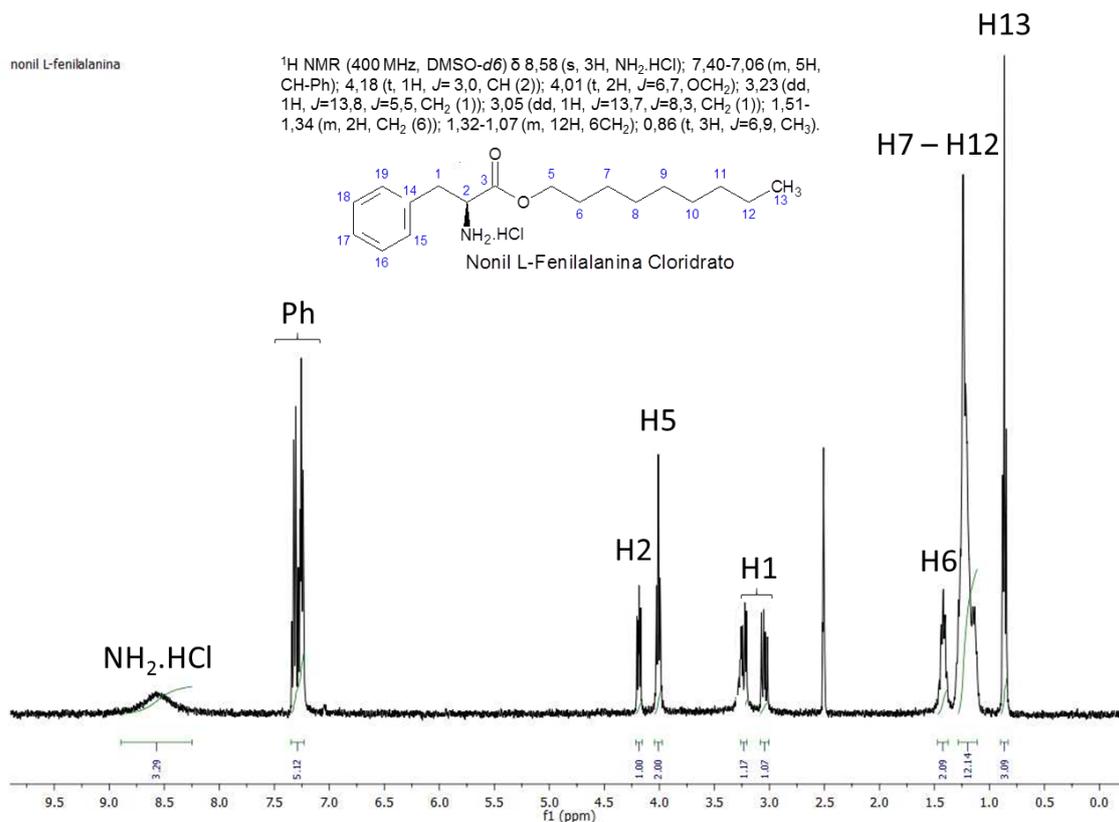
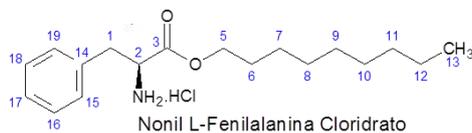
Nonyl L-alaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,67 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 4,18 (t, 2H, $J=16,3$, OCH_2); 3,64 (dd, 1H, $J=8,2$, 5,1 CH); 1,72-1,60 (m, 5H, $\text{CH}_2(6)$ e $\text{CH}_2(1)$); 1,50-1,25 (m, 12H, 6CH_2); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, $\text{CH}_3(13)$).

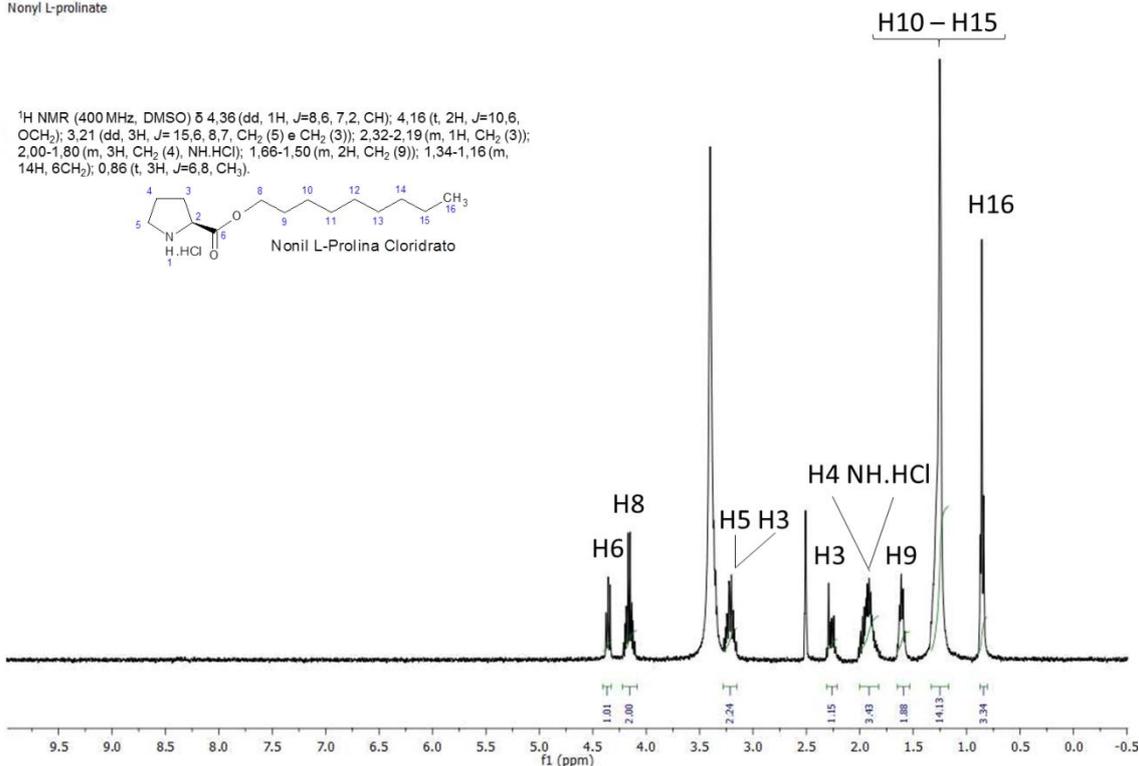
Figura 8.50 Espectro de RMN de ^1H do Nonyl L-Alanina Cloridrato.

nonyl L-fenilalanina

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8,58 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 7,40-7,06 (m, 5H, CH-Ph); 4,18 (t, 1H, $J=3,0$, CH (2)); 4,01 (t, 2H, $J=6,7$, OCH_2); 3,23 (dd, 1H, $J=13,8$, $J=5,5$, $\text{CH}_2(1)$); 3,05 (dd, 1H, $J=13,7$, $J=8,3$, $\text{CH}_2(1)$); 1,51-1,34 (m, 2H, $\text{CH}_2(6)$); 1,32-1,07 (m, 12H, 6CH_2); 0,86 (t, 3H, $J=6,9$, CH_3).

