

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Jéssica de Oliveira Sousa

**AVALIAÇÃO DE CARBOIDRATOS PRESENTES EM RESÍDUOS  
AGROINDUSTRIAIS COMO POTENCIAIS INIBIDORES VERDES DE  
CARBONATO DE CÁLCIO PARA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS**

Rio de Janeiro

2023

Jéssica de Oliveira Sousa

**AVALIAÇÃO DE CARBOIDRATOS PRESENTES EM RESÍDUOS  
AGROINDUSTRIAIS COMO POTENCIAIS INIBIDORES VERDES DE  
CARBONATO DE CÁLCIO PARA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências e como requisito parcial à obtenção da especialização em Químico de Petróleo e Biocombustíveis, pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH 20.1 UFRJ/ANP).

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Tadeu Kartnaller Montalvão

Coorientador: Dr. Fabrício de Queiroz Venâncio

Rio de Janeiro

2023

## CIP - Catalogação na Publicação

S725a      Sousa , Jéssica de Oliveira  
Avaliação de carboidratos presentes em resíduos agroindustriais como potenciais inibidores verdes de carbonato de cálcio para indústria de petróleo e gás / Jéssica de Oliveira Sousa . -- Rio de Janeiro, 2023.  
123 f.

Orientador: Vinicius Tadeu Kartnaller Montalvão .  
Coorientador: Fabrício de Queiroz Venâncio .  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, 2023.

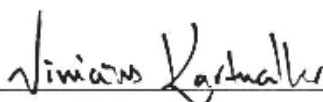
1. Incrustação Inorgânica . 2. Carbonato de Cálcio . 3. Carboidratos . 4. Inibidores Verdes . I. Montalvão , Vinicius Tadeu Kartnaller, orient. II. Venâncio , Fabrício de Queiroz , coorient. III. Título.

Jéssica de Oliveira Sousa

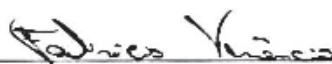
**AVALIAÇÃO DE CARBOIDRATOS PRESENTES EM RESÍDUOS  
AGROINDUSTRIAIS COMO POTENCIAIS INIBIDORES VERDES DE  
CARBONATO DE CÁLCIO PARA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências e como requisito parcial à obtenção da especialização em Químico de Petróleo e Biocombustíveis, pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH 20.1 UFRJ/ANP).

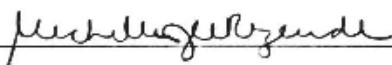
Aprovada em 23 / 11 / 23



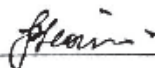
Vinicius Tadeu Kartnaller Montalvão, DSc., UFRJ



Fabrício de Queiroz Venâncio, Dsc., CLARIANT



Michelle Jakeline Cunha Rezende, DSc., UFRJ



Juliana Braga Rodrigues Loureiro, DSc., UFRJ

## DEDICATÓRIA

À minha mãe, Andréa, e ao meu pai, Alberto,  
por todo amor e suporte.

## AGRADECIMENTOS

Ao chegar à reta final deste trabalho, o primeiro pensamento que me vem à cabeça é dedicado às pessoas que estiveram ao meu lado durante toda essa etapa e que, de diversas maneiras, contribuíram para que eu chegasse até aqui. Meus pais, Andréa e Alberto, e meu irmão, João, são as primeiras pessoas que surgem em minha mente, a eles devo um enorme obrigada. Obrigada por serem meus maiores incentivadores, por acreditarem em mim mesmo quando eu não acreditava, por me dar todo suporte para que essa etapa fosse um pouco mais fácil, por todo acolhimento e amor. Sem vocês eu não seria nada e isso não teria graça.

Ao NQTR, muito obrigada! A esse laboratório que eu cultivo um carinho gigantesco e que se tornou parte de mim, agradeço por me permitir crescer como profissional, por todo aprendizado adquirido durante esse tempo e por todas as amizades feitas. Sou muito feliz em dizer que me sinto em família fazendo parte desse grupo de pesquisa. Aos amigos de laboratório, agradeço por cada conversa e troca de conhecimento, pelas ajudas durante a rotina, por todas as “sessões de terapia” no gabinete 1, sorvetes e risadas compartilhadas. É difícil mencionar todos os nomes aqui porque cada um esteve presente de alguma forma nesse processo e foram parte fundamental para isso. Mas gostaria de deixar um obrigado especial para Tatiana, Marcos Teixeira, Ronald e Felipe, eles que atenderam todos os meus pedidos de socorro e me auxiliavam sempre que eu precisava, vocês foram essenciais para isso, muito obrigada!

Aos meus orientadores, Vinicius Kartnaller e Fabrício Venâncio, um grande obrigado! Depois de todos esses anos de graduação e mestrado, essa é só mais uma das muitas vezes que eu agradeço por ter vocês como meus orientadores. Aqui agradeço por todas as conversas, apoio, ensinamentos e conselhos; obrigada por acreditarem no meu potencial, por todas as oportunidades que me proporcionaram, desafios e paciência. Obrigada por toda disponibilidade, sempre, para tirar minhas dúvidas e me auxiliar no que fosse preciso; por estarem presentes, mesmo quando de longe, no que eu precisasse. Não tenho como expressar em palavras o quanto eu pude aprender e o tamanho da contribuição de vocês para o meu crescimento profissional. Por isso, mais uma vez, obrigada, por tudo!

Agradeço também ao professor Cajaíba, como ele mesmo diz meu avô acadêmico, foi o primeiro a abrir as portas do NQTR para mim, ainda na graduação. Obrigada pela oportunidade, pelos ensinamentos, por estar sempre por perto acompanhando o meu desenvolvimento, por todas as conversas e conselhos.

Gostaria de mencionar aqui a gratidão por todos os amigos que me acompanharam durante o tempo de mestrado. Obrigada por estarem ao meu lado sempre com palavras de apoio, incentivo e por estarem sempre prontos para comemorar as pequenas conquistas dessa caminhada. Aqui deixo meu agradecimento especial à Ana Lúcia, minha dupla nessa jornada da pós-graduação. Obrigada por estar sempre presente, me incentivando a continuar, pelas horas de estudo juntas e por cada conversa.

Agradeço ao Francisco do LabBim pela disponibilidade para a realização da liofilização das amostras utilizadas nesse estudo. Agradeço também ao professor Daniel Perrone e a Dra. Regiane Ribeiro-Santos do Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos pela contribuição e parceria para a realização das análises de HPLC-DAD das amostras.

Agradeço ao Programa Químico de Petróleo e Biocombustíveis (PRH 20.1), a Finep e a ANP por todo o suporte financeiro para que essa pesquisa fosse desenvolvida da melhor forma possível e por me proporcionar experiências enriquecedoras para o meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

## RESUMO

SOUSA, Jéssica de Oliveira. Avaliação de carboidratos presentes em resíduos agroindustriais como potenciais inibidores verdes de carbonato de cálcio para indústria de petróleo e gás. Rio de Janeiro, 2023. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A incrustação inorgânica é um problema frequente na indústria de óleo e gás, sendo o carbonato de cálcio um dos principais causadores. Os depósitos podem gerar diversos prejuízos para a indústria. Alguns métodos são utilizados para remediar este tipo de problema, sendo que a alternativa de menor custo é a prevenção através do uso de inibidores de incrustação. Comercialmente, estes podem ser classificados em três grandes grupos: polímeros, ésteres de fosfatos e fosfonatos. Porém, derivados destes dois últimos podem ser considerados poluentes. Diante disso, é necessário que se pense em compostos que possam substituí-los, pensando nos princípios da química verde e na redução dos impactos ambientais. Sendo assim, este trabalho avaliou o potencial de moléculas modelo de carboidratos (glicose, maltose, maltodextrina e amido solúvel) e extratos aquosos de resíduos alimentares ricos em amido (batata, batata doce, aipim e cascas de batata) como produtos biodegradáveis com potencial de inibir a formação de incrustações de carbonato de cálcio. A partir do teste dinâmico com as moléculas modelo de carboidratos, observou-se que o tamanho da cadeia polimérica influenciou o tempo de incrustação para as duas salmouras estudadas com composições diferentes, demonstrando o potencial inibitório destas moléculas. Porém, apenas o amido solúvel foi eficaz, na salmoura com menor concentração de íons incrustantes. Com base nestes resultados, foram selecionados alimentos ricos em amido para avaliar o seu potencial na inibição da incrustação por carbonato de cálcio, através de testes estático, dinâmico e de compatibilidade. Os extratos de resíduos de batata doce e casca das batatas obtiveram melhor desempenho em comparação com os outros testados pelo teste dinâmico. Segundo o protocolo de aprovação adotado, o extrato de resíduo de batata doce foi o único que conseguiu inibir de forma eficiente a formação de depósitos, no cenário mais brando, além de ser compatível com a água salina na concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , demonstrando um potencial promissor para atuação como inibidor verde. Enquanto os resíduos de batata, casca de batata e aipim se mostraram incompatíveis para a mesma concentração. Acredita-se que o melhor desempenho do extrato de resíduo de batata doce se deve pela presença de compostos fenólicos, principalmente subclasses do ácido clorogênico, na sua composição. Pelo teste de precipitação em batelada, o extrato de batata doce foi capaz de retardar o tempo de indução do  $\text{CaCO}_3$  em 51 minutos, na salmoura mais branda, além de diminuir a quantidade de sólido precipitado. E pelas imagens de MEV, DRX e infravermelho foi possível observar a estabilização do polimorfo vaterita e calcita, com deformação na sua estrutura, sugerindo uma adsorção dos componentes do resíduo na superfície cristalina e promovendo a inibição.

**Palavras chaves:** Incrustação Inorgânica, Carbonato de Cálcio, Carboidratos, Inibidores Verdes.



## ABSTRACT

SOUSA, Jéssica de Oliveira. Evaluation of carbohydrates present in agro-industrial residues as potential green inhibitors of calcium carbonate for the oil and gas industry. Rio de Janeiro, 2023. Dissertation (Master of Science) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Inorganic scaling is a common issue in the oil and gas industry, with calcium carbonate being one of the primary culprits. These deposits can lead to various challenges for the industry. Several methods are employed to address this problem, with the most low-cost alternative being prevention using of scale inhibitors. Commercially, these inhibitors can be categorized into three major groups: polymers, phosphate esters, and phosphonates. However, derivatives of the latter two can be considered pollutants. Therefore, it is essential to explore compounds that can replace them, considering the principles of green chemistry and environmental impact. Thus, this study assessed the potential of model carbohydrate molecules (glucose, maltose, maltodextrin, and soluble starch) and aqueous extracts of starch-rich food residues (potatoes, sweet potatoes, cassava, and potato peels) as biodegradable products with the potential to inhibit calcium carbonate scaling. Dynamic testing with the model carbohydrate molecules revealed that the polymer chain size influenced the scaling time in two different brines with varying compositions, demonstrating the inhibitory potential of these molecules. However, only soluble starch was effective in the brine with lower ion concentrations. Based on these results, starch-rich foods were selected to evaluate their potential in calcium carbonate inhibition through static, dynamic, and compatibility tests. Extracts of sweet potato and potato peel residues performed better compared to others in the dynamic test. According to the adopted approval protocol, extract of sweet potato residue was the only one that efficiently inhibited deposit formation under milder conditions and was compatible at a concentration of 500 mg L<sup>-1</sup>, showing promising potential as a green inhibitor. Meanwhile, extracts of potato, potato peel, and cassava residues were found to be incompatible at the same concentration. It is believed that the superior performance of sweet potato is due to the presence of phenolic compounds, especially subclasses of chlorogenic acid, in its composition. Batch precipitation testing showed that sweet potato delayed the CaCO<sub>3</sub> induction time by 51 minutes in the milder brine and reduced the amount of precipitated solids. SEM, XRD, and FTIR revealed the stabilization of the vaterite and calcite polymorphs, with structural deformation, suggesting adsorption of the residue components on the crystalline surface and promoting inhibition.

**Keywords:** Scale, Calcium Carbonate, Carbohydrates, Green Inhibitors

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tubulação com obstrução parcial por incrustação inorgânica de $\text{CaCO}_3$ e $\text{BaSO}_4$ .	18
Figura 2. Diagrama de energia livre envolvida no processo de nucleação.....	24
Figura 3. Relação entre tempo de indução e saturação do meio.....	25
Figura 4. Modelo de crescimento cristalino proposto por Gibbs-Volmer.....	27
Figura 5. Modelo de crescimento cristalino proposto por Kossel. ....	27
Figura 6. Diagrama de energia livre comparando a teoria clássica de nucleação (linha contínua) e a teoria não-clássica (linha tracejada). ....	29
Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos polimorfos do carbonato de cálcio, onde a) Calcita; b) Aragonita e c) Vaterita .....	31
Figura 8. Tipos de incrustação que podem ocorrer durante a produção de petróleo. ....	33
Figura 9. Imagens de casos reais de incrustações a) Inorgânica; b) Hidrato de gás e c) Orgânica. ....	34
Figura 10. Esquema de formação da incrustação inorgânica na tubulação. ....	35
Figura 11. Relação de equilíbrio das espécies carbonáticas em função do pH do meio. ....	37
Figura 12. Estrutura química de moléculas de inibidores de incrustação contendo fosforo, onde (a) ATMP, (b) EDTMP, (c) PBTCA, (d) DTPMP, (e) HEDP e (f) dihexametileno-triamina penta(metilenofosfônico). ....	42
Figura 13. Estrutura química de moléculas de inibidores de incrustação polimérico em (a) Ácido poliácrico; (b) Ácido polimetacrílico; (c) Ácido polimaléico e (d) PPCA.....	43
Figura 14. Estrutura molecular de compostos testados como inibidor verde em a) Carboximetilulina; b) Goma xantana, c) Goma guar e d) ácido pteroil-L- glutâmico. ....	45
Figura 15. Exemplos de moléculas estudadas como inibidor verde de incrustação em (a) Ácido Fólico e (b) Inulina. ....	46
Figura 16. Exemplos de compostos testados como inibidor de incrustação inorgânica em a) Aloe vera; b) ácido cafeico; c) Madecassosídeo e d) maltose. ....	48
Figura 17. Esquema ilustrativo do aparato experimental de um DSL.....	51
Figura 18. Processo de avanço da incrustação no loop de teste. ....	51
Figura 19. Tela do software McView durante um experimento.....	53

Figura 20. Resíduos alimentícios utilizados nos testes (a) água residual; e material liofilizado (b) Casca das batatas, (c) Batata doce, (d) Batata inglesa e (e) Aipim.....	56
Figura 21. Aparato utilizado para os testes no sistema dinâmico.....	57
Figura 22. Esquema representativo do procedimento do teste estático.....	59
Figura 23. Esquema representativo do procedimento do teste de compatibilidade.....	60
Figura 24. Experimento utilizado para precipitação em batelada (a) Aparato experimental e (b) esquema do reator. ....	61
Figura 25. Estrutura química das moléculas modelo de carboidratos. ....	64
Figura 26. Avaliação das moléculas modelo de carboidratos no DSL a 80 °C. a) Salmoura 1 e b) Salmoura 2. ....	66
Figura 27. Avaliação da concentração mínima de inibição de amido solúvel no DSL a 80 °C para Salmoura 2.....	69
Figura 28. Espectros de infravermelho dos extratos dos resíduos de alimentos. (a) Batata; (b) Casca de batata; (c) Batata doce e (d) Aipim. ....	71
Figura 29. Estrutura química dos compostos fenólicos encontrados nos resíduos alimentícios. (a) 3-CQA, (b) 4-CQA, (c) ácido ferulílico, (d) 5- CQA, (e) 4,5-diCQA, (f) 4-FQA, (g) 3,5-diCQA, (h) ácido 3,4-dihidroxibenzoico e (i) 3,4-diCQA.....	73
Figura 30. Gráficos de TGA (linha preta) e DTG (linha azul) para os extratos liofilizados em a) Batata doce, b) casca das batatas, c) Batata e d) Aipim. ....	74
Figura 31. Teste estático dos extratos liofilizados à 80 °C para o Salmoura 1 em a) Batata; b) Cascas de batata; c) Batata doce e d) Aipim. ....	76
Figura 32. Teste estático dos extratos liofilizados à 80 °C para a Salmoura 2 em a) Batata; b) Cascas de batata; c) Batata doce e d) Aipim. ....	78
Figura 33. Estrutura química das cadeias do amido. (a) Amilose (b) Amilopectina.....	82
Figura 34. Avaliação dos extratos liofilizados no DSL a 80 °C na concentração de 500 mg L <sup>-1</sup> na Salmoura 1. ....	83
Figura 35. Avaliação dos extratos liofilizados no DSL a 80° C na concentração de 500 mg L <sup>-1</sup> na Salmoura 2. ....	86
Figura 36. Comparação das curvas do resíduo de aipim e batata nas duas salmouras. ....	88
Figura 37. Gráfico que relaciona as componentes RGB com o tempo, ilustrando o início da precipitação.....	92

Figura 38. Gráficos do ensaio de precipitação do carbonato de cálcio na Salmoura 1. (a) Branco e (b) Com extrato de batata doce a 500 mg L <sup>-1</sup> . .....	93
Figura 39. Gráficos do ensaio de precipitação do carbonato de cálcio na Salmoura 2. (a) Branco e (b) Com extrato de batata doce a 500 mg L <sup>-1</sup> . .....	94
Figura 40. Gráficos do ensaio de precipitação do carbonato de cálcio na Salmoura 2. (a) 5 dias e (b) 15 dias. ....	95
Figura 41. Comparação entre a quantidade de sólido precipitada na presença do extrato de batata doce. Azul-Salmoura 1 e Roxo – Salmoura 2. ....	97
Figura 42. Imagem de MEV do experimento de precipitação do branco na Salmoura 1 nas ampliações: (a)1500x e (b)3000x. ....	98
Figura 43. Imagem de MEV do experimento de precipitação com 500 mg L <sup>-1</sup> do extrato de batata doce na Salmoura nas ampliações: (a) 1500x e (b) 3000x.....	99
Figura 44. Imagem de MEV do experimento de precipitação branco da Salmoura 2 nas ampliações: (a) 1500x e (b) 2500x. ....	100
Figura 45. Imagem de MEV do experimento de precipitação com 500 mg L <sup>-1</sup> do extrato de batata doce na Salmoura 2 nas ampliações: (a) 1000x e (b) 2500x.....	101
Figura 46. Espectro de infravermelho dos experimentos branco em (a) Salmoura 1 e (b) Salmoura 2.....	102
Figura 47. Espectro de Infravermelho experimento com o extrato de batata doce na Salmoura 1. ....	103
Figura 48. Espectro de Infravermelho experimento com o extrato de batata doce na Salmoura 2. ....	103
Figura 49. Difratoograma dos sólidos obtidos do ensaio branco em a) Salmoura 1 e b) Salmoura 2. Onde A: Aragonita e C: Calcita.....	104
Figura 50. Difratoograma dos sólidos obtidos do ensaio na presença de batata doce em a) Cenário 1 e b) Cenário 2. Onde C: Calcita e V: Vaterita. ....	105
Figura 51. Espectro de infravermelho do sólido precipitado no ensaio na presença de batata doce comparando com branco e o extrato de batata.....	106

## ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1. Grupos funcionais comuns em inibidores de incrustação.....	40
Tabela 2. Composição das salmouras estudadas. ....	55
Tabela 3. Concentração testada dos produtos.....	57
Tabela 4. Compostos fenólicos (mg/100 g) presente nos extratos aquosos de alimentos. ....	72
Tabela 5. Teste de compatibilidade para a Salmoura 1 a 80 °C. ....	79
Tabela 6. Teste de compatibilidade para a Salmoura 2 a 80 °C. ....	80
Tabela 7. pH das soluções dos extratos aquosos .....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS

ATMP - Amino tris(metilfosfônico)

ACC - Carbonato de cálcio amorfo

CGAs - ácidos clorogênicos

DRX - Difração de Raio-X

DSL - *Dynamic Scale Loop*

DTG - Primeira derivada da curva TGA

DTPMP - ácido dietilenotriaminapenta(metileno fosfônico)

EDTMP - Diaminoetano tetra(metilenofosfônico)

FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HEDP - ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico

CLAE-DAD - Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos

ICP-OES – Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

CMI – Concentração Mínima de Inibição (em inglês, *Minimum Inhibitory Concentration*)

NACE - Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão (em inglês, *National Association of corrosion Engineers*)

NQTR - Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real

NTU – Unidade de turbidez nefelométrica (em inglês, *Nephelometric Turbidity Unit*)

OPEX – *Operational expenditure*

PBTCA - ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico

PGLU - Ácido pteroil-L-glutâmico

PIG - *Pipeline Inspection Gauge*

PPCA- ácido fosfina policarboxílico

RBI - *Relative Backscatter Index* ou índice de retroespalhamento relativo

RGB - *Red, Green and Blue* ou Vermelho, Verde e Azul

RS - Razão de saturação

TCN - Teoria de Nucleação Clássica

TGA - Análise Termogravimétrica

$t_{ind}$  - Tempo de Indução

3-CQA - Ácido 3-cafeoilquínico

4-CQA- Ácido 4-cafeoilquínico

5-CQA- Ácido 5-cafeoilquínico

4-FQA- ácido 4-feruloilquínico

3,4-di CQA- Ácido 3,4-dicafeoilquínico

3,5-di CQA- Ácido 3,5-dicafeoilquínico

4,5-di CQA- Ácido 4,5-dicafeoilquínico

## SÚMARIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
2.1. CRISTALIZAÇÃO .....	22
2.1.1. O Carbonato de Cálcio .....	29
2.2. A GARANTIA DE ESCOAMENTO.....	32
2.3. INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA .....	35
2.3.1. Formação da incrustação de carbonato de cálcio .....	36
2.4. MÉTODOS DE TRATAMENTO DAS INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS .....	37
2.5. INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO.....	38
2.5.1. Inibidores derivados de ácidos fosfônicos e fosfonatos .....	41
2.5.2. Inibidores poliméricos .....	43
2.6. INIBIDORES VERDES .....	43
2.7. FONTES DE BIOPOLÍMEROS .....	48
2.8. AVALIAÇÃO DA INIBIÇÃO PARA PRODUTOS ANTI-INCRUSTANTES .....	49
2.9. ANÁLISE DE IMAGEM .....	52
<b>3. OBJETIVO .....</b>	<b>54</b>
3.1. GERAL.....	54
3.2. ESPECÍFICO.....	54
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>54</b>
4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	54
4.1.1. Preparo das salmouras .....	54
4.2. PREPARO DO EXTRATO AQUOSO DOS ALIMENTOS SELECIONADOS.....	55
4.3. TESTE DINÂMICO (TESTE DE BLOQUEIO DE TUBO) .....	56
4.4. TESTE ESTÁTICO .....	58
4.5. TESTE DE COMPATIBILIDADE .....	59



4.7. CARACTERIZAÇÕES DO CARBONATO DE CÁLCIO .....	61
4.8. CARACTERIZAÇÕES DOS RESÍDUOS DE ALIMENTOS .....	62
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
5.1. AVALIAÇÃO DAS MOLÉCULAS MODELO DE CARBOIDRATOS .....	64
5.1.1. Determinação da concentração mínima de atuação do amido solúvel na salmoura 2.....	68
5.2. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL INIBITÓRIO DE EXTRATOS AQUOSOS DE RESÍDUOS ALIMENTARES RICOS EM AMIDO.....	70
5.2.1. Caracterização dos extratos aquosos dos vegetais.....	70
5.2.1.1. Análise por espectroscopia no Infravermelho .....	71
5.2.1.2. Análise por cromatografia líquida de alta resolução com detector de arranjo de diodos.....	72
5.2.1.3. Análise termogravimétrica .....	74
5.2.2. Avaliação da eficiência dos extratos aquosos por teste estático.....	76
5.2.3. Avaliação da compatibilidade dos extratos aquosos com a água salina.....	79
5.2.4. Avaliação da eficiência dos extratos aquosos por teste dinâmico .....	83
5.2.5. Avaliação do extrato de batata doce na precipitação de carbonato de cálcio.....	91
5.2.5.1. Tempo de indução .....	91
5.2.5.2. Caracterização dos sólidos obtidos na precipitação em batelada .....	98
5.2.5.3. Conclusões parciais da atuação do extrato aquoso da batata doce na cristalização do carbonato de cálcio .....	105
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>108</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>110</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>123</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera está em contínuo desenvolvimento quando se trata de novas tecnologias para resolução de desafios e problemas. Uma das problemáticas mais recorrentes nesse campo está relacionada com a presença de água nos reservatórios, conhecida como água de formação ou água conata. Na rocha reservatório o óleo se encontra misturado com gás e com a água de formação. Essa água contém uma variedade de íons dissolvidos que estão em um estado de equilíbrio termodinâmico com o sistema. Durante o processo de escoamento de fluido, as condições de temperatura e pressão sofrem mudanças e, como consequência, podem favorecer a precipitação de sais inorgânicos que se depositam em diversos pontos da linha de produção, nos poros das rochas e em instalações da superfície (Santana e Manzela, 2016; Kumar, 2023). Esses depósitos recebem o nome de incrustações inorgânicas e são uma das principais causas de redução de produtividade do poço devido à obstrução parcial ou total do duto, como mostra a Figura 1, reduzindo a capacidade de transporte e gerando grandes perdas econômicas (Baraka-Lokmane e Sorbie, 2010; Hamdy *et al.* 2014; Husna *et al.* 2022).

Figura 1. Tubulação com obstrução parcial por incrustação inorgânica de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{BaSO}_4$ .



Fonte: Baraka-Lokmane e Sorbie, 2010.

Os principais sais causadores da incrustação inorgânica na indústria de petróleo e gás são sulfato de bário, sulfato de estrôncio e o carbonato de cálcio (Bezerra *et al.* 2013; Hamdy *et al.* 2014). O carbonato de cálcio é o sal inorgânico mais frequente no cenário petrolífero que dá origem às incrustações, especialmente nos campos de Pré-sal brasileiro devido aos reservatórios carbonáticos (Senthilmurugan, Ghosh e Sanker, 2011; Cezar *et al.* 2015 e Da Costa *et al.* 2016). Em resumo, a precipitação do carbonato de cálcio ocorre devido à mudança drástica de pressão que ocorre durante o escoamento entre o reservatório e a superfície. Esse é um fator

determinante para o que o CO<sub>2</sub>, até então dissolvido no meio aquoso, se desprenda em forma de gás causando uma série de mudanças no equilíbrio das espécies carbonáticas envolvidas, que alteram o pH do meio e favorecem a precipitação de carbonato de cálcio levando a formação de depósitos e a redução do diâmetro efetivo das tubulações.

Diante disso, a indústria não mede esforços para implementar métodos para remediar e prevenir a formação de depósitos durante a produção de óleo e gás. Uma vez que o sólido está depositado nos dutos, a prática utilizada de remediação é a aplicação de dissolução ácida. Essa operação, por sua vez, depende da parada de produção e aluguel de equipamentos, demandando alto custo e a perda de produção durante o período do tratamento ácido. Além disso, os ácidos aplicados podem causar corrosão da tubulação e o descarte ácido pode ser poluente (Kamal *et al.* 2018).

O melhor dos cenários é que métodos remediativos não precisem ser aplicados, devido à aplicação de técnicas preventivas que agem na inibição de etapas da cristalização dos sais, como nucleação e crescimento do cristal (Azizi *et al.* 2019). Os produtos químicos utilizados pela indústria de petróleo para lidar com esse problema recebem o nome de inibidores de incrustação. Os inibidores de incrustação podem atuar na precipitação de forma termodinâmica (complexando os cátions incrustantes e evitando a fase de nucleação) ou cinética (interagindo com os núcleos formados, aumentando sua energia interfacial e assim prejudicando o crescimento e a aglomeração do sólido) (Kartnaller, 2018). Atualmente, algumas classes de inibidores já são empregadas pela indústria e eles podem ser divididos em ésteres de fosfato, fosfonatos e polímeros. Compostos organofosforados são amplamente utilizados devido à sua alta eficiência em campo. Aminofosfonatos também podem atuar como inibidores; o ácido etilenotriamonapenta(metileno fosfonico) (DTPMP) é um dos inibidores mais aplicados em campo. Inibidores poliméricos, como ácido fosfinopolicarboxílico (PPCA), poliacrilatos, polifosfinocarboxilatos, polimaleatos e polivinilas também podem ser aplicados (Li *et al.* 2017; Kumar, *et al.* 2018; Mpelwa e Tang, 2019). Contudo, esses inibidores são produtos muito estáveis e principalmente os que possuem fósforo em sua composição, estão cada vez mais atribuídos a problemas ambientais em razão de seu descarte indevido (Wang *et al.* 2021). O fósforo presente neles pode ser utilizado como nutriente para organismos marinhos e ocasionar uma poluição por nutrientes, conhecida como eutrofização (Hasson *et al.* 2011; Chaussemier *et al.* 2015; Mazumder, 2020; Xu *et al.* 2022). Sendo assim, a indústria petrolífera tem sofrido com algumas restrições em relação ao descarte de produtos químicos, e uma delas restringe o

uso de altos níveis de fosfonatos em termos de liberação para o meio ambiente (Kumar,Vishwanatham e Kundu, 2010; Husna *et al.* 2022).

A demanda pelo uso de moléculas ambientalmente corretas originou uma nova classe de inibidores conhecida por: **Inibidores Verdes**. Diante desse contexto, torna-se imprescindível a pesquisa e o desenvolvimento de novas moléculas biodegradáveis que possam atuar com eficiência nesse cenário e reduzir os impactos ambientais. Os inibidores de incrustação verde têm sido objeto de estudo de diversas pesquisas (Jensen e Kelland, 2012; Mandy e Kelland, 2017; Zhang *et al.* 2018; Huang *et al.* 2018; Macedo *et al.* 2019; Boumagoura *et al.* 2020; Wang *et al.*, 2021)

Para que um inibidor seja considerado verde ele deve atender algumas características, como não ser toxico, não ser bioacumulável e ser biodegradável (Kumar, 2018). Os estudos recentes têm direcionado na aplicação de polímeros biodegradáveis para solucionar a problemática em questão (Macedo *et al.*, 2019; Kirboga e Oner, 2012; Elkholy *et al.*, 2018). As biomoléculas são uma classe de moléculas bastante conhecidas em estudos que envolvem os conceitos da biomineralização e tem sido também um alvo bem explorado no estudo de novos produtos para indústria do petróleo devido às suas propriedades. Essas biomoléculas são conhecidas por desempenhar um papel crucial na síntese de minerais inorgânicos em organismos vivos e atuar influenciando tamanho, morfologia e estrutura cristalina dos sólidos de carbonato de cálcio (Manoli e Dalas, 2000; Meldrum, 2003; Rao *et al.* 2014). Sua capacidade de agir no processo de cristalização se deve à presença de grupos funcionais em sua estrutura química, como hidroxila e carboxila, que contribuem com efeitos de quelação, dispersão e distorção cristalina (Wang, Li e Yang, 2017).

Os biopolímeros são carboidratos produzidos a partir de matéria-prima renovável e possuem diferentes origens como: extraídos de biomassa e produzidos por micro-organismos (Souza *et al.* 2021; Justino *et al.* 2022). Mantendo o foco principal nos polímeros de fonte natural, eles podem ser de origem vegetal, animal ou microbiana. Os polissacarídeos à base de plantas são encontrados nas suas diversas partes, como folha, caule, raízes, tubérculos, sementes e frutos. Existe inúmeros exemplos de biopolímeros de origem vegetal como amido, alginato, proteína de soja e celulose.

Os polissacarídeos compreendem aproximadamente 75% da biomassa terrestre e são uma grande fonte renovável de biopolímeros (Ferreira *et al.* 2009), sendo uma fonte sustentável e

com uma extensa aplicabilidade em processos industriais, podendo ser visto também como uma fonte potencial para desenvolvimento de inibidores de incrustação verde. Dentre eles, o amido é uma das principais fontes de nutrição humana e utilizado em diversos processos da indústria de alimentos (Azevedo *et al.* 2018; Justino *et al.* 2022). O processamento desses alimentos gera uma quantidade significativa de subprodutos como cascas, sementes, restos de polpa e bagaço e uma má gestão desses resíduos também pode ocasionar prejuízos para o meio ambiente se não tratados de forma adequada (Souza *et al.* 2021). Com isso, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de obter biopolímeros a partir de resíduos agroindustriais, contribuindo também para a ampliação de medidas sustentáveis. Nesse contexto, subprodutos e resíduos provenientes do processamento da indústria alimentícia são alternativas promissoras como fonte abundante de polissacarídeos ou outras moléculas naturais, além de tudo matéria-prima barata e de fácil disponibilidade, que podem ter seu potencial avaliado como inibidores de incrustação verde.

No momento presente, onde a sustentabilidade é uma pauta em evidência, o uso de produtos derivados de fontes renováveis é de extrema importância para questões sociais, ambientais e econômicas (Justino *et al.* 2022). Por isso, é possível enxergar nos carboidratos e nos resíduos alimentícios uma estratégia de controle para evitar a formação de incrustações de carbonato de cálcio na indústria de petróleo e gás, permitindo o funcionamento da garantia de escoamento, com moléculas sustentáveis e de baixo custo. Com isso, o trabalho busca avaliar a eficiência de carboidratos selecionados e, além disso, ser um ponto inicial para o incentivo do uso de resíduos agroindustriais como fonte de produtos naturais através do uso de extratos aquosos de alimentos ricos em amido como potenciais inibidores de incrustação verde.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está estruturada em 5 tópicos, começando pela teoria da cristalização e do carbonato de cálcio, principal objeto de estudo. Seguindo, são abordados os conceitos relacionados a garantia de escoamento e as incrustações no contexto da indústria de óleo e gás. Após, serão apresentados os métodos de tratamento e os principais tipos de inibidores utilizados pela indústria, seguindo pela introdução do conceito de inibidores verde de incrustação e as fontes de biopolímeros. Por fim, são mencionados os testes utilizados pela indústria para avaliar a eficiência dos produtos anti-incrustantes.

### 2.1. CRISTALIZAÇÃO

A formação de um cristal é um processo físico-químico que tem como ponto inicial a supersaturação de uma solução. A supersaturação é dada como a diferença de potencial químico entre uma substância em solução e seu estado cristalino, representada pela Equação 1, e pode ser considerada a força motriz para o processo de cristalização (Mullin, 2001).

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c = K T \ln S \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$\mu_s$  e  $\mu_c$  são os potenciais químicos da solução e do cristal, respectivamente;

T é a temperatura (K);

K é a constante de Boltzman ( $1,38065 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ );

S é a supersaturação.

Quando se trata da precipitação de sais insolúveis a condição de supersaturação é alcançada quando o equilíbrio de solubilidade é ultrapassado, podendo ser ocasionado por fatores externos como variação de temperatura, pH e pressão, no caso do carbonato de cálcio. Assim, ela é melhor expressa através da Razão de Supersaturação (RS), que relaciona a concentração dos íons em solução antes da precipitação e o produto de solubilidade (Venâncio, 2017), descrita na Equação 2.

$$RS = \frac{[x^+] \gamma_{x+} [x^-] \gamma_{x-}}{K_{ps}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$\gamma_{x+}$  e  $\gamma_{x-}$  são os coeficientes de atividade dos íons

$K_{ps}$  é o produto de solubilidade

$[x^+]$  e  $[x^-]$  são as concentrações de cátions e ânions, respectivamente.

Se o valor de RS for maior que 1, o ponto de supersaturação é atingido e existe uma maior tendência para precipitação. Ou seja, quando o produto das atividades dos íons for maior que o  $K_{ps}$  de determinado sal, ocorre a precipitação. Porém, se o valor de RS for menor que 1, é dito que a solução está insaturada (Sousa, 2021).

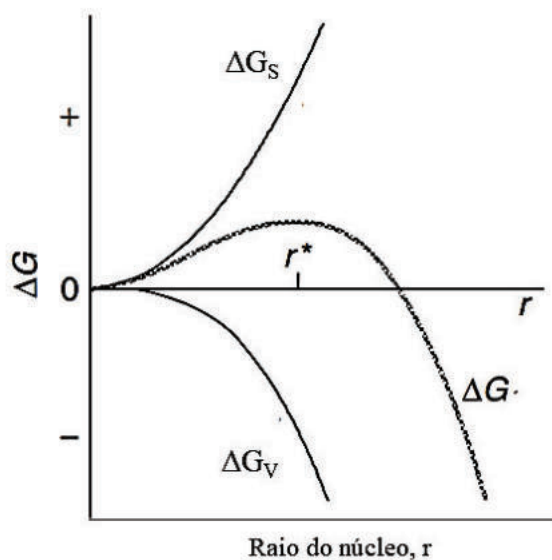
Segundo a Teoria Clássica da Nucleação (TCN), para que o fenômeno da cristalização ocorra são necessárias 2 etapas: **nucleação** e o **crescimento** dos cristais. A teoria inicialmente formulada por Volmer e Weber sendo modificada por Farkas, Becker, Döring, Turnbull e Fisher (De Yoreo e Vekilov, 2003; Kalikmanov, 2013), descreve que uma nova fase (sólida) vai ser originada a partir da formação de núcleos metaestáveis, ou seja, um estado fora do seu equilíbrio mais estável. Pela TCN, o ponto inicial para que a nucleação ocorra é o desenvolvimento de pequenos núcleos, que podem também ser denominados *nuclei* ou *clusters*, que vão atuar como moldes para o crescimento do cristal (Thanh *et al.* 2014). A nucleação pode ser classificada por um processo homogêneo ou heterogêneo. No primeiro caso, ela ocorre na ausência de partículas estranhas ou cristais em solução, ou seja, os núcleos são formados em apenas uma fase (aquosa) através dos encontros dos íons presentes em solução. Enquanto a nucleação heterogênea vai ocorrer na presença de partículas em solução, ou seja, duas fases (aquosa e sólida). Essas partículas podem ser impurezas do meio ou até mesmo paredes do recipiente que agem como sítio de nucleação (Morse *et al.* 2007; Cubillas e Anderson, 2010).

Considerando uma nucleação homogênea, a formação de *clusters* é um processo que passa por alterações na energia livre do sistema (Sena, 2011). Quando a supersaturação da solução é alcançada existe um equilíbrio dinâmico onde pequenos núcleos instáveis (embriões) são formados e dissolvidos em solução, até que ele alcance um certo tamanho crítico e se torne estável (Mullin, 2001). Esse processo pode ser melhor entendido através das mudanças nas energias associadas para a formação do núcleo. A energia livre ( $\Delta G$ ) do processo de cristalização pode ser definida como a soma da energia livre interfacial ( $\Delta G_s$ ) e da energia livre de volume ou *bulk* ( $\Delta G_v$ ) da partícula, como mostra a Equação 3.

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = \frac{4\pi r^3}{3v} \Delta G_S + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Equação 3}$$

$\Delta G_S$  é resultante da interação do cristal que está sendo formado com o solvente, essa energia é um termo positivo e proporcional a  $r^2$  (assumindo um núcleo perfeitamente esférico) com tendência de desestabilização do núcleo. Já o  $\Delta G_V$  resulta da interação eletroestática entre os íons que compõem o *cluster*, sendo uma grandeza negativa e proporcional a  $r^3$ , ou seja, com o crescimento do cristal essa energia se torna maior e tende estabilizar o núcleo. Sendo assim, núcleos com raios pequenos tendem a ter maior contribuição da energia interfacial e devido a isso os *clusters* formados serão instáveis e as espécies adicionadas só aumentam a energia do sistema e se redissolvem facilmente em solução. No momento que o núcleo atinge um tamanho de raio crítico ( $r^*$ ), a importância da energia de volume cresce e ela passa ser predominante no sistema, estabilizando o núcleo e tornando o crescimento cristalino espontâneo (Mullin, 2001; De Yoreo e Vekio, 2003; Cubillas e Anderson, 2010). Esse fenômeno é denominado Gibbs-Thomson e pode ser ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Diagrama de energia livre envolvida no processo de nucleação.



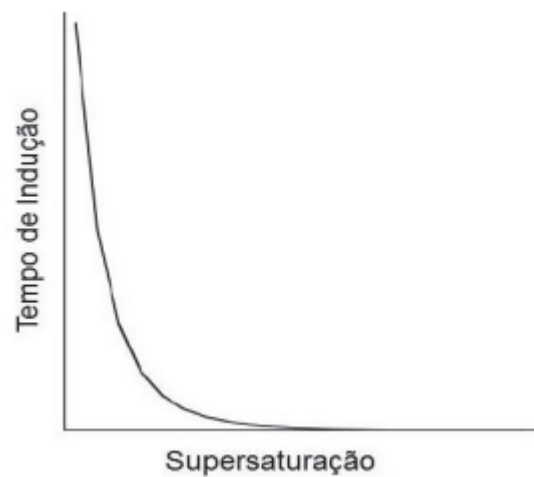
Fonte: Adaptado de Cubillas e Anderson, 2010.

Em resumo, no diagrama de energia é possível observar um máximo na função  $\Delta G$ , que representa a barreira de energia necessária para a formação de núcleos estáveis e para que o processo de nucleação ocorra de forma espontânea. O raio crítico ( $r^*$ ) corresponde ao ponto máximo da função. Se um núcleo formado possui raio menor que  $r^*$ , ele é instável e irá se redissolver em solução. Porém, se o núcleo alcançar tamanho maior que  $r^*$ , ele será estável e a



cristalização é termodinamicamente favorecida (Kartnaller, 2018). De acordo com De Yoreo e Vekilov (2003), o tamanho do raio crítico é um dos determinantes para cinética da nucleação. Assim, se uma solução se encontra no estado de supersaturação, independente do raio crítico ou da presença de superfície estranha, ela irá cristalizar. A questão significativa do  $r^*$  é que ele controla a probabilidade de formação de um núcleo em qualquer escala de tempo. Observando a Figura 3 é possível notar a relação entre a supersaturação do meio com o tempo de indução, tempo necessário para que se inicie a formação de cristais.

Figura 3. Relação entre tempo de indução e saturação do meio



Fonte: Adaptado de Yoreo e Vekilov, 2003.

Westin e Rasmuson (2005), definiram tempo de indução ( $t_{ind}$ ) como o tempo necessário para que partículas sejam observadas após a supersaturação ser instaurada no sistema. O  $t_{ind}$  pode ser determinado experimentalmente e, além disso, pode ser uma medida indireta da metaestabilidade de soluções supersaturadas. Sendo assim, quanto maior o tempo de indução maior será a estabilidade do sistema em uma condição fora do equilíbrio termodinâmico (Sena, 2011). Pela Teoria Clássica,  $t_{ind}$  é formado por três períodos de tempos distintos sendo eles: tempo de relaxamento ( $t_r$ ), tempo de nucleação ( $t_n$ ) e tempo de crescimento ( $t_g$ ), sendo representado pela Equação 4.

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \quad \text{Equação 4}$$

O  $t_r$ , é o período que a distribuição de *clusters* necessita para responder a supersaturação imposta,  $t_n$  é o tempo para que ocorra a formação de núcleos estáveis e  $t_g$  é o tempo para que os

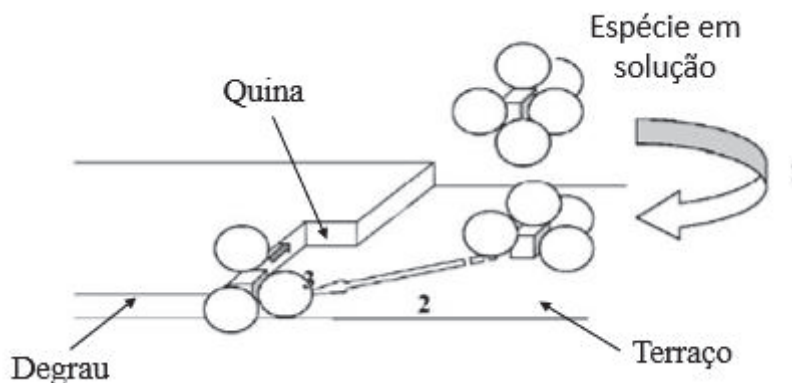
cristais cresçam até um tamanho que seja detectável por uma técnica (Westin e Rasmuson, 2005; Cubillas e Anderson, 2010). Para sistemas de baixa viscosidade, o tempo de relaxamento é da ordem de  $10^{-6}$  segundos e o tempo de crescimento do cristal é de uma escala maior que o tempo de nucleação, sendo assim uma aproximação pode ser feita de o tempo de indução ser igual ao tempo de crescimento de cristal ( $t_g$ ). Já para sistemas com viscosidades maiores, o tempo de nucleação passa ser relevante, de modo que esta aproximação não pode ser feita (Venancio, 2017). O valor determinado experimentalmente de tempo de indução não é uma propriedade absoluta do cristal, podendo ser influenciado por diversos fatores como supersaturação, agitação, impurezas, viscosidade, entre outros (Cubillas e Anderson, 2010).

Após a nucleação, pela TCN, a etapa seguinte é o **crescimento do cristal**. O crescimento cristalino, a etapa mais lenta do processo de cristalização, se dá a partir de um processo em que íons ou moléculas são incorporados na superfície do cristal, levando ao aumento do tamanho (Cubillas e Anderson, 2010). Existem diferentes modelos que podem ser utilizados para explicar o crescimento cristalino. De forma simples, esse processo pode ser descrito pelas seguintes etapas (Kartnaller, 2018):

- Difusão do monômero (íon ou molécula) da solução à superfície da partícula;
- Difusão superficial da partícula em direção à superfície;
- Incorporação do monômero ao retículo cristalino.

O modelo conhecido como “camada por difusão”, postulado por Gibbs-Valmer, é o mais difundido. Nele, o crescimento acontece camada por camada. Idealmente, cada camada seria completada para que a outra começasse a se formar (Mulin, 2001). Uma superfície plana é formada e denominada terraço e os degraus são as camadas mais elevadas. Quando os degraus são formados de maneira incompleta eles geram quinas e essas possuem grande relevância para o processo. As quinas são responsáveis pela ligação de forma mais forte das espécies que estão em solução, enquanto os degraus e o terraço possuem uma ligação mais fraca quando comparada com elas. Sendo assim, há uma chance maior das espécies permanecerem ligadas à partícula se a ligação é feita com uma quina (De Yoreo e Vekilov, 2003). Esse modelo é representado na Figura 4.

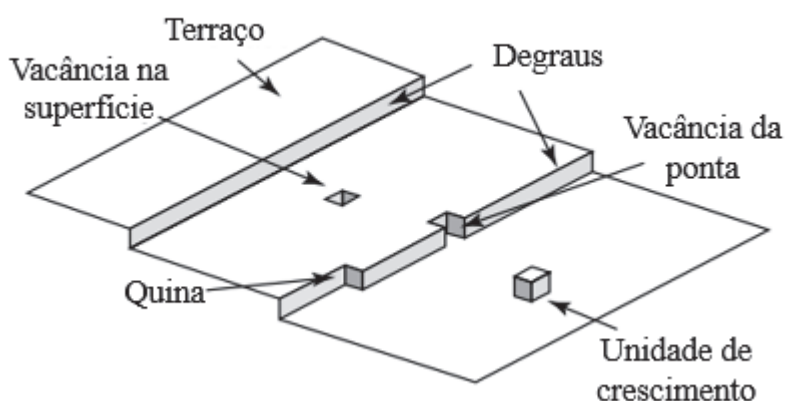
Figura 4. Modelo de crescimento cristalino proposto por Gibbs-Volmer



Fonte: Adaptado de Mullin, 2001.

Kossel (1934) também propôs um modelo de crescimento cristalino, observado na Figura 5, baseado no crescimento camada por camada. Se diferenciando do modelo anterior pelo fato de que as camadas cristalinas vão se formar sem a necessidade de que a outra esteja completa. Além disso, os planos cristalinos podem conter vacâncias (espaços vazios) que podem ser preenchidos pelas espécies. Assim como o primeiro modelo, a superfície cristalina é composta por degraus que podem conter uma ou mais quinas (Mullin, 2001). Porém, em condições de baixa supersaturação para alguns tipos de cristais o crescimento camada por camada dificilmente vai acontecer (Venancio, 2017). Esse modelo é ilustrado na Figura 5.

Figura 5. Modelo de crescimento cristalino proposto por Kossel.



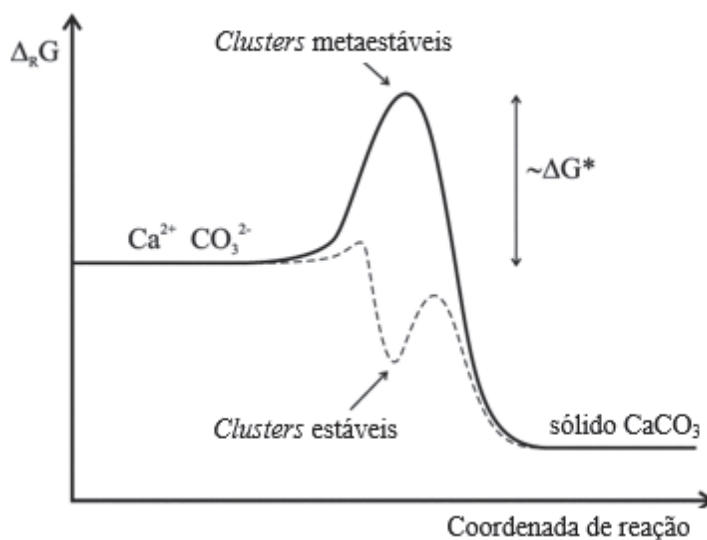
Fonte: Adaptado de Cubillas e Anderson, 2010

Outros modelos já são mencionados em alternativa ao crescimento camada por camada, como os propostos por Frank (1949) e conhecido como modelo BCF. Para um maior conhecimento dos diferentes modelos de crescimento cristalino o trabalho do Mullin (2001) pode ser consultado.

Após o crescimento do cristal, um fenômeno que pode ocorrer é a aglomeração. Nele as partículas tendem a se agrupar formando agregado. Nesse caso, não há consumo do soluto em solução, é um fenômeno que trata apenas da união de cristais que já estão formados, ou seja, agregados são cristais diferentes que apresentam uma interação entre as superfícies cristalinas (Sousa, 2021). A aglomeração ocorre na presença de forças de coesão entre duas ou mais partículas cristalinas que permanecem juntas por um tempo suficiente para crescerem na forma de entidades cristalinas estáveis, apresentando propriedades e forma altamente irregulares. Este fenômeno é frequente em condições de altas supersaturação e cristais relativamente pequenos (Costa e Giuliette, 2010).

Apesar da TCN se apresentar bem estabelecida e ser a mais difundida, ela não é a única teoria que explica os fenômenos da cristalização. Para o caso de alguns sais inorgânicos, como o carbonato de cálcio, estudos propõem uma nucleação não-clássica (Gebauer *et al.* 2008; Gebauer e Cölfen, 2011; Evans, 2017; Zhang *et al.* 2018). Gebauer *et al.* (2008), mostram em seu trabalho a existência de *clusters* estáveis em uma etapa denominada pré-nucleação. Enquanto a teoria clássica de nucleação considera que clusters metaestáveis são formados até que os núcleos alcancem o raio crítico e superem a barreira energética ( $\Delta G$ ), o modelo proposto por Gebauer e colaboradores prevê a existência de *clusters* estáveis sendo formados, mesmo em solução com baixa saturação, apresentando uma barreira energética insignificante quando comparada à energia térmica e então, os núcleos estáveis vão ser formados a partir da agregação desses *clusters*. A Figura 6 ilustra a diferença no diagrama de energia entre as duas teorias de nucleação.

Figura 6. Diagrama de energia livre comparando a teoria clássica de nucleação (linha contínua) e a teoria não-clássica (linha tracejada).



Fonte: Adaptado de Gebauer *et al.* 2008.

Segundo a teoria, esses aglomerados de carbonato de cálcio se formam com base na termodinâmica do equilíbrio na fase de pré-nucleação. Esse equilíbrio pode ser caracterizado quantitativamente pelo modelo de ligação múltipla. Os parâmetros de ligação são dependentes do pH do meio e vão estar relacionados com a força de ligação, essa dependência é a base para nucleação de diferentes espécies de carbonato de cálcio amorfo (ACC) que posteriormente se transformam no sólido cristalino. As duas espécies são ACC I, sendo mais estável e com alta força de ligação entre os clusters e ACC II, uma fase menos estável e com força de ligação baixa (Gebauer *et al.*, 2008).

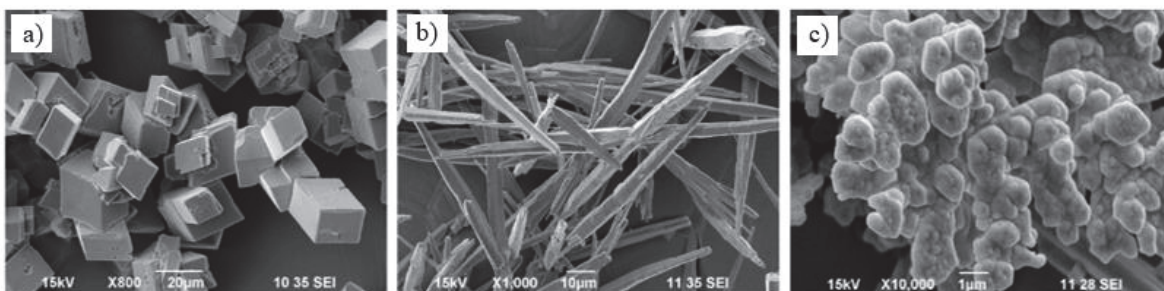
### 2.1.1. O Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio é um mineral de grande importância em diversas áreas da ciência, como na indústria do papel, cimento, insumo para modificação do solo, como aditivo alimentar e em produtos farmacêuticos. Além de ser também um dos minerais mais abundantes na natureza (Costa *et al.* 2017). Este sal inorgânico é onipresente em sistemas biológicos e geoquímicos (Al-Hosney e Grassian, 2004). Ele se apresenta como um dos compostos mais relevantes para o ciclo do carbono e é responsável por manter o pH de águas naturais regulado (Venancio, 2017). Em sistemas biológicos, o carbonato de cálcio atua como um componente estrutural de muitos sistemas naturais, como para construção de conchas e exoesqueletos de

organismos marinhos, tais quais moluscos, crustáceos e outros (Al-Hosney e Grassian, 2004; Olderooy *et al.* 2009). Contudo, a relevância desse sal não se apresenta apenas em pontos positivos, mas também como a causa de grandes problemas para indústria, como é o caso das incrustações inorgânicas. O carbonato de cálcio é um dos sais incrustantes de maior ocorrência em poços de petróleo e pode gerar diversos prejuízos. Para muitas aplicações tecnológicas, é amplamente desejável um controle preciso do tamanho de partícula, morfologia, área de superfície específica e tempo de indução desse sal (Aschauer *et al.* 2010). Para este controle ser feito é necessário o conhecimento das propriedades físico-químicas do mineral.

O carbonato de cálcio possui a capacidade de cristalizar em diferentes formas cristalinas, esse fenômeno recebe o nome de polimorfismo. Os polimorfos de um determinado composto são quimicamente idênticos, ou seja, eles possuem mesma composição química e se diferenciam apenas nas propriedades físicas (Mullin, 2001). O sal de carbonato de cálcio é encontrado em 5 formas cristalinas que podem ser divididas em duas classes: anidra e hidratada. As formas anidras são conhecidas como calcita, vaterita e aragonita, sendo elas as principais formas polimórficas do carbonato de cálcio. Enquanto as formas hidratadas são conhecidas por monohidrocalcita (carbonato de cálcio monohidratado) e ikaita (carbonato de cálcio hexahidratado) (Gal *et al.*, 2002). Além disso, ele também pode se apresentar como carbonato de cálcio amorfo, quando o sólido não apresenta estrutura cristalina. Os polimorfos possuem diferentes estabilidades termodinâmicas. Seguindo a ordem decrescente de estabilidade, tem-se: calcita > aragonita > vaterita > ikaita/monohidrocalcita > amorfo. A calcita é o polimorfo mais estável e menos solúvel, apresentando uma estrutura romboédrica e cristais com hábito cristalino cúbico. A aragonita apresenta uma estrutura ortorrômbica, com hábito cristalino em forma de agulha (Chang *et al.* 2017). Já vaterita possui estrutura hexagonal, ela pode apresentar diversos hábitos, sendo os mais comuns os esféricos e no formato de flor (Costa *et al.* 2017). Na Figura 7 as morfologias desses três polimorfos podem ser observadas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

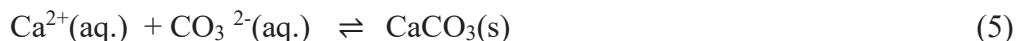
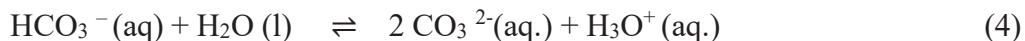
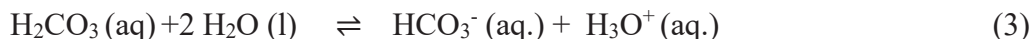
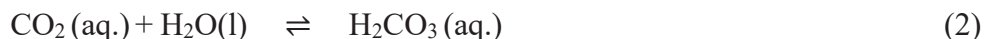
Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos polimorfos do carbonato de cálcio, onde a) Calcita; b) Aragonita e c) Vaterita



Fonte: Retirado de Sena, 2011.

Existem alguns parâmetros que podem ser utilizados para controlar qual tipo de polimorfo vai se formar no sistema, como a temperatura. A calcita e a vaterita são precipitadas em temperaturas mais baixas, entre 10 e 30 °C. Já a aragonita vai ser precipitada em temperaturas mais altas, entre 60-80 °C. Para temperaturas medianas (40-50 °C) pode ocorrer a precipitação dos três polimorfos (Westin e Rasmuson, 2005). Além da temperatura, algumas estratégias podem ser adotadas para controlar o polimorfismo, como a supersaturação inicial, pH e até a adição de substâncias orgânicas e inorgânicas. No momento da precipitação, o polimorfo menos estável pode se formar inicialmente. Nesse caso, a tendência é que o sólido se redissolva e se transforme na fase mais estável, seguindo a regra de fases de Ostwald (Mullin, 2001). A regra de fases de Ostwald propôs que em um sistema instável forma-se, primeiramente, a fase com menor energia livre para após ser transformada na forma mais estável. Isso vai ocorrer devido à cinética de transformação, ou seja, o sólido resultante é que apresenta taxa de nucleação mais rápida e não o mais termodinamicamente estável (Mullin, 2001, De Sena, 2011).

O carbonato de cálcio possui uma peculiaridade quando se trata da sua solubilidade. Para a maior parte dos sais inorgânicos, tradicionalmente, a solubilidade aumenta com aumento da temperatura. Porém no caso do carbonato de cálcio, observa-se um efeito contrário. Sendo assim, com a elevação da temperatura ele vai se tornar menos solúvel. Isso ocorre devido a presença de CO<sub>2</sub> envolvido no equilíbrio das espécies, mostradas pelas Reações (1)-(5).



No equilíbrio envolvido na precipitação do carbonato de cálcio é possível notar a influência direta na reação de três fatores principais: temperatura, concentração dos íons envolvidos (cálcio e carbonato) e a pressão. Sendo o último fator citado o que possui maior relevância para a problemática tratada nesse trabalho e será mais explorada no decorrer dos próximos capítulos.

## 2.2. A GARANTIA DE ESCOAMENTO

A garantia de escoamento, também conhecida pelo termo em inglês *flow assurance*, é um conceito que surgiu na década de 1990 e refere-se a um conjunto de princípios e estratégias para garantir o escoamento e a produção de hidrocarbonetos (Sangwai e Dandekar, 2022). Uma vez que o escoamento de fluido ocorre por meio de dutos, válvulas e conexões de dimensões diferentes, a garantia de escoamento vai envolver todas as questões necessárias para manter o fluxo do fundo do poço até a superfície. À esta área estão associados dois fenômenos diferentes: precipitação e deposição de sólidos. A precipitação está relacionada com a química da produção, se manifestando através de propriedades termodinâmicas como temperatura, pressão, concentração, potencial químico e o pH do sistema. Enquanto a deposição está relacionada com a fluidodinâmica em tubulações e se manifesta através dos fenômenos de transporte como transferência de calor e massa (Jamaluddin e Kabir, 2012; Gudmundsson, 2017; Kumar, 2023; Sangwai e Dandekar, 2022).

Gudmundsson (2017), chama os 5 principais sólidos envolvidos no processo de incrustação de “*big five*”, sendo eles hidratos, asfaltenos, naftenatos, parafinas e sais inorgânicos. Esses sólidos são os responsáveis pela formação das incrustações na indústria de óleo e gás.

No cenário petrolífero, entende-se por incrustação a deposição de sólido em poros da rocha reservatório, sobre a superfície do poço, em válvulas e outros equipamentos envolvidos

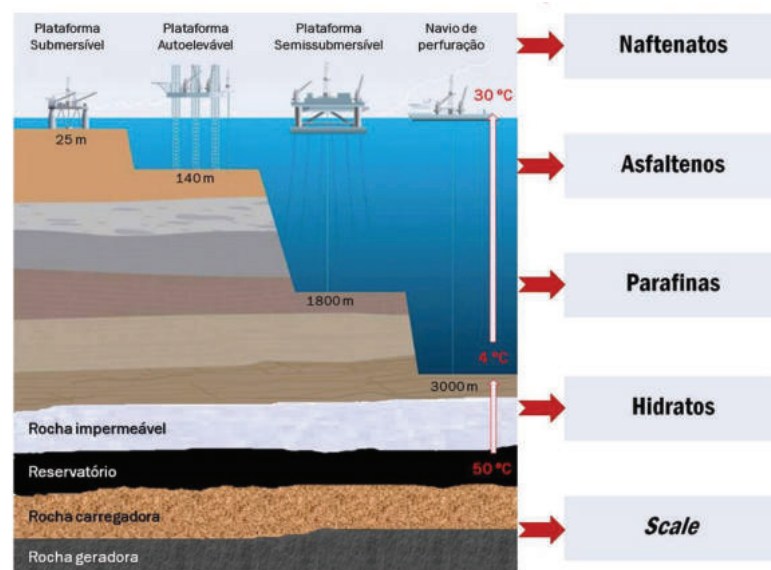


na produção, incluindo as instalações de superfície (De Sena, 2011; Kartnaller, 2018). A formação de incrustação é um processo que ocorre em inúmeras etapas, sendo iniciada pela precipitação de um composto químico que esteja em solução. Porém apenas a precipitação não configura uma incrustação, sendo necessários o acúmulo e a adesão do sólido sobre uma superfície para a formação dos depósitos incrustantes.

Os tipos de incrustação podem ser classificados de acordo com sua origem química e são separados em três classes, sendo incrustação inorgânica, incrustação orgânica e os hidratos de gás. A Figura 8 ilustra os tipos de depósitos que podem acontecer durante a produção de óleo e gás.

- (I) Incrustação inorgânica: depósitos que se formam a partir da supersaturação e precipitação de algum sal inorgânico, como carbonatos e sulfatos (Kelland, 2009; Li et al, 2017);
- (II) Incrustação orgânica: depósitos formados por compostos orgânicos derivados do óleo cru, denominados parafinas, naftenatos e asfaltenos (Kelland, 2009);
- (III) Hidratos de gás: também conhecidos como claratos, são depósitos cristalinos que se formam com o aprisionamento de moléculas de gás, como metano e CO<sub>2</sub>, por moléculas de água em regiões de baixa temperatura e alta pressão (Hight, 1994; Moon *et al.*, 2003).

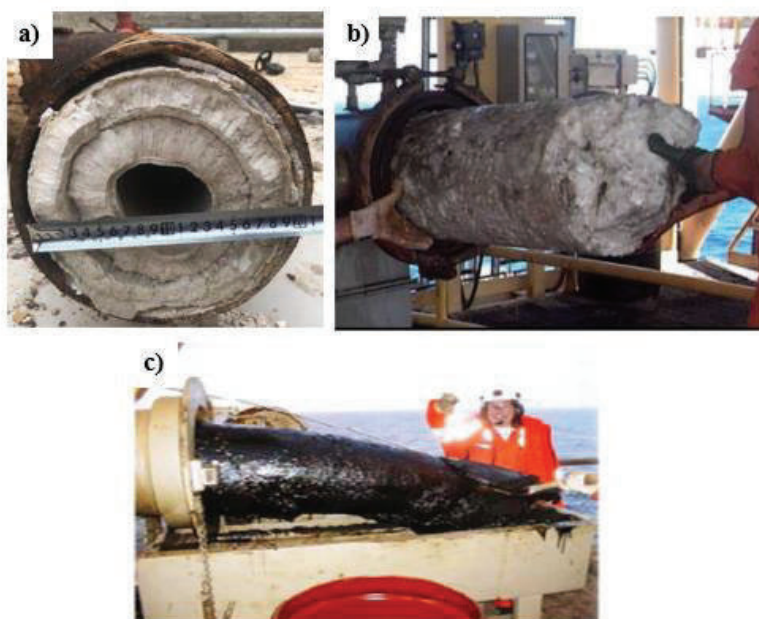
Figura 8. Tipos de incrustação que podem ocorrer durante a produção de petróleo.



Fonte: Adaptado de site NQTR

As incrustações representam um grande obstáculo para a garantia de escoamento na produção de petróleo e podem causar uma série de problemas técnicos, como obstrução das tubulações, bloqueio nas válvulas de segurança e outros equipamentos, causando redução da vazão nas linhas de produção, como mostra a Figura 9. Em casos mais avançados as incrustações podem levar à parada de produção e até a perda do poço (Li *et al.* 2017; Bu *et al.* 2022). Quando se trata dos prejuízos econômicos as incrustações podem gerar impactos de grandes dimensões. Frenier e Ziauddin (2008), estimaram em 2002 um valor de 1,4 bilhões de dólares gastos por ano com incrustações inorgânicas. Assim como, Li *et al.* (2017), mais recentemente, estimaram os valores gastos em despesas não produtivas relacionados os depósitos inorgânicos em 0,8 bilhões de dólares na Grã-Bretanha, 3 bilhões de dólares no Japão e 9 bilhões de dólares nos Estados Unidos. Enquanto para depósitos orgânicos, como parafinas, verificou-se um impacto econômico da ordem de 40 bilhões de dólares por ano (Sousa, *et al.* 2022).

Figura 9. Imagens de casos reais de incrustações a) Inorgânica; b) Hidrato de gás e c) Orgânica.



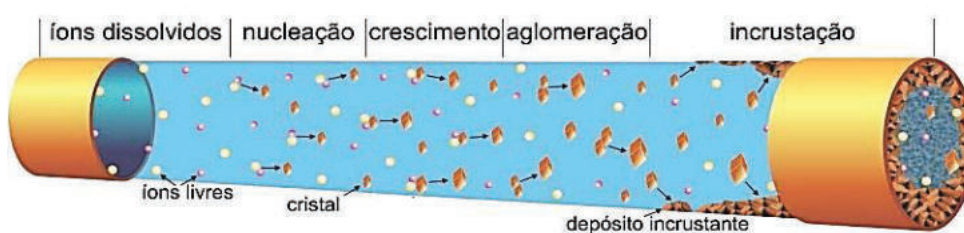
Fonte: Retirado de Theyab, 2018 e Bu *et al.*, 2022.

Segundo Bezerra *et al.* (2013), as reservas mais exploradas no território brasileiro se encontram em regiões denominadas pós e Pré-sal, em condições de campos submarinos de águas profundas e reservatórios com composição de rochas carbonáticas e arenitos. Sendo assim, isso torna muito comum a ocorrência de incrustações inorgânicas de carbonato de cálcio, sulfato de bário, estrôncio e cálcio. Perante os fatos apresentados nesse capítulo, é de extrema importância o entendimento e o estudo da formação e prevenção das incrustações.

### 2.3. INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

A incrustação inorgânica, também conhecida como *scale*, vai ocorrer devido ao acúmulo de sais inorgânicos de baixa solubilidade em água. Sendo assim, quando a supersaturação excede um valor crítico, leva à nucleação dos sais nas tubulações e induz o crescimento dos cristais, que vão se aderir e acumular formando as incrustações. A Figura 10 ilustra esse processo. Além da supersaturação, a cinética de precipitação é um dos fatores que devem ser considerados para a formação de depósitos.

Figura 10. Esquema de formação da incrustação inorgânica na tubulação.



Fonte: Cosmo, 2013

Existem diversas formas de *scale*. Isso se deve à complexidade das águas presentes nos campos petrolíferos e das localizações geográficas variadas. Inúmeros fatores podem influenciar na deposição de um sal como pH, pressão, temperatura, salinidade e incompatibilidade de água (Li *et al.* 2017; Kumar, 2023). Os sais inorgânicos que podem compor as incrustações inorgânicas podem ser separados em classes, sendo (Frenier e Ziauddin, 2008; Kelland, 2009):

- Carbonatos:  $\text{CaCO}_3$  (calcita, vaterita e aragonita),  $\text{MgCO}_3$  (magnesita) e  $\text{FeCO}_3$  (siderita).
- Sulfatos:  $\text{CaSO}_4$  (Gipsita, Hemihidrato e Anidrato),  $\text{BaSO}_4$  (barita) e  $\text{SrSO}_4$  (celestita)
- Silicatos:  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Halita:  $\text{NaCl}$

Os depósitos mais comuns nesse cenário são o carbonato de cálcio e os sulfatos de bário, estrôncio e cálcio (Bezerra *et al.*, 2013). As incrustações de carbonato vão acontecer com a variação de pressão e temperatura no sistema que resultam no desprendimento de  $\text{CO}_2$  do meio

aquoso como mostra as Reações 1-5 (Seção 2.1.1). Enquanto as incrustações de sulfato ocorrem principalmente com a incompatibilidade de água (Daás, 2021).

Existem dois tipos de águas que possuem uma influência significativa na formação de incrustação inorgânica, denominadas água de formação e água de injeção. O petróleo está armazenado em rochas porosas e em reservatórios de variadas profundidades (Devold, 2006; Gudmundsson, 2017). No reservatório de petróleo naturalmente espera-se a presença de água, coproduzida com o óleo, sendo essa água de formação. Ela possui em sua composição uma quantidade significativa de íons dissolvidos que se encontram em equilíbrio com o sistema. A água de formação apresenta uma concentração considerável de metais e metais alcalinos terrosos como, cálcio, bário, estrôncio e magnésio, além de possuir alta salinidade na forma de cloreto de sódio e outros íons, como bicarbonato. As águas de formação podem apresentar uma imensa variedade na sua composição a depender do tipo de poço produtor. No trabalho de Passos (2022), foi realizada uma sistematização de dados da literatura relacionados a composição de água de formação em poços produtores de óleo e pode ser consultado para um maior aprofundamento.

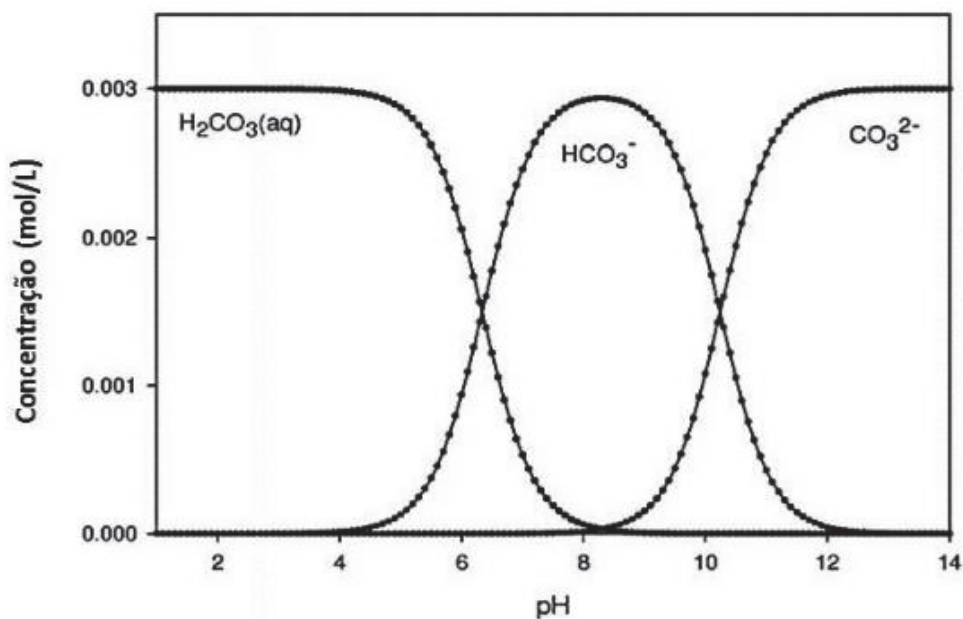
### 2.3.1. Formação da incrustação de carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é uma das incrustações inorgânicas mais importantes e estudadas na indústria de óleo e gás. O reservatório contendo óleo, água de formação e gás se encontra em condição de alta pressão e temperatura devido à sua profundidade (Kartnaller, 2018). Durante o processo de extração do fluido é esperado que ocorram mudanças nas condições termodinâmicas entre o reservatório subterrâneo até as instalações na superfície, que refletem no equilíbrio do sistema e favorecem a formação da incrustação do carbonato de cálcio. Esse processo pode ser compreendido de melhor forma a partir das reações envolvidas no equilíbrio evidenciadas na seção 2.1.1.

A precipitação do carbonato de cálcio é diretamente influenciada pelo pH do meio e o dióxido de carbono é a espécie presente que desempenha um papel crucial na química desse processo. Ao longo da produção, quando o escoamento do fluido tem início, há uma queda significativa da pressão do sistema. Essa despressurização faz com que o CO<sub>2</sub> em fase aquosa se desprenda em forma de gás (Bu *et al.*, 2022). A diminuição do CO<sub>2</sub> do meio gera um deslocamento nas Reações (1) e (2), levando a um consumo do ácido carbônico e à diminuição

dos íons bicarbonato do meio. Esse fato faz com que ocorra também um deslocamento no equilíbrio das Reações (3) e (4) no sentido de produção de ácido carbônico e bicarbonato e como consequência o consumo dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , acarretando a elevação do pH do sistema. É possível observar no gráfico das espécies carbonáticas, mostrado na Figura 11, a dependência do pH e o favorecimento dos íons carbonato com a elevação dele. Isso leva à supersaturação e à precipitação do carbonato de cálcio, como a Reação (5) demonstra.

Figura 11. Relação de equilíbrio das espécies carbonáticas em função do pH do meio.



Fonte: Adaptado de Nehrke, 2007

#### 2.4. MÉTODOS DE TRATAMENTO DAS INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS

Existem duas principais formas de resolver ou diminuir o problema com as incrustações inorgânicas de carbonato de cálcio através de técnicas de remediação ou preventivas. Para os casos em que os depósitos ocorrem e estão aderidos às paredes da tubulação e outros equipamentos são utilizados métodos de remoção. Enquanto as técnicas de prevenção são utilizadas com o intuito de inibir ou retardar a formação da incrustação. A formação de incrustação inorgânica pode resultar em despesas operacionais adicionais (OPEX - custo associado à manutenção de equipamentos, gastos de consumíveis e outras despesas operacionais). Por isso, antes de definir qual a melhor técnica a ser utilizada como tratamento ou prevenção dos depósitos incrustantes os métodos passam por uma minuciosa análise de

relação custo-benefício, análises econômicas e ambientais, entre outras, com o intuito de reduzir o OPEX (Santana e Mazela, 2016; Daás, 2021).

Uma vez que a incrustação já está formada no duto são utilizadas medidas para remoção do sólido. Essas técnicas são corretivas e podem implicar em gastos altos, além de serem mais difíceis. Os métodos de remoção podem ser mecânicos ou químicos. A remoção mecânica é feita com o auxílio de força mecânica, que empurra um instrumento denominado *pig* (*Pipeline Inspection Gauge*) aplicando jateamento hidráulico; porém, esse tipo de técnica é um recurso caro e ineficiente, pois não é possível uma remoção total da incrustação, sendo então, pouco indicada (Frenier e Ziauddin, 2008; Kumar, 2018; Passos, 2022). A remoção do sólido também pode ser feita a partir de dissolução com ácidos. A técnica de tratamento com ácido para remoção de incrustação é mais amplamente utilizada, sendo uma boa abordagem principalmente com incrustações que têm dependência do pH, como o carbonato de cálcio. Ácidos inorgânicos e orgânicos, como HCl, ácido acético ou ácido fórmico, podem ser empregados para a dissolução dos sólidos de carbonato de cálcio nas tubulações. Porém, a aplicação desses ácidos também promove a corrosão da linha de produção, podendo gerar mais problemas para indústria e o descarte ácido gerado pode ocasionar poluição do meio ambiente (Chunsheng *et al.* 2011). Além disso, esse tratamento demanda a parada de produção e o aluguel de equipamentos, o que transforma em um método altamente custoso, sem contar na perda de produção durante o período do tratamento (Kartnaller, 2018; Kumar, 2018). Diante desse contexto, os métodos preventivos, como o uso de aditivos químicos capazes de inibir a formação da incrustação, possuem o melhor custo-benefício.

## 2.5. INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO

Os produtos químicos utilizados pela indústria de petróleo para prevenção de depósitos incrustantes recebem o nome de **inibidores de incrustação**. Apesar de não terem 100% de eficiência, eles são capazes de retardar a formação das incrustações inorgânicas e são utilizados como prevenção (Kumar, 2018).

Há uma variedade de métodos para a aplicação dos inibidores em campo, sendo as principais: injeção contínua, tratamento em lote e tratamento de *squeeze*. A injeção contínua é uma das técnicas mais praticadas em poços produtores para evitar incrustação; nela, uma solução de inibidor de incrustação é injetada continuamente na cabeça do poço para obter uma mistura homogênea ao fluido (Kelland, 2009; Daás, 2021). No tratamento em lote uma grande



quantidade de inibidor de incrustação, usada por um longo período, é bombeada para tubulação na parte superior e então o inibidor é deslocado para o fundo da tubulação com os fluidos; durante esse tratamento o poço é fechado por um tempo determinado antes da retomada da produção (Mpelwa e Tang, 2019). O método de *squeeze*, também conhecido por tratamento de compressão, é o mais indicado no caso de tratamento de reservatório para proteção do poço, pois nesse método o inibidor é injetado na rocha reservatório (Kelland, 2009; Mpelwa e Tang, 2019; Cardoso, 2020). Um aprofundamento sobre as técnicas de aplicação de inibidores pode ser consultado em Kelland (2009).

Existem diversas classes de inibidores de incrustação. Para que eles sejam capazes de inibir a formação do núcleo ou crescimento de cristal, é necessário que haja uma interação do inibidor com o cátion presente na água produzida. Essas interações são essenciais para que o produto químico se fixe na superfície do sólido. Sendo assim, moléculas com grupos funcionais semelhantes ou diferentes e com espaçamento adequados são indispensáveis para que ocorra a interação com os íons da rede na superfície do cristal (Kelland, 2009; Mpelwa e Tang, 2019). Os inibidores podem atuar de diferentes maneiras nas etapas de cristalização do sal em questão, como:

- Inibição da nucleação: Os grupos funcionais vão interagir com os núcleos dos sólidos formados, desestabilizá-los e impedir o crescimento de cristais (Li, Zhnag e Zhang, 2019).
- Retardação do crescimento cristalino: Os inibidores se aderem na superfície cristalina, impedindo o crescimento e resultando em cristais menores e em menores quantidades (Mazunder, 2020).
- Distorção da forma cristalina: Os grupos funcionais dos inibidores influenciam no processo de formação do cristal levando a uma distorção na morfologia que torna mais difícil ou impede a adesão (Kartnaller, 2018).
- Efeito quelante: Os inibidores são capazes de atuar como agentes complexantes do cátion incrustante, impedindo o processo de nucleação (Mazunder, 2020).

Para que um composto seja um bom inibidor ele deve apresentar em sua estrutura grupos que possibilitam a complexação de cátions, como ácidos carboxílicos, sulfônicos, fosfônicos e grupos que possuam par de elétrons livre, como hidroxilas e aminas. Em adição a isso, é necessário que o composto seja solúvel em água. Para atuar em campo de petróleo a substância anti-incrustante deve conter características como: eficiência e estabilidade térmica,

compatibilidade com o íon  $\text{Ca}^{2+}$  e efetividade em uma faixa razoável de pH (Reis *et al.* 2011). Alguns importantes grupos funcionais e suas características podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Grupos funcionais comuns em inibidores de incrustação.

Grupo funcional	Propriedade
-COOH	Grupo hidrofílico. Oxigênio contendo elétrons livres, podem formar quelatos de anel de 5 e 6 membros com metais e melhora solubilidade em água.
-SO <sub>3</sub> H	Grupo polar forte e que promove a solubilidade em água. Esse grupo desempenha grande papel na tolerância à temperatura e à salinidade.
-COOR	Éster de alta densidade de elétrons, possui bom efeito de adsorção.
-CHO	Contém par de elétrons livres, pode ser quelado com íons metálicos.
-OH	Grupo com um par de elétrons livres, hidrofílico e pode aumentar a solubilidade das moléculas em água.
-NH <sub>2</sub>	Grupo com um par de elétrons livres, hidrofílico e pode aumentar a solubilidade das moléculas em água.

Fonte: Li *et al.* 2017

Existem inúmeras moléculas que podem atuar nos campos petrolíferos como inibidores de incrustação inorgânica e elas podem ser divididas em grandes classes como: fosfonatos, ésteres de fosfato e polímeros (Kartnaller, 2018), essas serão mais detalhadas nos próximos tópicos. Produtos anti-incrustantes que tenham presentes em sua estrutura química fósforo ou nitrogênio são amplamente utilizados pela indústria para minimizar o problema com as incrustações inorgânicas devido sua eficácia. Porém esses estão cada vez mais associados como causa de poluição e impactos negativos ao ambiente marinho (Martinod *et al.* 2009; Chaussemier, 2015). O fósforo e o nitrogênio são nutrientes para organismos como cianobactérias e o uso desses inibidores pode levar ao desenvolvimento dessa espécie biológica. Esse processo é conhecido como eutrofização e como consequência principal dessa poluição se tem a desoxigenação da água e a morte de espécies marinhas (Martinod *et al.* 2009; Ahmad, 2012; Chaussemier, 2015; Mandy e Kelland, 2017).

A utilização destes tipos de inibidores está cada mais limitada em termos ambientais, devido a leis internacionais que têm estabelecido diretrizes para a indústria de óleo e gás diminuir o



uso e o descarte de produtos tóxicos ao ambiente marinho. Órgãos reguladores de países como Reino Unido, Noruega, Holanda, Estados Unidos e Dinamarca estimulam as companhias de petróleo a optarem pelo uso de inibidores ambientalmente corretos com a finalidade de evitar a poluição por nutrientes causada por esses agentes (Reis, 2011; Abril, 2022). Diante desse cenário, é de grande relevância o desenvolvimento de inibidores mais ecológicos, biodegradáveis e não tóxicos para substituir os inibidores comerciais convencionais. Essa classe de inibidores foi denominada “inibidores verdes”.