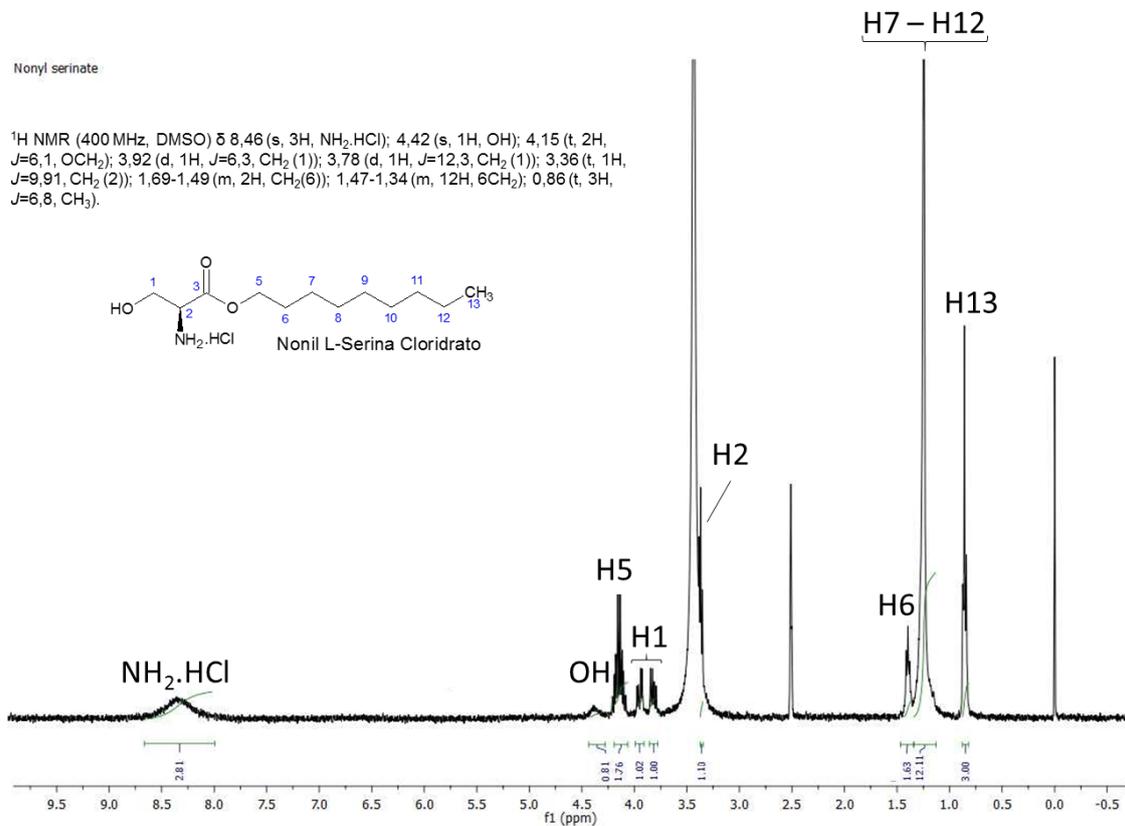
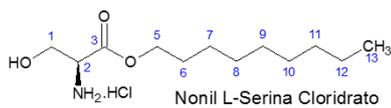
Figura 8.51 Espectro de RMN de ^1H do Nonyl L-Fenilalanina Cloridrato.

Nonyl L-prolinate

Figura 8.52 Espectro de RMN de ¹H do Nonil L-Prolina Cloridrato.

Nonyl serinate

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,46 (s, 3H, NH₂.HCl); 4,42 (s, 1H, OH); 4,15 (t, 2H, J=6,1, OCH₂); 3,92 (d, 1H, J=6,3, CH₂ (1)); 3,78 (d, 1H, J=12,3, CH₂ (1)); 3,36 (t, 1H, J=9,91, CH₂ (2)); 1,69-1,49 (m, 2H, CH₂(6)); 1,47-1,34 (m, 12H, 6CH₂); 0,86 (t, 3H, J=6,8, CH₃).

Figura 8.53 Espectro de RMN de ¹H do Nonil L-Serina Cloridrato.

nonil L-tyrosinate

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9,44 (s, 1H, OH); 8,56 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 7,01 (d, 2H, $J=8,5$, CH-Ph (H-15 e H-19)); 6,72 (d, 2H, $J=8,5$, CH-Ph (H-16 e H-18)); 4,14 (t, 1H, $J=6,7$, CH); 4,04 (t, 2H, $J=6,3$, OCH_2); 3,08 (dd, 1H, $J=14,0$, $J=5,5$, CH_2 (H-1)); 2,95 (dd, 1H, $J=14,0$, $J=7,5$, CH_2 (H-1)); 1,54-1,41 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,32-1,13 (m, 12H, 6 CH_2); 0,86 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3 (H-13)).

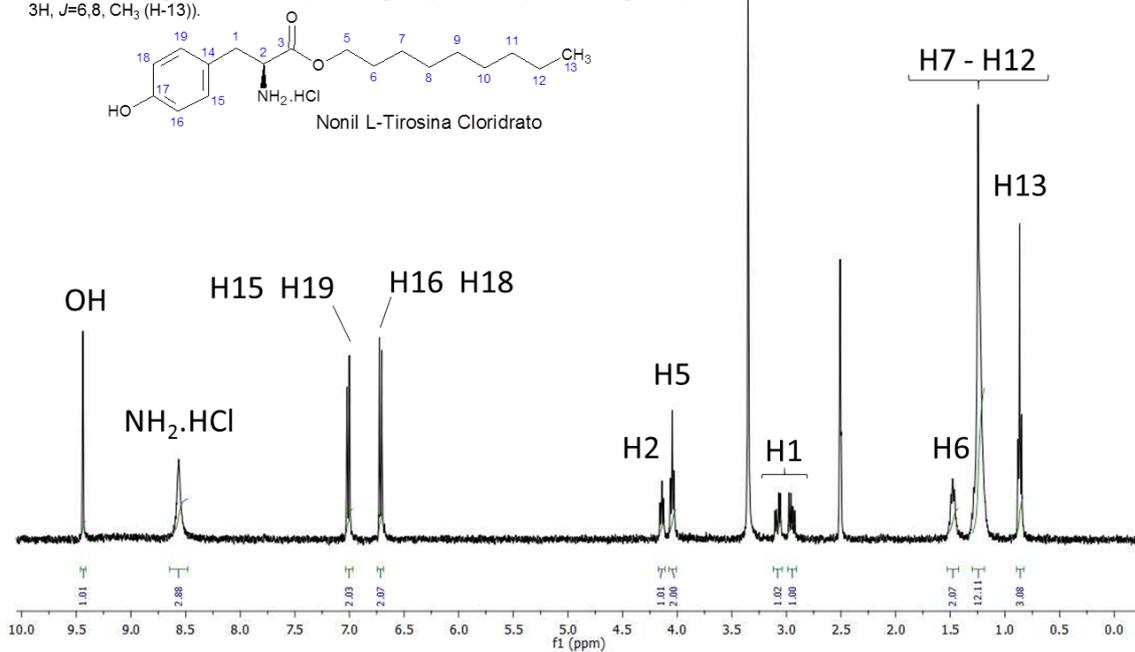


Figura 8.54 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Tirosina Cloridrato.