#### 2.5.1. Inibidores derivados de ácidos fosfônicos e fosfonatos

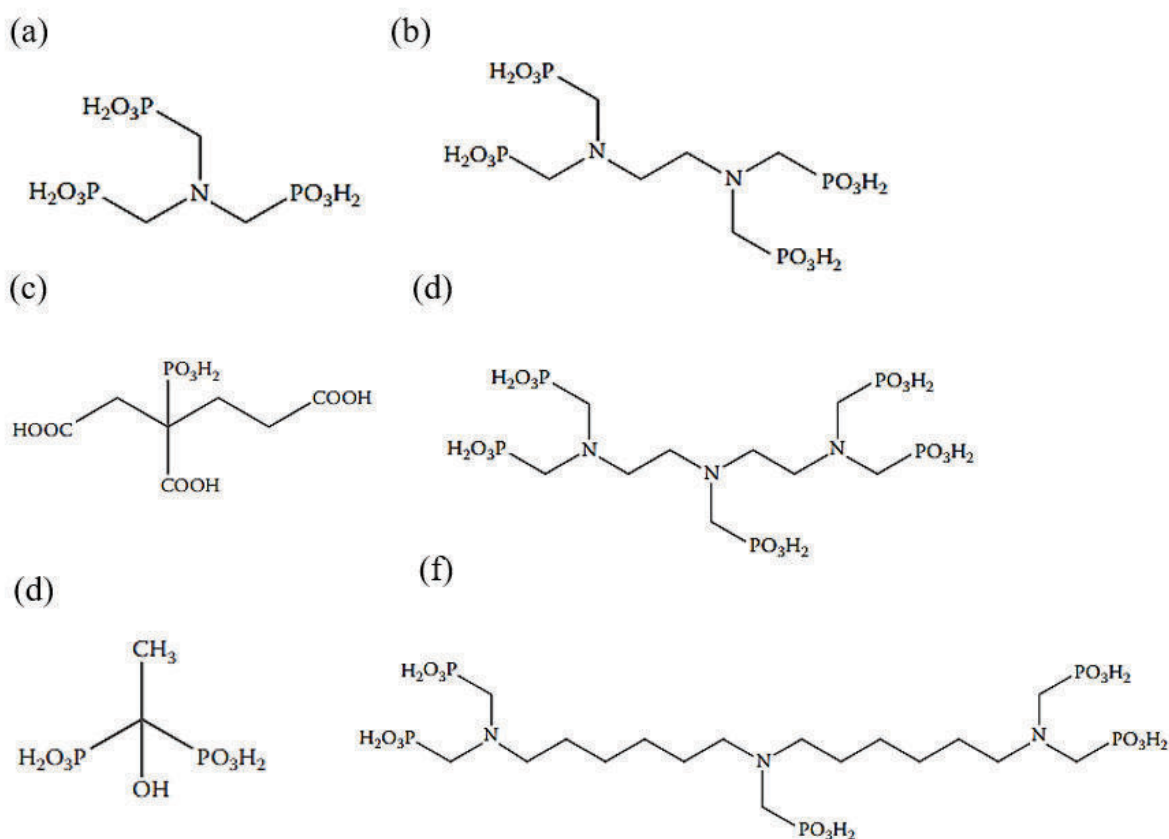
Os produtos anti-incrustantes podem ser classificados como fosfato não polimérico e fosfato polimérico, eles são capazes de controlar o crescimento de cristal e estimular a distorção da rede cristalina (Li *et al.* 2017). Os polifosfatos podem apresentar algumas vantagens na sua aplicação, como a alta solubilidade em água, baixo custo e a baixa ordem de toxicidade. Porém esse tipo de inibidor pode sofrer hidrólise da ligação P–O e, como consequência, formar ortofosfato (Kumar, 2018; Passos, 2022). Esses compostos podem reagir com o cálcio e precipitar como fosfato de cálcio, não sendo vantajoso para a indústria em caso de águas com altas concentrações desse íon. São inibidores de incrustação de sulfato de bário e cálcio (Abril, 2022).

Compostos organofosforados podem ser categorizados como ésteres de fosfato e fosfonatos. Ésteres de fosfato são produtos mais tolerantes a condições ácidas ( $\text{pH} < 5,5$ ) quando comparada com os polifosfatos e possuem boa compatibilidade com água salina com teor alto de  $\text{Ca}^{2+}$ . Eles podem atuar em uma faixa de temperatura mais limitada entre 65-70 °C, mas podem suportar por um determinado tempo temperaturas relativamente elevadas entre 80-90 °C (Kumar, 2018). Os ésteres de fosfatos podem agir como quelantes, inibidor de nucleação e modificador de crescimento cristalino (Abril, 2022).

Os fosfonatos são largamente utilizados pela indústria de óleo e gás como inibidor de incrustação para carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, devido à sua alta tolerância a íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Os fosfonatos, por possuírem uma ligação fosforo-carbono, apresentam uma vantagem em relação aos polifosfato. A existência dessa ligação nos fosfonatos torna-os menos suscetível a sofrer hidrólise, possuindo uma maior durabilidade química sob condições extremas de pH e temperatura (Liu, 2011; Kumar, 2018). Essa classe de inibidores tende a uma melhor atuação em temperaturas mais baixas, quando comparado com inibidores poliméricos. Há diversos

exemplos de inibidores desse grupo, como o ácido dietilenotriaminapenta(metileno fosfônico) (DTPMP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTCA), ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP). Nos fosfonatos também pode ser feita a introdução do grupo amina, dando origem à classe de aminofosfonatos (Kelland, 2009; Jensen e Kelland, 2012). O grupo  $\text{-NH}_2\text{-C-PO(OH)}_2$  aumenta a interação da molécula com o metal. Alguns exemplos dessa classe de moléculas são aminotris (metilfosfônico)(ATMP), 1,2-diaminoetano tetra(metilenofosfônico) (EDTMP) e dihexametilenotriamina penta(metilenofosfônico). A estrutura química desses ácidos pode ser observada na Figura 12.

Figura 12. Estrutura química de moléculas de inibidores de incrustação contendo fosforo, onde (a) ATMP, (b) EDTMP, (c) PBTCA, (d) DTPMP, (e) HEDP e (f) dihexametilenotriamina penta(metilenofosfônico).

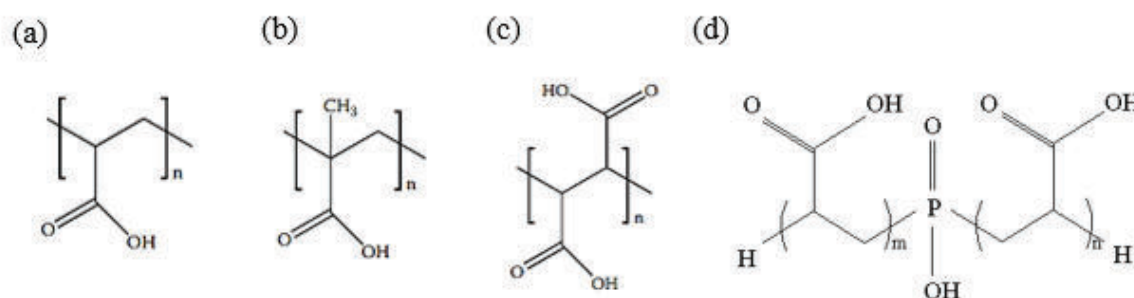


Fonte: Adaptado de Kelland, 2009.

### 2.5.2. Inibidores poliméricos

Na indústria de óleo e gás é comum a aplicação de ácidos policarboxílicos como inibidores de incrustação. Esse tipo de inibidor vai agir através da modificação do cristal. As classes mais comuns de inibidores poliméricos são poliacrilatos, polifosfinocarboxilatos, polimaleatos, polivinilsulfonatos e poliacrilamidas. Estes produtos são termicamente mais estáveis, alcançando até 200 °C, tornando possível a sua utilização em ambientes de temperatura elevada. O inibidor dessa classe mais amplamente utilizado pela indústria é o ácido fosfina policarboxílico (PPCA) (Kumar, 2018). No caso dos inibidores de incrustação poliméricos o número de unidades ativas repetidas na molécula deve ser no mínimo entre 15 a 20 para uma inibição ideal da incrustação. Caso contrário, não há grupos suficientes para se ligar a superfície do cristal (Kelland, 2009). Na Figura 13, a estrutura química de alguns anti-incrustantes poliméricos pode ser observada.

Figura 13. Estrutura química de moléculas de inibidores de incrustação polimérico em (a) Ácido poliacrilato; (b) Ácido polimetacrílico; (c) Ácido polimaléico e (d) PPCA.



Fonte: Adaptado de Kelland, 2009

### 2.6. INIBIDORES VERDES

Como já mencionado, os inibidores comerciais utilizados pela indústria de óleo e gás, em grande maioria, são compostos formados por grupamentos com fósforo, nitrogênio ou não são biodegradáveis. Assim, eles contribuem com a poluição do meio ambiente através do processo de eutrofização. Devido a esse fato e às leis ambientais, nos últimos anos, uma crescente preocupação surgiu para o estudo e desenvolvimento de novos produtos anti-incrustantes que sejam compatíveis com o meio ambiente e que apresentem boa eficácia contra a formação de depósitos, dando origem a essa nova classe de moléculas inibitórias.

Desse modo, para um inibidor ser dito como verde, ele precisa apresentar três características principais (Kumar, 2018):

- I. Não ser tóxico;
- II. Não ser bioacumulável;
- III. Ser facilmente biodegradável.

Há diversas moléculas que apresentam um potencial inibitório para agirem como inibidores verde. Essa avaliação pode ser realizada primeiramente através de uma análise da estrutura química da molécula e a presença de grupos funcionais similares aos produtos comerciais que são utilizados pelas indústrias. Além disso, uma ciência bastante explorada e que ganha destaque quando se trata de moléculas que podem apresentar potencial inibitório é a biomineralização (Manoli e Dalas, 2000).

A biomineralização estuda o processo de síntese de sais inorgânicos por organismos vivos, onde os minerais são formados a partir de uma interface entre macromoléculas orgânicas, conhecidas como biomoléculas, e os íons inorgânicos (Arias e Fernández, 2008; De Yoreo, 2010). As biomoléculas envolvidas nesse processo são aminoácidos, proteínas, polissacarídeos e outros. Através de caracterizações elas demonstram um aspecto em comum que é a presença de cargas negativas nas suas estruturas (Meldrum, 2003). Segundo Arias e Fernández (2008), os grupos funcionais presentes nessas moléculas são capazes de interagir com os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e assim controlar a nucleação do cristal e o crescimento por meio da diminuição da energia interfacial entre o cristal e a macromolécula orgânica.

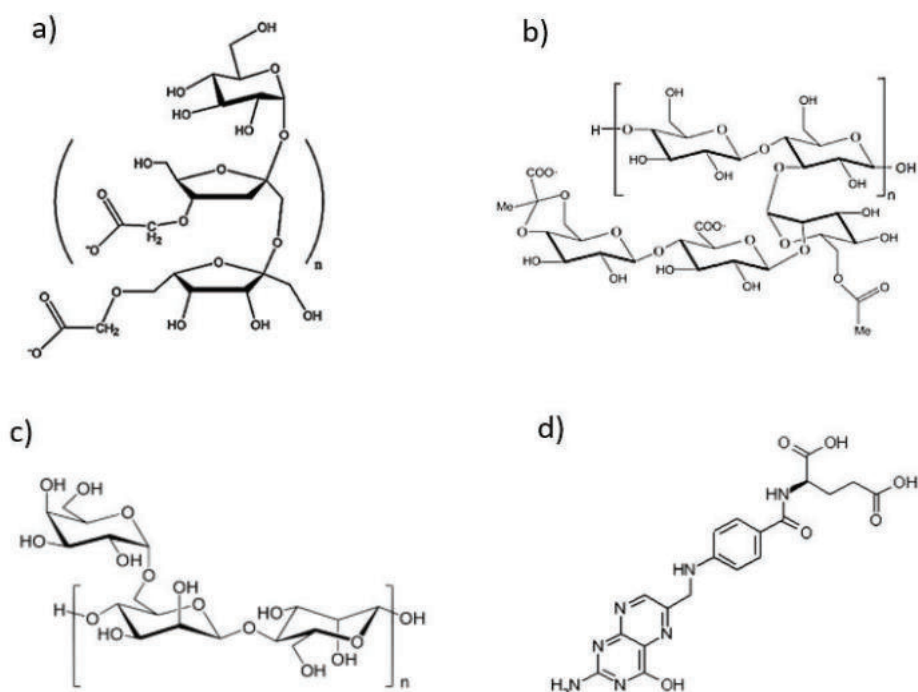
Além disso, inibidores de incrustação verdes também podem ser desenvolvidos a partir de extratos vegetais, através de produtos como amido, quitosana, lignina, alginato e taninos. São moléculas que possuem grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas abundantes e podem atuar como quelantes, dispersantes e causar modificação cristalina (Macedo *et al.*, 2019; Xu *et al.* 2022). Os extratos vegetais ainda possuem mais vantagens pois são renováveis, de fácil obtenção e tem um baixo custo (Mazunder, 2020). Assim, moléculas orgânicas naturais demonstram um grande potencial para desenvolvimento de inibidores de incrustação.

Kumar, Vishwanatham e Kundur (2010) estudaram o ácido pteroil-L- glutâmico (PGLU), um tipo de vitamina M hidrossolúvel. Através de testes estáticos e dinâmicos eles estudaram a eficiência de inibição para carbonato de cálcio do PGLU para aplicação em campos de petróleo. O produto testado no estudo foi considerado um inibidor eficiente no teste estático para uma

temperatura de 70 °C, com uma inibição 100% da incrustação de carbonato de cálcio em concentrações entre 120-160 mg L<sup>-1</sup> do PLGU na água sintética preparada por eles. Enquanto no teste dinâmico, na concentração de 160 mg L<sup>-1</sup>, não ocorre a formação de depósitos durante o período do teste, obtendo uma CMI (Concentração Mínima Inibitória) 160 mg L<sup>-1</sup> para 110 °C.

A quitosana, um polissacarídeo obtido da desacetilação da quitina, também tem sido alvo de pesquisas para o desenvolvimento de inibidores verdes (Macedo *et al.*, 2019; Mazumder, 2020). Macedo *et al.* (2019) fizeram uma modificação estrutural na quitina para melhorar sua solubilidade e avaliaram seu desempenho como inibidor de incrustação por carbonato de cálcio através de teste dinâmico. Eles observaram que o produto foi eficiente para o controle de depósitos, apresentando uma MIC de 170 mg L<sup>-1</sup> em 70 °C. Outros biopolímeros, como goma xantana, goma guar e carboximetilulinulina, também já foram testados como inibidores verdes para incrustação e obtiveram resultados promissores (Karboga e Oner, 2012; Elkholy *et al.*, 2018). A Figura 14 mostra alguns exemplos de moléculas já testadas.

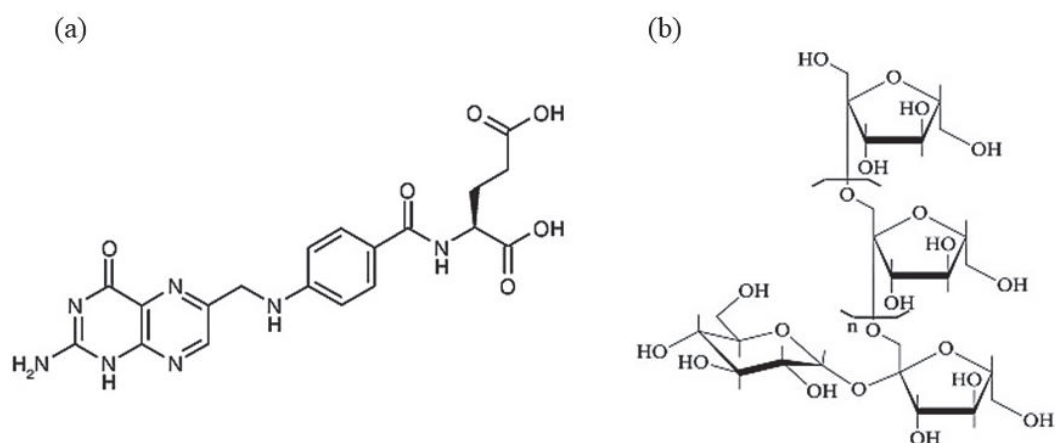
Figura 14. Estrutura molecular de compostos testados como inibidor verde em a) Carboximetilulinulina; b) Goma xantana, c) Goma guar e d) ácido pteroil-L- glutâmico.



Fonte: Adaptado de Karboga e Oner, 2012; Elkholy *et al.*, 2018 e Kumar, Vishwanatham e Kundur, 2010.

Mahmoodi, Malayeri e Tabrizi (2022), investigaram a eficiência de inibição do ácido fólico e da inulina como inibidores verdes. A partir de testes estáticos realizados a 90 °C, eles demonstraram a capacidade de inibição da precipitação das moléculas em questão. Foi necessária uma concentração de 450 mg L<sup>-1</sup> de ácido fólico (pH=4) para inibir de forma ideal e ele agiu pelo mecanismo de modificação do cristal, sendo capaz de retardar o crescimento de cristais. Enquanto para inulina, a concentração para inibição ideal foi de 650 mg L<sup>-1</sup> (pH=6), através do mecanismo de inibição da nucleação. Eles ressaltam a diferença de concentração entre as duas moléculas. Isso se deve ao fato de o ácido fólico conter grupos carboxila que são mais fortes que os grupos hidroxilas da inulina para formar complexos entre o inibidor e os íons cálcio. Na Figura 15 é possível observar a estrutura química dessas moléculas.

Figura 15. Exemplos de moléculas estudadas como inibidor verde de incrustação em (a) Ácido Fólico e (b) Inulina.



Fonte: Mahmoodi, Malayeri e Tabrizi, 2022.

Os extratos vegetais têm sido uma alternativa bastante explorada para a obtenção de moléculas orgânicas naturais (Chaussemier, 2015), pois são uma fonte rica de compostos químicos e são capazes de ser extraídos por métodos simples e de baixo custo (Abdel-Gaber *et al.*, 2011). Alguns exemplos já estudados podem ser citados como extrato de folha de azeitona (Abdel-Gaber *et al.*, 2011), extrato de *aloe vera* (Catillo *et al.*, 2009; Villoria *et al.*, 2011), extrato de alga marinha (Khamis, 2020), extrato de folha de figueira (Abdel-Gaber, 2008) e extrato de cevada e *Pennywort* (Ahamad, 2012).

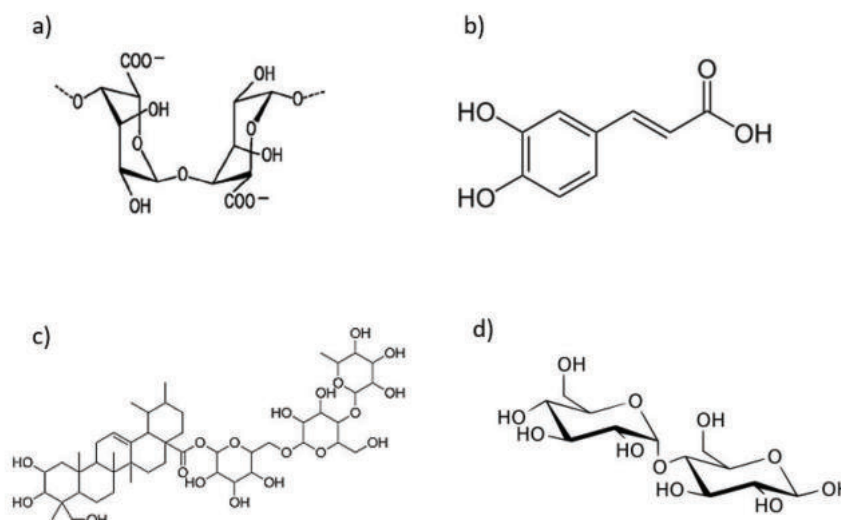
Villoria *et al.* (2011) propuseram um gel produzido a partir de *aloe vera* como inibidor de incrustação. Esse extrato é composto por diversos compostos químicos como aminoácidos, minerais, vitaminas e entre outros, porém sua composição não é constante, podendo variar de acordo com clima, variação do solo, estação do ano e a idade da planta. Contudo, ele é composto

majoritariamente por uma cadeia carbônica que apresenta grupos hidroxilas e carboxilas na sua estrutura. Sendo assim, o principal ativo que atua na inibição de cristais de carbonato de cálcio são polissacarídeos. Um estudo realizado em campo petrolífero venezuelano mostra resultados bem promissores para a aplicação em campo do gel de *aloe vera*, sendo mais eficiente que inibidores comerciais utilizados nos poços de produção (Castillo *et al.*, 2009).

Abdel-Gaber *et al.* (2011) estudou extrato de folha de oliveira rico em compostos conhecidos como oleuropeína e seus derivados como ácido cafeico, ácido p-cumárico, ácido vanílico, entre outros, todos compostos fenólicos presentes na folha. A partir de técnicas eletroquímicas, eles observaram que o extrato dessa folha atua como anti-incrustante inibindo a nucleação de depósitos. Eles relatam o aumento do tempo de indução devido à formação de complexos das moléculas extraídas com íons cálcio em solução, sendo o ácido cafeico um dos principais componentes ativos no extrato. Além disso, Abdel-Gaber *et al.* (2008), também avaliaram extrato de folha de figueira (*Ficus Carica L.*), uma folha rica em compostos fenólicos, assim como a citada no primeiro trabalho. Eles demonstram que o extrato é capaz de aumentar o tempo de indução do carbonato de cálcio em uma concentração mínima de 75 mg L<sup>-1</sup>, indicando que ele poderia ser usado anti-incrustante.

Ahamad (2012), propõe em seu trabalho o uso de cevada e *pennywort* como produtos inibidores de carbonato de cálcio. A cevada é um cereal rico em maltose, além de conter vários minerais e vitaminas, como tiamina e niacina. Já a *pennywort* uma planta aromática composta por triterpenóides pentacíclicos, incluindo ácido asiático, ácido brahmico ou ácido madecássico, asiaticosídeo e brahmosídeo. A Figura 16 ilustra mais alguns exemplos de estruturas de moléculas testadas como inibidores.

Figura 16. Exemplos de compostos testados como inibidor de incrustação inorgânica em a) *Aloe vera*; b) ácido cafeico; c) Madecassosídeo e d) maltose.



Fonte: Adaptado de Castillo *et al.*, 2009; Abdel-Gaber *et al.*, 2011 e Ahamad, 2012.

Nota-se que as moléculas mencionadas apresentam uma similaridade entre si relacionadas com os grupos funcionais que vão compor sua estrutura. São compostas majoritariamente por uma quantidade significativa de grupos carboxila e hidroxila. Diante disso, um dos fatores primordiais para a seleção de novas moléculas e materiais é a análise da estrutura química buscando características equivalentes com os produtos já descritos na literatura. Ademais, observa-se que os biopolímeros são moléculas que têm sido bastante exploradas para atuarem como inibidores de carbonato de cálcio.

## 2.7. FONTES DE BIOPOLÍMEROS

Os polissacarídeos são biopolímeros e podem ser produzidos a partir de fontes renováveis. Eles se dividem conforme sua origem, sendo animal, vegetal e microbiológica (Brito, 2011; Justino et al. 2022).

- Biopolímeros de origem animal: derivados das espécies animais e dos produtos obtidos do processamento, como por exemplo, quitina, quitosana, colágeno, entre outros.
- Biopolímeros de origem vegetal: Obtidos de diferentes partes de plantas terrestre ou aquáticas, como folha, raízes, sementes e tubérculos, como por exemplo, alginato, celulose, amido, proteína de soja e outros.



- Biopolímeros microbiológicos: são produzidos por microrganismos, como secreções extracelulares, como por exemplo, pululana, celulose bacteriana, xantano e outros.

Os polissacarídeos são os biopolímeros mais abundantes da natureza, sendo o amido o biopolímero que existe em maior quantidade. Ele geralmente pode ser derivado do plantio de milho, cana de açúcar, batata, trigo e beterraba (Azevedo *et al.* 2018). Considerando o grande descarte de resíduos que ocorre na agroindústria, a busca por medidas conscientes para utilização deles se faz necessária, de modo que eles podem facilmente atuar como uma fonte para obtenção de biopolímeros.

A indústria alimentícia tem como foco principal o produto alimentício, porém, além deles, são gerados outros materiais – os resíduos. Qualquer elemento que não é considerado produto e matéria-prima e é derivado do processamento industrial, desde a colheita até o produto, é considerado um resíduo industrial (Singh *nee*’ Nigam e Pandey, 2009; Souza, 2021). Esse processamento vai gerar uma quantidade significativa de subprodutos como cascas, sementes, caules, restos de poupas e bagaço. A indústria alimentícia é um dos setores que mais geram resíduos em escala nacional e mundial (Infante *et al.* 2013) sendo em grande parte das vezes feito um descarte inadequado no meio ambiente resultando em danos ao ambiente como contaminação do lençol freático, produção de gases tóxicos e outros (Justino *et al.* 2022). Essa situação pode ser contornada através da reutilização dos resíduos. Uma das alternativas para a reciclagem dos resíduos agroindustriais é o processamento biotecnológico. Esse processamento permite que os subprodutos gerados pela indústria possam ser utilizados para a obtenção de biopolímeros que podem possuir uma vasta aplicabilidade industrial (Souza, 2021). O uso de biopolímeros possuem diversas vantagens frente a polímeros sintéticos, como a alta disponibilidade, baixo custo e o fato de não ser diretamente poluentes, sendo uma alternativa para diversos setores industriais.

## 2.8. AVALIAÇÃO DA INIBIÇÃO PARA PRODUTOS ANTI-INCRUSTANTES

Os inibidores de incrustação são regularmente testados em laboratórios para avaliar sua eficiência antes de serem aplicados em campo. Essa avaliação tem o intuito de escolher um inibidor adequado e capaz de retardar e prevenir de forma mais eficiente e econômica a formação de depósitos (Mpelwa e Tang, 2019).

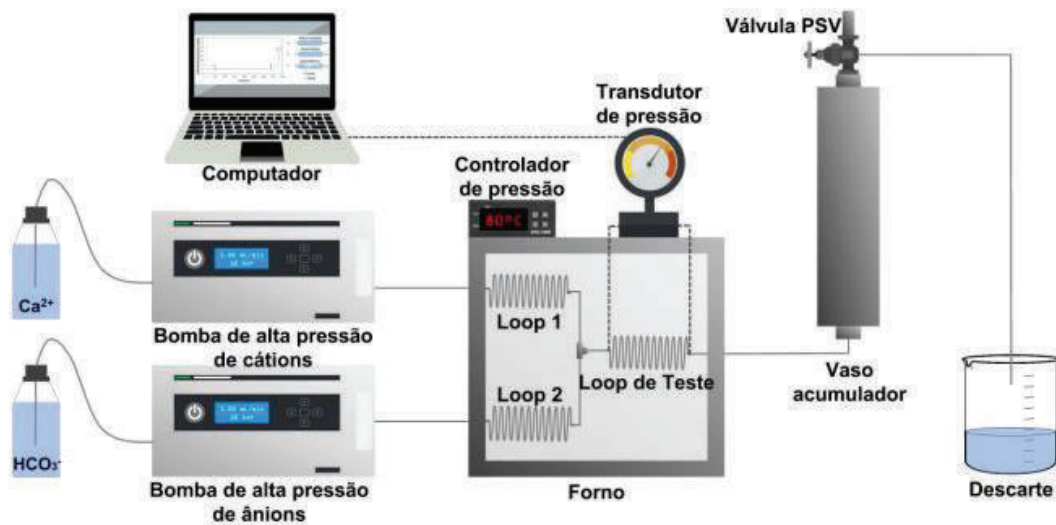
Os testes amplamente aplicados para realizar a seleção e classificação de inibidores são divididos em **testes estáticos** e **testes dinâmicos**. Esses testes são protocolados pela NACE (do

inglês, *National Association of Corrosion Engineers* ou Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão) e utilizados como guia para que as empresas se referenciem. Como, por exemplo, a Petrobras estabelece seu procedimento de teste padrão através de fichas de especificações técnicas, com a finalidade de obter mais precisão na realização. O teste estático é usado para avaliar a eficiência de inibição dos produtos químicos (Da Rosa *et al.* 2019). Ele é um teste baseado na norma NACE TM0374-2015. No entanto, seu uso acaba sendo limitado por não reproduzir a realidade das condições estabelecidas na extração em campo (Passos, 2022). Algumas técnicas analíticas podem ser associadas aos testes estáticos como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Essas têm como objetivo estudar o mecanismo de inibição dos produtos, a influência deles na morfologia dos polimorfos do carbonato de cálcio e a composição química do sólido como mostram os trabalhos de Kartnaller (2018), Azizi *et al.* (2019), Fernandes *et al.* (2021) e outros.

Ademais, outro teste também utilizado como protocolo de avaliação de inibidores é o **teste de compatibilidade** (Rosa *et al.* 2019). Esse teste é necessário para avaliar a solubilidade do produto químico na água salina. Esse ensaio, também baseado em uma norma NACE TM197, tem como finalidade garantir que a precipitação não seja induzida pela incompatibilidade do inibidor com os íons incrustantes (Mady, Bayat e Kelland, 2020). Além disso, o teste de compatibilidade também pode ser realizado para avaliar a incompatibilidade do inibidor com outros produtos que, possivelmente, ele possa ter contato durante o processo produtivo.

O teste de eficiência dinâmica, também conhecido como teste de bloqueio de tubo (*Tube-blocking test*), avalia a eficiência de inibição do produto químico através de um ensaio de precipitação sob um escoamento em uma tubulação, em uma pressão e temperatura semelhantes ao poço. Esse ensaio é baseado na norma da NACE 31105 e através dele é possível obter uma concentração ótima de dosagem do inibidor para prevenir a formação dos depósitos, conhecida como CMI (Concentração Mínima Inibitória, em inglês *Minimum inhibitory concentration*) (Rosa *et al.* 2019). O equipamento utilizado para essa avaliação é denominado Sistema Dinâmico (DSL do inglês, *Dynamic Scale Loop*) e seu aparato experimental está ilustrado na Figura 17.

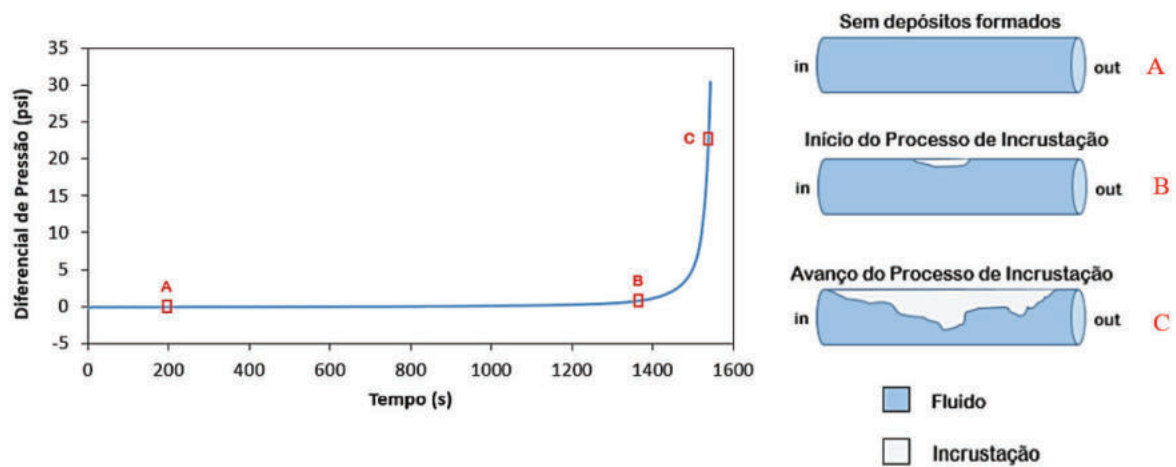
Figura 17. Esquema ilustrativo do aparato experimental de um DSL.



Fonte: Retirado de Passos, 2022

Resumidamente, as águas contendo os íons incrustantes e o inibidor são bombeadas para dentro de um *loop* de precipitação, onde os sólidos podem se depositar ao longo do tempo e gerar um diferencial de pressão, simulando o processo de incrustação. Nesse processo o resultado obtido é um gráfico com crescimento exponencial. Conforme o processo de incrustação avança no *loop*, ou seja, quanto maior a quantidade de sólido depositado, maior será o sinal do diferencial de pressão, como ilustra a Figura 18.

Figura 18. Processo de avanço da incrustação no *loop* de teste.



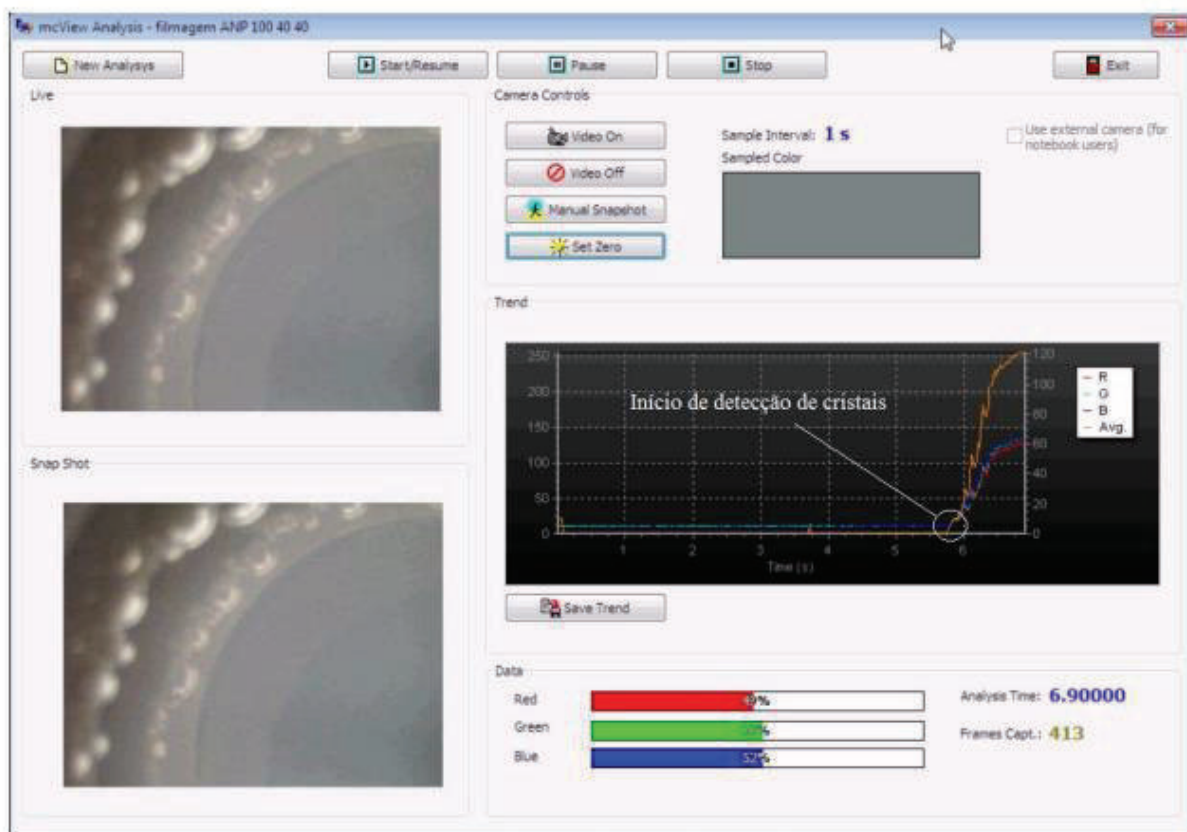
Fonte: Adaptado de Kartnaller, 2018

## 2.9. ANÁLISE DE IMAGEM

Técnicas relacionadas à análise de imagem também podem ser aplicadas para complementar o estudo da cristalização. Tratando-se de uma técnica do tipo online, uma de suas vantagens é que ela pode ser utilizada sem causar interferência durante a cristalização (Venancio, Do rosário e Cajaiba, 2017).

O tratamento de imagens pode ser feito através da avaliação, pixel por pixel, das cores vermelho, verde e azul. Esse sistema recebe o nome de RGB (Vermelho, Verde e Azul ou *Red, Green and Blue*), onde cada um dos componentes possui valores que variam de 0 a 255, sendo o 0 a ausência do componente e 255 significa 100% do componente. Existem 8 bits para cada componente, resultando em 256 níveis e a combinação das três permite a aquisição de 16 milhões de cores. O grupo de pesquisa do laboratório Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real desenvolveu um método utilizando uma *webcam* para realizar o monitoramento de precipitação e cristalização. A aquisição das imagens é feita em tempo real dentro de um intervalo de tempo definido para o experimento. O software desenvolvido para integrar a câmera e o sistema em estudo, denominado *McView*, monitora a variação das componentes RGB pixel a pixel da imagem. Através dele é possível selecionar uma área específica para a análise ou inteira da imagem capturada (De Sena, 2011; Venancio, 2017; Belati e Cajaíba, 2018). Na Figura 19, pode ser observada a tela do software durante um processo de cristalização, onde o início da precipitação vai acarretar o espalhamento de luz que incide sobre o sistema levando as variações das componentes RGB.

Figura 19. Tela do software *McView* durante um experimento.



Fonte: Retirado de Venancio, 2017.

Da Sena (2011) utilizou o método de análise de imagem através dos valores de RGB em seu trabalho para avaliar a detecção do início da precipitação de sulfato de bário, além de avaliar a aplicabilidade do mesmo para precipitação de carbonato de cálcio. O estudo estabeleceu que o método foi adequado para determinar o tempo de indução da cristalização do carbonato de cálcio em temperatura e supersaturação elevada. Além dele, outros trabalhos como de Venâncio (2017), também fez o uso de RGB para avaliar a precipitação do carbonato de cálcio na presença de MEG (monoetilenoglicol).

### 3. OBJETIVO

#### 3.1. GERAL

Avaliar a influência de carboidratos e resíduos ricos em carboidrato provenientes da indústria alimentícia, sobre a incrustação de carbonato de cálcio.

#### 3.2. ESPECÍFICO

- Estudo da influência de moléculas modelo de carboidratos e extraídas de resíduos de alimentos através do teste dinâmico;
- Avaliação da compatibilidade química dos resíduos alimentícios com a água salina sintética;
- Avaliar a influência dos resíduos sobre a precipitação de carbonato de cálcio através de testes estáticos.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os carboidratos selecionados foram glicose, maltose, maltodextrina e amido solúvel, sendo eles de grau analítico e adquiridos da ACS Científica (Sumaré, Brasil). Foi preparada uma solução aquosa mãe para cada um dos carboidratos na concentração de  $4.000 \text{ mg L}^{-1}$ . Para o preparo da solução de amido solúvel foi necessário o aquecimento até fervura por 2 horas para garantir uma melhor solubilidade. Os experimentos foram realizados através da mistura de soluções de bicarbonato de sódio e cloreto de cálcio. Os reagentes  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{HNO}_3$  foram de grau analítico e adquiridos da Isofar (Rio de Janeiro, Brasil).

##### 4.1.1. Preparo das salmouras

As soluções de bicarbonato de sódio (ânions) e cloreto de cálcio (cátion) foram preparadas a partir da dissolução do sal com água deionizada Tipo I (Milli-Q), degaseificada sob vácuo, antes do experimento ser realizado. Em ambas as soluções a salinidade foi ajustada com cloreto de sódio para uma concentração de  $35.000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . O pH das soluções foi ajustado para 7,0. Na solução de cátions o pH foi ajustado adicionando solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Já

para a solução de ânions, o ajuste é feito pelo borbulhamento de CO<sub>2</sub>. O produto químico usado como inibidor foi adicionado na solução de ânions. Após a mistura, a concentração final das soluções ficou conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Composição das salmouras estudadas.

	<b>Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Salmoura 1	1.080	2.179
Salmoura 2	540	1.089

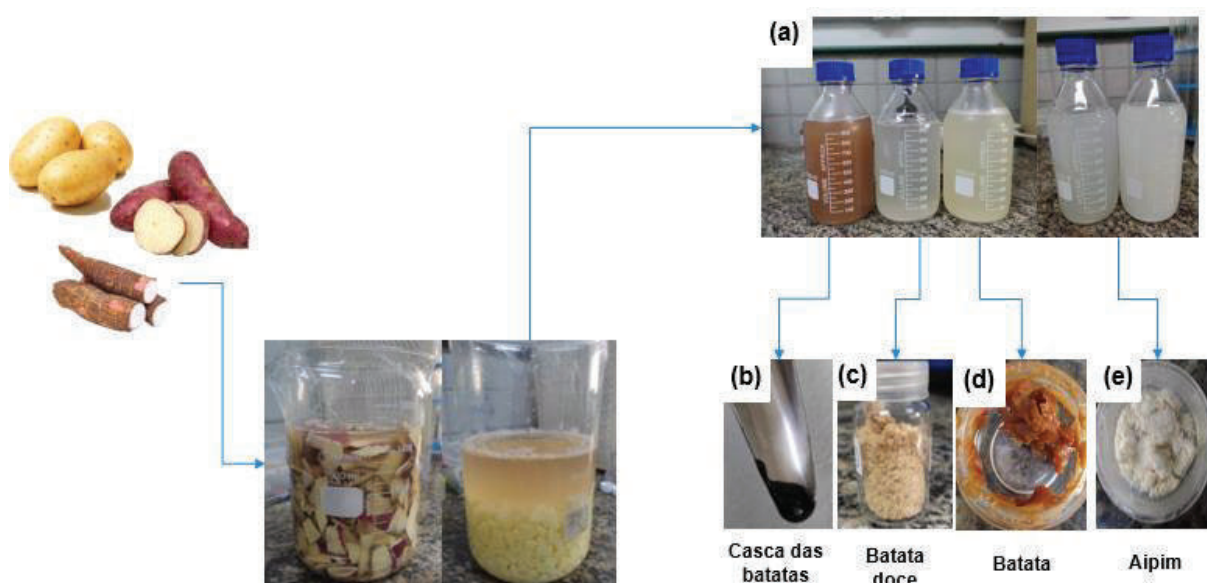
Fonte: Autor.

#### 4.2. PREPARO DO EXTRATO AQUOSO DOS ALIMENTOS SELECIONADOS

Foram selecionados alimentos ricos em amido para os testes, sendo eles batata inglesa, batata doce e aipim. Os alimentos foram adquiridos em uma rede de supermercado do município do Rio de Janeiro. Além disso, também foi utilizada uma mistura das cascas de ambas as batatas (inglesa e doce). Para o preparo, os alimentos foram lavados, descascados e cortados em pedaços de aproximadamente 1-2 cm<sup>3</sup>, sendo submersos em água destilada em uma proporção de 500 g de alimento para 1 L de água. A água com os alimentos ficou em repouso por 24 horas e após esse período passou por um processo de filtração. Primeiramente, água residual foi filtrada em algodão para remover os pedaços maiores dos alimentos e em seguida passou por uma filtração sob vácuo, utilizando um papel de filtro para remover partículas menores. Em seguida, a água residual foi liofilizada. O extrato sólido obtido foi armazenado em frasco de vidro na geladeira. O material sólido proveniente da liofilização foi utilizado para o preparo de uma solução mãe para cada resíduo na concentração de 4.000 mg L<sup>-1</sup>. O pH das soluções dos extratos foi medido com um pHmetro SeveMulti da Mettler Toledo. A Figura 20 mostra os extratos antes e depois do processo de liofilização.