Nonyl L-treoninate

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8,06 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 5,64 (s, 1H, OH); 4,48-4,27 (m, 1H, OCH); 4,15 (t, 2H, $J=6,6$, OCH_2); 3,89 (d, 1H, $J=3,9$, CH); 1,67-1,45 (m, 2H, CH_2 (7)); 1,43-1,03 (m, 15H, 6 CH_2 e CH_3 (1)); 0,86 (t, 3H, $J=6,3$, CH_3 (14)).

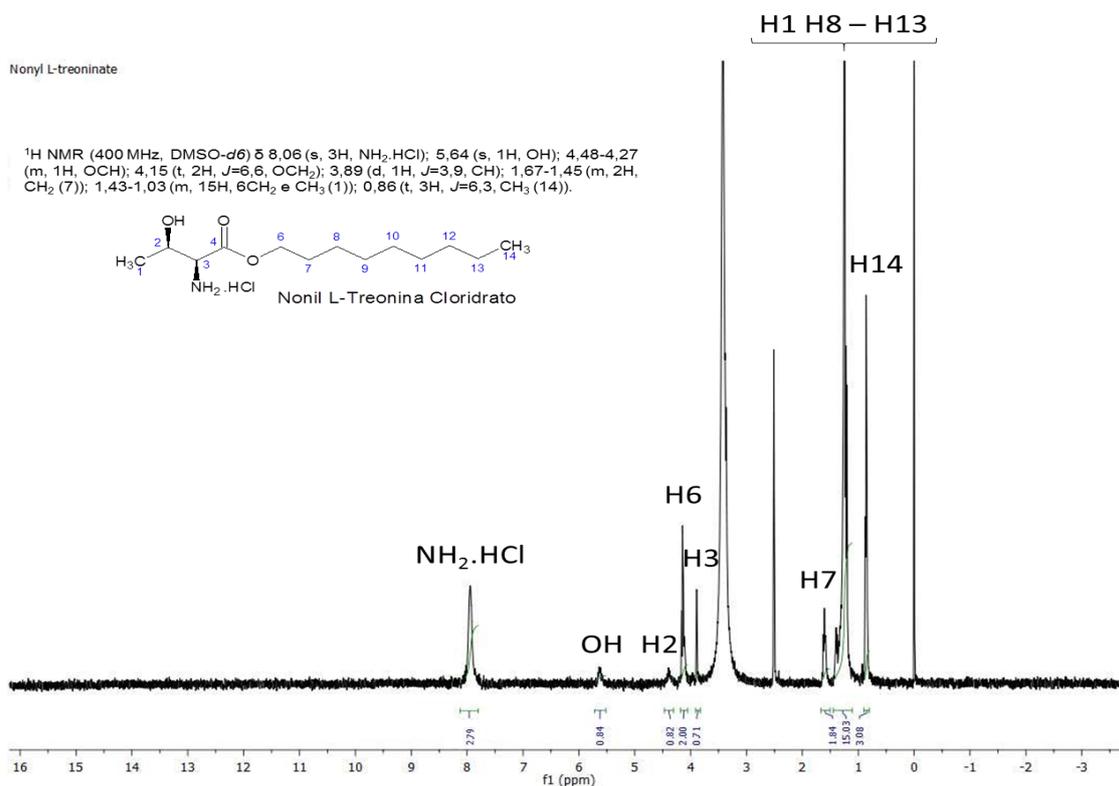


Figura 8.55 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Treonina Cloridrato.

nonil L-tryptophanate

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 11,09 (s, 1H, NH); 8,55 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 7,51 (d, 1H, $J=7,8$, CH-Ph (H-4)); 7,37 (d, 1H, $J=8,0$, CH-Ph (H-7)); 7,24 (s, 1H, $J=2,3$, CH (H-2)); 7,09 (t, 1H, $J=7,4$, CH-Ph (H-5)); 7,01 (t, 1H, $J=7,0$, CH-Ph (H-6)); 4,21 (t, 1H, $J=6,5$, CH); 4,00 (t, 2H, $J=9,2$, OCH_2); 3,31 (d, 1H, $J=5,8$, CH_2 (H-8)); 3,24 (dd, 1H, $J=14,8$, $J=7,2$, CH_2 (H-8)); 1,47-1,35 (m, 2H, CH_2 (H-13)); 1,32-1,07 (m, 12H, 6CH_2); 0,86 (t, 3H, $J=7,0$, CH_3 (H-20)).

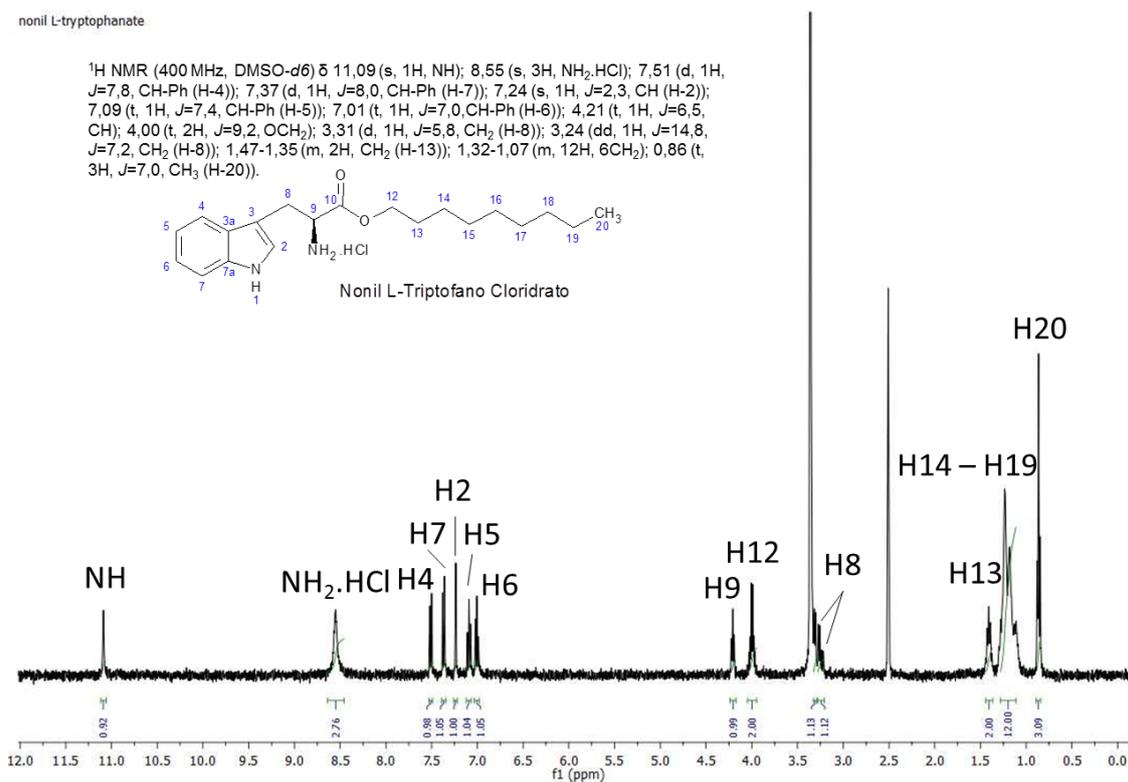
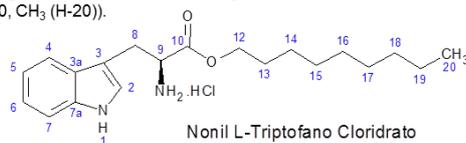


Figura 8.56 Espectro de RMN de ^1H do Nonil L-Triptofano Cloridrato.

Dodecyl L-alaninate

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,65 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 4,18 (t, 2H, $J=16,2$, OCH_2); 3,64 (t, 1H, $J=6,7$ CH); 1,79-1,42 (m, 4H, CH_2 (6) e CH_2 (7)); 1,38-1,07 (m, 21H, 9CH_2 e CH_2 (1)); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3 (16)).

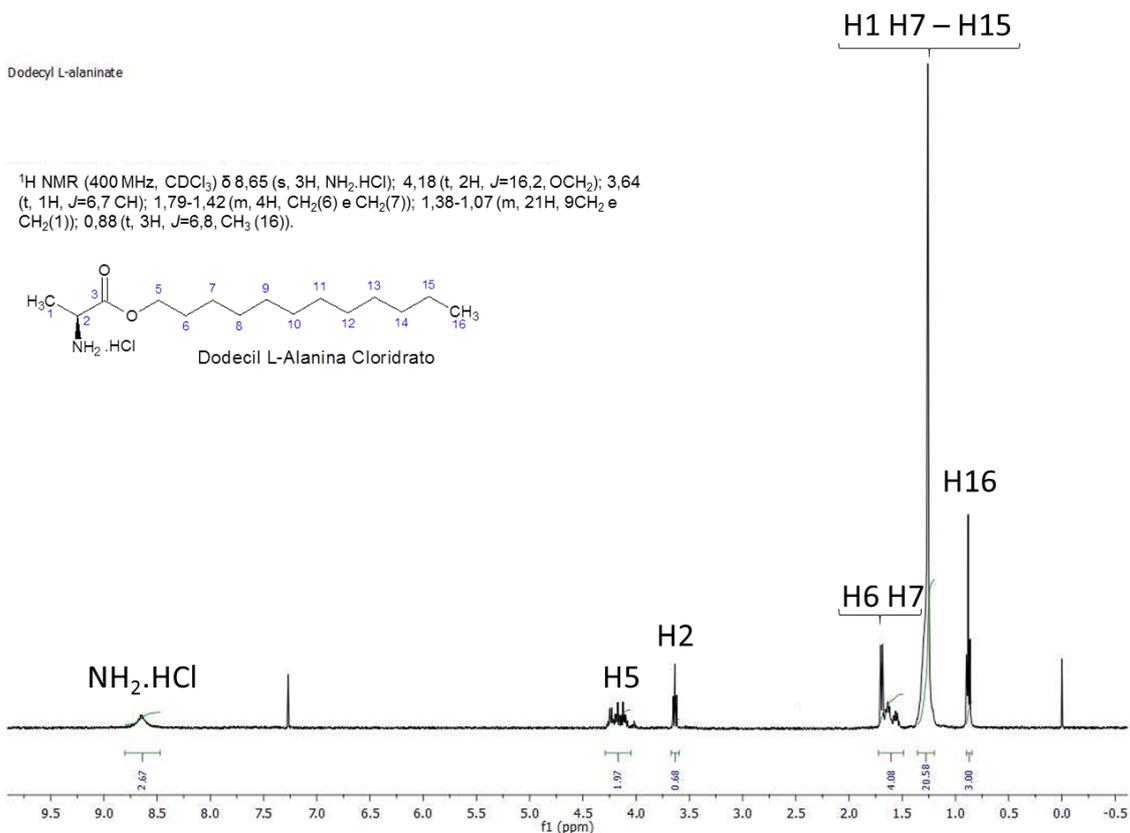
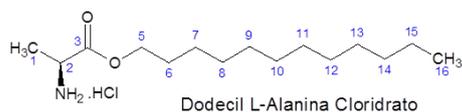


Figura 8.57 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Alanina Cloridrato.