Figura 20. Resíduos alimentícios utilizados nos testes (a) água residual; e material liofilizado (b) Casca das batatas, (c) Batata doce, (d) Batata inglesa e (e) Aipim.



Fonte: Autor

#### 4.3. TESTE DINÂMICO (TESTE DE BLOQUEIO DE TUBO)

O teste de bloqueio de tubo foi realizado em um sistema dinâmico (DSL) montado pelo Núcleo de Desenvolvimento de Análises e Químicas em Tempo Real (NQTR). O DSL possuiu duas bombas de duplo pistão PU-4087 da Jasco (Tóquio, Japão) para bombear as soluções através de dois *loops* (*loop* 1 e *loop* 2) de aço inoxidável com diâmetro interno de 1 mm e comprimento de 1 m. Os *loops* estavam localizados dentro de um forno com temperatura automática que foi ajustada às condições do experimento, de modo que as soluções são condicionadas termicamente antes da mistura. As soluções se misturavam dentro de um *loop* de precipitação com diâmetro interno de 0,50 mm e comprimento de 1 m, que também estava localizado no interior do forno. O equipamento foi composto por um transmissor de pressão da marca Yokogawa, modelo EJA130A com limite máximo de diferencial de pressão 72 psi. Esse transmissor monitorava a pressão de entrada e a saída do *loop* de precipitação. Um vaso acumulador de Hastelloy da marca Vinci Technologies, com pressão máxima de 10.000 psi; uma válvula PSV da marca Swagelok com mola para controle de pressão até 8.000 psi. Um esquema do equipamento pode ser visualizado na Figura 21. As condições experimentais para os testes no sistema dinâmico foram: fluxo contínuo de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  para cada bomba, pressão



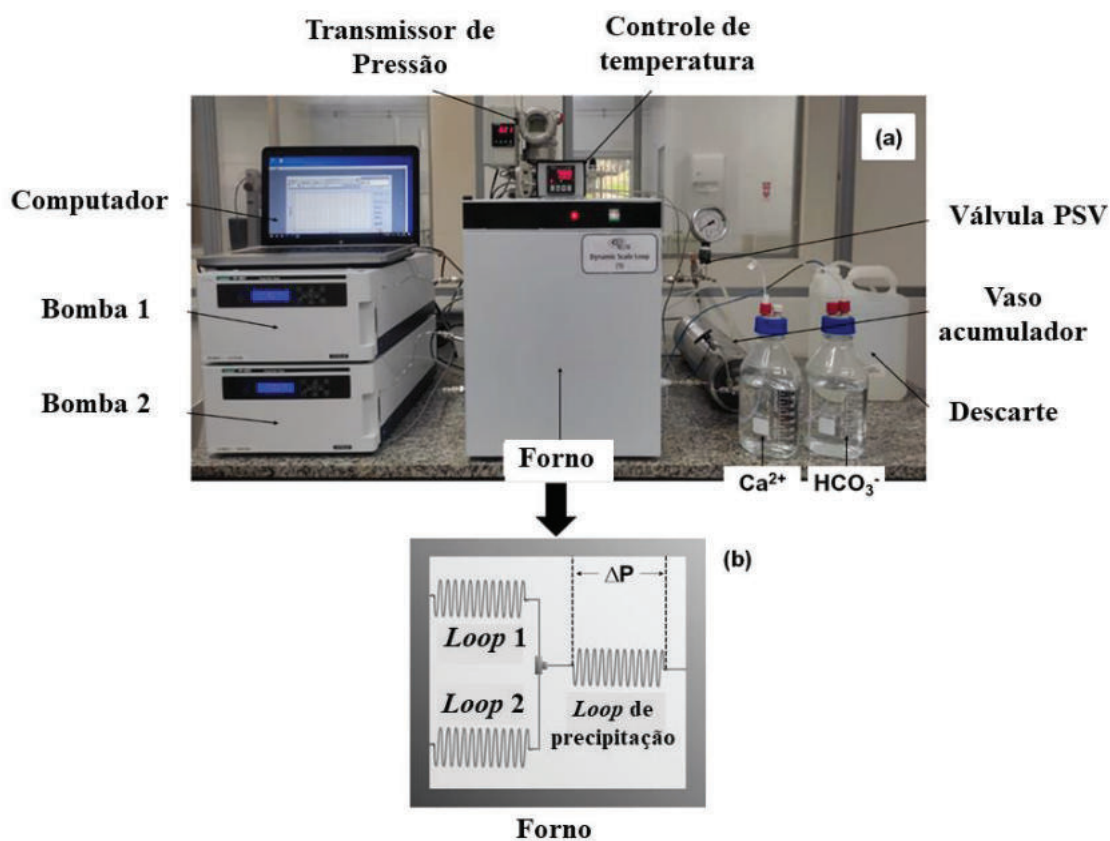
de 10 bar, temperatura de 80 °C e duas salmouras com concentrações descritas na Tabela 2. Os produtos foram testados em concentrações variadas como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Concentração testada dos produtos.

Produtos	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Maltose, glicose e maltodextrina	1.000
Amido solúvel	50, 100, 500 e 1.000
Extratos	500

Fonte: Autor

Figura 21. Aparato utilizado para os testes no sistema dinâmico.



Fonte: Autor

Nesse ensaio, as águas sintéticas preparadas são bombeadas para dentro de um forno, condicionado na temperatura do teste, onde são misturadas e seguem para o *loop* de teste. A pressão da entrada e saída do loop são monitoradas por um transmissor de pressão. A pressão de saída é fixa por um controle da válvula PSV. Conforme ocorre a precipitação dentro do tubo e o sólido se deposita nas paredes a pressão da entrada do *loop* aumenta enquanto a de saída se mantém. O aumento de pressão de entrada se deve pela diminuição do diâmetro do tubo, como

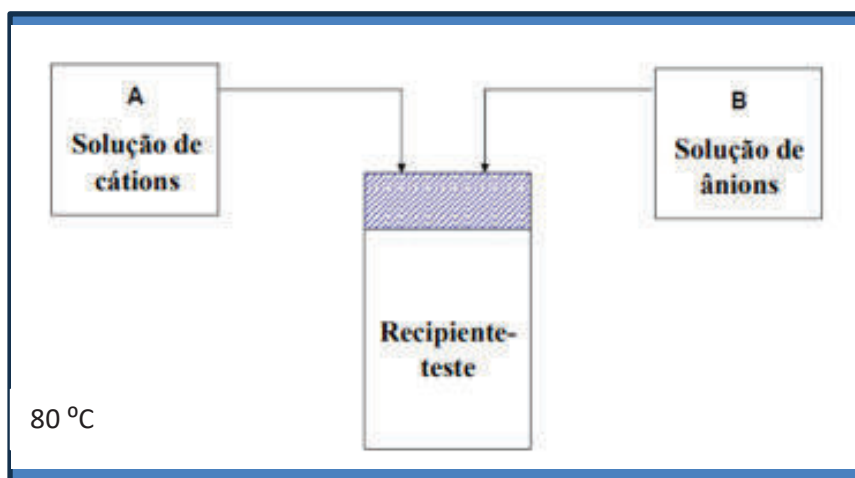
consequência uma menor área para o escoamento. Esse processo gera um diferencial de pressão, que é o sinal que será acompanhado durante o tempo de experimento.

#### 4.4. TESTE ESTÁTICO

O teste de eficiência estática é usado na avaliação preliminar de produtos químicos com o intuito de determinar a eficiência de inibição da incrustação inorgânica. Ele é um teste baseado na norma NACE TM0374-2015.

Para a realização deste teste foram preparadas as soluções de cátions e ânions na concentração das salmouras 1 e 2 (Tabela 2). Neste caso, também foi preparada uma solução aniônica de controle (sem a presença de íons bicarbonato, apenas com NaCl), para após a mistura com a solução catiônica ser feita a quantificação da concentração original do íon gerador da incrustação ( $\text{Ca}^{2+}$ ) na solução. O inibidor foi adicionado à solução de ânions nas concentrações de 50, 100, 500 e 1.000  $\text{mg L}^{-1}$ . O pH das soluções foi ajustado para 7,0. O teste foi realizado em uma estufa na temperatura de 80 °C, onde as soluções foram mantidas por 1 hora para o acondicionamento na temperatura do teste. Após esse tempo, foi realizada a mistura da solução de cátions e ânions. Uma alíquota de 5,00 mL foi retirada nos intervalos de 1 h e 24 h depois da mistura. A alíquota foi filtrada com filtro de seringa de 0,45  $\mu\text{m}$  e 1,00 mL da alíquota foi avolumada em balão volumétrico de 10,00 mL com solução de ácido nítrico 5% ( $\text{HNO}_3$ ). Em seguida, foi feita uma diluição da solução com ácido nítrico em um balão volumétrico de 10,00 mL, com água ultrapura tipo I, para uma concentração teórica de 1,5  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  para a realização da quantificação de  $\text{Ca}^{2+}$  no ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado) da marca Perkin Elmer. Uma curva de calibração foi construída usando soluções de concentração de 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; e 3,0  $\text{mg L}^{-1}$ , preparadas a partir de um padrão analítico. Os testes foram realizados em duplicatas. Na Figura 22 é possível observar um esquema do procedimento.

Figura 22. Esquema representativo do procedimento do teste estático.



Fonte: Adaptado de Passos, 2022.

A eficiência do inibidor pode ser calculada a partir da Equação 4.

$$Eficiência (\%) = \frac{C_a - C_b}{C_0 - C_b} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:  $C_a$  = Concentração do cátion incrustante em solução após o teste (com inibidor);

$C_b$  = Concentração do cátion incrustante em solução no teste em branco (sem inibidor);

$C_0$  = Concentração do cátion incrustante na mistura inicial.

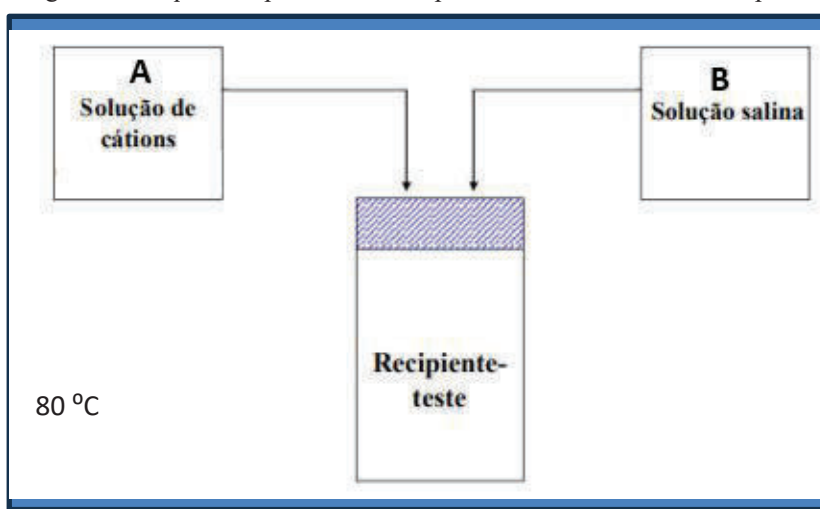
Seguindo o protocolo Petrobras, o inibidor de incrustação é considerado eficiente quando obtiver um desempenho mínimo de 90% após 1 hora do início do teste (Rosa *et al.* 2019).

#### 4.5. TESTE DE COMPATIBILIDADE

O teste de compatibilidade foi realizado na concentração das salmouras descritas na Tabela 2. As soluções tiveram a salinidade ajustada para 35.000 mg L<sup>-1</sup> de NaCl e pH ajustado para 7,0. Para a solução de ânions, o bicarbonato de sódio foi excluído e substituído por NaCl com a intenção de manter a força iônica da solução original. Os extratos foram adicionados à solução aniônica nas concentrações de 50, 100, 500 e 1.000 mg L<sup>-1</sup>. Os volumes de 25,00 mL das soluções de cátions e ânions foram adicionados em frascos separados e estes levados para

a estufa. As soluções foram aquecidas a 80 °C durante 1 hora. Após, as soluções foram misturadas e homogeneizadas. A turbidez da mistura foi medida no intervalo de 1 hora e 24 horas com um turbidímetro *Turbidity Transmitter Trb 8300* da Mettler Toledo. Além disso, imagens das soluções foram capturadas para posterior análise. Os frascos foram posicionados em um fundo uniforme de cor branca e as imagens foram realizadas através da câmera de 50 Mp de um smartphone. A Figura 23 ilustra um esquema experimental para esse ensaio.

Figura 23. Esquema representativo do procedimento do teste de compatibilidade.



Fonte: Adaptado de Passos, 2022

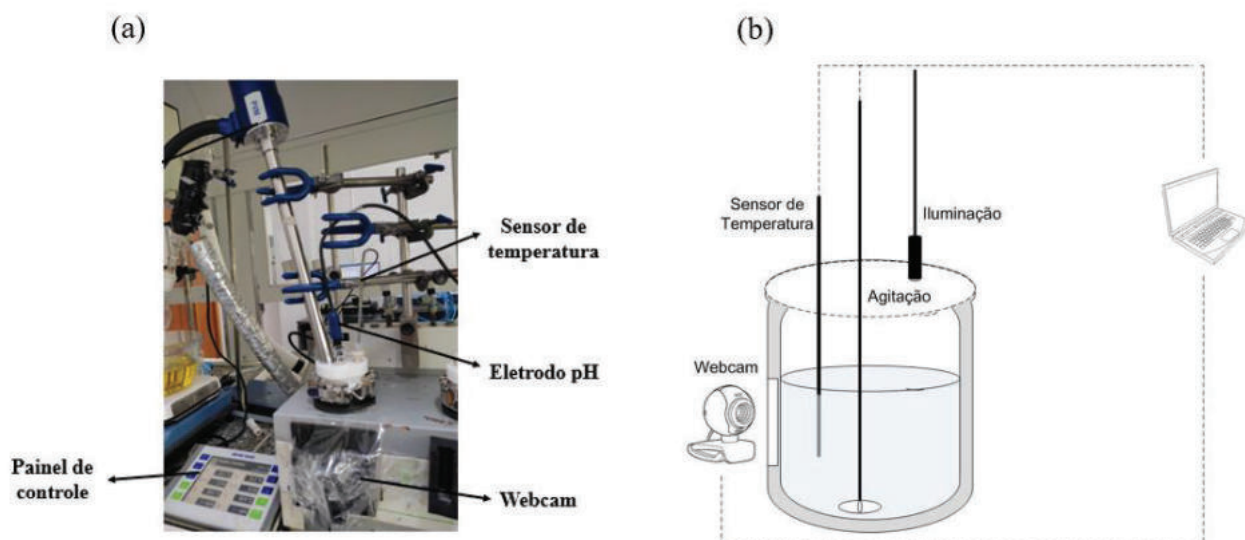
O inibidor de incrustação é considerado compatível quando a solução permanecer límpida e com uma medida de turbidez menor que 10 NTU. A presença de precipitado ou de turvação da solução indica um limite máximo de dosagem do inibidor (Rosa *et al*, 2019).

#### 4.6. TESTE DE PRECIPITAÇÃO EM BATELADA

A precipitação em batelada do carbonato de cálcio foi realizada na presença do extrato aquoso da batata doce na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>. Foram utilizadas soluções de extrato com diferentes tempos de armazenamento na geladeira, sendo: 1, 5 e 15 dias. Os experimentos foram realizados em vaso reator de 100 mL em uma estação de trabalho automatizada Easymax 102 da Mettler Toledo. As condições para o teste foram ajustadas para uma temperatura de 80 °C e agitação magnética de 200 rpm. Soluções de cátion e ânions também foram ajustadas para uma salinidade de 35.000 mg L<sup>-1</sup> de NaCl e pH para 7,0. As soluções foram condicionadas na temperatura do teste e após elas foram misturadas para obter a concentração final das salmouras descritas na Tabela 2. O experimento foi realizado com as duas salmouras. A precipitação foi

acompanhada com a aquisição de dados em tempo real através de análise de imagem RGB (vermelho, verde e azul) utilizando uma *webcam* (*Microsoft LifeCam*) e o *software McView*. Além disso, o pH do sistema foi medido durante todo o período do experimento com um pHmetro SeveMulti da Mettler Toledo. A Figura 24 mostra o aparato utilizado para o experimento. O tempo final do experimento foi definido para 1 hora, após o início da detecção da precipitação. Em seguida os sólidos foram recuperados. Para o experimento em branco (sem presença do extrato), foi realizada uma filtração em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , lavagem com etanol e secagem a 50 °C. Para a precipitação realizada na presença do extrato de batata doce a recuperação do sólido foi feita através de centrifugação. Em seguida o sólido foi seco em estufa a 50 °C. Após secagem, o sólido foi pesado.

Figura 24. Experimento utilizado para precipitação em batelada (a) Aparato experimental e (b) esquema do reator.



Fonte: Adaptada de Venancio, 2017

#### 4.7. CARACTERIZAÇÕES DO CARBONATO DE CÁLCIO

O sólido de carbonato de cálcio obtido do teste em batelada foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para o DRX, utilizou-se o aparelho Ultima IV (Rigaku) com radiação gerada por fonte de cobre ( $K\beta\text{Cu} = 1,39225 \text{ \AA}$ ). A análise foi realizada com varredura contínua na faixa de  $2\theta$  de 15° a 80°, tempo de integração de 0,5 s, passo de 0,02° e energia de 40 kV/20mA. A correlação dos picos do difratograma foi feita através do *software Match!*.

Para a análise de FTIR, os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um instrumento *Thermo Scientific Nicolet 6700*. As especificações utilizadas para a região do infravermelho médio (MID) foram 16 varreduras, detector DTGS-KBr, divisor de feixe KBr e análise da faixa de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . A análise foi realizada por transmissão e a técnica de preparo da amostra envolveu a prensagem de aproximadamente 1 mg de amostra em pó com 99 mg de KBr para formar a pastilha que foi levada para leitura.

Para a análise de MEV, foi utilizado um equipamento de bancada Phenom Pro X da marca *ThermoFisher Scientific*.

#### 4.8. CARACTERIZAÇÕES DOS RESÍDUOS DE ALIMENTOS

Os extratos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) no Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos (IQ/UFRJ). Também foi realizada análise termogravimétrica (TGA) dos resíduos no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (IQ/UFRJ). Para a análise de infravermelho foi utilizada a mesma metodologia descrita no item 4.7 para caracterização do carbonato de cálcio.

Para a análise termogravimétrica, utilizou-se um equipamento TGA-50 da *Shimadzu*. As análises foram realizadas em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), no intervalo de 20 até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , em uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Para a análise de compostos fenólicos presentes nos extratos liofilizados por CLAE-DAD, todas as amostras foram redissolvidas em água purificada, homogeneizadas e filtradas através de uma unidade de filtro SFPTFE de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  (Millipore, Barueri, Brasil). O sistema de cromatografia líquida (*Shimadzu*, Japão) foi composto por uma bomba quaternária LC-20AT, um injetor manual 7725 (*Rheodyne*) com loop de  $20\text{ }\mu\text{L}$ , um detector de arranjo de diodos SPD-M20A, um controlador de sistema CBM-20A e um degaseificador. DGU-20A5. Uma coluna C18 ( $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $250\text{ mm} \times 4,6\text{ mm}$ , *Phenomenex*) foi utilizada para separações cromatográficas e eluição gradiente foi empregada (Alves e Perrone, 2015). A fase móvel consistiu em um gradiente de água com 0,3% de ácido fórmico, 1% de acetonitrila (eluente A) e 1% de acetonitrila em metanol (eluente B) com vazão constante de  $1,0\text{ mL min}^{-1}$ . A coluna foi equilibrada com 18,2% do eluente B antes da injeção da amostra. Após a injeção, a proporção

do eluente B foi aumentada para 20,2% em 1 min, 43,4% em 18 min e 85,9% em 23 min, e então mantida constante até 30 min. Foi utilizado um intervalo de 10 minutos entre as injeções para reequilibrar a coluna com 18,2% de B. Os compostos fenólicos foram monitorados por DAD na faixa de comprimento de onda de 260 a 325 nm. A identificação de compostos específicos como ácido 5-cafeoilquínico (5-CQA), ácido 3,4-dihidroxibenzóico e ácido ferúlico foi realizada comparando seus tempos de retenção e espectros de UV com os dos padrões comerciais. Além disso, pequenas quantidades dos padrões apropriados foram adicionadas às amostras para confirmação. A identificação de outros compostos, como ácido 3,4-dicafeoilquínico (3,4-diCQA), ácido 3,5-dicafeoilquínico (3,5-diCQA), ácido 4,5-dicafeoilquínico (4,5-diCQA) e o ácido 4-feruloilquínico (4-FQA) baseou-se na comparação de seus tempos de retenção e espectros de UV com os dos ácidos clorogênicos (CGAs) do café verde. A quantificação de 5-CQA, ácido 3,4-dihidroxibenzóico e ácido ferúlico foi realizada por padronização externa. A quantificação de 3,4-diCQA, 3,5-diCQA, 4,5-diCQA e 4-FQA foi realizada utilizando a área do padrão 5-CQA combinada com os coeficientes de extinção molar dos respectivos ácidos clorogênicos (Trugo e Macrae, 1984). Os dados foram adquiridos utilizando *software* de solução LC (*Shimadzu Corporation*, versão 1.23) e os resultados foram expressos em mg de composto por 100 g.

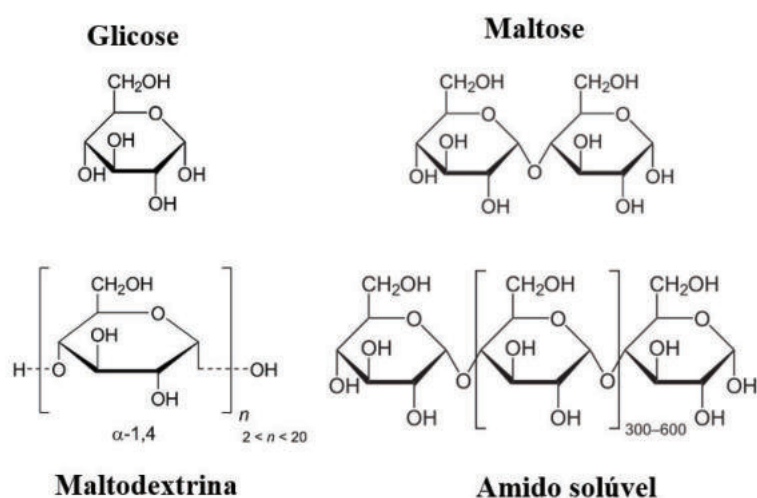


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. AVALIAÇÃO DAS MOLÉCULAS MODELO DE CARBOIDRATOS

Inicialmente, foram selecionadas quatro moléculas de carboidratos modelo para uma avaliação preliminar da influência frente à deposição de carbonato de cálcio. As moléculas escolhidas foram glicose (monossacarídeo), maltose (dissacarídeo), maltodextrina (polissacarídeo) e o amido solúvel (polissacarídeo). A estrutura química desses carboidratos pode ser observada na Figura 25, onde se nota que são moléculas similares e polihidroxiladas se diferenciando apenas no tamanho da cadeia. Ou seja, elas diferem apenas na quantidade de grupos funcionais presente. A escolha foi realizada com base em pesquisas já feitas com moléculas hidroxiladas, como a inulina, também um carboidrato composto por unidades de frutose, sendo um produto já comercializado como inibidor eficaz para controlar deposições brandas de carbonato de cálcio (Reis *et al.* 2011) e o monoetilenoglicol (MEG) apresentando boa performance frente a precipitação de carbonato de cálcio, agindo como inibidor (Kartnaller, 2018; Venancio *et al.* 2018). Todos os carboidratos estudados nesse trabalho são compostos por unidades de glicose, alterando-se apenas na quantidade de unidades que cada composto tem, o que possibilita um estudo sobre a influência do tamanho de cadeia carbônica na precipitação do carbonato de cálcio.

Figura 25. Estrutura química das moléculas modelo de carboidratos.



Fonte: Autor



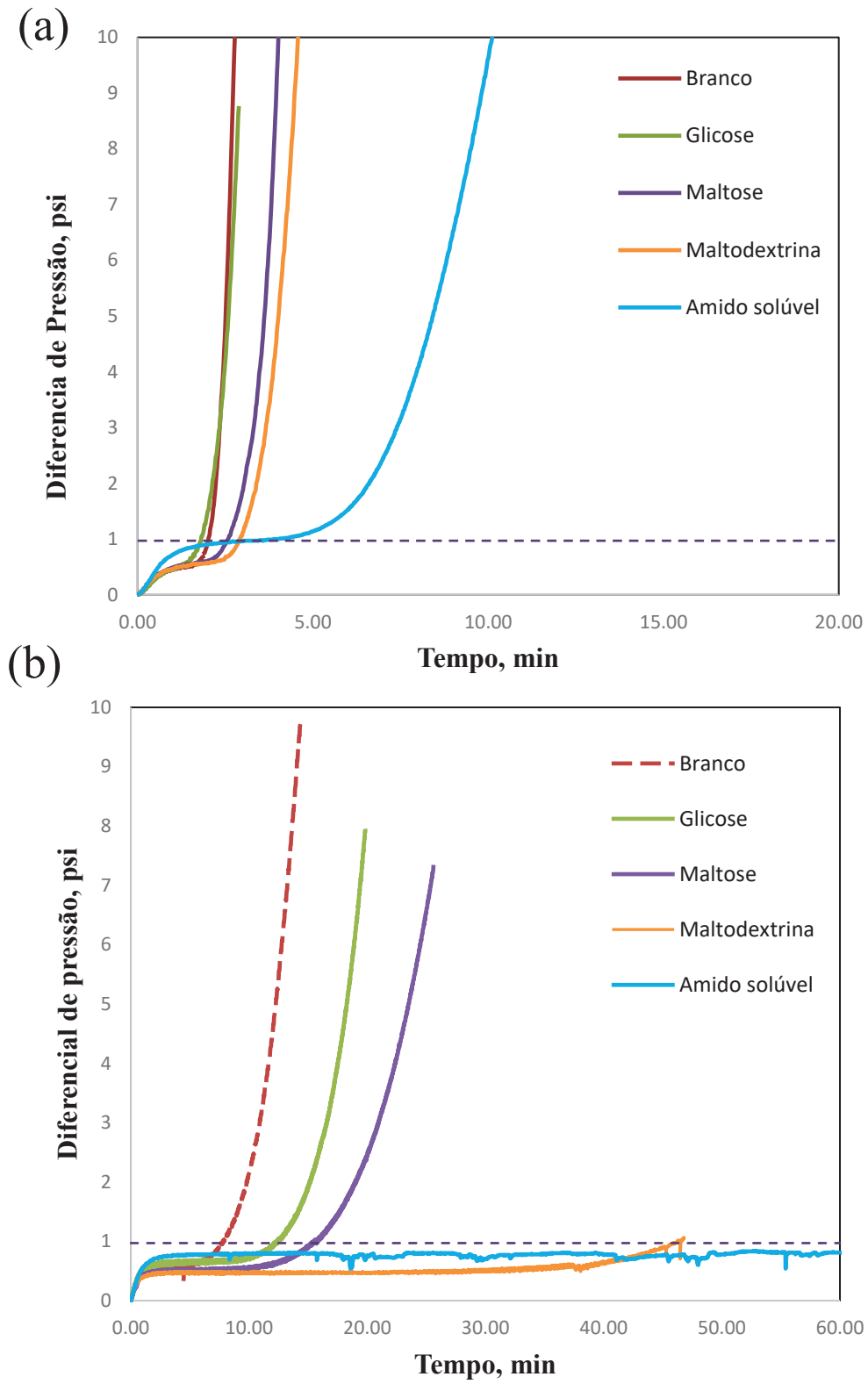
A avaliação da eficiência dos carboidratos foi realizada a partir do teste em sistema dinâmico, descrito na Seção 4.3. Esta metodologia tem como resposta o que se denomina tempo de incrustação.

O tempo de incrustação pode ser definido como o período necessário para que o diferencial de pressão aumente até um determinado estágio de incrustação. Essa resposta, no entanto, tende a ser muito subjetiva, uma vez que a formação de incrustação pode variar com o tempo. Portanto, o tempo de incrustação pode variar conforme o critério adotado para o teste. Por exemplo, ele pode ser determinado como o período necessário para que a linha de base se eleve 1 psi, enquanto existem procedimentos que consideram uma elevação de 4 psi em relação a linha de base (Kartnaller, 2018). Para esse trabalho foi levado em consideração o protocolo da Petrobras para estabelecer o tempo de incrustação e aprovar o produto como eficiente (Da Rosa *et al*, 2019). Sendo assim, o tempo de incrustação foi estabelecido como o tempo para que a linha de base se eleve 4 psi. Enquanto para que as moléculas sejam consideradas inibidores eficientes, o critério adotado foi que a linha de base não deve se elevar mais que 0,5 psi de diferencial de pressão durante o tempo de experimento, que é 3 vezes o tempo do branco ou 1 hora - o que for maior.

Os experimentos no sistema dinâmico (DSL) foram realizados com as duas salmouras de diferentes concentrações, como descrito na Tabela 2. A escolha dessas concentrações foi feita com base na similaridade com cenários reais e estudo já realizado pelo grupo de pesquisa (Passos, 2022). A Salmoura 1, pode ser dita como um cenário mais severo devido à maior concentração dos íons incrustantes, enquanto a Salmoura 2 um cenário mais brando, pois a concentração destes íons é menor. Isso pode ser observado também, na Figura 26, através do tempo de incrustação obtido no experimento em branco (sem a presença dos carboidratos) para cada um dos cenários estudados.

Observando a Figura 26, nota-se que nos dois gráficos há uma linha constante tracejada. Essa linha indica o máximo do valor que o diferencial de pressão pode chegar para que o produto seja considerado eficiente, ou seja, elevação de 0,5 psi da linha de base.

Figura 26. Avaliação das moléculas modelo de carboidratos no DSL a 80 °C. a) Salmoura 1 e b) Salmoura 2.



Fonte: Autor

A Figura 26 (a), mostra que o tempo de incrustação para o experimento em branco para a Salmoura 1 é de 2,7 minutos. Devido à maior concentração de íons na Salmoura 1, a incrustação ocorreu rapidamente, como mostra o aumento do diferencial de pressão. Essa salmoura na presença dos carboidratos, mostrou uma pequena alteração no tempo de incrustação para a maltose, maltodextrina e amido solúvel. Nesta condição o amido solúvel foi o polissacarídeo que obteve maior tempo de inibição, seguido da maltodextrina. O único carboidrato avaliado que não alcançou um resultado esperado foi a glicose. Por apresentar um tempo de incrustação semelhante ao branco pode-se observar que o monossacarídeo selecionado não apresentou nenhum efeito inibitório sobre a incrustação do carbonato de cálcio. Apesar do pequeno efeito inibitório que pode ser notado na presença do dissacarídeo e dos polissacarídeos indicando um potencial nas moléculas, não é o suficiente para serem consideradas eficientes para inibir as incrustações de carbonato de cálcio nessa salmoura, segundo os protocolos estabelecidos.

Para a Salmoura 2, o tempo de incrustação obtido para o experimento em branco foi de 8,2 minutos, sendo então um cenário mais brando de incrustação. Na Figura 26 (b), nota-se que as moléculas modelos apresentam um potencial inibitório melhor quando comparado com a Salmoura 1 (Figura 26 (a)). Nesta condição o amido solúvel foi a molécula que inibiu pelo maior tempo. Na Salmoura 1, nota-se que a linha máxima do diferencial de pressão linha foi ultrapassada pelo amido solúvel em menos de 5 minutos de experimento, enquanto na Salmoura 2 o diferencial de pressão dele permanece abaixo do limite durante os 60 minutos do experimento, sendo considerado eficiente nessas condições na concentração de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Em ambos os gráficos apresentados na Figura 26 foi possível notar uma similaridade: o amido solúvel foi a molécula com maior tempo de inibição, seguido da maltodextrina, maltose e glicose. Isso sugere que a eficiência de inibição está diretamente ligada ao tamanho da cadeia do carboidrato (Figura 25). O amido solúvel, um polissacarídeo de cadeia longa composto por mais de 200 unidades de glicose, demonstra um maior potencial inibitório, seguido da maltodextrina, também um polissacarídeo, porém de menor cadeia, composto por apenas 20 unidades de glicose. Em sequência, a maltose aparece, sendo formada por 2 monômeros de glicose, e por último a glicose que não obteve nenhum efeito significativo nas duas salmouras. Nesse contexto, pode-se afirmar que quanto maior o tamanho da cadeia do carboidrato, maior será o efeito inibitório. Kelland (2009), menciona que um inibidor de incrustação polimérico deve conter uma quantidade mínima de unidades de repetição (15 a 20 unidades) para uma inibição eficiente, de outro modo não há grupos funcionais suficientes para interagir com o

sólido e promover a inibição. Acredita-se que esse fato justifica a falta de eficiência da glicose e a menor eficiência da maltose com relação a maltodextrina e o amido solúvel, em ambas as salmouras.

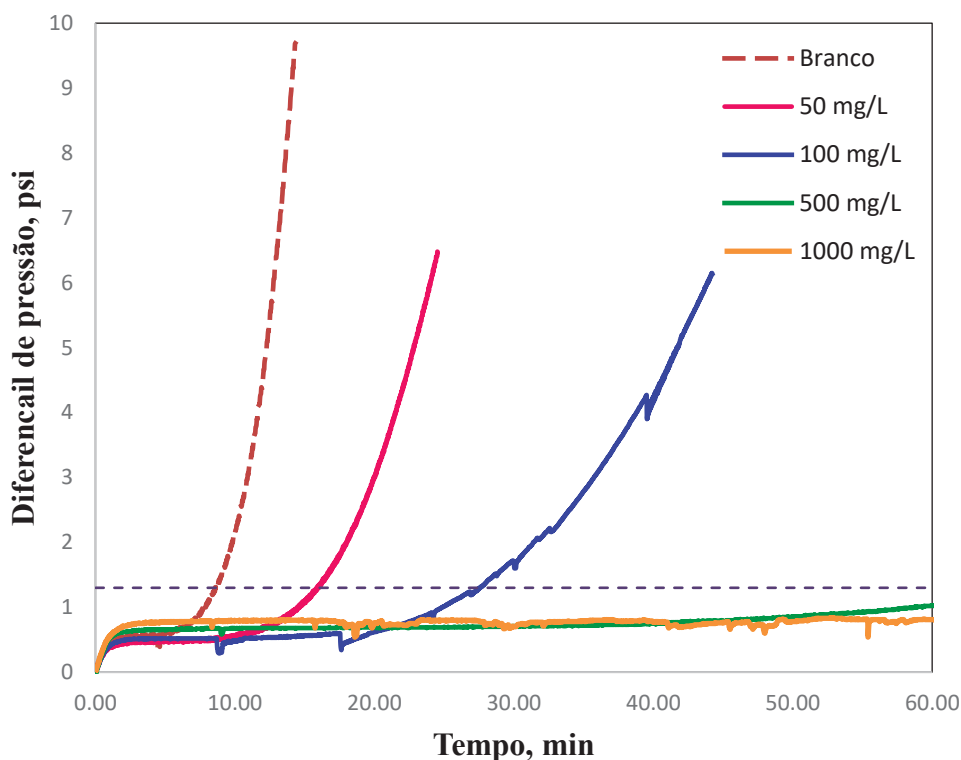
Segundo Bisatto *et al.* (2022), a massa molar de um polímero tem uma importante influência na inibição de incrustação. O aumento da massa molar pode aumentar a eficiência de uma molécula, devido a uma provável adsorção maior nas superfícies cristalinas e por consequência induz a precipitação de partículas irregulares. Contudo esse aumento precisa ser limitado pois, com um aumento adicional de massa molecular, a solubilidade do inibidor diminui levando uma perda de eficiência. Em estudo conduzido por Zhang *et al.* (2023) propondo polissacarídeos naturais como inibidores, eles observaram que a molécula com ação inibitória, espontaneamente, se move da fase aquosa para a interface líquido/sólido devido aos fenômenos de adsorção, dispersão e quelação. Sendo que, a adsorção física é atribuída à característica macromolecular dos polissacarídeos. Enquanto a propriedade dispersão se deve à coexistência da hidrofobicidade e hidrofiliicidade, devido à longa cadeia carbônica e pela presença de grupos funcionais polares, respectivamente.

Como o amido solúvel apresentou o melhor resultado de inibição e foi a única molécula modelo dentro dos critérios de aprovação, foi realizado um estudo com diferentes concentrações com o intuito de obter a dosagem mínima necessária para inibir a incrustação de carbonato de cálcio no cenário da Salmoura 2.

#### 5.1.1. Determinação da concentração mínima de atuação do amido solúvel na salmoura 2

O resultado obtido para o amido solúvel mostrou um potencial de inibição considerável, sendo assim o estudo teve sua continuidade com o foco nessa molécula. Uma determinação da dosagem mínima para que ele atue como inibidor foi realizada para a Salmoura 2. As concentrações de amido solúvel foram variadas em 50, 100, 500 e 1.000 mg L<sup>-1</sup>. Na Figura 27 é possível observar o gráfico com o resultado do teste no sistema dinâmico e observa-se que quanto maior a concentração de amido solúvel, maior o tempo de inibição.

Figura 27. Avaliação da concentração mínima de inibição de amido solúvel no DSL a 80 °C para Salmoura 2.



Fonte: Autor.

Para a Salmoura 2, Figura 27, nota-se que concentrações de 500 e 1.000 mg L<sup>-1</sup> não elevaram a pressão mais que 0,5 psi em 1 h de experimento; a variação de diferencial de pressão foi de apenas 0,32 e 0,02 psi, respectivamente. Sendo assim, pode-se afirmar que o amido solúvel foi eficiente para inibir os depósitos de carbonato de cálcio em ambas as concentrações, no protocolo adotado. As concentrações inferiores testadas (50 e 100 mg L<sup>-1</sup>), ainda apresentaram um potencial inibitório, por um tempo curto, não sendo suficiente para ser considerado eficiente. Em vista disso, a concentração mínima de inibição (CMI) para que o amido solúvel seja eficiente foi estabelecido em 500 mg L<sup>-1</sup> para a Salmoura 2. Em princípio, o valor de concentração definido para CMI do amido é superior aos de inibidores de incrustação comerciais, a base de fósforo (Kumar *et al*, 2018). Entretanto, como o estudo trata de uma molécula biodegradável e de baixo custo, essa concentração não foi vista como um problema, sendo um ponto inicial para avaliar sua eficiência.

O desempenho do amido solúvel nos experimentos realizados no DSL mostrou que polissacarídeos podem apresentar um potencial de inibição de incrustação de carbonato de

cálcio e indica que o uso do amido proveniente de fontes renováveis, como por exemplo resíduo agroindustrial, também pode apresentar esse potencial de inibição.

## 5.2. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL INIBITÓRIO DE EXTRATOS AQUOSOS DE RESÍDUOS ALIMENTARES RICOS EM AMIDO

O amido é um dos polímeros naturais mais abundantes e pode ser encontrado em diversas fontes vegetais, como por exemplo milho, batata doce, aipim, trigo, batata e entre outros. Ele tem sido uma alternativa amplamente utilizada para propor materiais ambientalmente corretos (Bergel *et al.* 2018; Oenning *et al.* 2021). O processamento industrial desses alimentos gera diversos subprodutos, como cascas e polpas, além de uma grande quantidade de água residual, que podem acarretar até em problemas ambientais se seu descarte não for adequado (Torres e Domingez, 2019; Costa *et al.* 2021). Com isso, a recuperação e utilização de biopolímeros provenientes desses resíduos é de grande interesse para a indústria. A indústria de processamento de batata e aipim tem o amido como um dos seus principais polissacarídeos recuperados de resíduos, sendo utilizado para diversas aplicações (Sanchez *et al.* 2017; Torres e Domingez, 2019).

O amido, que apresentou os melhores resultados de inibição frente aos polissacarídeos testados, pode ser obtido a partir de diferentes vegetais. A ideia do trabalho foi simular um processo de lavagem de alimentos selecionados com o intuito de gerar águas residuais que podem conter moléculas de interesse. Então, como um estudo inicial, isso foi feito de maneira controlada, onde o extrato foi produzido diretamente. Os vegetais selecionados foram batata inglesa, batata doce e o aipim. A partir desses alimentos, 4 extratos aquosos foram preparados com a polpa da batata, polpa da batata doce, polpa do aipim e com uma mistura das cascas da batata inglesa e batata doce. Depois de liofilizados, gerando um extrato sólido para cada, os resíduos foram caracterizados e submetidos aos principais testes protocolados de avaliação de eficiência inibitória: teste estático, teste de compatibilidade e o teste no sistema dinâmico. Os testes foram realizados em ambas as salmouras já estudadas na primeira etapa do trabalho, apresentadas na Tabela 2.