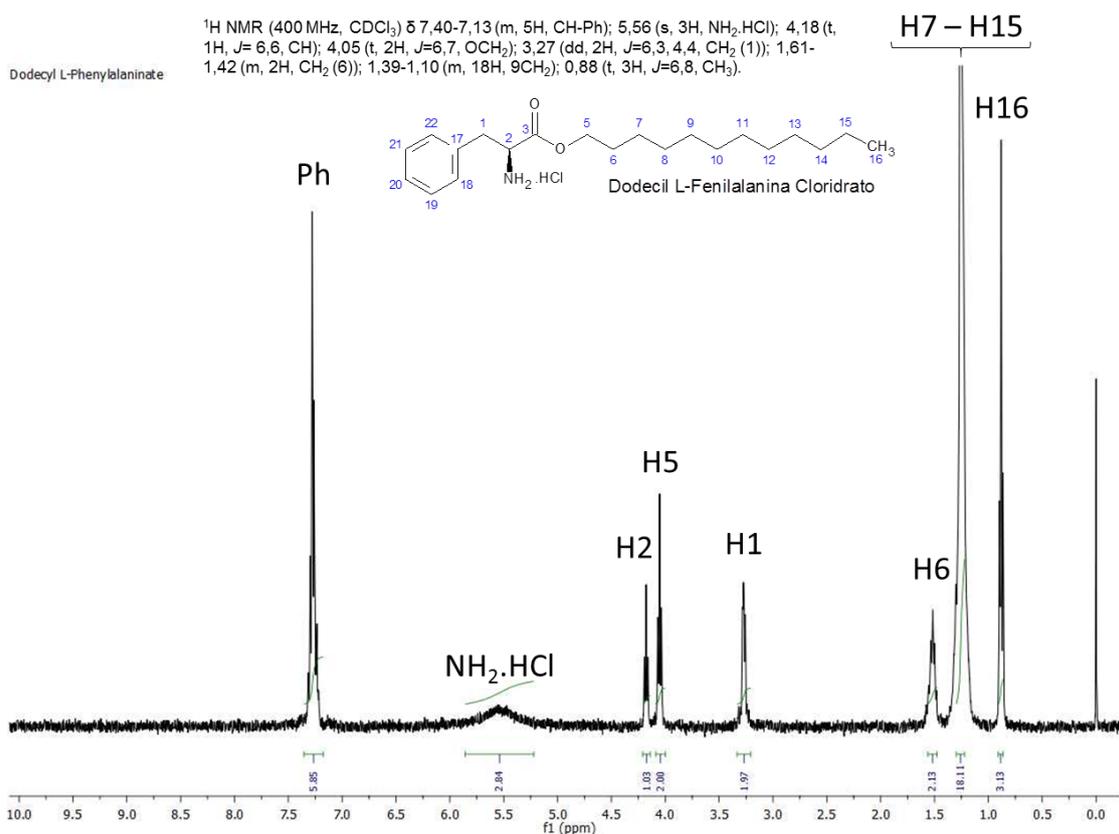


Figura 8.58 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Fenilalanina Cloridrato.

Dodecil L-prolinato

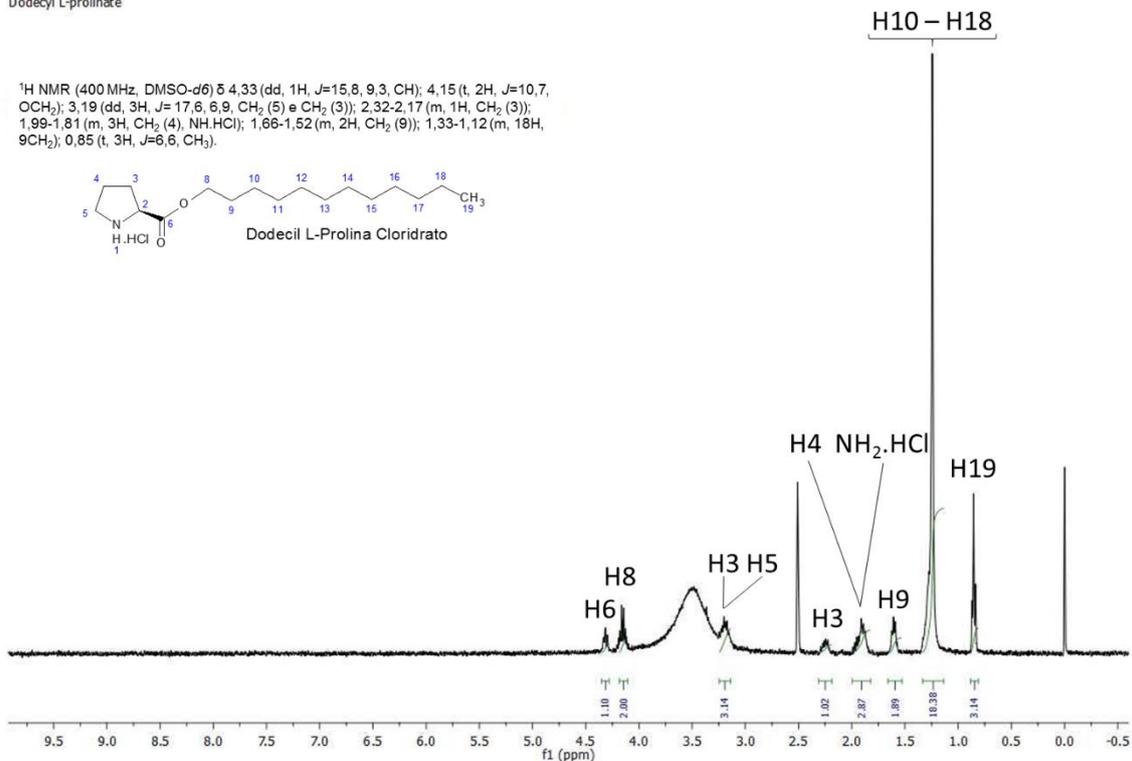


Figura 8.59 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Prolina Cloridrato.

Dodecyl L-serinate

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8,15 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 5,58 (s, 1H, OH); 4,15 (t, 2H, $J=6,8$, OCH_2); 4,10-4,02 (m, 1H, CH); 3,85-3,75 (m, 1H, CH); 1,61 (dd, 2H, $J=14,5$, 7,1, $\text{CH}_2(6)$); 1,44-1,14 (m, 18H, 9CH_2); 0,85 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3).

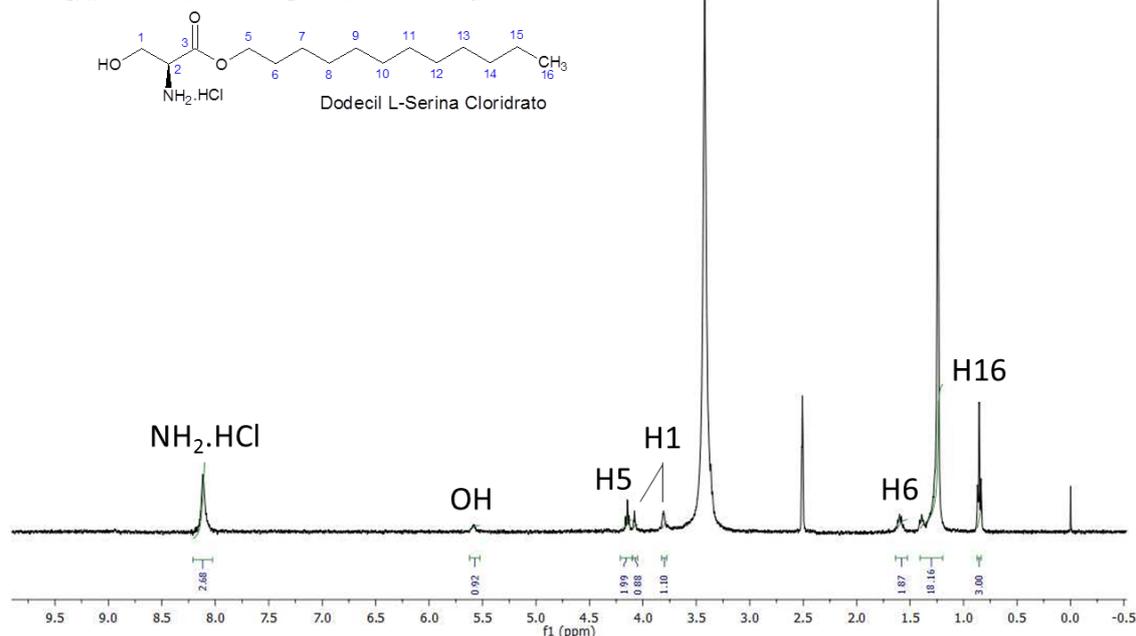


Figura 8.60 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Serina Cloridrato.

Dodecyl L-tyrosinate

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9,42 (s, 1H, OH); 8,04 (s, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$); 7,00 (d, 2H, $J=8,5$, CH-Ph (H-18 e H-22)); 6,71 (d, 2H, $J=8,5$, CH-Ph (H-19 e H-21)); 4,03 (t, 3H, $J=6,5$, CH e OCH_2); 3,04 (dd, 1H, $J=13,9$, $J=5,6$, CH_2 (H-1)); 2,93 (dd, 1H, $J=13,9$, $J=7,5$, CH_2 (H-1)); 1,51-1,34 (m, 2H, CH_2 (H-6)); 1,30-1,01 (m, 18H, 6CH_2); 0,86 (t, 3H, $J=6,8$, CH_3 (H-16)).

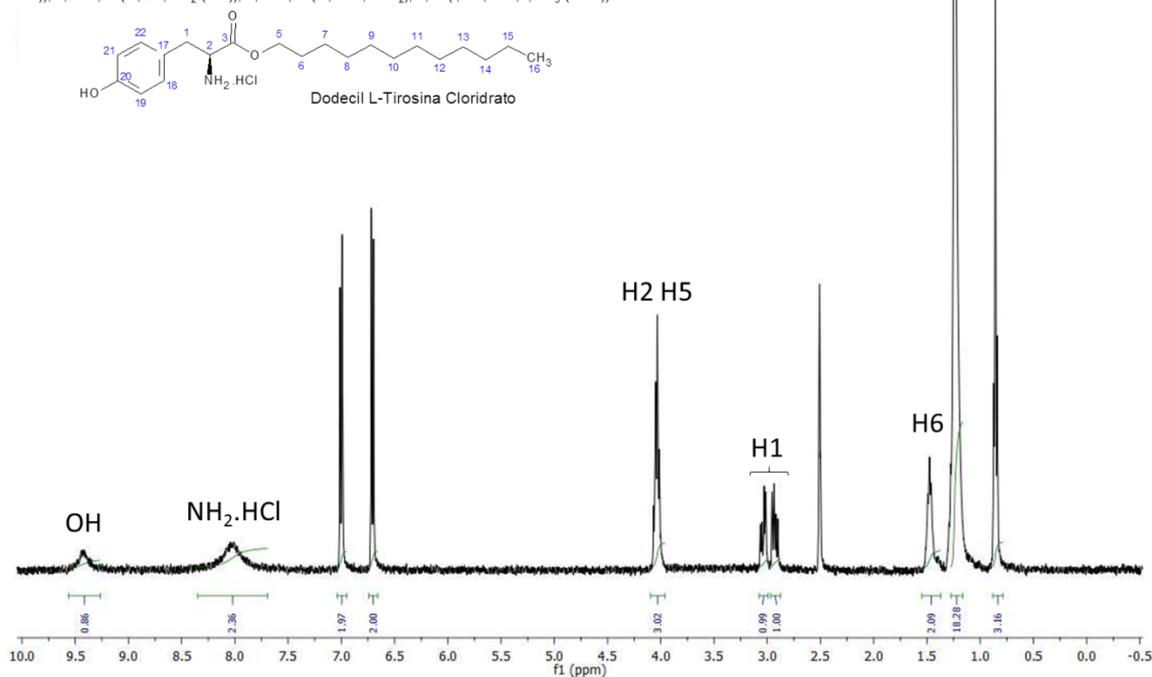
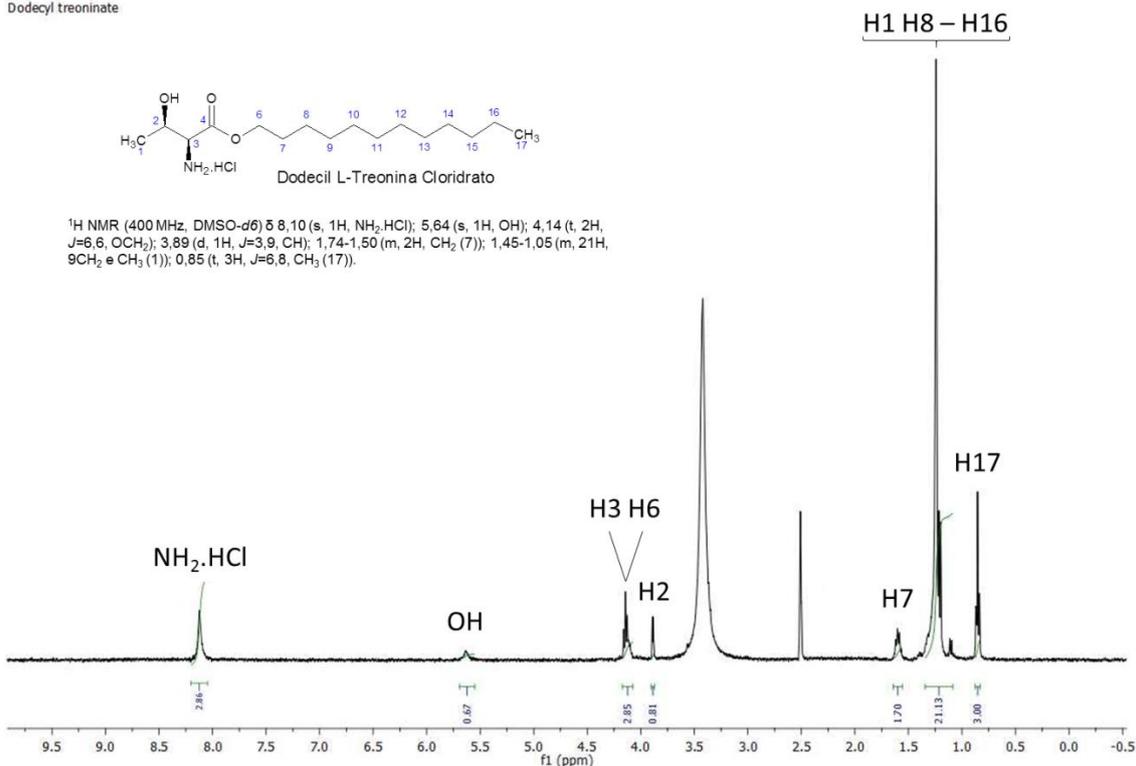
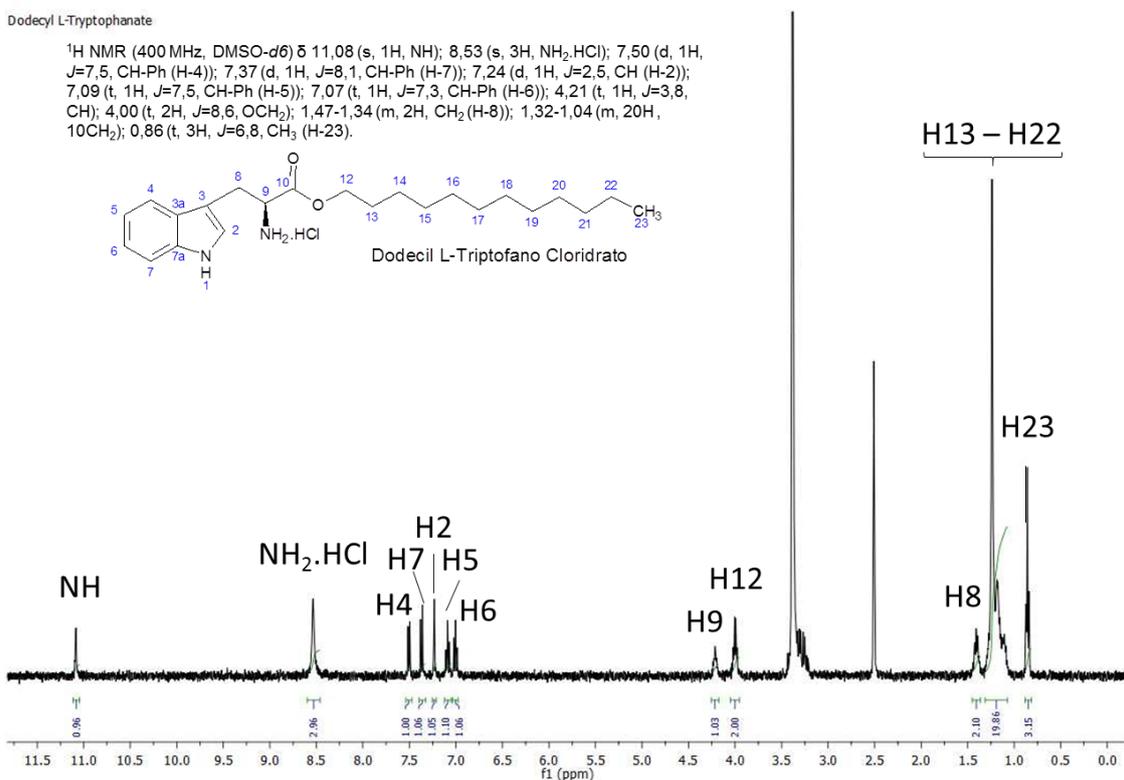