### 5.2.1. Caracterização dos extratos aquosos dos vegetais

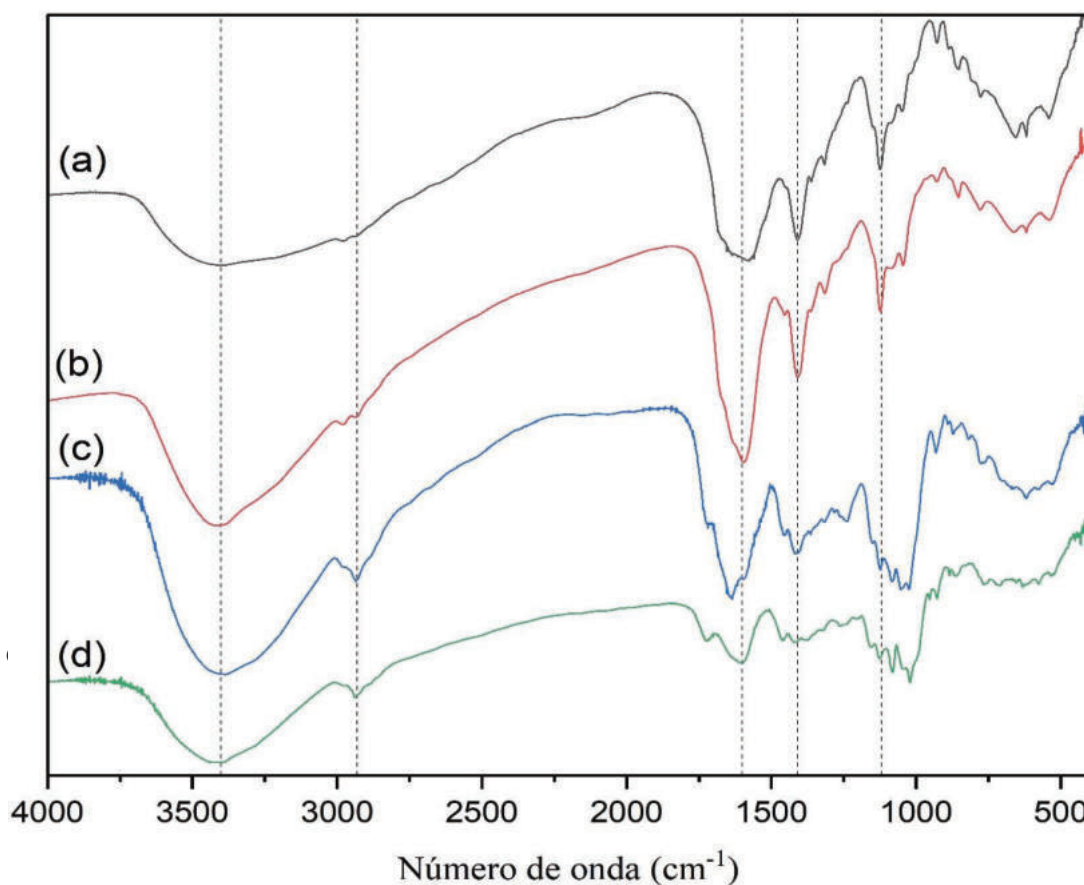
A caracterização é uma etapa fundamental para o conhecimento da composição dos extratos gerados e, por consequência, a comprovação da presença de moléculas com grupos funcionais de interesse (hidroxila e carboxila). Além disso, ela auxilia na compreensão de como

os extratos podem atuar na precipitação do carbonato de cálcio. Sendo assim, foram realizadas análises por espectroscopia no infravermelho, CLAE-DAD e análise termogravimétrica.

#### 5.2.1.1. Análise por espectroscopia no Infravermelho

A partir da Figura 28 é possível observar os espectros de infravermelho dos extratos dos resíduos alimentares, sendo possível perceber semelhança para todos os resíduos.

Figura 28. Espectros de infravermelho dos extratos dos resíduos de alimentos. (a) Batata; (b) Casca de batata; (c) Batata doce e (d) Aipim.



Fonte: Autor

Em geral, os espectros exibem uma banda larga na faixa de 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ , em aproximadamente 2930  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1460  $\text{cm}^{-1}$  e em 1120  $\text{cm}^{-1}$ . A banda larga observada entre 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento do grupo O-H, evidenciando que os extratos apresentam em sua composição substâncias hidroxiladas como carboidratos e compostos fenólicos. Em aproximadamente 2930  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas apresentam baixa intensidade e correspondem as ligações de estiramento C-H. Em torno de 1460  $\text{cm}^{-1}$  podem ser visualizadas bandas de absorção resultantes da flexão do grupo  $\text{CH}_2$ . Evidenciando a existência de uma cadeia carbônica alifática característica de carboidratos. Em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  a banda

corresponde a vibração de deformação angular do grupo O-H, presente na macromolécula do amido. A banda observada em  $1120\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibração de estiramento da ligação C-O que é característica também da estrutura de carboidratos, como o amido. Portanto, os espectros corroboram com a premissa inicial de que os extratos aquosos preparados eram compostos por substâncias polihidroxiladas e evidenciam a presença de compostos fenólicos.

#### 5.2.1.2. Análise por cromatografia líquida de alta resolução com detector de arranjo de diodos

A presença de compostos fenólicos nos extratos aquosos dos vegetais foi confirmada pela análise de CLAE-DAD, conforme mostra a Tabela 4. Os resultados indicaram a presença de ácido ferúlico no aipim, ácido 3,4-dihidroxibenzóico e subclasses do ácido clorogênico no extrato de batata doce e casca das batatas. As subclasses de ácido clorogênico identificadas incluíram 3-CQA, 4-CQA, 5-CQA, 4-FQA, 3,4-diCQA, 3,5-diCQA e 4,5-diCQA.

Tabela 4. Compostos fenólicos (mg/100 g) presente nos extratos aquosos de alimentos.

Compostos fenólicos	Batata	Batata doce	Casca de batata	Aipim
3-CQA	ND	3,70	31,73	ND
4- CQA	ND	8,31	22,58	ND
5- CQA	ND	82,73	208,00	ND
4- FQA	ND	5,92	9,86	ND
3,4-di CQA	ND	ND	2,38	ND
3,5-di CQA	ND	0,65	24,22	ND
4,5-di CQA	ND	9,41	ND	ND
Ácido 3,4-dihidroxibenzóico	ND	4,49	5,00	ND
Ácido ferúlico	ND	ND	ND	2,45

ND: Não detectado

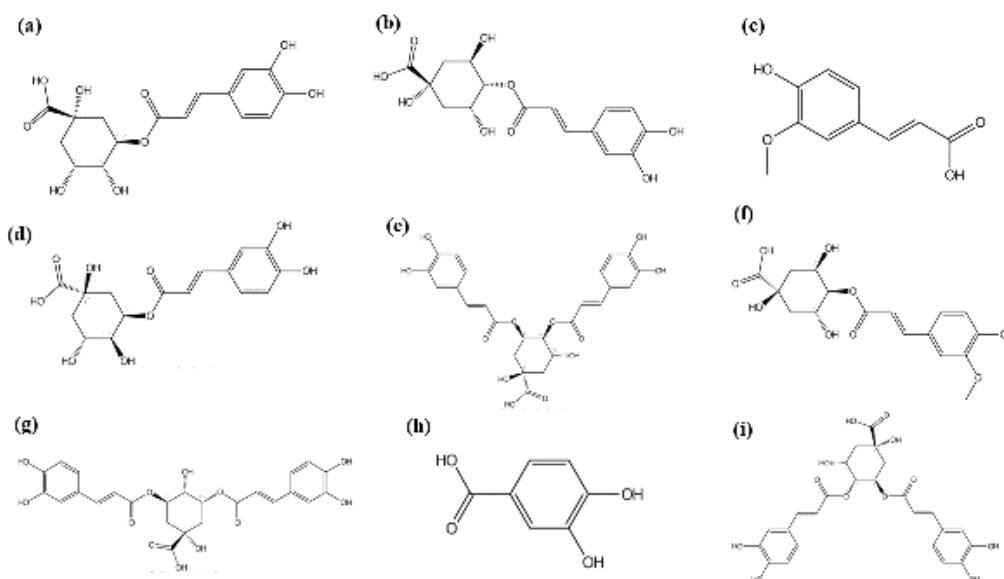
Fonte: Autor

É evidente que uma concentração significativa de compostos fenólicos se encontra nos extratos de batata doce e casca das batatas, com destaque para o resíduo das cascas. Dentre as subclasses do ácido clorogênico, o ácido 5-cafeolquinico (5-CQA) é o mais comumente encontrado, conforme apontado por Garambone e Rosa (2007). Sua presença nos extratos de batata doce e casca das batatas é notável, com concentrações de 82,73 mg/100g e 208,00 mg/100g, respectivamente, sendo o composto em maior quantidade quando comparado aos outros. No extrato de aipim o único composto fenólico detectado foi o ácido ferúlico na concentração de 2,45 mg/100 mg, uma quantidade pequena quando comparada com os extratos da batata doce e da casca das batatas. No caso do extrato da batata não foi detectada substância



dessa classe. Ao examinar as estruturas químicas dos ácidos identificados, como mostra a Figura 29, nota-se que os isômeros do ácido clorogênico apresentam maior número de grupos hidroxila e carboxila em comparação ao ácido ferúlico. Todos esses fatores como: quantidade de moléculas, concentração e estrutura química das substâncias tem extrema relevância para o potencial inibitório de cada um dos extratos.

Figura 29. Estrutura química dos compostos fenólicos encontrados nos resíduos alimentícios. (a) 3-CQA, (b) 4-CQA, (c) ácido ferúlico, (d) 5-CQA, (e) 4,5-diCQA, (f) 4-FQA, (g) 3,5-diCQA, (h) ácido 3,4-dihidroxibenzoico e (i) 3,4-diCQA..



Fonte: Autor.

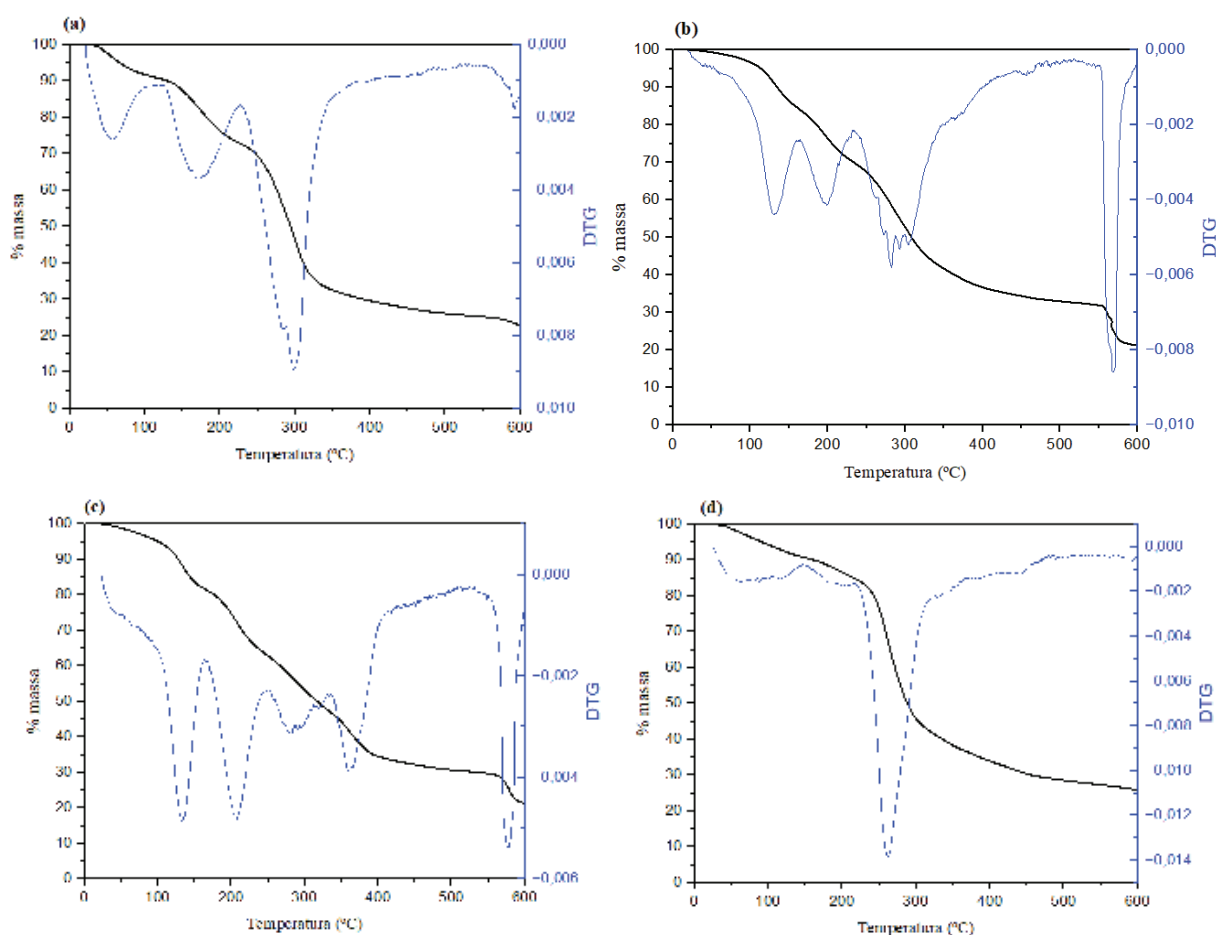
Os ácidos clorogênicos, uma família de ésteres formados por ácidos hidroxinâmicos e o ácido quínico, são amplamente utilizados na alimentação humana. O ácido cafeico combinado com o ácido quínico, resultam no éster conhecido como ácido clorogênico. Esses compostos fenólicos são encontrados em várias fontes naturais, principalmente em alimentos de origem vegetal. Fontes de ácido clorogênico incluem grãos de café, frutas cítricas, peras, maçãs, frutas silvestres, alcachofra, beringela, tomate, erva mate (*Ilex paraguariensis*) e outros (Garambone e Rosa, 2007; Upadhyay e Rao, 2013; Naveed *et al.* 2018). Os níveis desse composto podem variar de acordo com a sua fonte. Por exemplo, a maçã contém entre 0,41-1,16 mg/g, enquanto a beringela essa variação pode ser de 1,4-28,0 mg/g com o ácido clorogênico sendo o principal composto fenólico. O tomate também é uma boa fonte, com variação de 0,013-0,038 mg/g (Garambone e Rosa, 2007; Wang *et al.* 2022). Essa diversidade abre oportunidade para explorar

diversos resíduos gerados pela indústria de alimentos como fonte desse composto fenólico e para investigar sua capacidade inibitória em novas pesquisas.

### 5.2.1.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é capaz de avaliar as variações que ocorrem na massa da amostra em função da temperatura do sistema. A DTG é a primeira derivada da curva TGA. Através dos picos exibidos por essa curva é possível delimitar as áreas onde ocorrem as alterações de massa. A partir dessa técnica é possível caracterizar os extratos e fazer um estudo da estabilidade térmica do produto. As curvas obtidas para os extratos liofilizados podem ser observadas na Figura 30.

Figura 30. Gráficos de TGA (linha preta) e DTG (linha azul) para os extratos liofilizados em a) Batata doce, b) casca das batatas, c) Batata e d) Aipim.



Fonte: Autor

A primeira variação de massa, observada na curva dos extratos de batata doce, batata e casca de batata, ocorre na faixa de temperatura entre 59 e 130 °C. Esse primeiro pico pode estar associado à perda de água presente nas amostras, dado que a variação percentual de massa obtido de 3,73% para batata doce; 11,66% para a batata e 8,87% para a casca de batata, indicando uma pequena variação. É importante destacar que, apesar de as amostras terem passado por um processo de liofilização, durante o armazenamento, elas podem ter absorvido umidade do ambiente, resultando nessa porcentagem de água nas amostras (Lima *et al.* 2012; Leite, 2017).

A curva correspondente à batata doce (Figura 30 (a)), apresenta dois picos em 177 °C e 300 °C. Já as curvas obtidas para a batata e a casca das batatas exibem um perfil bem semelhante, com picos em 205, 290, 358 e 578 °C para a batata e 199, 282 e 568 °C para as cascas de batata. Por outro lado, o extrato de aipim revela apenas um pico ocorrendo em uma temperatura de 262 °C. Esse pico pode estar associado a degradação do polissacarídeo que vai ocorrer por despolimerização da amilose e da amilopectina (cadeias poliméricas que compõem o amido) (Lima *et al.* 2012). Em termos gerais, os picos identificados a partir de 177 °C podem estar relacionados a degradação do amido, dos compostos fenólicos e outros componentes que podem estar presentes nas amostras.

O extrato de aipim tem o início da sua degradação em uma temperatura mais elevada em relação aos outros extratos, sendo, portanto, o extrato que possui maior estabilidade térmica. Essa estabilidade térmica pode estar relacionada com a composição do amido presente na amostra. Um estudo conduzido por Liu *et al.* (2009) observou através de análise termogravimétrica que quanto maior o teor de amilopectina no amido, maior a temperatura que vai ocorrer a decomposição. Através de um segundo estudo Liu *et al.* (2010), compararam amostras de amidos com diferentes teores de amilose/amilopectina e concluíram que esse fato se deve pelo maior peso molecular e maior número de ligações  $\alpha$ -(1,6) no amido. A partir disso, uma comparação entre o peso molecular e teor de amilopectina dos amidos presentes nos extratos podem ser obtidas dos gráficos de TGA. Assim, o estudo sugere que o extrato de aipim possui um amido de maior peso molecular e maior fração de amilopectina, seguido do extrato da batata, casca das batatas e batata doce.

Se tratando da proposta de um produto biodegradável, a estabilidade térmica dos extratos liofilizados é um fator relevante para a submissão deles nos testes, como também, pensando em uma futura aplicação. Os extratos precisam apresentar uma boa estabilidade térmica para

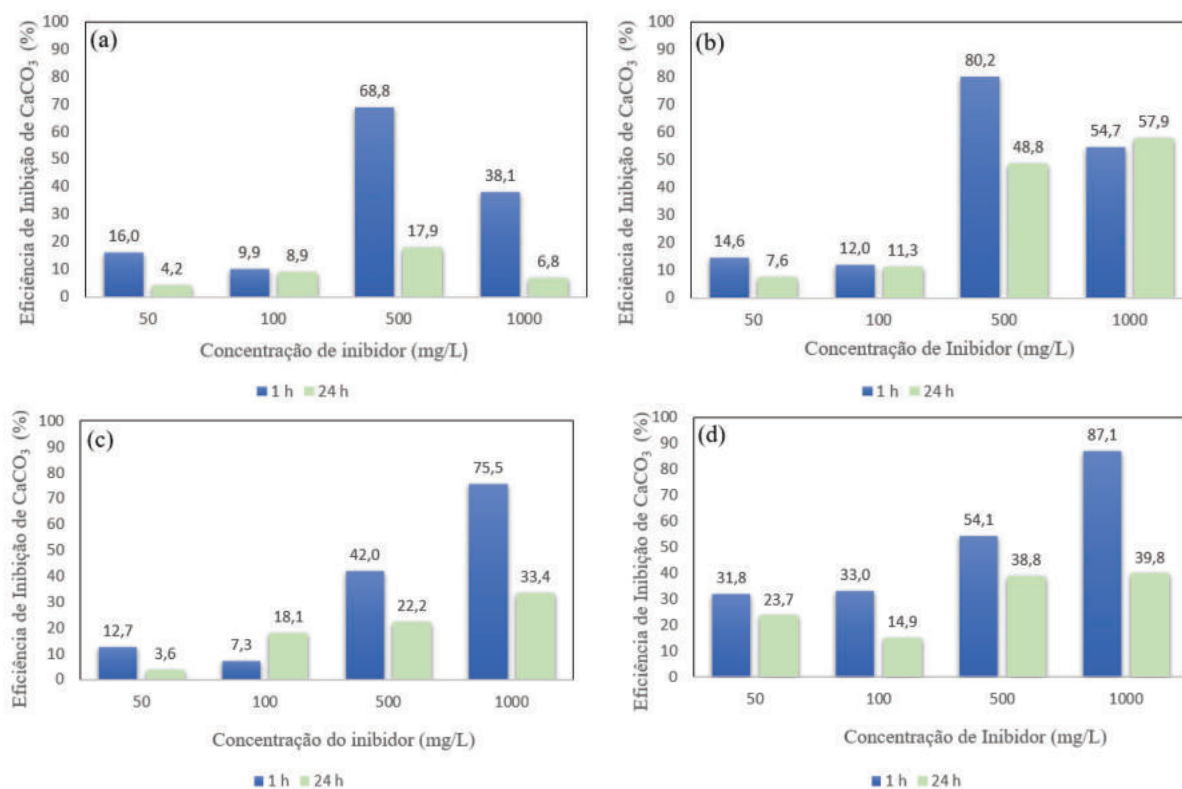
atuarem como inibidores sem que ocorra a degradação de seus componentes. Os cenários, com relação à temperatura, podem variar de 65 a 200 °C, dependendo do local da aplicação do produto durante a produção. A partir da análise de TGA, nota-se que o extrato que apresentou uma maior estabilidade térmica foi o de aipim com uma faixa de atuação de 20 -262 °C, seguido da batata com 20-205°C, casca de batata 20 -199 °C e a batata doce com a faixa de 20 - 177°C. Sendo assim, eles apresentam uma boa faixa de estabilidade térmica, sendo aptos para uma aplicação em temperaturas mais elevadas sem que ocorra degradação das substâncias.

### 5.2.2. Avaliação da eficiência dos extratos aquosos por teste estático

Como já mencionado, o teste estático é uma análise preliminar da eficiência dos produtos químicos, sendo um ensaio considerado até mais limitado por não reproduzir as condições de campo. Porém, através dele é possível ter uma percepção da eficiência dos produtos com relação a precipitação do carbonato de cálcio.

Na Figura 31, os gráficos com as porcentagens de eficiência para o tempo de 1 hora e 24 horas de cada extrato podem ser observados.

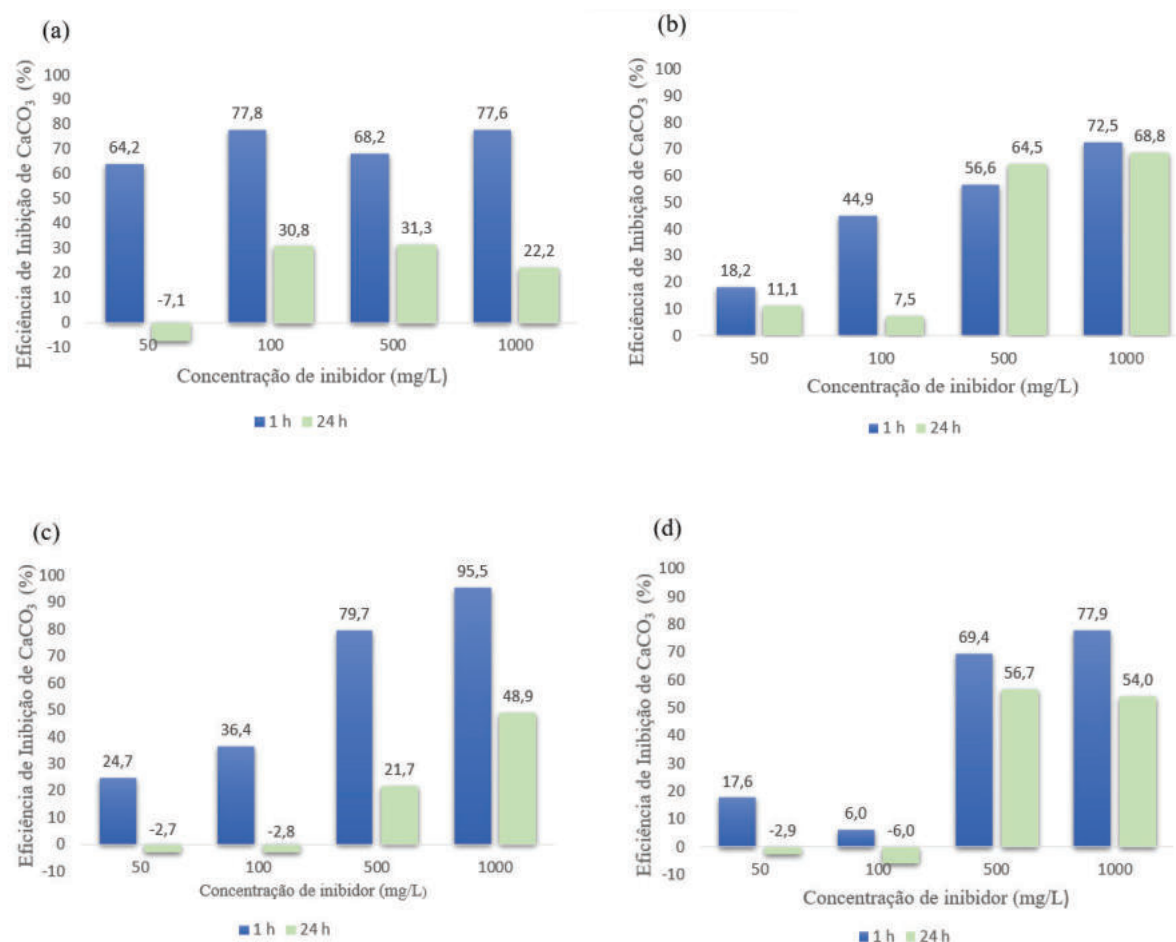
Figura 31. Teste estático dos extratos liofilizados à 80 °C para o Salmoura 1 em a) Batata; b) Cascas de batata; c) Batata doce e d) Aipim.



Nota-se que quanto maior a concentração do extrato em solução, a eficiência de inibição tende a crescer, em todos os casos. Porém, no caso da batata (Figura 31 (a)) e da casca de batata (Figura 31(b)), percebe-se um limite na concentração, nestes, na dosagem de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ , ocorre uma queda significativa na eficiência do extrato indo de 68,8 % em  $500 \text{ mg L}^{-1}$  para 38,1 % em  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  na batata e 80,2% para 54,7% para a casca de batata, em 1 hora de ensaio. Esse resultado seria um indicativo de incompatibilidade dos componentes presentes nesses extratos com a água salina preparada na concentração de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ . A partir da análise termogravimétrica uma similaridade entres os gráficos de TGA dos extratos da casca das batatas e da batata (Figura 30 (b) e (c)) pode ser notada, além do início da degradação ser dar em temperaturas muito próxima, sendo  $199^\circ\text{C}$  e  $205^\circ\text{C}$ , respectivamente. Esse fator sugere que o amido que compõe esses dois extratos são similares e podem levar a incompatibilidade dos extratos com a Salmoura 1. Já para a batata doce e o aipim o teste estático, após 1 hora, mostra uma eficiência de 42,0% e 54,1% para  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e 75,5% e 87,1% para  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores de eficiência mostram que os extratos influenciaram na precipitação do carbonato de cálcio e diminuíram a quantidade de sólido precipitado, através de complexação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ .

Os resultados do teste estático para o a Salmoura 2, mostrados na Figura 32, também mostram que a eficiência inibitória dos resíduos aumenta com a maior concentração do produto em solução.

Figura 32. Teste estático dos extratos liofilizados à 80 °C para a Salmoura 2 em a) Batata; b) Cascas de batata; c) Batata doce e d) Aipim.



Fonte: Autor

Para a dosagem de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  as eficiências dos resíduos em 1 hora de teste foram 77,6% para batata, 72,5% para a casca de batata, 95,5 % para a batata doce e 77,9% para o aipim. O extrato de batata doce ganha um destaque na Salmoura 2 pela sua eficiência. Nessas condições, ela se mostra com uma eficiência para aprovação como inibidor segundo os protocolos Petrobras, que estabelece uma eficiência mínima de 90% em 1 hora de ensaio. Já para a dosagem de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  as eficiências foram 68,2 % para batata, 56,6% para casca de batata, 79,7% para batata doce e 69,4%. Ainda nessa concentração, a batata doce é o resíduo que apresenta maior eficiência frente à precipitação de carbonato de cálcio, se mostrando desde já ser um produto promissor para as condições estabelecidas para a Salmoura 2.

Nota-se no caso da batata (Figura 32 (a)), batata doce (Figura 32 (c)) e aipim (Figura 32 (d)), para as concentrações de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>, valores de eficiência negativos. É válido ressaltar que esses valores de eficiência foram obtidos através de um cálculo, apresentado na Seção 4.4, com base na razão entre a quantidade que precipitou entre o sistema inibido e o sem inibição em relação a solução controle. Sendo assim, se não teve diferença entre o branco (teste sem inibidor) e o sistema inibido, a leitura da concentração pelo ICP-OES fica suscetível a flutuações. Logo, pequenas flutuações nos valores da concentração de Ca<sup>2+</sup> podem levar a obtenção desses valores de eficiência negativa, que podem ser traduzidos como uma não eficiência do extrato.

### 5.2.3. Avaliação da compatibilidade dos extratos aquosos com a água salina

O teste de compatibilidade tem como objetivo a verificação visual de mudanças físicas na solução, como a turvação ou precipitação de sólido.

A compatibilidade foi avaliada com o auxílio de um turbidímetro, através de medidas feitas após 1 hora e 24 horas do início do ensaio. Além disso, imagens foram capturadas no mesmo intervalo de tempo, as imagens se encontram no Apêndice A. O produto químico é considerado eficiente se ele obtiver os seguintes resultados: solução visivelmente límpida, turbidez menor que 10 NTU depois de 24 horas e sem a presença de precipitado após 24 horas. Para casos que a solução apresente um resultado de turbidez superior a 10 NTU ou a presença de precipitado, tem-se um indicativo de limitação de dosagem do inibidor para as condições testadas (Da rosa *et al.*, 2019). Os resultados de turbidez para diferentes concentrações dos extratos de alimentos na Salmoura 1 e na Salmoura 2 são descritos na Tabela 5 e Tabela 6, respectivamente.

Tabela 5. Teste de compatibilidade para a Salmoura 1 a 80 °C.

Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Batata		Batata doce		Casca de batata		Aipim	
	Turbidez (NTU)		Turbidez (NTU)		Turbidez (NTU)		Turbidez (NTU)	
	1hora	24horas	1hora	24horas	1hora	24horas	1hora	24horas
Branco	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
50	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
100	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	> 10	< 10	< 10
500	< 10	> 10	< 10	> 10	< 10	> 10	> 10	> 10
1000	> 10	> 10	< 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
Legenda:		Turva	Turva	Precipitado				
		< 10 NTU	> 10 NTU					

Fonte: Autor

Observa-se que, para a Salmoura 1 (Tabela 5) os limites de dosagem são 100 mg L<sup>-1</sup> para a batata, batata doce e para o aipim e 50 mg L<sup>-1</sup> para as cascas de batata após 24 horas de experimento, indicando que todos os extratos testados são incompatíveis nas concentrações de 500 e 1,000 mg L<sup>-1</sup> nesse intervalo de tempo. A incompatibilidade dos extratos de batata e da casca das batatas na Salmoura 1 já haviam sido evidenciadas pelo teste estático e puderam ser confirmadas através desse ensaio. Para resultado do teste no intervalo de 1 h, nota-se que apenas o extrato do aipim foi incompatível em 500 mg L<sup>-1</sup> e a batata doce foi compatível em todas as concentrações testadas.

Tabela 6. Teste de compatibilidade para a Salmoura 2 a 80 °C.

Dosagem mg L <sup>-1</sup>	Batata		Batata doce		Casca de batata		Aipim	
	Turbidez (NTU)		Turbidez (NTU)		Turbidez (NTU)		Turbidez (NTU)	
	1hora	24horas	1hora	24horas	1hora	24hora	1hora	24horas
Branco	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
50	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
100	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	= 10	< 10	< 10
500	< 10	> 10	< 10	< 10	< 10	> 10	> 10	> 10
1000	> 10	> 10	< 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10

Legenda:	Límpida	Turva	Turva	Precipitado
		< 10 NTU	> 10 NTU	

Fonte: Autor

Para a Salmoura 2 (Tabela 6), observa-se que os limites de dosagem foram 100 mg L<sup>-1</sup> para a batata e aipim, 50 mg L<sup>-1</sup> para as cascas de batata e 500 mg L<sup>-1</sup> para a batata doce após 24 horas do início do teste. Nesse cenário, o extrato de batata doce foi considerado compatível com a salmoura em 500 mg L<sup>-1</sup>, enquanto os outros são incompatíveis na mesma concentração e em 1000 mg L<sup>-1</sup>. Com relação à análise feita após 1 hora de experimento, mais uma vez, o resíduo de aipim foi o único incompatível em 500 mg L<sup>-1</sup> e a batata doce foi compatível em todas as concentrações testadas.

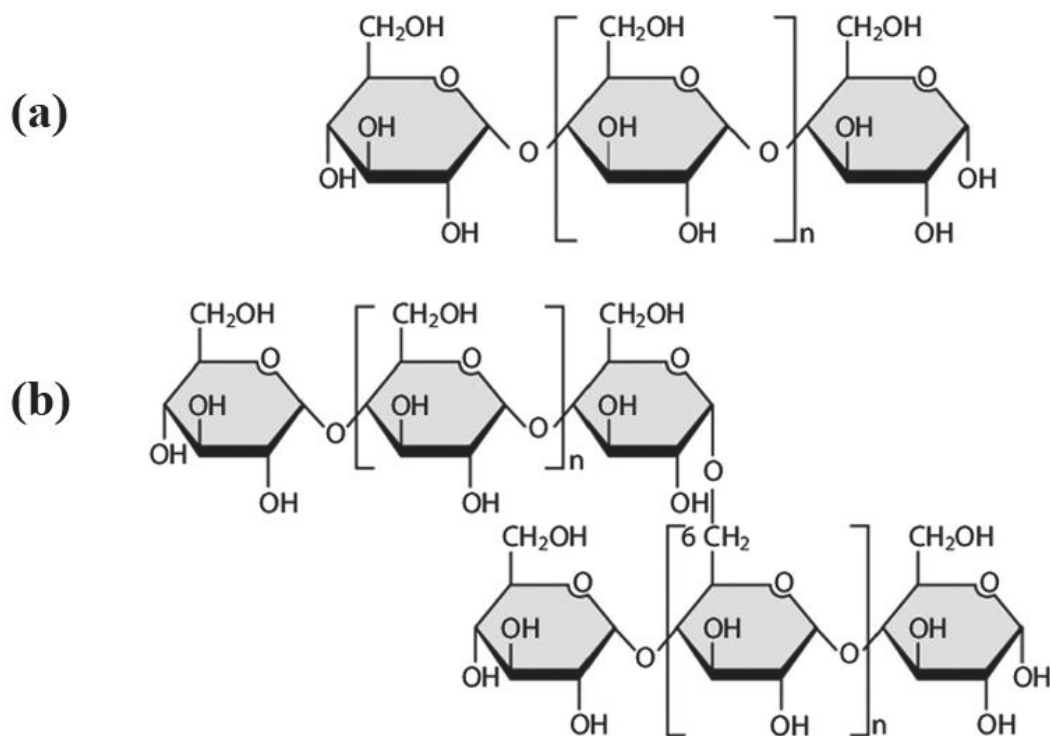
Por mais que o extrato de aipim tenha apresentado bons resultados de eficiência de precipitação pelo teste estático, ele demonstra ser o produto mais incompatível dentre os extratos testados nas duas salmouras. Esses resultados de compatibilidade têm relação direta com a estrutura química dos compostos presentes nos extratos.



Na primeira etapa deste trabalho, a avaliação de moléculas modelo de carboidratos evidenciou que quanto maior o tamanho da cadeia polimérica do carboidrato melhor é a eficiência de inibição da incrustação de carbonato de cálcio. Porém, Bisatto *et al.* (2022), mencionam em seu trabalho que o aumento da cadeia polimérica tem uma limitação, pois o aumento do peso molecular pode diminuir a solubilidade da molécula. A partir dos resultados da análise termogravimétrica (Figura 30) foi possível fazer uma correlação entre o peso molecular e o teor de amilopectina no amido dos extratos sendo: aipim > batata > casca de batata > batata doce. Ou seja, o extrato de aipim é composto por um amido com maior peso molecular, seguido da batata e da casca de batata esse fato faz com que esses extratos tenham uma solubilidade menor e como consequência apresentem incompatibilidade com a água salina.

Além do peso molecular, o teor de amilopectina também apresenta uma influência fundamental na solubilidade do amido. O destaque no comportamento observado no extrato de aipim pode estar relacionado ao tipo de amido extraído do alimento. O amido é um homopolissacárideo composto por duas cadeias diferentes conhecidas como amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -(1,4), dando origem a uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em  $\alpha$ -(1,4) e com ramificações  $\alpha$ -(1,6), formando uma estrutura ramificada (Oliveira, 2011). A Figura 33 mostra a estrutura química das cadeias que compõem o amido. A proporção relativa entre amilose e a amilopectina varia consideravelmente de uma fonte para outra e dentro da mesma espécie dependendo das condições de crescimento e desenvolvimento do vegetal. As diferentes proporções implicam nas suas características físico-químicas e interações com outras moléculas (Lemos *et al.* 2019).

Figura 33. Estrutura química das cadeias do amido. (a) Amilose (b) Amilopectina.



Fonte: Adaptado de Kalita e Netravali, 2017.

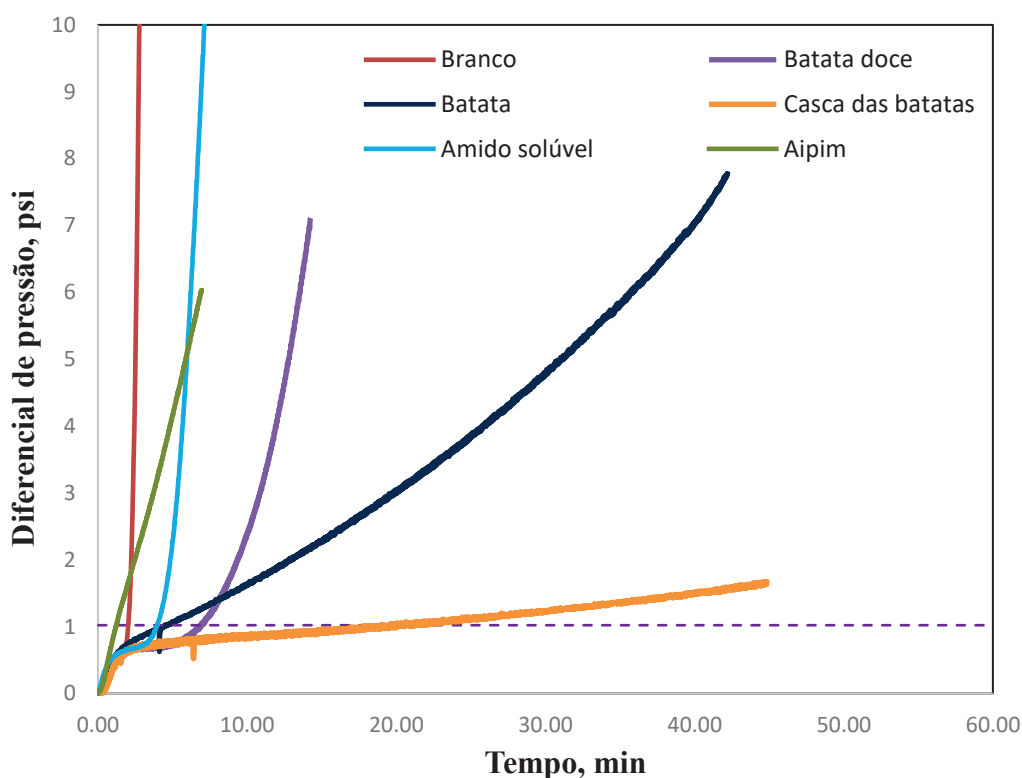
Segundo Moorthy (2002), o aipim tem uma proporção mais elevada de amilopectina em relação com a amilose quando comparado com outras raízes e tubérculos, aspecto também observado por TGA. A estrutura da amilopectina no amido está geralmente associada à sua cristalinidade formando dupla hélices compactadas (Bertoft, 2013) que são resistentes à absorção de água e ao inchaço. É importante ressaltar que a propriedade semicristalina de um grânulo de amido leva à insolubilidade em água. Por outro lado, a amilose, uma cadeia linear, tem a capacidade de fazer ligações de hidrogênio com as moléculas de água, tornando o amido mais solúvel (MacNeill et al, 2017). A amilopectina pode apresentar diferentes tipos de estruturas cristalina. Esse fator, por sua vez pode vir afetar a sua solubilidade geral. Os padrões de organização da amilopectina são classificados em tipo A (monoclínico), B (hexagonal) e C (misto). A literatura sugere que o amido do aipim apresenta cristalinidade do tipo A (Moorthy, 2002), sendo esse formado por cadeias mais curtas e que possuem uma estrutura mais compacta de maneira uniforme e densa, conseqüentemente tendendo a ser menos solúvel (MacNeill *et al.*, 2017). Enquanto, o amido de batata apresenta cristalinidade do tipo B, que é menos densa e mais hidratada, e o amido de batata doce pode exibir cristalinidade do tipo A, B ou C (Wang *et al.*, 2017). Diante disso, o amido do aipim, apresenta uma maior tendência de ser menos solúvel devido ao teor e ao tipo de amilopectina presente nele, podendo levar à precipitação dela quando

misturado com a salmoura e, como consequência, ser reprovado no teste de compatibilidade para as duas salmouras, conforme observado na Tabela 5 e 6. Os extratos de batata e casca das batatas apresentam também teores de amilopectina maiores que da batata doce, justificando a incompatibilidade deles para a Salmoura 2 em  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e apenas o extrato de batata doce foi compatível.

#### 5.2.4. Avaliação da eficiência dos extratos aquosos por teste dinâmico

Para a avaliação de eficiência dos extratos aquosos de vegetais também foi realizado o teste no sistema dinâmico. A concentração dos extratos utilizada para esse ensaio foi de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , baseada na CMI encontrada nos testes com o amido solúvel na Salmoura 2. A Figura 34 mostra o gráfico dos resultados de eficiência dos extratos para a Salmoura 1.

Figura 34. Avaliação dos extratos liofilizados no DSL a  $80^\circ\text{C}$  na concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  na Salmoura 1.



Fonte: Autor

É possível perceber na Figura 34 uma influência na formação de depósitos de carbonato de cálcio quando os extratos estão presentes na salmoura 1, mesmo sendo definido por esse trabalho como um cenário mais drástico. Os extratos de batata doce, batata e das cascas de

batata obtiveram um tempo de inibição maior que o amido solúvel. Enquanto o amido solúvel demorou 3,9 minutos para ter um aumento de 0,5 de diferencial de pressão, a batata doce e as cascas de batata levaram um tempo de 7,5 minutos e 21,8 minutos, respectivamente. Isso demonstra que eles são um produto com uma eficiência de inibição superior. No caso da batata, a subida de 0,5 psi ocorre em um tempo próximo, em 4,9 minutos. Porém, nota-se uma diferença: enquanto o amido solúvel apresenta uma elevação rápida e exponencial do seu diferencial de pressão indicando uma deposição de sólidos na tubulação, o extrato da batata apresenta um comportamento de subida mais lento. Isso sugere que a presença do extrato não impede o sólido de se formar, mas que ele pode atuar modificando a estrutura cristalina. Assim, influenciar na capacidade do sólido de acumular ou aderir na superfície do tubo fazendo com que a incrustação se forme mais lentamente.

Diante disso, percebe-se que o extrato das cascas de batata foi o que apresentou melhor desempenho de inibição no teste dinâmico, assim como o teste estático mostrou apresentando uma eficiência de inibição de 80,2 % sobre a precipitação do carbonato de cálcio nas mesmas condições. No entanto esses resultados de eficiência não são suficientes para considerá-lo um inibidor eficiente. Os resultados deste teste para os extratos da casca das batatas, indica que não só o amido presente nele vai influenciar nesse processo, mas também outros componentes que possam estar presentes nos extratos atuam na cristalização do sal, potencializando a eficiência de inibição dos produtos. Além do amido, esses produtos alimentícios também são fonte de proteínas, ácidos carboxílicos, outros carboidratos e fibras, minerais, vitaminas e compostos fenólicos (Torres e Domínguez 2020). A casca de batata apresenta em sua composição lipídeos, ácidos fenólicos e ácidos graxos. Elas são compostas por 25% de amido, além de apresentar outros polissacarídeos. Vários compostos fenólicos podem ser encontrados, como ácido gálico, ácido protocatecuico, ácido vanílico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido p-hidroxibenzóico e ácido p-cumárico (Pathak *et al*, 2018). Com o intuito de verificar a presença de possíveis ácidos nos extratos a acidez foi medida através de um pHmetro. O pH das soluções dos extratos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. pH das soluções dos extratos aquosos

Extrato	pH
Batata	5,4
Casca das batatas	4,8
Batata doce	4,1
Aipim	3,9

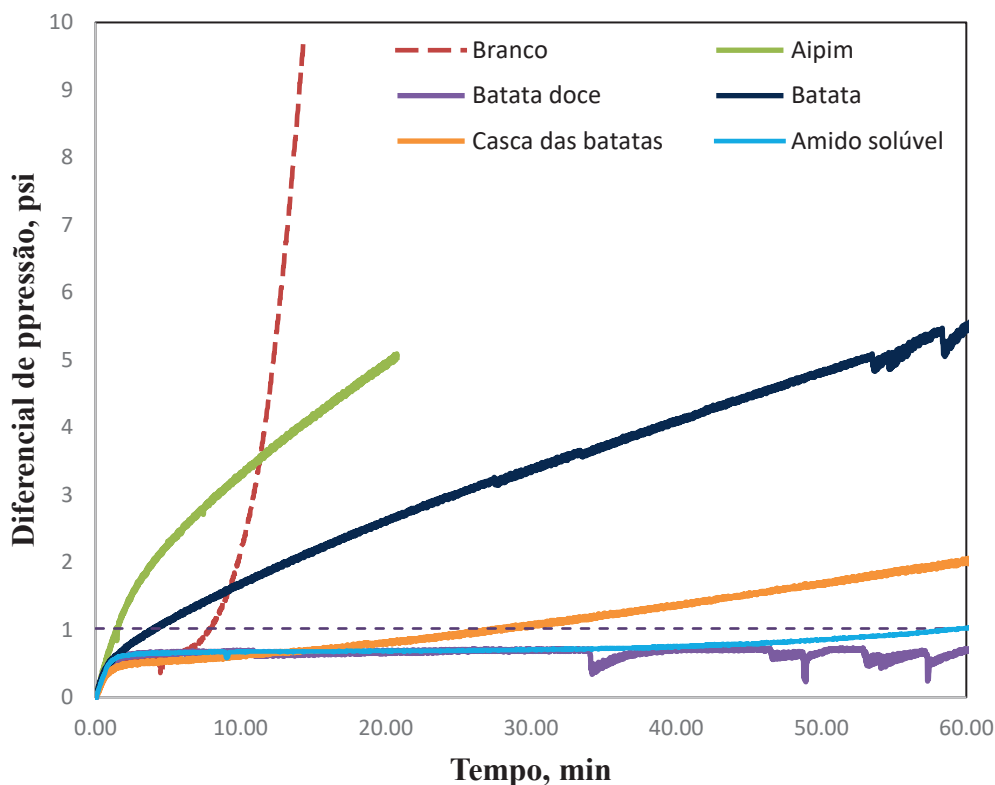
Fonte: Autor

O pH ácido nos extratos sugere a presença de ácidos que contenham grupos carboxila que podem contribuir para inibição do carbonato de cálcio. A partir da realização das caracterizações dos extratos por CLAE-DAD (Seção 5.2.1.1) foi possível comprovar a presença de compostos fenólicos no extrato da casca das batatas em quantidades consideráveis como, 208,00 mg/100g de 5-CQA; 31,73 mg/100 g de 3-CQA; 24,22 de 3,5-di CQA; 22,58 de 4-CQA e outros em menores quantidades. Esses compostos por possuírem em sua estrutura química grupos carboxila e hidroxila (Figura 29) conseguem potencializar a ação inibitória do extrato, resultando em um melhor desempenho de inibição do extrato como mostra o teste dinâmico.

Na Salmoura 1 (Figura 34), é evidente que o único extrato que não demonstrou eficiência foi o aipim. Percebe-se que o diferencial de pressão ultrapassa a linha tracejada (marcando uma elevação 0,5 psi) antes mesmo do branco. Isso ocorre devido sua incompatibilidade com a salmoura, conforme observado no teste de compatibilidade, no qual o resíduo de aipim se mostrou o produto mais incompatível.

Os testes para Salmoura 2, considerada mais branda, também apresentou resultados relevantes com relação a formação de depósitos de carbonato de cálcio, como mostra a Figura 35.

Figura 35. Avaliação dos extratos liofilizados no DSL a 80° C na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> na Salmoura 2.



Fonte: Autor.

Na Figura 35, observa-se pelo gráfico que os resíduos de batata, batata doce e casca das batatas influenciaram na formação de incrustação. Ou seja, eles foram capazes de aumentar o tempo de incrustação e inibiram com resultados melhores que para a Salmoura 1. O extrato de batata doce tem o destaque com o melhor desempenho de inibição neste cenário, sendo também o extrato com maior inibição da precipitação pelo teste estático nessas condições, com uma eficiência de 79,7%. O diferencial de pressão no experimento com a presença da batata doce na Salmoura 2 não apresentou variações superiores a 0,05 psi, demonstrando uma eficiência de inibição excelente. Essa variação no diferencial de pressão foi ainda menor quando comparada àquelas do amido solúvel na mesma concentração, que foi de 0,34 psi no mesmo cenário. Portanto, de acordo com os critérios estabelecidos para aprovação, o extrato de batata doce revelou-se eficaz na inibição das incrustações de carbonato de cálcio, além disso, foi um produto compatível com a salmoura em questão na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>, tornando-se assim um candidato ideal para formulação de um inibidor de incrustação verde.

O desempenho do extrato de batata doce também pode ser explicado a partir da sua composição química. Seu pH ácido, assim como da casca de batata, indica a presença de ácidos em seu extrato. Para a batata doce, o amido é o principal carboidrato da raiz e vai compor cerca

de 80% da matéria seca. Em adição, açúcares livres como sacarose, maltose e glicose são predominantes nas raízes de batata doce, sendo superior o seu teor total de açúcares aos das raízes de aipim. São relatados na literatura também a presença de compostos fenólicos como ácido cafeoil quínico e cafeoil diglucosídeo. Derivados do ácido cafeoilquínico, incluindo ácido 5-cafeoilquínico (ácido clorogênico), 6- *O*-cafeoil- $\beta$ -D-frutofuranosil-(2-1)  $\alpha$ -D-glucopiranosídeo, ácido trans -4,5-dicafeoilquínico, 3,5 *O* ácido -dicafeoilquínico e o ácido 4,5-dicafeoilquínico representam os principais tipos de polifenóis nas raízes da batata-doce. A confirmação da presença de compostos fenólicos no extrato da batata doce também foi possível através da análise por CLAE-DAD. Compostos como 5-CQA, 4,5-di CQA, 4-CQA foram identificados nas seguintes concentrações 82,73; 9,41; 8,31 mg/100g, além de outros como 3-CQA, 4-FQA, 3,5-di CQA e ácido 3,4,-dihidroxibenzóico em menores quantidades.

A presença de compostos fenólicos nos extratos empregados neste estudo foi altamente relevante para o desempenho de inibição de incrustação, uma vez que a literatura menciona o seu potencial como inibidores de carbonato de cálcio, conforme demonstrado pelo trabalho realizado por Abdel-Gaber *et al.* (2011). O extrato avaliado era rico em compostos fenólicos e foi eficiente na inibição da nucleação do carbonato de cálcio porque os compostos fenólicos podem complexar os íons  $\text{Ca}^{2+}$  através de seus grupos hidroxila e carboxila (Chaussemier *et al.* 2015). Assim, a presença de compostos fenólicos pode justificar o desempenho superior na eficiência dos extratos de resíduos de batata doce e casca de batata.

Além disso, a batata doce também apresenta em sua composição compostos denominados antinutrientes, como o ácido fítico e os taninos (Wang, Nie e Zhu, 2016). O ácido fítico está envolvido na quelação mineral, característica relevante quando se pensa na inibição de incrustação. Ademais é válido acrescentar que o ácido tânico, ácido pertencente à classe dos taninos, já tem sido objeto de pesquisa para a formulação de inibidor de incrustação verde para carbonato de cálcio (Cui e Zhang, 2020; El Housse *et al.* 2021).

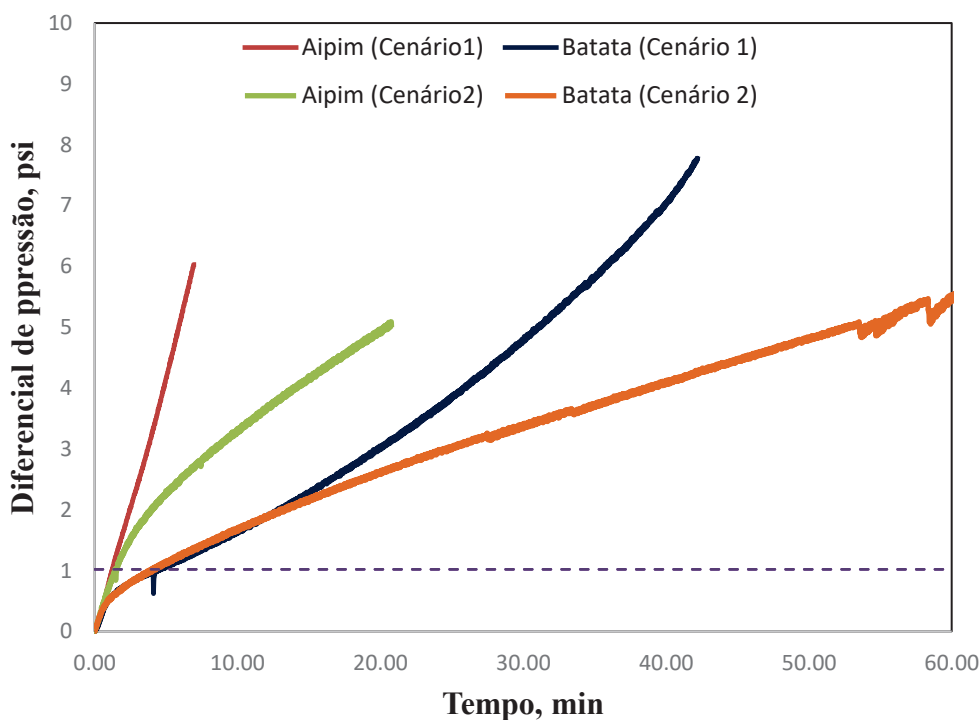
Nesse cenário, o extrato da casca das batatas também apresentou um resultado notável. A elevação de 0,5 psi do diferencial de pressão para esse resíduo só ocorreu após 29 minutos do início do experimento, tempo maior que o observado para a Salmoura 1, além de apresentar uma eficiência de 56,6% no teste estático mostrando sua capacidade de influenciar na precipitação do carbonato de cálcio. No entanto, esse tempo não é suficiente para ser considerado um extrato eficiente. Acredita-se que, devido ao teste de compatibilidade

evidenciar sua incompatibilidade com a salmoura 2 nessa concentração isso pode influenciar negativamente na eficiência dinâmica do produto afetando sua capacidade de inibição.

Mais uma vez nota-se, na Figura 35, que o extrato de aipim foi o único que apresentou influência negativa na deposição de carbonato de cálcio mesmo em um cenário de precipitação mais brando. Inclusive observa-se que o diferencial de pressão aumenta antes do tempo do branco, sugerindo que a presença dele em solução estaria induzindo a precipitação do carbonato de cálcio, ou seja, que o resíduo de aipim é incompatível também nesse cenário como demonstra o teste de compatibilidade.

Uma observação importante nos gráficos, tanto no cenário 1 quanto no cenário 2, é a semelhança no comportamento das curvas entre o aipim e da batata, o que fica mais evidente na Figura 36.

Figura 36. Comparação das curvas do resíduo de aipim e batata nas duas salmouras.



Fonte: Autor

Ao compará-las, é possível notar que, inicialmente, ambos apresentam um crescimento rápido bastante similar. Normalmente, o perfil de elevação de pressão para um sistema que passa por uma incrustação é exponencial. Entretanto, soluções incompatíveis também precipitam e levam a um acúmulo de sólido e a elevação de diferencial de pressão. Porém, essa elevação não é exponencial, seguindo um caminho mais linear, como pode ser observado nas



curvas para o aipim (Salmoura 1 e 2) e batata (Salmoura 2). Para o caso da batata na Salmoura 1, observa-se o comportamento inicial similar, mas próximo de 15 minutos é possível perceber uma subida exponencial da curva. O que acontece nesse caso é que passa a existir uma competição de fenômenos. O extrato da batata (Salmoura 2) consegue controlar a incrustação do carbonato de cálcio. Ele à  $500 \text{ mg L}^{-1}$  no teste estático apresenta uma eficiência de 68,2% para 1 hora, apresentando uma inibição sobre a precipitação do carbonato de cálcio, porém ela também é incompatível, fazendo com que haja acúmulo de precipitado. Essa incompatibilidade é responsável pela linearidade na subida da curva do diferencial de pressão. Para o extrato da batata na Salmoura 1, mais drástica, além da incompatibilidade há a formação de incrustação. Devido a isso, inicialmente ela apresenta um comportamento linear e após alguns minutos passa a ter uma subida exponencial. Já para o caso do extrato de aipim, ele até apresenta uma eficiência sobre a precipitação do carbonato de cálcio visto seus resultados pelo teste estático de 54,1% para Salmoura 1 e 69,4% para Salmoura 2. Porém ele é muito mais incompatível a 1 h que o extrato da batata e por isso a curva dele sobe mais rápido de forma linear e sem apresentar um perfil exponencial. A incompatibilidade é tão acentuada que ele não demonstra qualquer eficácia no teste dinâmico, fazendo com que ele não seja um candidato interessante para atuar como inibidor.

O preparo das soluções para o teste no sistema dinâmico sempre foi feito momentos antes da realização do teste, de tal forma todas as soluções dos extratos foram misturadas com a salmoura minutos antes do ensaio começar. Devido a esse fato é pouco provável que já houvesse incompatibilidade durante o andamento do teste com duração de 1 hora. Isso pode ser provado através do teste de compatibilidade (Tabela 5 e Tabela 6), exceto para o extrato do aipim, que foi o único resíduo que apresentou incompatibilidade com as duas salmouras após 1 hora na concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse fato poderia justificar o aumento repentino no diferencial de pressão, apresentando um tempo de incrustação menor que do branco. O teste dinâmico sugere que o extrato de aipim pode induzir a precipitação da salmoura. Isso acontece, pois a presença de partículas na solução pode influenciar a cristalização e levar a uma nucleação secundária ou heterogênea e o aumento da cinética de formação de sólidos.

Analisando os resultados obtidos para o extrato das cascas das batatas (Figura 34 e 35) em ambos os cenários, percebe-se que as curvas não manifestam um comportamento de incompatibilidade. Mesmo que o extrato da casca das batatas tenha demonstrado incompatibilidade no teste de correspondente, ao contrário do que ocorre com a batata e o aipim.

Em vez disso, ele foi capaz de inibir a formação de incrustação de carbonato de cálcio por aproximadamente 20 minutos na Salmoura 1 e 29 minutos na Salmoura 2. Esse fato ressalta a importância de uma avaliação minuciosa dos testes de compatibilidade ao selecionar o produto inibidor, uma vez que eles podem atuar através de vários mecanismos. Dependendo da forma que o inibidor vai desempenhar no processo de cristalização, ele pode não impedir a formação de sólido e mesmo assim apresentar capacidade inibitória para os depósitos, como é o caso do extrato da casca das batatas.

Após essas avaliações, é possível afirmar que confiar apenas em um dos testes de eficiência não é suficiente para compreender o funcionamento de um inibidor de incrustação. Como por exemplo, pelo teste estático o extrato de aipim obteve uma eficiência superior a 70% nos dois cenários, na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , porém foi também o produto com maior incompatibilidade e com nenhuma eficiência sob a incrustação, não sendo um bom candidato a inibidor. O extrato de casca das batatas mesmo incompatível, apresentou resultados de inibição significantes para o estudo. Sendo assim, é notória a necessidade de um conjunto de ensaios para avaliação desses produtos e uma melhor compreensão do seu comportamento. Para o caso dos extratos utilizados nesse estudo foi comprovado que outras moléculas presentes nos extratos aquosos da batata doce e da casca das batatas, além do amido, tem capacidade de influenciar a precipitação do carbonato de cálcio.

Em resumo aos resultados dos testes de eficiência para cada extrato, tem-se:

- **Extrato de batata:** Eficiência máxima de 68,8% até a dosagem de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  para a Salmoura 1 e eficiência máxima de 77,6% na dosagem de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para Salmoura 2, demonstrando influência na cristalização. Entretanto, apresentou um limite de dosagem de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo incompatível a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  após 24 h. Essa foi a concentração testada no sistema dinâmico, o que pode estar relacionada com o fato de apresentar pouca atuação sobre a incrustação de carbonato de cálcio, nas duas salmouras. Não foi detectado a presença de compostos fenólicos no extrato.
- **Extrato de Aipim:** Eficiência máxima de 87,1% na dosagem de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para a Salmoura 1 e eficiência máxima de 77,9% na dosagem de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para Salmoura 2, demonstrando influência na cristalização. Apresentou limite de dosagem de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo incompatível a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  após 24 h. Além disso, foi o único extrato incompatível a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  após 1 h nas duas salmouras. Pela sua alta incompatibilidade,

devido à possível precipitação de amilopectina na salmoura não obteve eficiência sob a incrustação de carbonato de cálcio nas duas salmouras.

- **Extrato da casca das batatas:** Eficiência máxima de 80,2% até a dosagem de 500 mg L<sup>-1</sup> para a Salmoura 1 e eficiência máxima de 72,5% na dosagem de 1000 mg L<sup>-1</sup> para Salmoura 2, demonstrando influência na cristalização. Apresentou um limite de dosagem de 50 mg L<sup>-1</sup> para as duas salmouras, sendo incompatível a 500 mg L<sup>-1</sup> após 24 h. Obteve uma eficiência boa no teste dinâmico, possivelmente, pela alta quantidade de composto fenólicos presentes em seu extrato. No entanto, não foi suficiente para ser aprovado como um inibidor eficiente, nas duas salmouras.
- **Extrato da batata doce:** Eficiência máxima de 75,5% na dosagem de 1000 mg L<sup>-1</sup> para a Salmoura 1 e eficiência máxima de 95,5% na dosagem de 1000 mg L<sup>-1</sup> para Salmoura 2, demonstrando influência na cristalização. Apresentou limite de dosagem de 100 mg L<sup>-1</sup>, sendo incompatível a 500 mg L<sup>-1</sup> após 24 na Salmoura 1. No entanto, seu limite de dosagem foi de 500 mg L<sup>-1</sup> na Salmoura 2, sendo compatível na concentração utilizada no teste dinâmico. Pelo teste dinâmico, foi capaz de inibir a incrustação de carbonato de cálcio por 1 hora, sendo aprovado como um inibidor eficiente. Esse resultado está relacionado a presença de compostos fenólicos no extrato.

#### 5.2.5. Avaliação do extrato de batata doce na precipitação de carbonato de cálcio

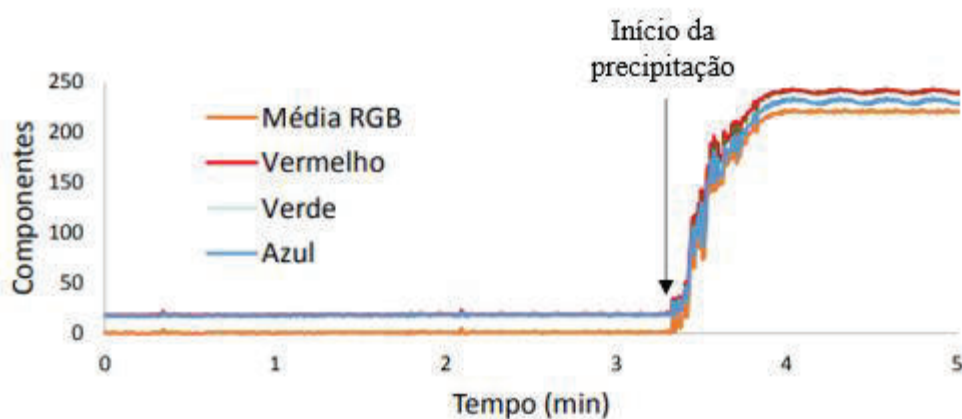
A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o extrato da batata doce se destacou como o melhor extrato para atuar como inibidor nas condições de teste da Salmoura 2. Como resultado, ele foi selecionado, visando um aprofundamento do estudo e uma compreensão mais precisa de como ele pode estar atuando na precipitação do carbonato de cálcio. Foi selecionada a técnica de análise de imagem por RGB para monitorar a cristalização do sal e determinar se o extrato exerce alguma influência no tempo de indução e a morfologia do carbonato de cálcio.

##### 5.2.5.1. Tempo de indução

O tempo de indução pode ser definido como o tempo necessário para que o início da precipitação seja observado após a supersaturação ser estabelecida no sistema. Esse tempo de indução pode ser obtido através de técnicas que sejam capazes de detectar o início da formação

de cristais e acompanhar o crescimento cristalino. Isso é possível ser feito através de análise de imagens pelo sistema RGB (Venâncio, Rosário e Cajaiba, 2017). Os dados adquiridos pelo *software* geram um gráfico que relaciona a intensidade das componentes RGB com o tempo de experimento, como mostra a Figura 37. O carbonato de cálcio é um sólido branco cristalino, quando a sua precipitação se inicia, a reflexão da luz branca pela sua superfície vai gerar uma variação equivalente nos componentes RGB (Venancio, 2017). Sendo assim, o início da precipitação é indicado pelo aumento do sinal das componentes.

Figura 37. Gráfico que relaciona as componentes RGB com o tempo, ilustrando o início da precipitação.

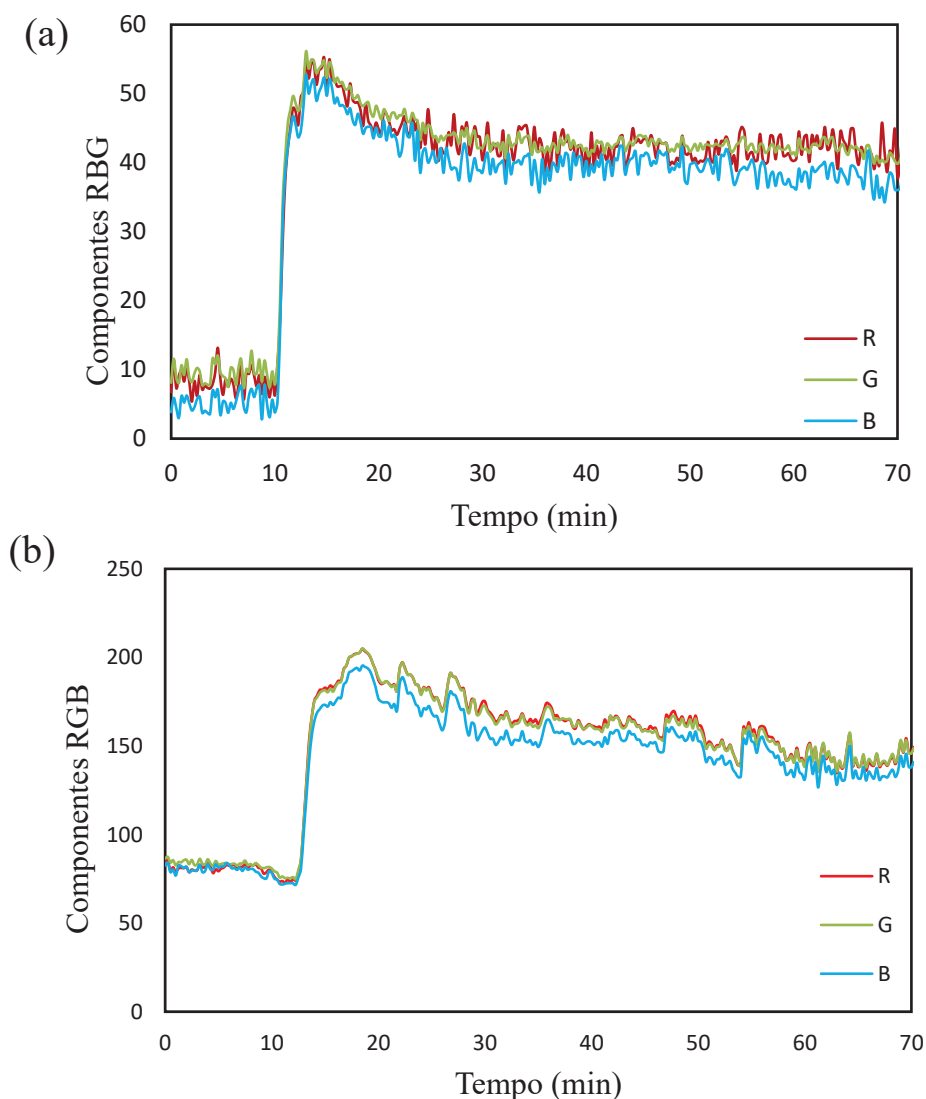


Fonte: Adaptado de Venancio, 2017

Com o propósito de avaliar como o extrato influencia no tempo de indução na precipitação do carbonato de cálcio, foi conduzido um ensaio na presença do extrato de batata doce. Esse teste foi realizado nas duas salmouras previamente estudadas nesse trabalho, apesar de a batata doce não ter demonstrado eficiência significativa no teste dinâmico no cenário 1. Inicialmente, foi realizado um teste em branco (sem a presença do extrato de batata doce) para os dois cenários e em seguida na presença do resíduo na concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .

Nos primeiros 10 minutos de todos os ensaios, somente a solução de ânions e do extrato de batata doce estavam presentes no reator. Isso foi feito para criar uma linha de base, de modo que, quando a precipitação ocorrer, o sinal se tornasse evidente. Após esse período inicial, a solução de cátions foi adicionada ao reator. Os resultados para o experimento na Salmoura 1 podem ser observados na Figura 38.

Figura 38. Gráficos do ensaio de precipitação do carbonato de cálcio na Salmoura 1. (a) Branco e (b) Com extrato de batata doce a 500 mg L<sup>-1</sup>.

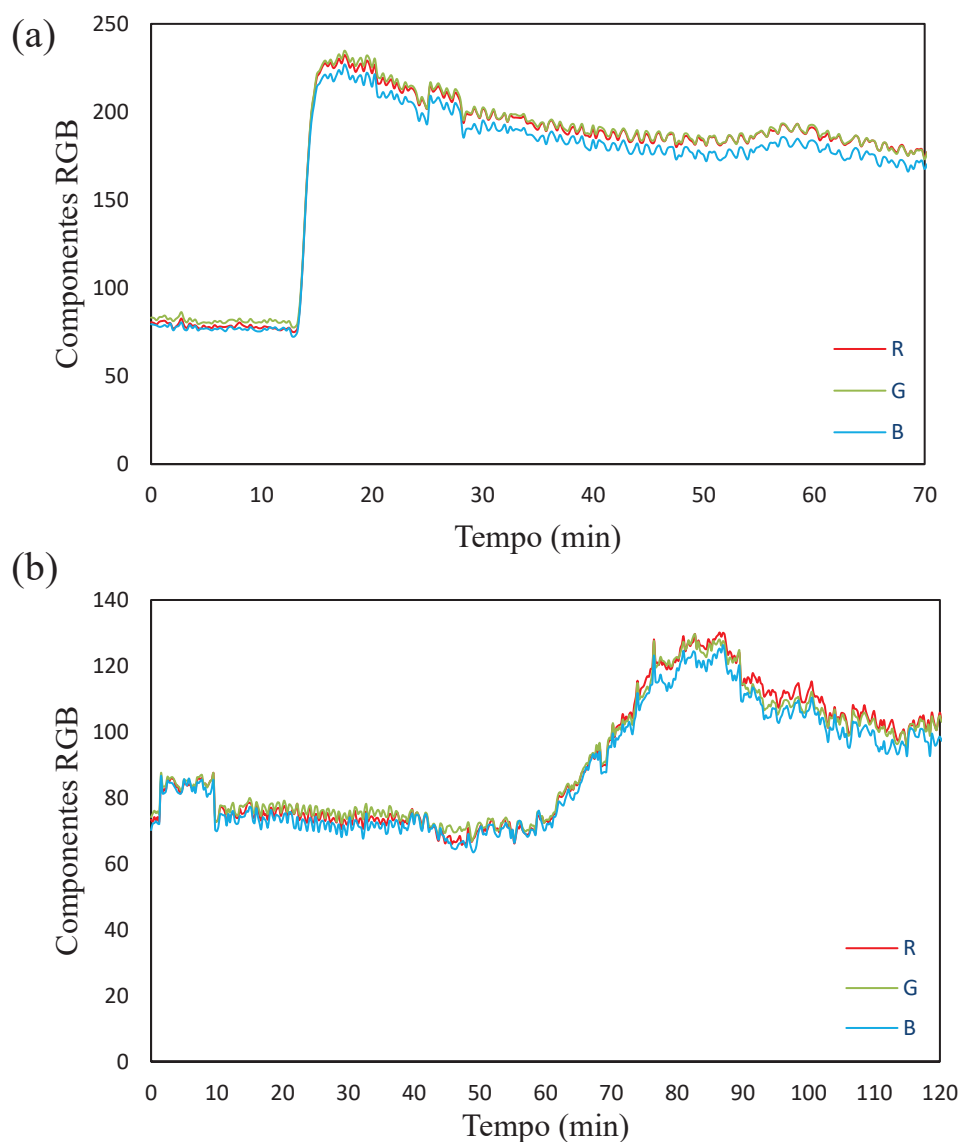


Fonte: Autor

Para a Salmoura 1, no experimento branco apresentado na Figura 38 (a), observa-se um aumento rápido no sinal, indicando que o início da precipitação começa imediatamente após a adição da solução de cátions. O mesmo padrão é observado no ensaio com extrato de batata doce, Figura 38 (b), onde o aumento do sinal indica que a precipitação ocorre em 12,2 minutos, um tempo muito próximo do experimento branco. Isso sugere que, nas condições da Salmoura 1, o resíduo da batata doce não prolonga o tempo de indução do carbonato de cálcio. O que se conecta com o resultado do teste estático onde o extrato apresentou eficiência de apenas 42% para 1 h de teste, agindo através da complexação do cátion incrustante.

Para a Salmoura 2, os resultados podem ser observados na Figura 39. O experimento em branco novamente se observa um aumento rápido do sinal, indicando que o início da precipitação ocorreu em 13,7 minutos.

Figura 39. Gráficos do ensaio de precipitação do carbonato de cálcio na Salmoura 2. (a) Branco e (b) Com extrato de batata doce a 500 mg L<sup>-1</sup>.



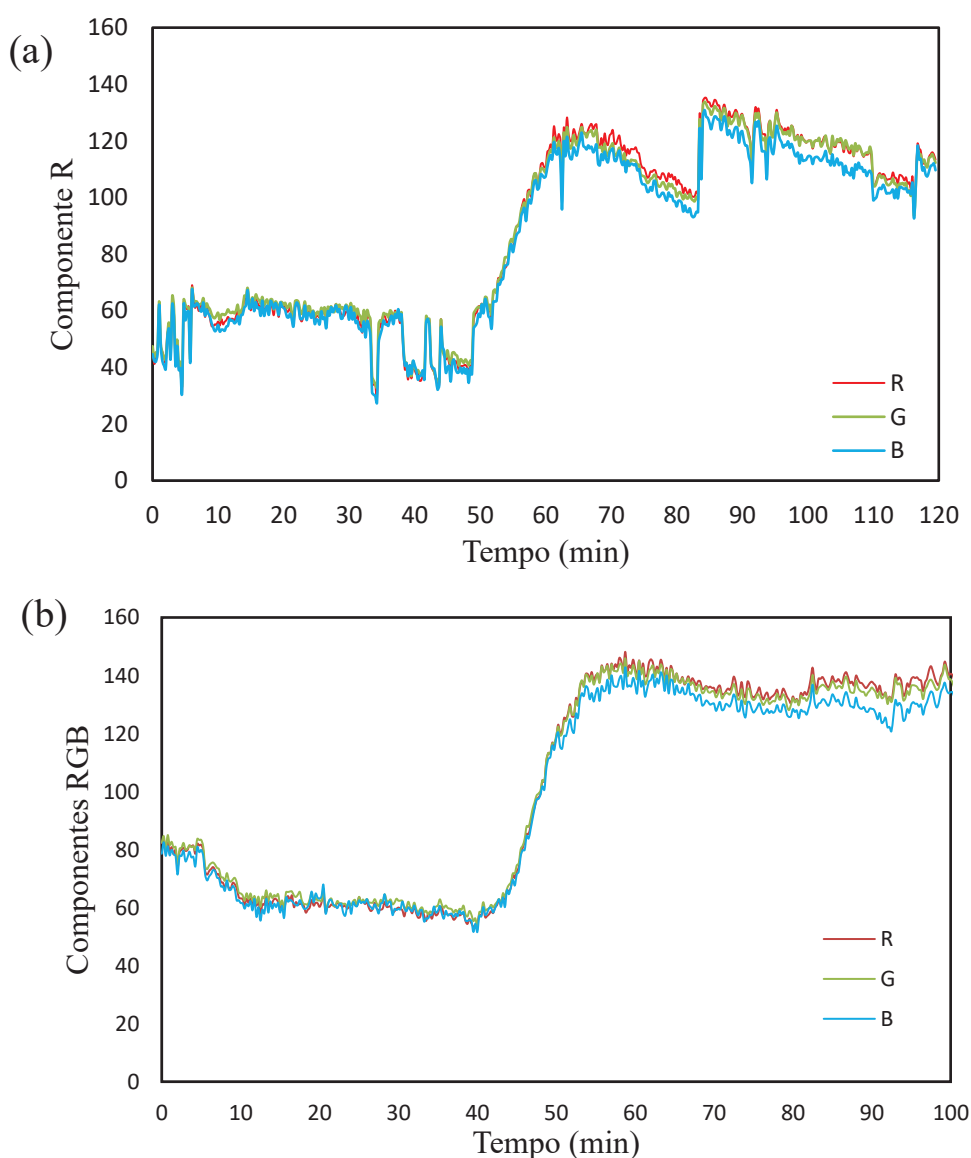
Fonte: Autor

No entanto, no experimento realizado com o extrato de batata doce, Figura 39 (b), observa-se que após a adição da solução de cátions, o sistema se manteve estável e o sinal indicativo de precipitação só foi dado por volta de 61,7 minutos. O aumento nesse tempo significa um atraso na formação de cristais em solução e que o extrato de batata doce nessas condições foi capaz

de inibir a nucleação do carbonato de cálcio por 51 minutos. Observa-se que esse atraso na nucleação condiz com o que foi obtido no teste estático para o tempo de 1 hora, onde o extrato de batata doce apresentou uma eficiência de 79,7% na concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . Sendo esse um resultado de extrema relevância para a compreensão do mecanismo de inibição desse resíduo. Além disso, o aumento do tempo de indução é um efeito muito desejado quando se trata de inibidor de incrustação.

É essencial destacar que a quantidade de dias de preparo da solução do extrato influencia na eficiência de inibição da nucleação do carbonato de cálcio. Os ensaios na Salmoura 2 foram repetidos utilizando uma solução com 5 dias e 15 dias de preparo e armazenamento na geladeira. É possível observar os gráficos com os resultados na Figura 40.

Figura 40. Gráficos do ensaio de precipitação do carbonato de cálcio na Salmoura 2. (a) 5 dias e (b) 15 dias.



A Figura 40 (a), mostra que o sinal que indica o início da formação de sólidos ocorre em 51,7 minutos, ou seja, resultando em um aumento no tempo de indução de 41 minutos. Em comparação com ensaio feito em que a solução foi preparada no dia do experimento, observa-se que uma diferença de 5 dias foi suficiente para uma redução de eficiência no tempo de indução em 10 minutos. Enquanto na Figura 40 (b), nota-se que o aumento de sinal apontando a precipitação acontece em 41,7 minutos, resultando, um aumento no tempo de indução de 31 minutos. Quando se compara com tempo de indução obtido com a solução preparada no dia, observa-se uma diminuição na eficiência de 20 minutos. Embora o extrato ainda demonstre eficiência após 15 dias de armazenamento, há uma perda no tempo de inibição que pode ser significativa para aprovação ou não do produto. Portanto, o ideal para que o extrato apresente sua eficiência máxima é ser preparado no dia da análise.

A perda de eficiência observada no tempo de indução pode ter acontecido devido as condições de armazenamento da solução do extrato. Mesmo com a solução do extrato mantida refrigerada ao longo dos dias, estudos na literatura mencionam a degradação do ácido clorogênico devido a exposição à luz. Em estudo conduzido por Sotillo, Hadley e Holm (1994), eles armazenaram um extrato contendo ácido clorogênico em três temperaturas diferentes (4, 25 e 37 °C). Apenas uma amostra (25 °C) foi mantida exposta à luz. Eles observaram que após 7 dias as amostras armazenadas a 4 °C e 37 °C não apresentaram alterações significativas em sua composição. Já na amostra a 25 °C, o ácido clorogênico não foi detectado. Nessas condições, ele degradou-se em ácido cafeico, demonstrando uma sensibilidade do composto a exposição de luz.

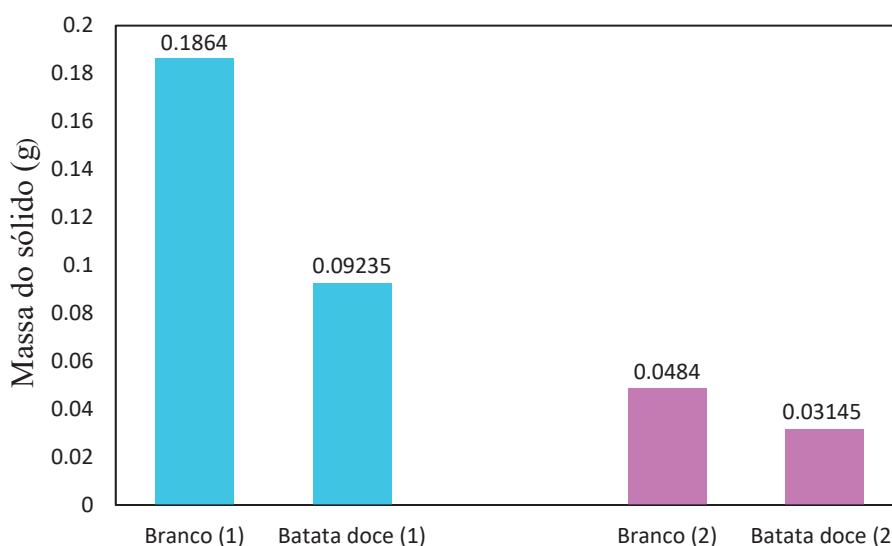
Além disso, Duckstein e Stintzing (2011) também observaram, em seu estudo, a instabilidade desse composto fenólico quando exposto à luz. Esse fato pode explicar os resultados obtidos no ensaio de precipitação, uma vez que as soluções foram armazenadas em frascos de vidro transparente. Uma possível solução para esse problema seria o armazenamento das soluções em frascos de vidro âmbar, o que poderia reduzir a degradação desse composto. A degradação por exposição de luz é uma problemática observada do uso do extrato que, em uma escala de laboratório, tem uma resolução simples tanto para o armazenamento do produto quanto para a necessidade de preparo da solução no dia de realização de experimento. Porém, pensando em uma aplicação real essa pode ser uma limitação para o seu uso. Nesse caso, seria necessário pensar uma forma de estocagem do material em um local sem a exposição de luz



para que o extrato se mantivesse com todas as suas propriedades e seu potencial de inibição máximo.

Os sólidos resultantes dos ensaios de precipitação foram recuperados para posterior análise. Após passarem pelo processo de filtração e secagem, eles foram pesados e foi possível notar uma diferença na quantidade de sólido precipitado nos ensaios realizados na presença do extrato de batata doce em ambos os cenários, como mostra a Figura 41.

Figura 41. Comparação entre a quantidade de sólido precipitada na presença do extrato de batata doce. Azul-Salmoura 1 e Roxo – Salmoura 2.



Fonte: Autor.