Figura 8.61 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Tirosina Cloridrato.

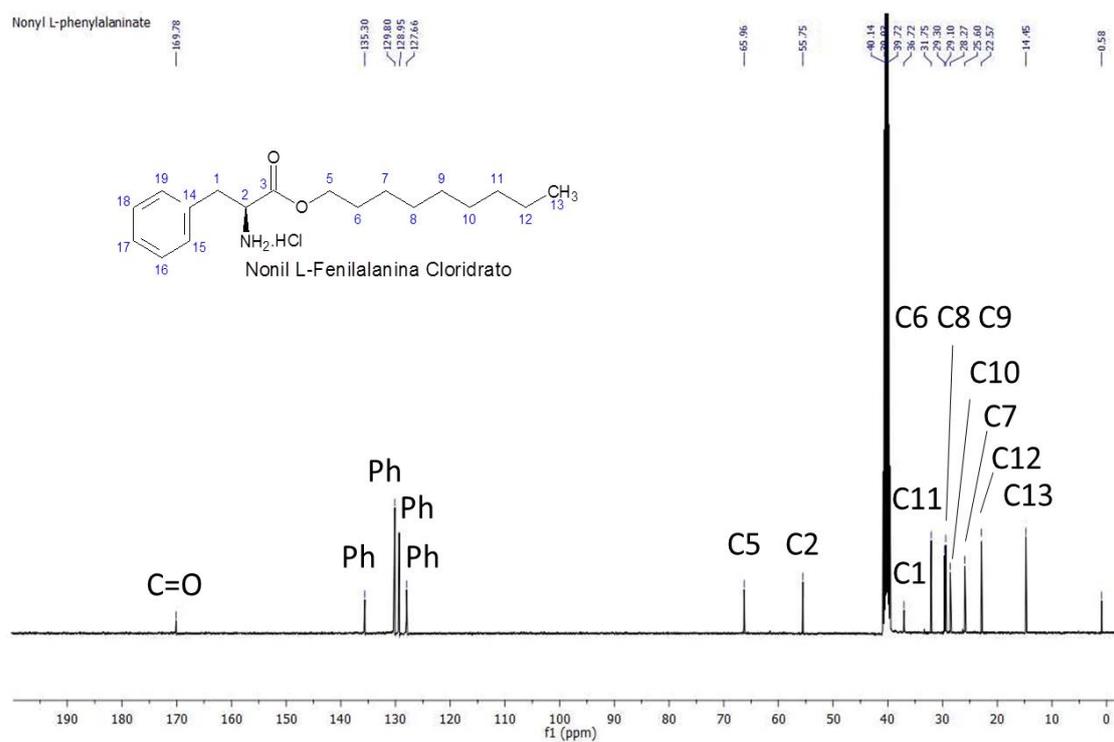
Dodecyl treoninate

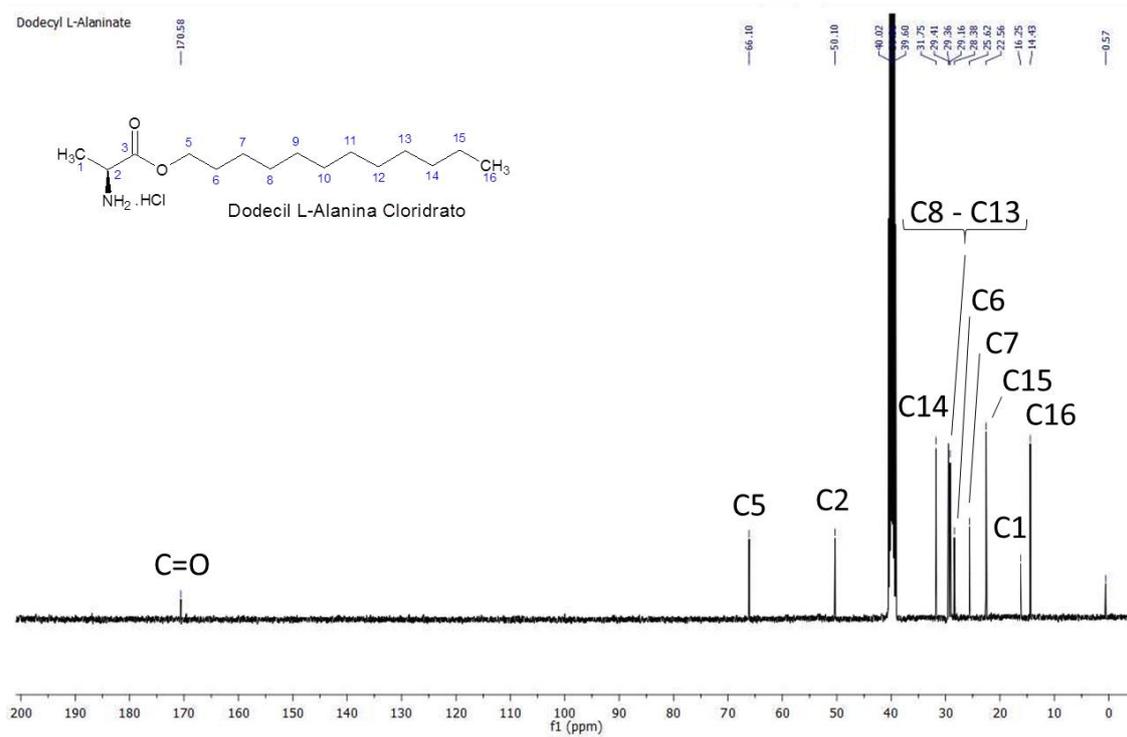
Figura 8.62 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Treonina Cloridrato.

Dodecyl L-Tryptophanate

Figura 8.63 Espectro de RMN de ^1H do Dodecil L-Triptofano Cloridrato.

ANEXO III

Espectros de RMN de ^{13}C dos sais orgânicos obtidosFigura 8.64 Espectro de RMN de ^{13}C do Nonil L-Fenilalanina Cloridrato.

Figura 8.65 Espectro de RMN de ^{13}C do Dodecil L-Alanina Cloridrato.

ANEXO IV

Gráficos dos experimentos de síntese de HG com água pura.

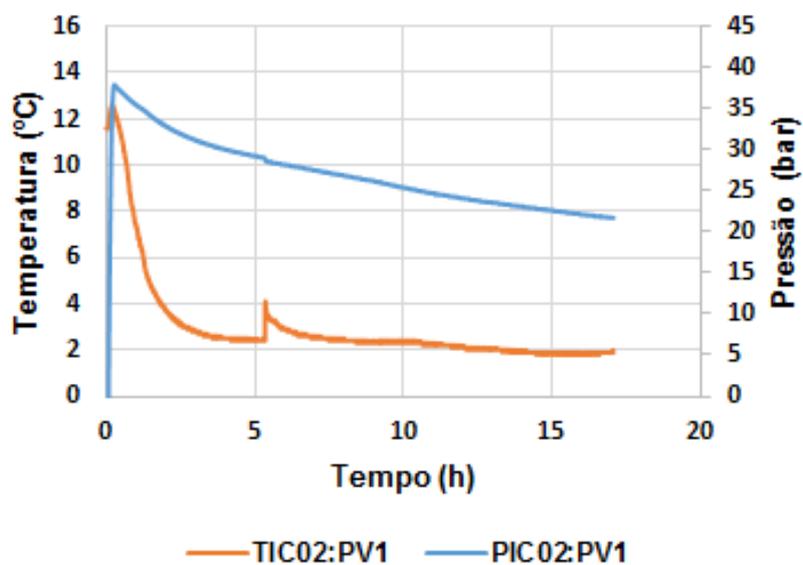


Figura 8.66 1º experimento de síntese de HG com água pura.

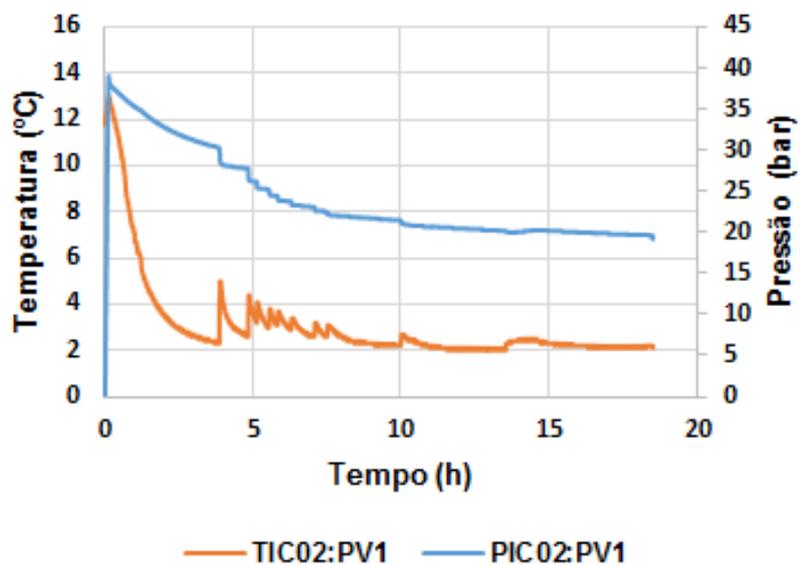


Figura 8.67 2º experimento de síntese de HG com água pura

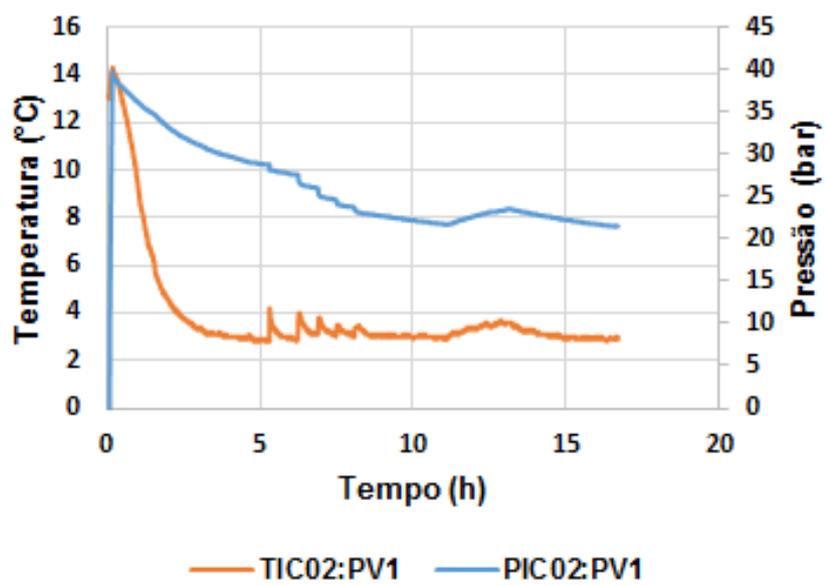


Figura 8.68 3º experimento de síntese de HG com água pura



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br