Na Salmoura 1, ao comparar a massa de sólido obtida do experimento branco com aquela na presença do extrato de batata doce, observa-se uma redução considerável de 50,46 % na quantidade de sólido que foi precipitada. Portanto, a eficiência obtida no teste estático se deu pela diminuição da quantidade de sólido precipitado, devido a complexação do cálcio em solução. Para a Salmoura 2, o mesmo comportamento é observado, ocorre uma diminuição na quantidade de sólido precipitada quando se compara os dois experimentos, porém em menor proporção, tendo uma redução de 35,02%. Para esse caso, a eficiência no teste estático foi obtida pelo aumento do tempo de indução do carbonato de cálcio e pela diminuição do sólido precipitado. Isso justifica o valor da eficiência na Salmoura 2 ser superior ao da Salmoura 1. A diminuição da quantidade de sólido precipitada sugere que os componentes presentes no extrato da batata doce foram capazes de complexar os íons cálcio da solução, tornando-os menos

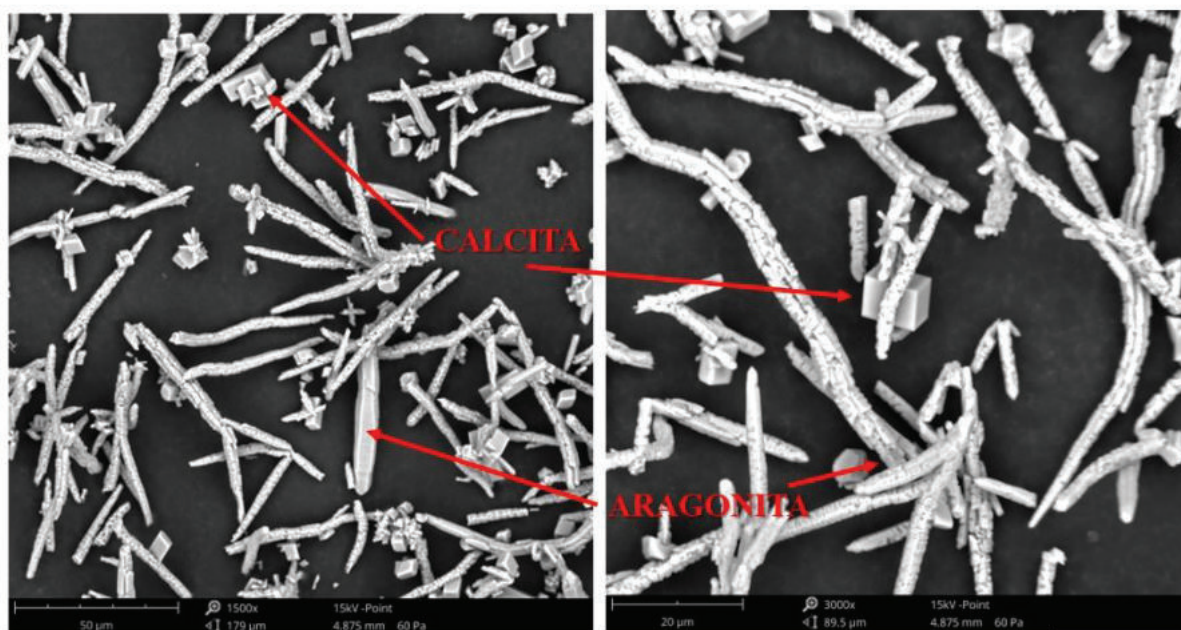
disponíveis para precipitar como carbonato de cálcio. Além disso, o extrato da batata doce também não deixou que uma parcela dos cristais formados superasse o tamanho de  $0,45\ \mu\text{m}$ . Isso fica evidente devido à necessidade de separação do sólido por centrifugação, pois não foi possível realizar a separação do sólido por filtração com membrana de  $0,45\ \mu\text{m}$ .

#### 5.2.5.2. Caracterização dos sólidos obtidos na precipitação em batelada

A avaliação dos sólidos resultantes dos experimentos de precipitação foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de observar se o extrato de batata doce apresenta alguma influência sobre a morfologia do carbonato de cálcio.

Observa-se, na Figura 42, que a precipitação nas condições da Salmoura 1 realizada na ausência do extrato de batata doce (branco), apresenta como polimorfo majoritário a aragonita (forma de agulha) e alguns cristais de calcita (forma cúbica) bem definidos. A temperatura em que os ensaios de precipitação foram realizados ( $80^\circ\text{C}$ ), favorece a formação de aragonita, logo já era esperada sua prevalência.

Figura 42. Imagem de MEV do experimento de precipitação do branco na Salmoura 1 nas ampliações: (a) 1500x e (b) 3000x.

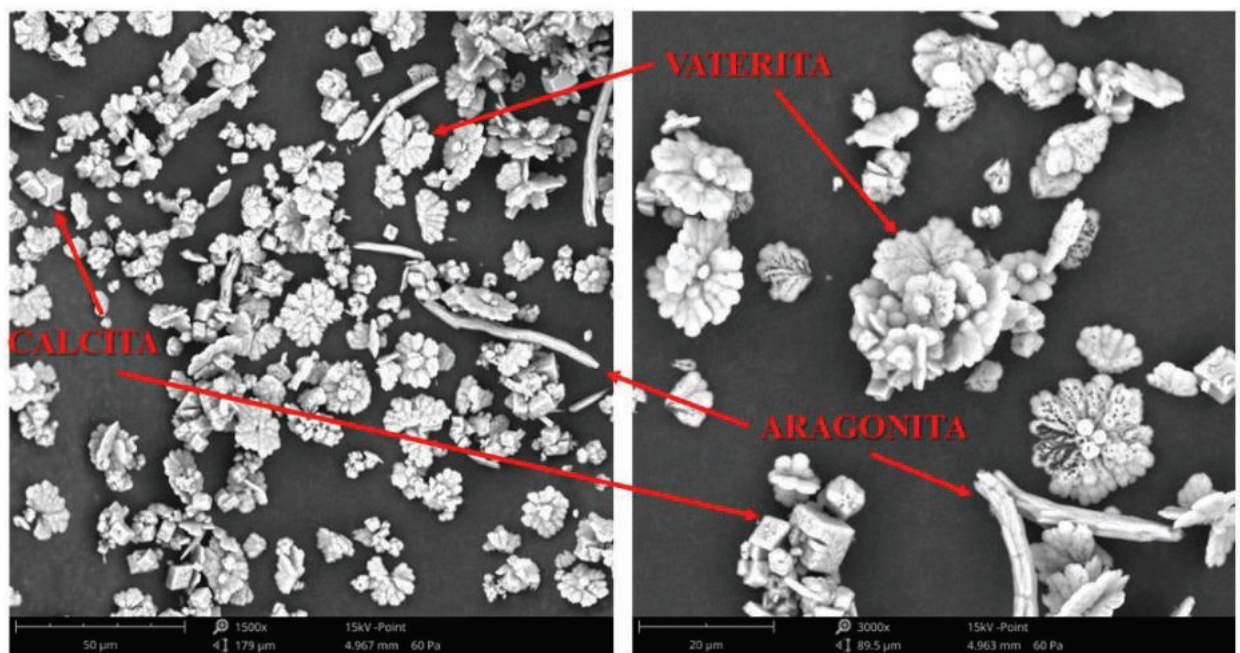


Fonte: Autor.

É possível observar na Figura 43 as imagens obtidas para o experimento na presença do extrato de batata doce. Quando a precipitação ocorre na presença de  $500\ \text{mg L}^{-1}$  do extrato de batata doce, percebe-se uma completa mudança na morfologia dos cristais. A aragonita deixa de ser o polimorfo em maior quantidade e a vaterita (forma de flor) passa a ser o polimorfo

majoritário. Além disso, algumas calcitas também se formam. Com essas imagens nota-se que a batata doce nas condições do Salmoura 1, mesmo não apresentando uma eficiência relevante no tempo de indução, influenciou a morfologia do cristal precipitado. A vaterita é o polimorfo do carbonato de cálcio menos estável, termodinamicamente, e a presença do extrato de batata doce na solução foi capaz de estabilizá-la.

Figura 43. Imagem de MEV do experimento de precipitação com  $500 \text{ mg L}^{-1}$  do extrato de batata doce na Salmoura nas ampliações: (a) 1500x e (b) 3000x.

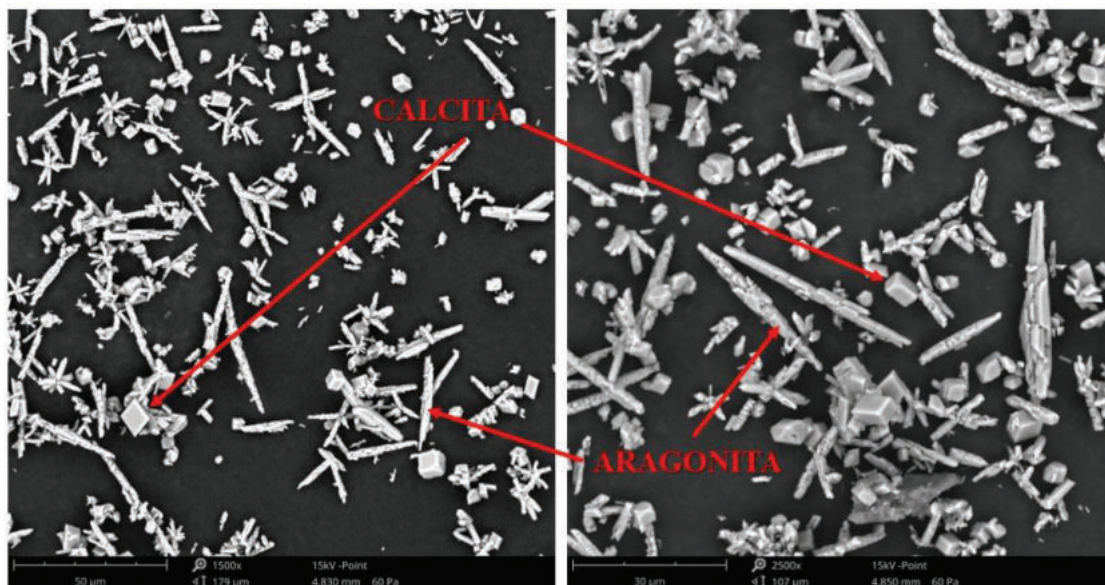


Fonte: Autor.

A Figura 44 mostra os cristais formados no experimento em branco da Salmoura 2. Eles também demonstram a aragonita como polimorfo majoritário junto com a formação de alguns cristais de calcita.



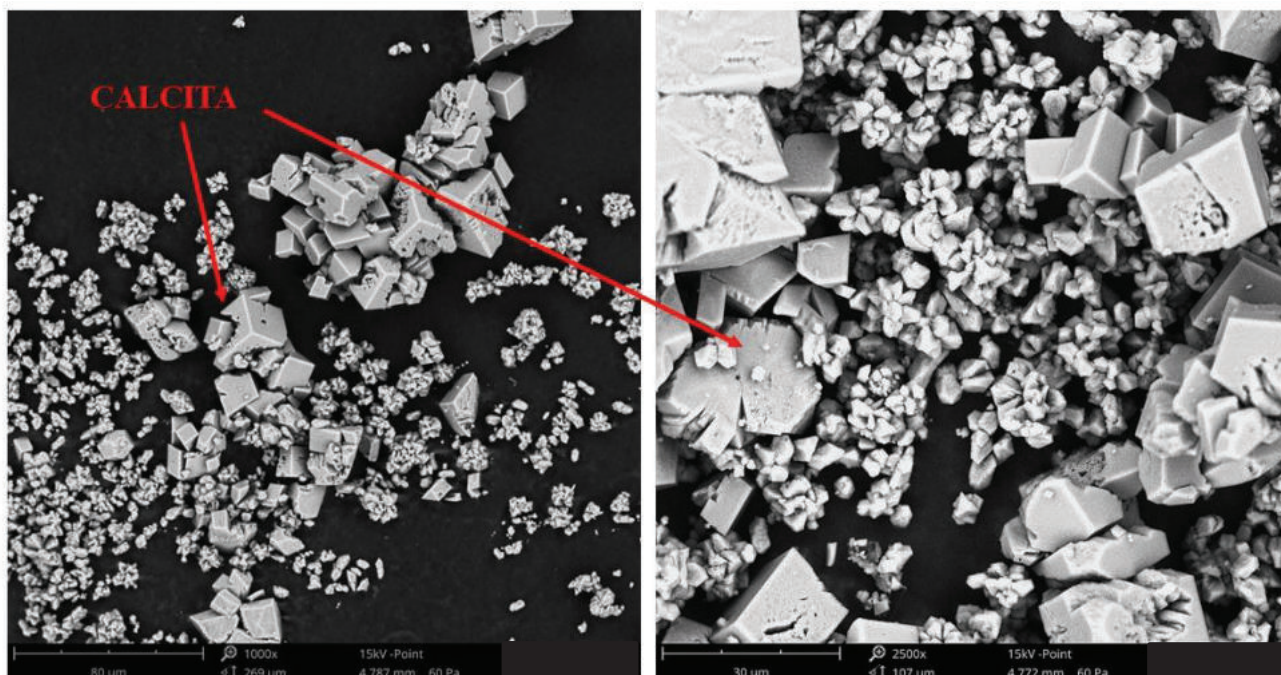
Figura 44. Imagem de MEV do experimento de precipitação branco da Salmoura 2 nas ampliações: (a) 1500x e (b) 2500x.



Fonte: Autor.

No entanto, quando o extrato de batata está presente na salmoura 2, observa-se na Figura 45 a formação do polimorfo correspondente à calcita. Percebe-se a presença exclusiva de calcita na amostra, porém essa não é um cristal bem definido como visto no experimento branco. A calcita formada parece apresentar algumas deformações em sua estrutura, parecendo-se a uma estrutura “quebrada”. Conforme mencionado anteriormente, à 80 °C o polimorfo favorecido é a aragonita, mas adição do extrato de batata estabilizou a calcita nessas condições. A forma como a calcita se apresenta sugere que os compostos presentes em solução foram capazes de adsorver na superfície cristalina causando uma distorção no cristal. Esse é um dos fatores que provavelmente contribuiu para a inibição da incrustação do carbonato de cálcio.

Figura 45. Imagem de MEV do experimento de precipitação com  $500 \text{ mg L}^{-1}$  do extrato de batata doce na Salmoura 2nas ampliações: (a) 1000x e (b) 2500x.



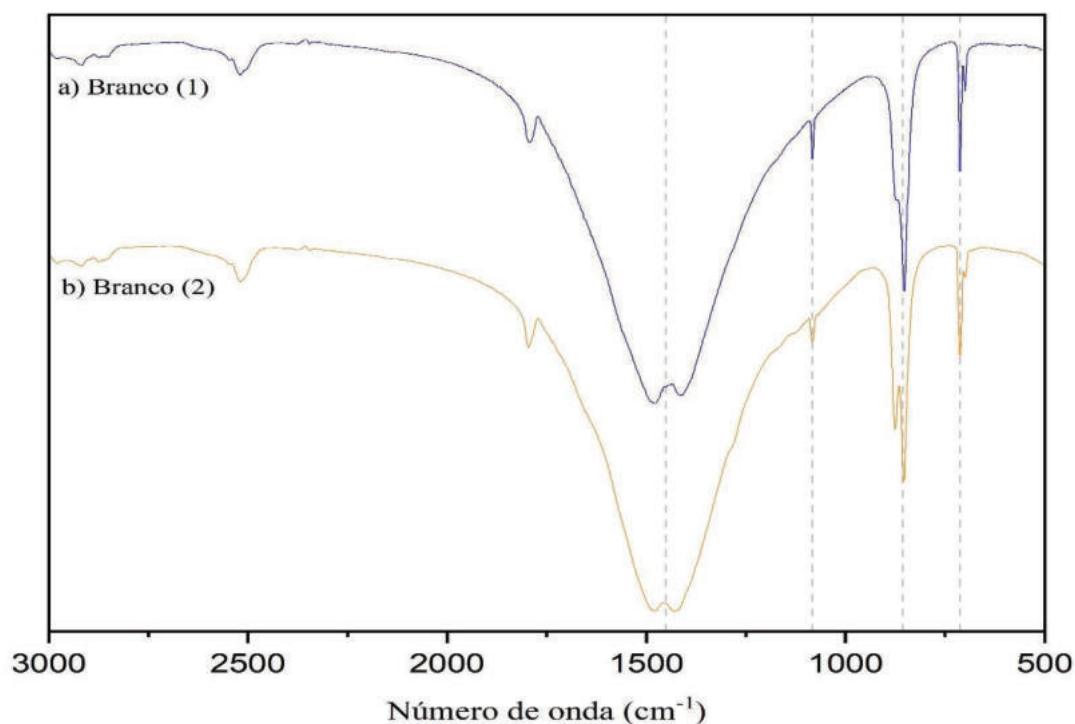
Fonte: Autor.

As análises realizadas no MEV têm caráter qualitativo e para afirmar a ocorrência dos polimorfos visualizados são necessárias técnicas como a espectroscopia na infravermelho e a difração de raio-X.

A atribuição das bandas para espectroscopia de infravermelho dos polimorfos do carbonato de cálcio é bem estabelecida pela literatura, sendo um método útil para caracterizar as diferentes fases cristalinas desse sal. As bandas de absorção do carbonato, geralmente, podem ser divididas em 4 partes: o estiramento simétrico de C-O ( $\nu_1$ ) em cerca de  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ; a absorção de deformação angular fora do plano de  $\text{CO}_3$  ( $\nu_2$ ) em aproximadamente  $870 \text{ cm}^{-1}$ ; o estiramento assimétrico de C-O ( $\nu_3$ ) próximo de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ; e a absorção de deformação angular no plano ( $\nu_4$ ) em cerca de  $700 \text{ cm}^{-1}$  (Cai et al. 2009; Sevcik et al. 2015). Os polimorfos do carbonato de cálcio possuem algumas bandas características. A presença de calcita pode ser indicada através de bandas em aproximadamente  $876 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $1420 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e  $712 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). Já a aragonita apresenta bandas características em  $1083 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) quando em banda fina,  $857 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $1474 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e  $712 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (Bessler e Rodrigues, 2008). Por fim, a vaterita apresenta bandas características em aproximadamente  $1087 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $875 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) e  $744 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (Chakrabarty e Mahapatra, 1999).

A Figura 46 mostra os espectros de infravermelho do sólido obtido no ensaio em branco de ambos os cenários estudados. Através deles, foi possível confirmar a presença dos polimorfos calcita e aragonita, conforme evidenciado nas imagens obtidas pelo MEV. Isso se deu pelo aparecimento das bandas características de cada um desses polimorfos.

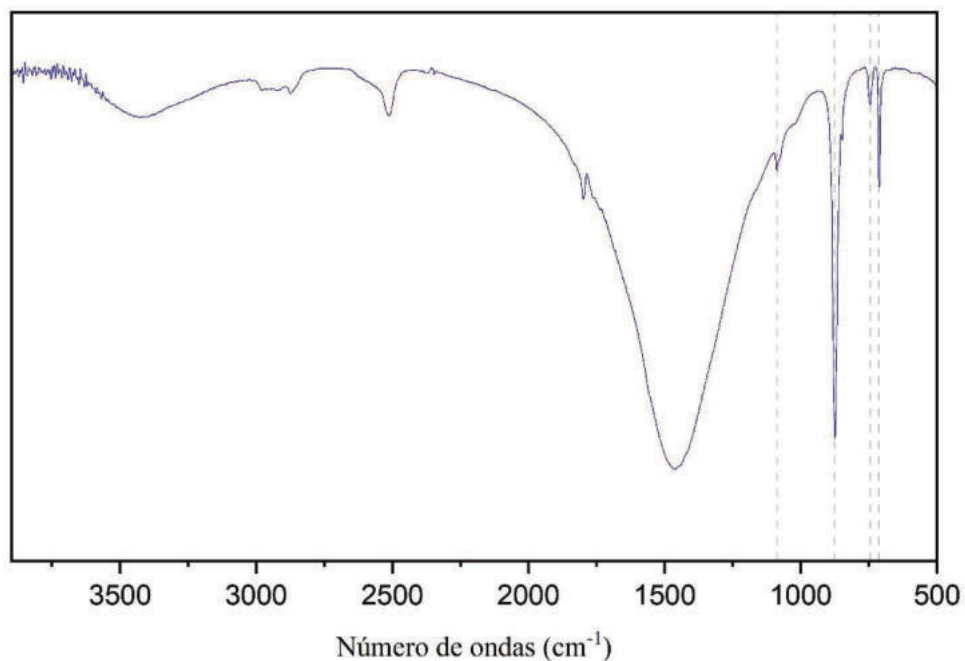
Figura 46. Espectro de infravermelho dos experimentos branco em (a) Salmoura 1 e (b) Salmoura 2.



Fonte: Autor.

Para o sólido obtido do experimento na Salmoura 1 na presença da batata doce, o espectro mostra na Figura 47 o aparecimento de bandas que caracterizam o polimorfo da vaterita além da presença de calcita.

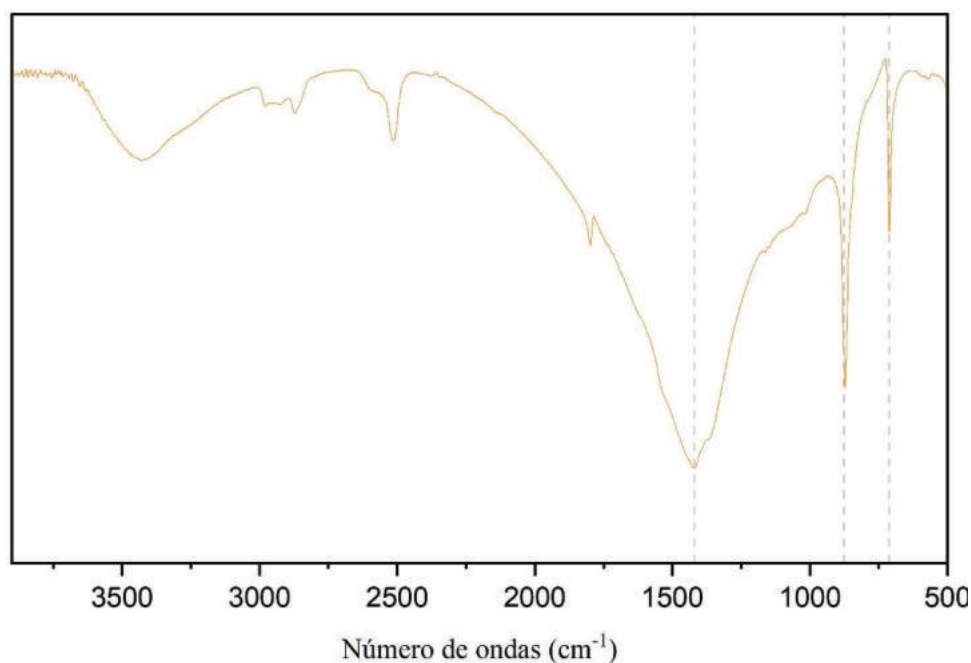
Figura 47. Espectro de Infravermelho experimento com o extrato de batata doce na Salmoura 1.



Fonte: Autor.

Para o sólido obtido do experimento na Salmoura 2 na presença da batata doce, o espectro demonstra na Figura 47, apenas bandas referentes a calcita foram observadas, assim como observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 48. Espectro de Infravermelho experimento com o extrato de batata doce na Salmoura 2.

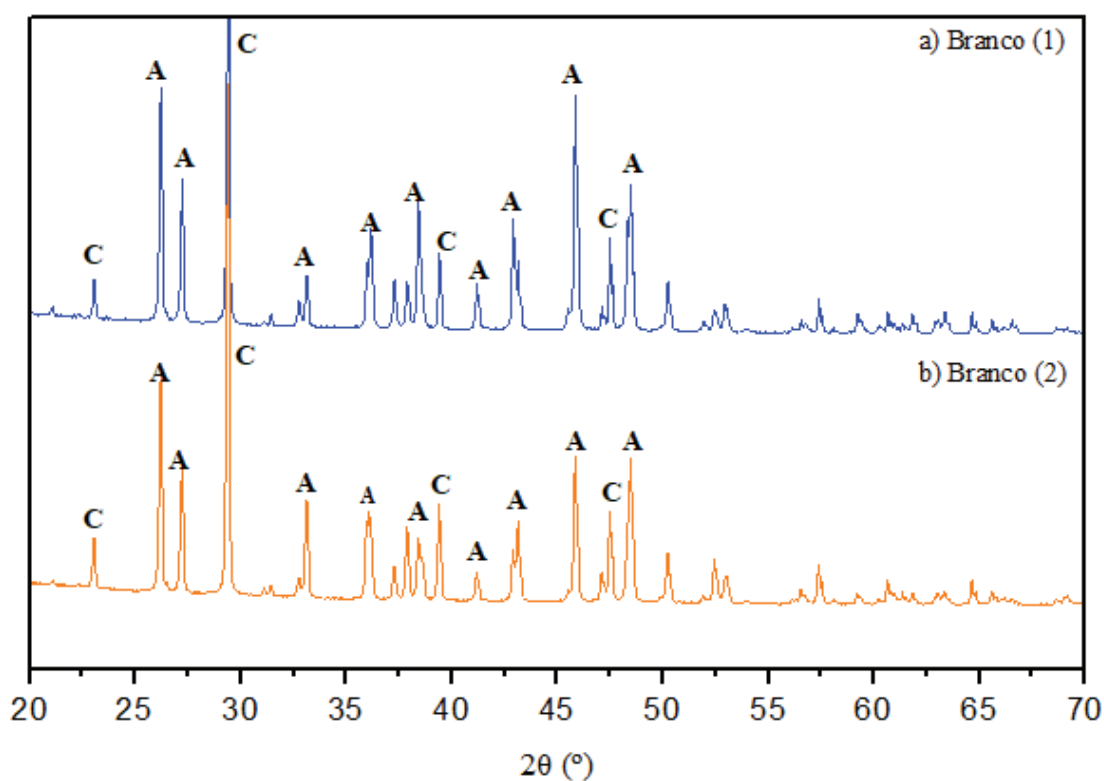


Fonte: Autor.

Também com o intuito de caracterizar os polimorfos do carbonato de cálcio formados no ensaio de precipitação, as amostras foram submetidas a análise de DRX. A identificação dos polimorfos foi feita através de picos característicos para cada um deles. A correlação foi realizada comparando-se os picos característicos de cada difratograma através de um *software* com uma base de dados e a partir disso são marcados nos difratogramas os picos correspondentes a cada polimorfo como mostra as Figuras 48 e 49.

As amostras do ensaio branco de ambos os cenários apresentam um difratograma bastante semelhante, confirmando a presença de aragonita e calcita.

Figura 49. Difratograma dos sólidos obtidos do ensaio branco em a) Salmoura 1 e b) Salmoura 2. Onde A: Aragonita e C: Calcita.

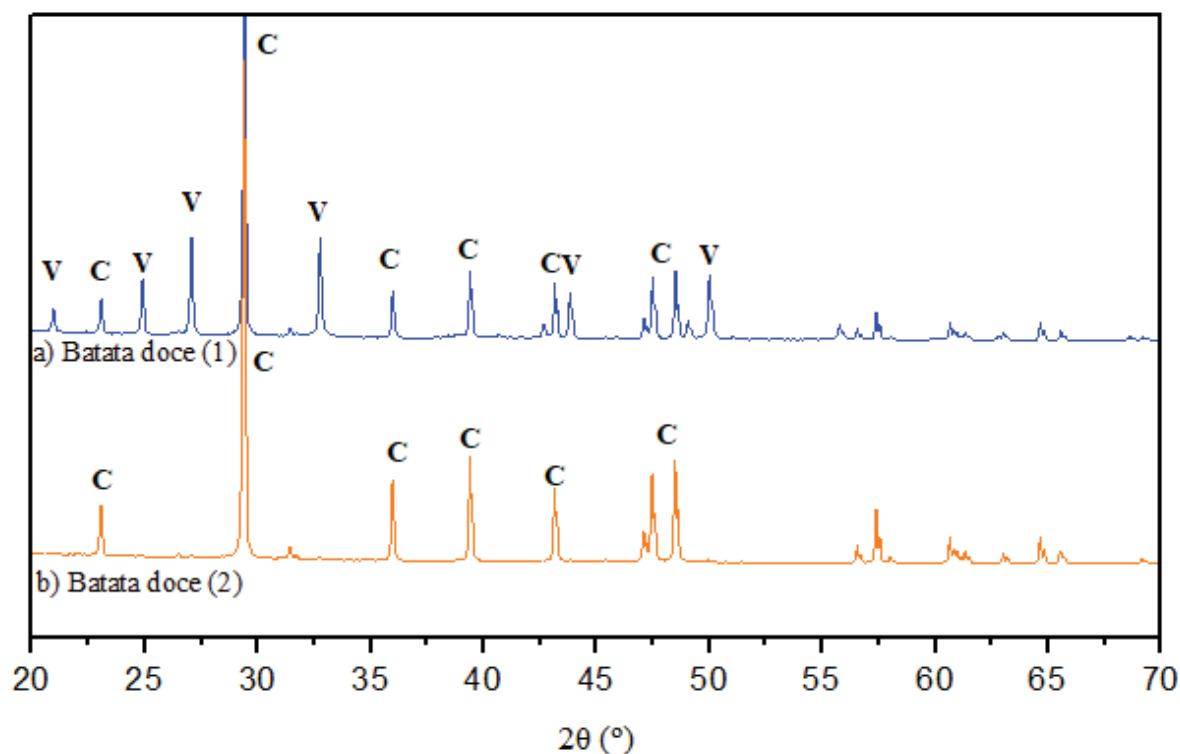


Fonte: Autor.

Enquanto o resultado da análise de DRX para os experimentos na presença de batata doce, Figura 49, confirma para o cenário 1 os polimorfos vaterita e calcita e para a Salmoura 2 apenas calcita.



Figura 50. Difratograma dos sólidos obtidos do ensaio na presença de batata doce em a) Cenário 1 e b) Cenário 2. Onde C: Calcita e V: Vaterita.



Fonte: Autor.

#### 5.2.5.3. Conclusões parciais da atuação do extrato aquoso da batata doce na cristalização do carbonato de cálcio

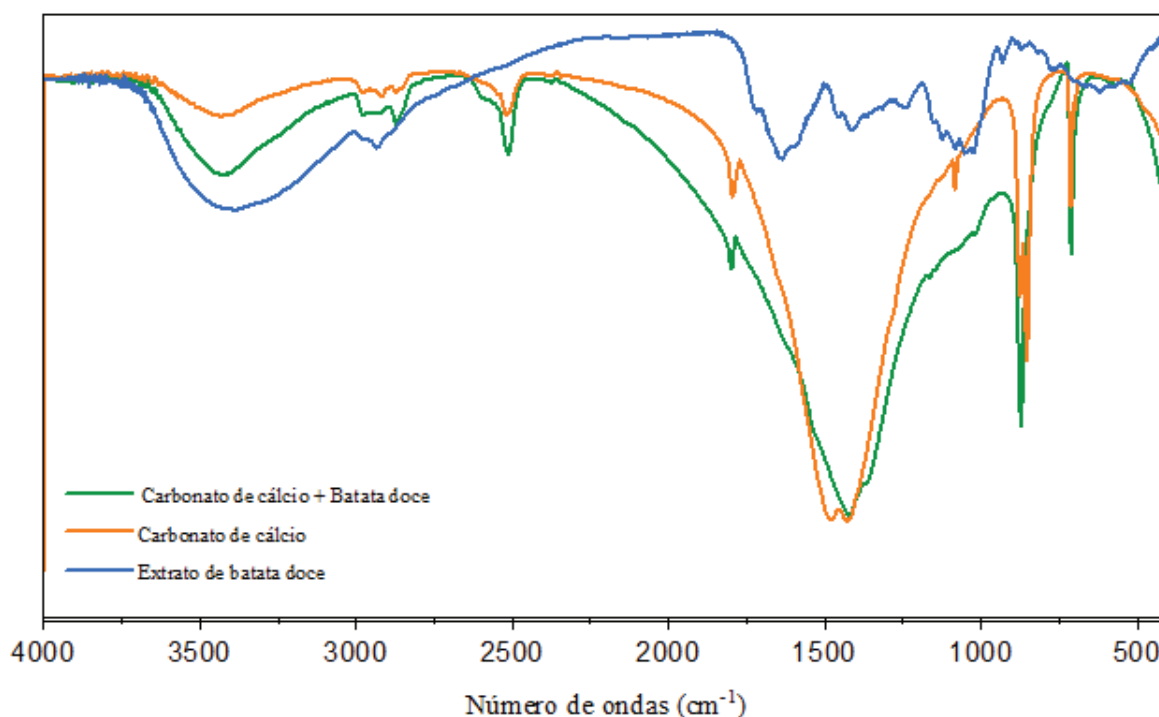
Os resultados obtidos pelos ensaios de precipitação com o extrato de batata doce permitem o estudo mais aprofundado do mecanismo envolvido no processo de inibição da cristalização do carbonato de cálcio, complementando o entendimento do melhor desempenho desse extrato sobre a incrustação do carbonato de cálcio.

As análises de MEV mostram que o extrato de batata doce influencia na morfologia dos polimorfos do  $\text{CaCO}_3$ . Viu-se que para a Salmoura 1 ele foi capaz de estabilizar vaterita, enquanto para a Salmoura 2 a calcita foi estabilizada. Percebe-se que a calcita estabilizada não possui uma forma cúbica bem definida, sugerindo uma distorção da sua forma cristalina. O efeito inibitório na formação de aragonita pode ser justificado devido a uma maior afinidade de adsorção de compostos aniônicos à sua superfície. A aragonita possui uma estrutura cristalina ortorrômbica e seus planos de superfície dominantes podem ser terminados por íons  $\text{Ca}^{2+}$  ou

$\text{CO}_3^{2-}$ . Porém, a energia superficial do plano terminado em  $\text{Ca}^{2+}$  é menor do que a superfície terminada com  $\text{CO}_3^{2-}$ . Por isso, a aragonita possui uma superfície dominada por íons  $\text{Ca}^{2+}$ , o que a torna capaz de uma maior adsorção de compostos aniônicos (Kawano e Hwang, 2011).

Esse fato associado a diminuição da quantidade e do tamanho do sólido precipitado mostram que os componentes presentes no extrato da batata doce foram capazes de se aderir na superfície cristalina contribuindo para a inibição. A adsorção no sólido pode ser observada através dos espectros de infravermelho obtidos, como mostra a Figura 50. Quando os espectros do branco, carbonato de cálcio precipitado com o extrato e do extrato de batata doce são comparados, percebe-se um aumento na intensidade na banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H, além da banda próxima de  $2930\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-H. Isso ocorre possivelmente pela adsorção dos compostos orgânicos presentes no extrato.

Figura 51. Espectro de infravermelho do sólido precipitado no ensaio na presença de batata doce comparando com branco e o extrato de batata.



Fonte: Autor.

Com resultados obtidos pelo teste estático já era possível observar a capacidade do extrato de atuar como um agente quelante, complexando os íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução. Mas através da cristalização em batelada foi possível avaliar o tempo de indução. Pode-se observar que a

presença do extrato de batata doce em solução conseguiu aumentar o tempo de indução para formação dos cristais de carbonato de cálcio, agindo através da inibição da nucleação.

Os resultados mostram que o extrato da batata doce foi capaz de atuar de diferentes maneiras nas etapas de cristalização como: inibição da nucleação, efeito quelante, distorção da forma cristalina e retardando o crescimento de cristal. Todos esses fatores foram fundamentais para que esse extrato atuasse sobre a incrustação de carbonato de cálcio com uma eficiência de inibição superior aos outros. Apresentando o melhor desempenho no teste estático, no teste dinâmico, além de apresentar uma composição química compatível com a água sintética.

## 6. CONCLUSÃO

A avaliação da eficiência de inibição da incrustação de carbonato de cálcio por moléculas modelo de carboidrato mostrou que tamanho da cadeia da molécula é um fator que pode influenciar no tempo de inibição da deposição. A relação entre o tamanho da cadeia e a eficiência de inibição foi de quanto maior a cadeia polimérica, maior o tempo para o início da formação das incrustações na tubulação. No entanto, apenas o amido solúvel mostrou uma eficiência satisfatória pelo teste em sistema dinâmico para aprovação de acordo com os critérios estabelecidos, apresentando uma concentração mínima de inibição de 500 mg L<sup>-1</sup> para a Salmoura 2.

Com relação aos testes com os extratos aquosos utilizados como modelo de resíduos da indústria de alimentos, o teste estático mostrou que todos os extratos apresentam uma influência na precipitação do carbonato de cálcio, com a elevação da eficiência com o aumento da concentração do extrato na solução.

Pelo teste de compatibilidade o extrato de aipim foi incompatível, nas Salmouras 1 e 2, para os intervalos de 1 h e 24 horas. Sendo o único extrato que não apresentou nenhuma eficiência sobre a incrustação do carbonato de cálcio. O extrato da batata apresentou uma leve influência no tempo de inibição do carbonato de cálcio, no entanto, não foi considerado eficiente, devido sua incompatibilidade com as salmouras e possivelmente pela não identificação de compostos fenólicos em sua composição. Pelo teste dinâmico, o extrato da casca das batatas obteve melhor desempenho, para as condições da Salmoura 1. Porém, o tempo de inibição não foi suficiente para ser aprovado como um inibidor de incrustação eficiente, esse resultado pode estar associado à sua incompatibilidade, em ambas as salmouras, na concentração em que o teste dinâmico foi realizado. Apenas o extrato de batata doce apresentou uma performance de inibição suficiente para aprovação como inibidor na Salmoura 2, além de ter sido compatível nessa condição. A presença de compostos fenólicos, como subclasses do ácido clorogênico, nos extratos da batata doce e casca das batatas potencializou o desempenho de inibição nos ensaios de eficiência.

Através do uso de RGB para a precipitação em batelada observou-se um aumento no tempo de indução de 51 minutos na precipitação do carbonato de cálcio na Salmoura 2. Isso evidenciou a capacidade do extrato da batata doce de inibir a nucleação, além de diminuir a quantidade e o tamanho do sólido que foi precipitado. Pode-se perceber uma perda de eficiência do extrato

conforme a quantidade de dias de armazenamento da solução com a exposição à luz, sendo essa uma limitação da sua aplicação.

Este trabalho destaca a importância de se explorar novas fontes naturais, biodegradáveis e de baixo custo como potenciais produtos inibidores. O extrato de batata doce se mostrou capaz de inibir a formação de depósitos de  $\text{CaCO}_3$  e apresentou um potencial promissor para o desenvolvimento de uma futura formulação de inibidor verde.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABDEL-GABER, A. M. et al. **Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalant for  $\text{CaCO}_3$  calcareous deposits.** Desalination, v. 230, n. 1–3, p. 314–328, 30 set. 2008.
- ABDEL-GABER, A. M. et al. **A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution.** Desalination, v. 278, n. 1–3, p. 337–342, 1 set. 2011.
- ABRIL, J. K. C. **Estudos de métodos de avaliação da compatibilidade e do desempenho de inibidores de incrustação de sais inorgânicos.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2022.
- AHMAD, N. A. **Mitigation of Calcium Carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) Inorganic Scaling using Green Inhibitors.** Tese de Doutorado. Universiti Teknologi Petronas, 2012
- AL-HOSNEY, H. A.; GRASSIAN, V. H. **Carbonic acid: An important intermediate in the surface chemistry of calcium carbonate.** Journal of the American Chemical Society, v. 126, n. 26, p. 8068-8069, 2004.
- AL NASSER, W. N.; AL SALHI, F. H. **Kinetics determination of calcium carbonate precipitation behavior by inline techniques.** Powder Technology, v. 270, n. PB, p. 548–560, 1 jan. 2015.
- ALVES, G.; PERRONE, D. **Breads enriched with guava flour as a tool for studying the incorporation of phenolic compounds in bread melanoidins.** Food Chemistry, v. 185, p. 65-74, 2015.
- ARIAS, J. L.; FERNÁNDEZ, M. S. **Polysaccharides and proteoglycans in calcium carbonate-based biomineralization.** Chemical Reviews, v. 108, n. 11, p. 4475-4482, 2008.
- ASCHAUER, U. et al. **Growth modification of seeded calcite using carboxylic acids: Atomistic simulations.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 346, n. 1, p. 226–231, jun. 2010.
- AZEVEDO, L. C. et al. **Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros.** Cadernos de prospecção, 2018.
- AZIZI, J. et al. **A dynamic method for experimental assessment of scale inhibitor efficiency in oil recovery process by water flooding.** Petroleum, v. 5, n. 3, p. 303–314, 1 set. 2019.
- BARAKA-LOKMANE, S.; SORBIE, K. S. **Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate-carbonate interaction.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 70, n. 1–2, p. 10–27, jan. 2010.
- BELATI, A.; CAJAIBA, J. **Measurement of wax appearance temperature using RGB image analysis and FBRM.** Fuel, v. 220, p. 264–269, 15 maio 2018.
- BERGEL, B. F. et al. **Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch.** Carbohydrate Polymers, v. 200, p. 106–114, 15 nov. 2018.

BERTOFT, E. **On the building block and backbone concepts of amylopectin structure.** Cereal Chemistry, v. 90, n. 4, p. 294–311, 2013.

BEZERRA, M. C. M.; ROSÁRIO, F. F.; ROSA, K. R. S. A. **OTC 24508 Scale Management in Deep and Ultradeep Water Fields.** Offshore Technology Conference Brasil. OTC, 2013. p. OTC-24508-MS.

BISATTO, R.; PICOLI, V. M.; PETZHOLD, C. L. **Evaluation of different polymeric scale inhibitors for oilfield application.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 213, 1 jun. 2022.

BRITO, G. F. et al. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.** n. 2, p. 127–139, 2011.

BOUMAGOURA, M. et al. **Calcium carbonate scaling prevention by a green chemical inhibitor, gallic acid.** Water and Environment Journal, v. 35, n. 3, p. 998-1006, 2021.

BU, X. et al. **Analysis of calcium carbonate scaling and antiscaling field experiment.** Geothermics, v. 104, 1 set. 2022.

CAI, G. BIN et al. **1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: Nucleation, transformation and crystal growth.** CrystEngComm, v. 12, n. 1, p. 234–241, 2010.

CARDOSO, G. S. A. **Avaliação Da Utilização De Ácidos Organo Fosfônicos Como Tratamento Combinado De Dissolução E Inibição De Incrustação Em Reservatórios De Petróleo.** Rio de Janeiro, 2020. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.

CASTILLO, L. A.; TORIN, E. V.; GARCIA, J. A.; CARRASQUERO, M. A.; NAVAS, M.; VILORIA, A. **New product for inhibition of calcium carbonate scale in natural gas and oil facilities based on aloe vera: Application in Venezuelan oilfields.** SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings, v. 3, p. 1456–1463, 2009.

CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and catalysis : synthesis, reactions and applications.** John Wiley & Sons, 2010.

CEZAR, A.S. P. et al. **Subsea solutions in the pre-salt development projects.** Offshore Technology Conference. OTC, 2015. p. OTC-25773-MS.

CHAKRABARTY, D.; MAHAPATRA, S. **Materials Aragonite crystals with unconventional morphologies.** Journal of materials chemistry, v. 9, n. 11, p. 2953-2957, 1999.

CHANG, Ribooga et al. **Calcium carbonate precipitation for CO<sub>2</sub> storage and utilization: a review of the carbonate crystallization and polymorphism.** Frontiers in Energy Research, v. 5, p. 17, 2017.

CHAUSSEMIER, M. et al. **State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article.** Desalination, v. 356, p. 47-55, 2015.

CHENG, H. et al. **Intelligent oil production stratified water injection technology.** Wireless Communications and Mobile Computing, v. 2022, p. 1-7, 2022.

CHUNSHENG, P. et al. **Technology of removing near wellbore inorganic scale damage by high power ultrasonic treatment**. Petroleum Exploration and Development, v. 38, n. 2, p. 243-248, 2011.

COSMO, R. D. P. **Modelagem e simulação termodinâmica da Precipitação de Calcita em condições de poço**. São Mateus, 2013. Tese (Mestrado em energia) – Pós-Graduação em energia, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2013.

COSTA, A. G. et al. **Characterization of cassava wastewaters from the processing of different cassava cultivars**. Revista Geama, v. 7, n. 2, p. 39-47, 2021.

COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. **Introdução à cristalização: princípios e aplicações**. São Carlos: EdUFSCar, 2010.

COSTA, L. M. Manzine; OLYVEIRA, G. M. de; SALOMÃO, R. **Precipitated calcium carbonate nano-microparticles: applications in drug delivery**. Advances in Tissue Engineering & Regenerative Medicine: Open Access, v. 3, 2017.

CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. **Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation**. 2010.

CUI, C.; ZHANG, S. **Preparation, Characterization and Performance Evaluation of a Novel Scale Inhibiting and Dispersing Copolymer Containing Natural Tannin**. Journal of Polymers and the Environment, v. 28, n. 7, p. 1869–1879, 1 jul. 2020.

DAÁs, A. A. et al. **Utilização do Roadmap para verificar tendências relacionadas à minimização da incrustação de carbonato de cálcio em sistemas de produção e exploração de óleo e gás**. Rio de Janeiro, 2021. Dissertação (Mestrado em engenharia química). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2021.

DA COSTA, I. V. L. et al. **Geo.: Gas production in offshore reservoirs in Brazil's pre-salt region**. Green Energy and Technology, v. PartF2, p. 617–629, 2016.

DE SENA, R. C. **Avaliação do Efeito do Uso do Etanol como Inibidor de Hidratos de Gás sobre a Precipitação de Carbonato de Cálcio**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

DE SOTILLO, D. Rodriguez; HADLEY, M.; HOLM, E. T. **Phenolics in aqueous potato peel extract: extraction, identification and degradation**. Journal of Food Science, v. 59, n. 3, p. 649-651, 1994.

DEVOLD, H. Reservoir and Wellheads. In: ABB (Ed.). **Oil and Gas Production Handbok - An introduction to oil and gas production**. Oslo, 2006. cap. 3, p.84

DE YOREO, J. J. **Physical mechanisms of crystal growth modification by biomolecules**. AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics. v. 1270, n. 1, p. 45-58, 2010.

DE YOREO, J. J.; VEKILOV, P. G. **Principles of crystal nucleation and growth**. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 54, n.1 p. 57–93, 2003.

DICKINSON, W. et al. **OTC 21788 Development and Performance of Biodegradable Antiscalants for Oilfield Applications**. [s.l.: s.n.].



DUCKSTEIN, S. M.; STINTZING, F. C. **Investigation on the phenolic constituents in *Hamamelis virginiana* leaves by HPLC-DAD and LC-MS/MS.** Analytical and bioanalytical chemistry, v. 401, p. 677-688, 2011.

EL HOUSSE, M. et al. **Experimental investigation and molecular dynamic simulation of Tannic acid as an eco-friendly inhibitor for calcium carbonate scale.** Journal of Molecular Liquids, v. 340, 15 out. 2021.

ELKHOLY, A. E. et al. **Monte Carlo simulation for guar and xanthan gums as green scale inhibitors.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 166, p. 263–273, 1 jul. 2018.

EVANS, J. S. **Polymorphs, proteins, and nucleation theory: A critical analysis.** Minerals, v. 7, n. 4, 21 abr. 2017.

FERNANDES, R. S. et al. **Application of water-soluble polymers as calcium carbonate scale inhibitors in petroleum wells: A uni- and multivariate approach.** Desalination, v. 515, 1 nov. 2021.

FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. **Formation, Removal, and Inhibition of Inorganic Scale in the Oilfield Environment.** Society of Petroleum Engineers, 2008.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, David, R.; SILVA, F. C. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** Química Nova, v. 32, p. 623-638, 2009.

GAL, J. Y.; FOVET, Y.; GACHE, N. **Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model.** Water Research, v. 36, n. 3, p. 755–763, 2002.

GARAMBONE, E.; ROSA, G. **Possíveis benefícios do ácido clorogênico à saúde.** Alimentos e Nutrição Araraquara, v. 18, n. 2, p. 229-235, 2008.

GEBAUER, D.; VÖLKEL, A.; CÖLFEN, H. **Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters.** Science, v. 322, n. 5909, p. 1819, 2008.

GEBAUER, D.; CÖLFEN, H. **Prenucleation clusters and non-classical nucleation.** Nano Today, v. 6, n. 6, p. 564-584, 2011.

GRAHAM, G. M. **The Importance of Appropriate Laboratory Procedures for the Determination of Scale Inhibitor Performance.** [s.l.: s.n.].

GRASIELLY COSTA, A. et al. **Characterization of cassava wastewaters from the processing of different cassava cultivars.** Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology, v. 7, n. 2, p. 2021.

GREAVES, D. et al. **Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance measurement technique.** Chemical Engineering Science, v. 63, n. 22, p. 5410–5419, 2008.

GUDMUNDSSON, J. **Flow assurance solids in oil and gas production.** CRC Press, 2017.

HAMDY, E. et al. **Challenge and Successful Application for Scale Removal in Oil Field, Egypt: Field Study.** International Petroleum Technology Conference. IPTC, 2014. p. IPTC-18139-MS.

- HASSON, D.; SHEMER, H.; SHER, A. **State of the art of friendly “green” scale control inhibitors: A review article**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 12, p. 7601–7607, 2011.
- HIGHT, M. A. **State-of-the-art survey on hydrate formation**. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. SPE, 1994. p. SPE-28507-MS.
- HUANG, H. et al. **Polyepoxysuccinic acid with hyper-branched structure as an environmentally friendly scale inhibitor and its scale inhibition mechanism**. Journal of Saudi Chemical Society, v. 23, n. 1, p. 61-74, 2019.
- HUSNA, U. Z. et al. **A review: the utilization potency of biopolymer as an eco-friendly scale inhibitors**. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, v. 12, n. 4, p. 1075–1094, 1 abr. 2022.
- INFANTE, J. et al. **Atividade Antioxidante de Resíduos Agroindustriais De Frutas Tropicais**. J. Food Nutr., Araraquara v, v. 24, n. 1, p. 87–91.
- JAMALUDDIN, A. K. M.; KABIR, C. S. **Flow assurance: Managing flow dynamics and production chemistry**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 100, p. 106–116, 1 dez. 2012.
- JENSEN, M. K.; KELLAND, M. A. **A new class of hyperbranched polymeric scale inhibitors**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 94, p. 66-72, 2012.
- JUSTINO, H. DE F. M. et al. **Principais biopolímeros derivados de subprodutos alimentares: uma breve revisão**. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 8, n. 7, p. 14711– 01e, 2022.
- KALIKMANOV, V. I. **Nucleation Theory**. Lecture No ed. Springer, 2013.
- KALITA, D.; NETRAVALI, A. N. **Thermoset resin based fiber reinforced biocomposites**. Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends, p. 423-484, 2017.
- KAMAL, M. S. et al. **Oilfield scale formation and chemical removal: A review**. Journal of petroleum science and engineering, v. 171, p. 127-139, 2018.
- KARTNALLER, V. **Avaliação da Influência do Uso de Inibidores de Hidratos de gás no Processo de Incrustação de Carbonato de Cálcio em Sistema Dinâmico Pressurizado**. Rio de Janeiro, 2018. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- KAWANO, M.; HWANG, J. **Roles of microbial acidic polysaccharides in precipitation rate and polymorph of calcium carbonate minerals**. Applied Clay Science, v. 51, n. 4, p. 484–490, 2011.
- KELLAND, M. A. **Production chemicals for the oil and gas industry**. CRC press, 2009.
- KHAMIS, E. et al. **New application of brown sea algae as an alternative to phosphorous-containing antiscalant**. Environmental Technology, v. 43, n. 4, p. 595-604, 2022.
- KIRBOGA, S.; ONER, M. **The inhibitory effects of carboxymethyl inulin on the seeded growth of calcium carbonate**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 91, p. 18-25, 2012.

KUMAR, A. **Perspectives of Flow Assurance Problems in Oil and Gas Production: A Mini-review**. Energy and Fuels, v. 37, n.12, p. 8142–8159, 2023.

KUMAR, S.; NAIYA, T. K.; KUMAR, T. **Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 169, p. 428-444, 2018.

KUMAR, T.; VISHWANATHAM, S.; KUNDU, S. S. **A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 71, n. 1–2, p. 1–7, 2010.

LEITE, C. E. C. **Novas Cultivares de Batatas-doces (*ipomoea batatas* L. lam.): Potencial Nutricional, Composição de Bioativos, Propriedades Antioxidantes e Análise Digital de Imagem**. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

LEMOS, P. V. F. et al. **Characterization of amylose and amylopectin fractions separated from potato, banana, corn, and cassava starches**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 132, p. 32–42, 1 jul. 2019.

LENARDÃO, E. J. et al. **" Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. Química Nova, v. 26, p. 123-129, 2003.

LI, J. et al. **Scale formation and control in oil and gas fields: A review**. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 38, n. 5, p. 661-670, 2017.

LIMA, B. N. B. et al. **Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis**. Polimeros, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.

LIU, D. **Research on performance evaluation and anti-scaling mechanism of green scale inhibitors by static and dynamic methods**. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.

MACADAM, J.; PARSONS, S. A. **Calcium carbonate scale control, effect of material and inhibitors**. Water Science and Technology, v. 49, n. 2, p. 153-159, 2004.

MACEDO, R. G. M. DE A. et al. **Water-soluble carboxymethylchitosan as green scale inhibitor in oil wells**. Carbohydrate Polymers, v. 215, p. 137–142, 2019.

MACNEILL, G. J. et al. **Starch as a source, starch as a sink: The bifunctional role of starch in carbon allocation**. Journal of Experimental Botany, 2017.

MADY, M. F.; BAYAT, P.; KELLAND, M. A. **Environmentally friendly phosphonated polyetheramine scale inhibitors—Excellent calcium compatibility for oilfield applications**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 59, n. 21, p. 9808-9818, 2020.

MADY, M. F.; KELLAND, M. A. **Study on various readily available proteins as new green scale inhibitors for oilfield scale control**. Energy & Fuels, v. 31, n. 6, p. 5940-5947, 2017.

MAHMOODI, L.; MALAYERI, M. R.; FARSHCHI TABRIZI, F. **Abatement of scale precipitation in oilfields using green scale inhibitors**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 208, 1 jan. 2022.

- MAHMOUD, M. A. **Evaluating the damage caused by calcium sulfate scale precipitation during low-and high-salinity-water injection.** Journal of Canadian Petroleum Technology, v. 53, n. 03, p. 141-150, 2014.
- MANOLI, F.; DALAS, E. **Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of chondroitin sulfate.** Journal of Crystal Growth, v. 217, p. 416 – 421, 2000.
- MARTINOD, A. et al. **Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors.** Desalination, v. 220, n. 1-3, p. 345-352, 2008.
- MATAHWA, H.; RAMIAH, V.; SANDERSON, R. D. Calcium carbonate crystallization in the presence of modified polysaccharides and linear polymeric additives. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 21, p. 4561–4569, 15 out. 2008.
- MAZUMDER, M. A. J. **A review of green scale inhibitors: Process, types, mechanism and properties.** Coatings, v. 10, n. 10, p. 928, 2020.
- MELDRUM, F. C. **Calcium carbonate in biomineralisation and biomimetic chemistry.** International Materials Reviews, v. 48, n. 3, p. 187-224, 2003.
- MOON, C.; TAYLOR, P. C.; RODGER, P. M. **Clathrate nucleation and inhibition from a molecular perspective.** Canadian journal of physics, v. 81, n. 1-2, p. 451-457, 2003.
- MOORTHY, S. N. **Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review.** Starch-Stärke, v. 54, n. 12, p. 559-592, 2002.
- MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S.; LUTTGE, A. **Calcium Carbonate Formation and Dissolution.** Chemical Reviews, v. 107, n. 2, p. 342-381, 2007.
- MPELWA, M.; TANG, S. F. **State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review.** Petroleum ScienceChina University of Petroleum Beijing, 2 ago. 2019.
- MULLIN, J. W. **Crystallization.** 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.
- NACE INTERNATIONAL. **Dynamic Scale Inhibitor Evaluation Apparatus and.** NACE INTERNATIONAL, n.24225, p. 1-10, 2005.
- NAVEED, M. et al. **Chlorogenic acid (CGA): A pharmacological review and call for further research.** Biomedicine and PharmacotherapyElsevier Masson SAS, , 1 jan. 2018.
- NEHRKE, G.. **Calcite precipitation from aqueous solution : transformation from vaterite and role of solution stoichiometry.** Tese de Doutorado. UU Dept. of Earth Sciences. 2007.
- OENNING, W. W. et al. **Biopolímeros obtidos a partir de amido de batata doce e colágeno de peixe.** Desvendando a Engenharia: sua abrangência e multidisciplinaridade Editora Científica Digital, v.2, p. 137–151, 2021.
- OLDEROY, M. O.; XIE, M.; STRAND, B. L.; FLATEN, E. M.; SIKORSKI, P.; ANDREASSEN, J.-P. **Growth and Nucleation of Calcium Carbonate Vaterite Crystals in Presence of Alginate.** Crystal Growth & Design, v. 9, n. 12, p. 5176–5183, 2009.

OLIVEIRA, D. C. **Caracterização e Potencial Tecnológico de Amidos de Diferentes Cultivares de Mandioca (*manihot esculenta crantz*)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

OSTVOLD, T. et al. **Re-development of the Frøy Field: Selection of the injection water**. In: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition. SPE, 2010. p. SPE-130567-MS.

O'SULLIVAN, B. et al. **In Situ Monitoring of Polymorphic Transitions**. Organic Process Research and Development, v. 7, n. 6, p. 977–982, nov. 2003.

PASSOS, N.S. **Avaliação do Processo de Inibição de Incrustação Inorgânica de Carbonato de Cálcio utilizando Planejamento Experimental: Vantagens e Limitações**. Rio de Janeiro, 2022. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

PATHAK, P. D. et al. **Valorization of potato peel: a biorefinery approach**. Critical Reviews in Biotechnology, v. 38, n. 2, p. 218-230, 2018.

PERRONE, D. et al. **Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars**. Food Chemistry, v. 106, n. 2, p. 859-867, 2008.

RAO, A. et al. **Sweet on biomineralization: effects of carbohydrates on the early stages of calcium carbonate crystallization**. European Journal of Mineralogy, v. 26, n. 4, p. 537–552, 3 set. 2014.

ROSA, K. R. S. A. da et al. **Improved Protocol for Scale Inhibitor Evaluation: A Meaningful Step on Scale Management**. In: Offshore Technology Conference Brasil. OTC, 2019. p. D031S034R004.

REIS, M. I. P. et al. **Mineral scale deposition in surfaces: Problems and opportunities in the oil industry**. Revista Virtual de Química, v. 3, n. 1, p. 2–13, 2011.

SÁNCHEZ, A. S. et al. **Waste bio-refineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 73, p. 1265-1275, 2017.

SANGWAI, J.; DANDEKAR, A. **Practical Aspects of Flow Assurance in the Petroleum Industry**. CRC Press, 2022.

SANTANA, C. J.; MANZELA, A. A. **Incrustações Inorgânicas em Campos do Pré-Sal**. Revista de Engenharias Da Faculdade Salesiana, v. 4, p. 22-31, 2016.

SENTHILMURUGAN, B.; GHOSH, B.; SANKER, S. **High performance maleic acid based oil well scale inhibitors-Development and comparative evaluation**. Journal of industrial and Engineering Chemistry, v. 17, n. 3, p. 415–420, 2011.

ŠEVČÍK, R. et al. **Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives**. Powder Technology, v. 284, p. 265-271, 2015.

SINGH NEE NIGAM, P.; PANDEY, A. **Biotechnology for agro-industrial residues utilisation: Utilisation of agro-residues**. [s.l.] Springer Netherlands, 2009.



SOUSA, A. M. et al. **On the economic impact of wax deposition on the oil and gas industry.** Energy Conversion and Management: X, v. 16, p. 100291, 2022.

SOUSA, J. O. **Avaliação da influência de polissacarídeos sulfatados extraídos de organismos vivos na cristalização de carbonato de cálcio.** Rio de Janeiro, 2021. Trabalho de conclusão de curso – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.

SOUZA, F. R. A. D. et al. **Biopolímeros na indústria de alimentos: do aproveitamento de resíduos agroindustriais a produção de biopolímeros.** Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 4 p. 370–388, 2021.

THANH, N. TK; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. **Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution.** Chemical reviews, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014.

THEYAB, M. A. **Fluid flow assurance issues: literature review.** SciFed Journal of Petroleum, v. 2, n. 1, p. 1-11, 2018.

TORRES, M. D.; DOMÍNGUEZ, H. **Valorisation of potato wastes.** International Journal of Food Science and Technology, 2020.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R. **Chlorogenic acid composition of instant coffees.** Analyst, v. 109, n. 3, p. 263-266, 1984.

UPADHYAY, R.; MOHAN RAO, L. J. **An Outlook on Chlorogenic Acids-Occurrence, Chemistry, Technology, and Biological Activities.** Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 53, n. 9, p. 968–984, jan. 2013.

VAZ, V. G. **Estudo De Biomoléculas Como Potenciais Inibidores Verdes De Incrustação Inorgânica Na Produção De Petróleo: Efeito De Polissacarídeos E Ramnolipídeos De Origem Microbiológica Na Cristalização De Carbonato De Cálcio.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

VENANCIO, F. D. V. **Desenvolvimento de protótipo para visualização de precipitações em condições de fluxo utilizando análise de imagens.** Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

VENÂNCIO, F.; DO ROSÁRIO, F. F.; CAJAIBA, J. **A low-cost system based on image analysis for monitoring the crystal growth process.** Sensors (Switzerland), v. 17, n. 6, 1 jun. 2017.

VILORIA, Al. et al. **Process using Aloe for inhibiting scale.** U.S. Patent n. 8,039,421, 18 out. 2011.

WANG, H. et al. **The study of a highly efficient and environment-friendly scale inhibitor for calcium carbonate scale in oil fields.** Petroleum, v. 7, n. 3, p. 325-334, 2021.

WANG, L. et al. **The Biological Activity Mechanism of Chlorogenic Acid and Its Applications in Food Industry: A Review.** Frontiers in NutritionFrontiers Media S.A., 29 jun. 2022.

WANG, S.; NIE, S.; ZHU, F. **Chemical constituents and health effects of sweet potato.** Food Research International, v. 89, p. 90-116, 2016.

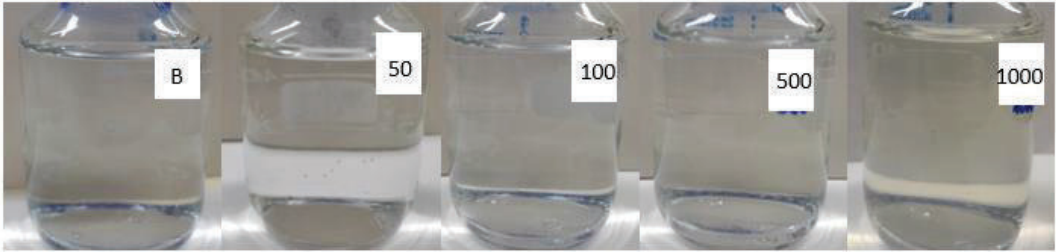
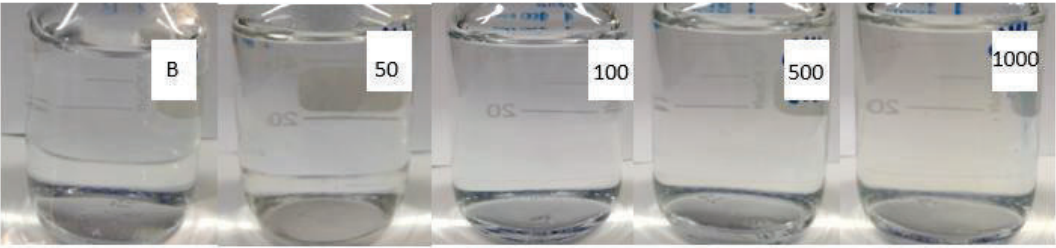
- WANG, Y. et al. **A soluble starch synthase i gene, IbSSI, alters the content, composition, granule size and structure of starch in transgenic sweet potato.** Scientific Reports, v. 7, n. 1, 1 dez. 2017.
- WANG, Y.; LI, A.; YANG, H. **Effects of substitution degree and molecular weight of carboxymethyl starch on its scale inhibition.** Desalination, v. 408, p. 60–69, 2017.
- WERNER, P. et al. **Process analytical approaches for the coil-to-globule transition of poly (N-isopropylacrylamide) in a concentrated aqueous suspension.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 409, p. 807-819, 2017.
- WESTIN, K. J.; RASMUSON, A. C. **Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, n. 2, p. 370-379, Fev/ 2005.
- XU, J. et al. **Research progress of green scale inhibitors: a mini review.** Petroleum Science and Technology, v. 40, n.1, p. 59-72, 2022.
- ZHANG, K. et al. **A structure-property study for konjac glucomannan and guar galactomannan: Selective carboxylation and scale inhibition.** Carbohydrate Polymers, v. 299, 1 jan. 2023.
- ZHANG, Y. et al. **A novel polyaspartic acid derivative with multifunctional groups for scale inhibition application.** Environmental technology, v. 39, n. 7, p. 843-850, 2018.

APÊNDICE

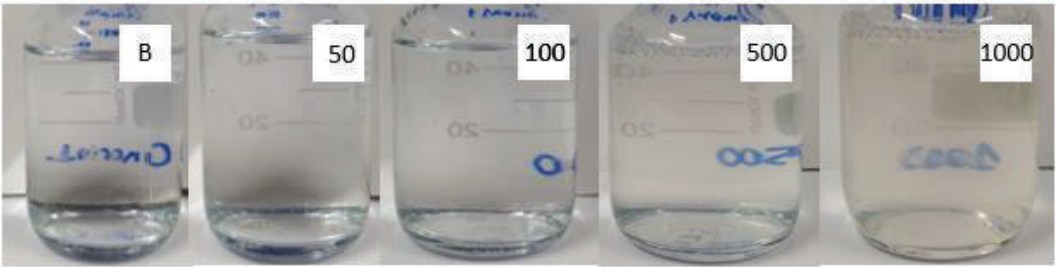
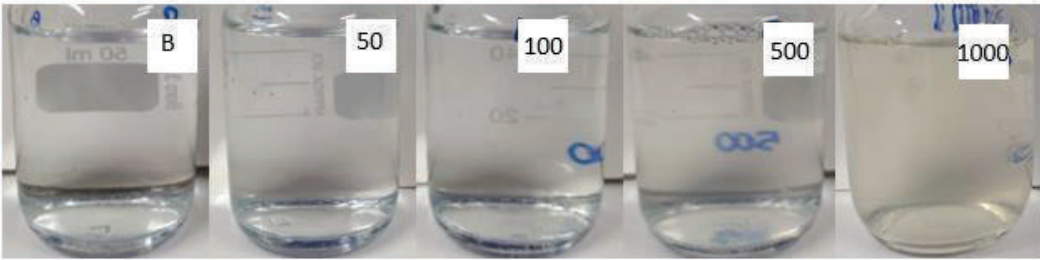
Apêndice A - Imagens capturadas do teste de compatibilidade dos extratos aquosos.

Cenário 1

a) Batata doce

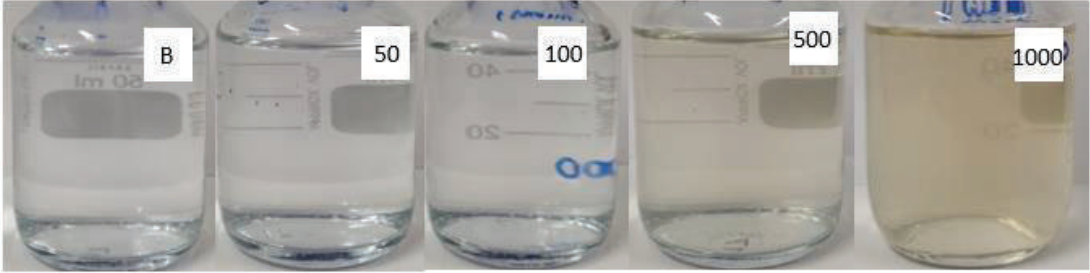
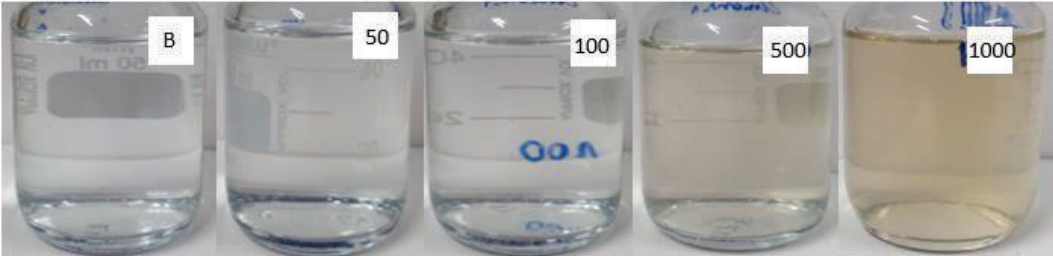
1 h	
24h	

b) Batata

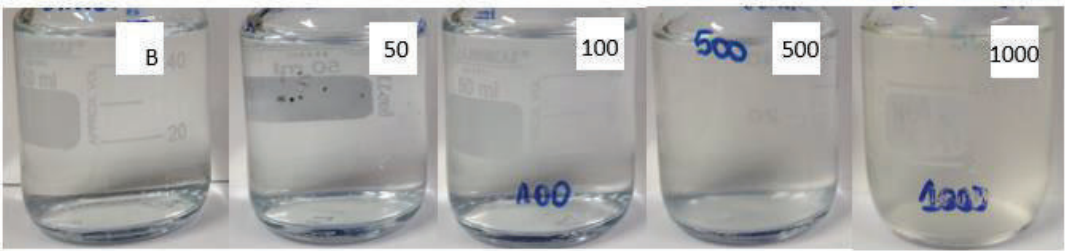
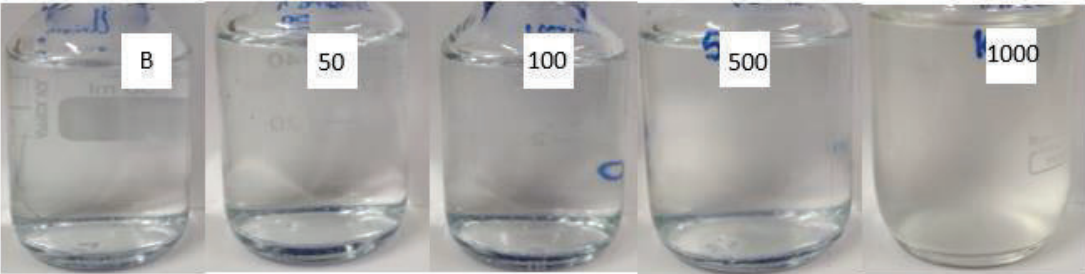
1 h	
24h	



c) Casca das batatas

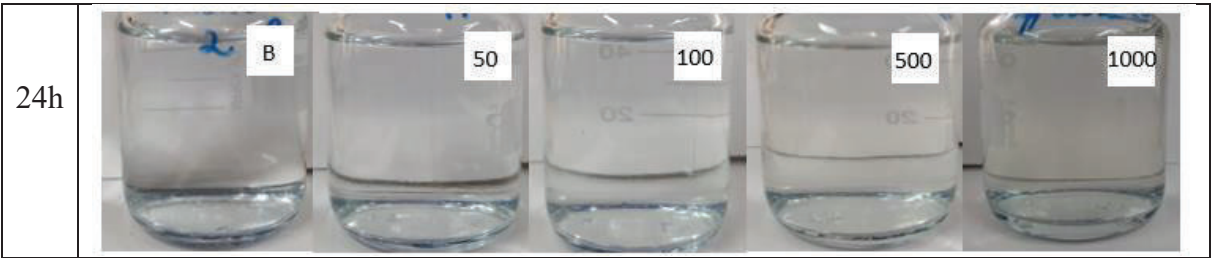
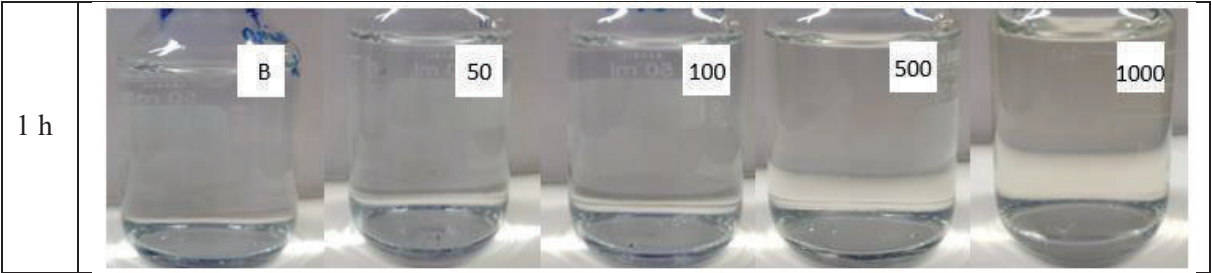
1 h	
24h	

d) Aipim

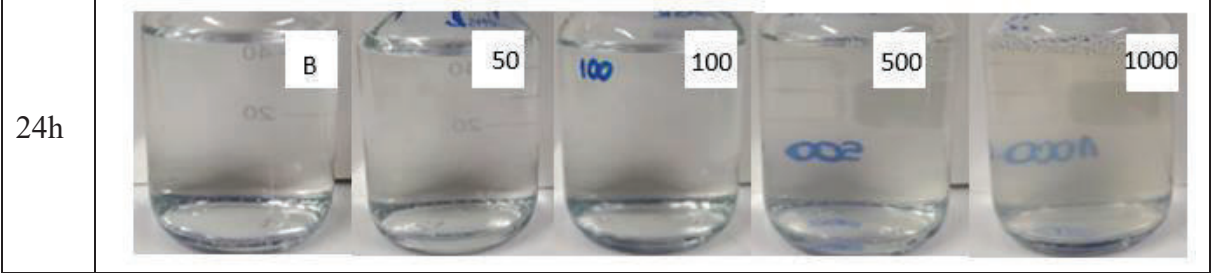
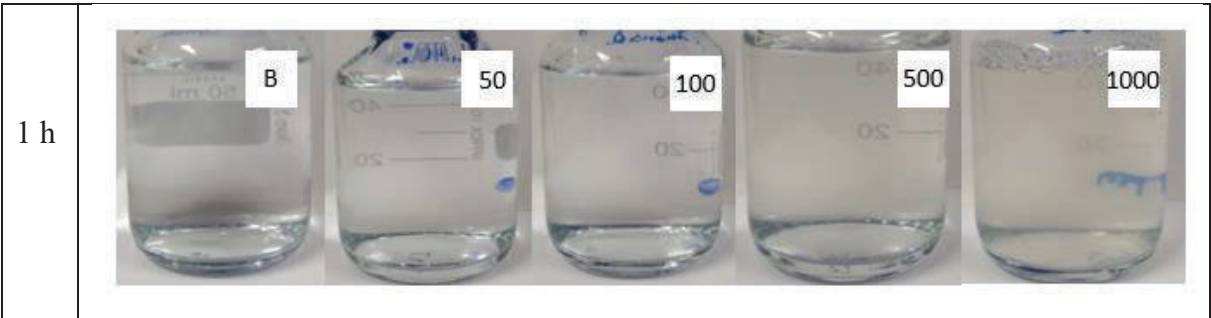
1 h	
24h	

Cenário 2

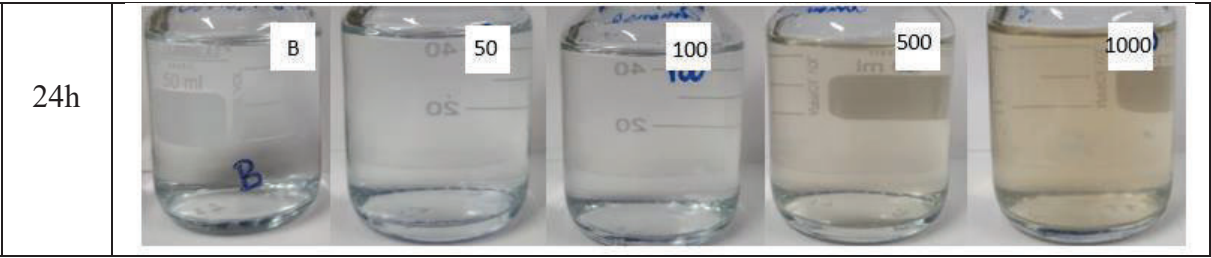
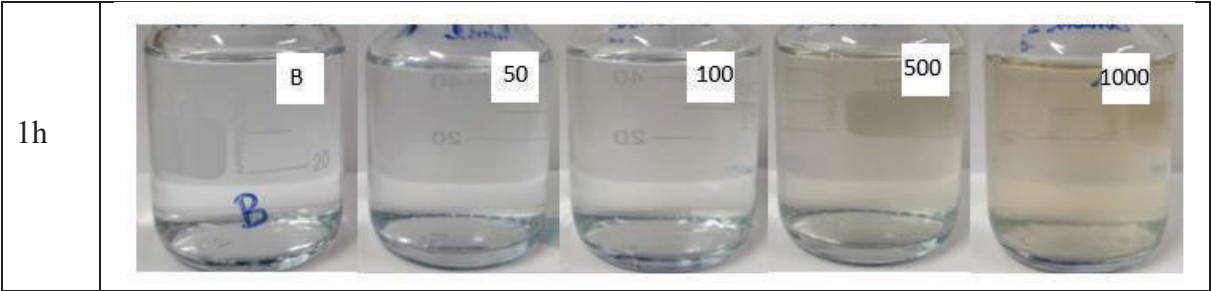
a) Batata doce



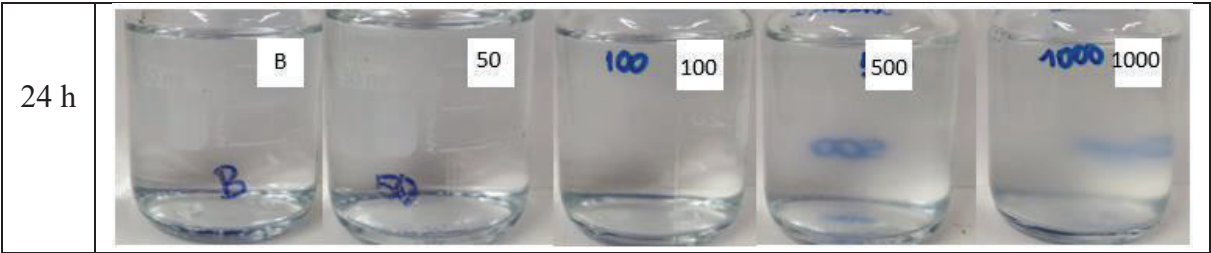
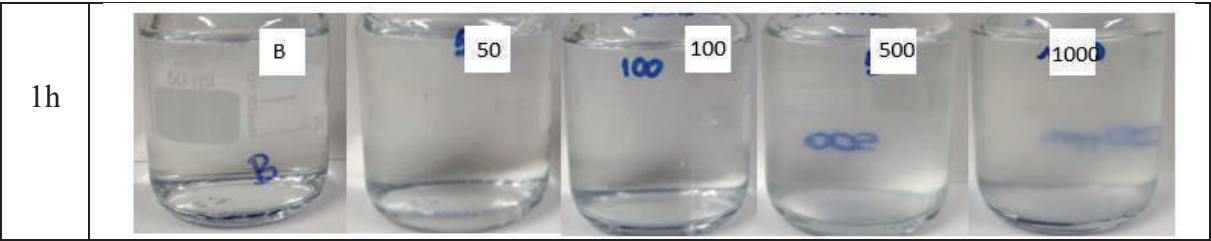
b) Batata



c) Casca das batatas

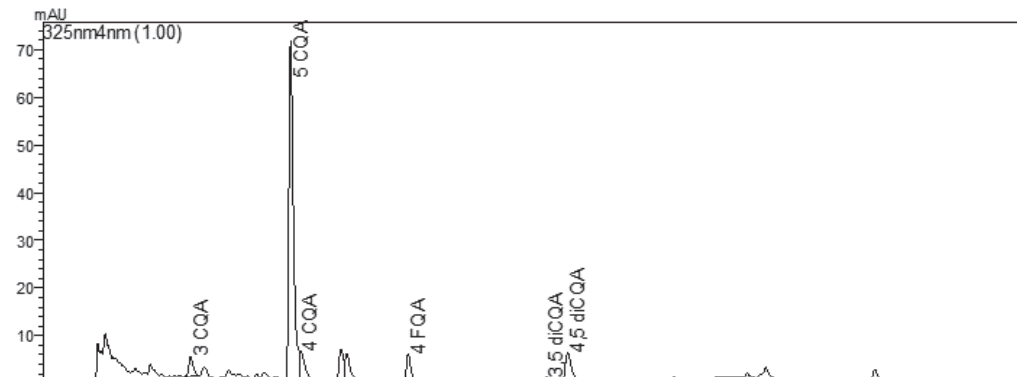


d) Aipim

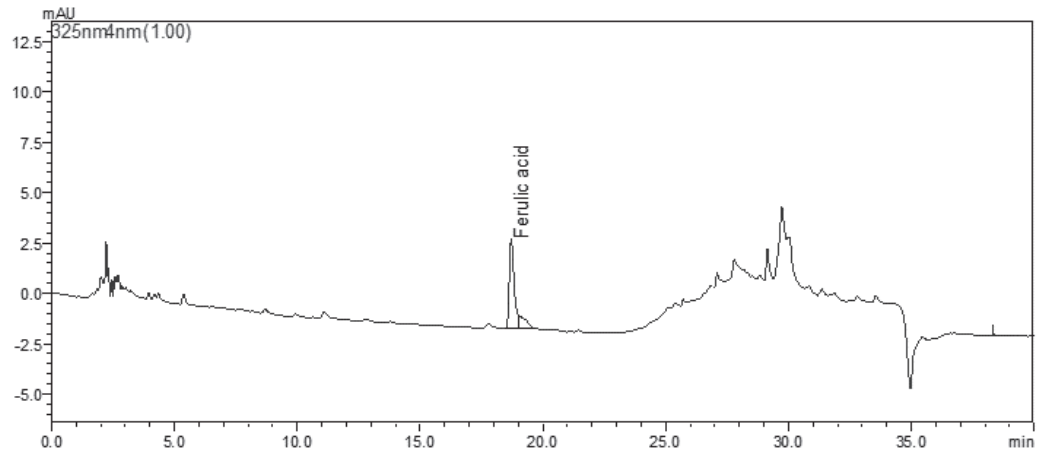


**Apêndice B - Cromatogramas da análise CLAE-DAD dos resíduos alimentícios**

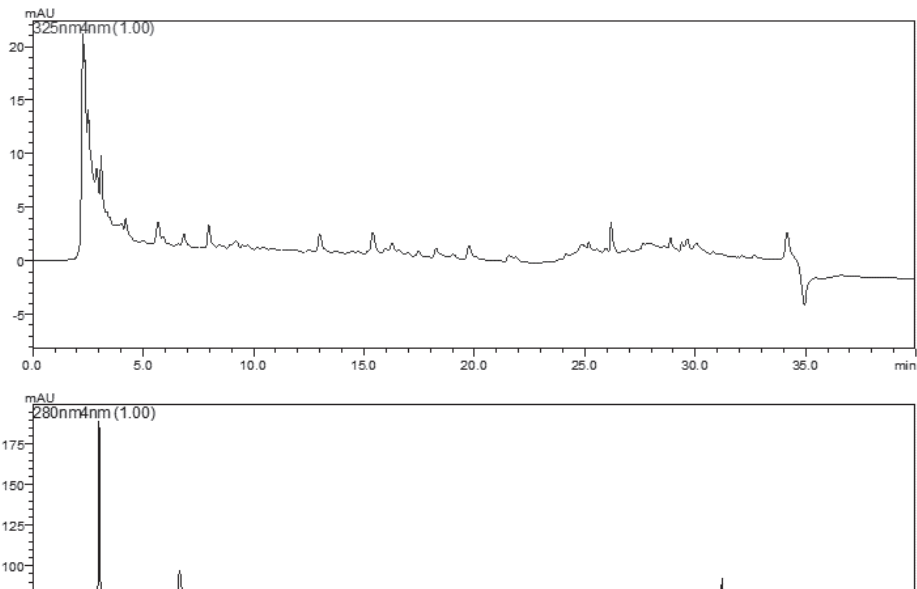
a) Batata doce



b) Aipim



c) Batata



## d) Casca das batatas

