

Tarsila Dantas de Farias

Avaliação da precipitação de carbonato de cálcio na presença de diferentes inibidores

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química

Orientadores: Professor João Cajaiba
Fabrício Venâncio, D.Sc.

Rio de Janeiro
2017

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais. Me veio primeiramente a cabeça vocês, tamanha a importância e influência de vocês durante toda minha vida. Desde a alfabetização onde me aceitaram a canhota estranha que não sabe abrir uma lata de leite condensado e abraçaram as diferenças, e mais que isso, me deixaram ser quem eu queria ser, desde jogadora de futebol até química. Apoiaram meus sonhos e me ajudaram a conquistá-los. Quando chegamos nessa fase da vida percebemos como cada passo foi importante. Entrar no Colégio Pedro II que tanto me acrescentou em vida e em conteúdo. Errar, pois com meus erros descobri quem eu queria ser e o mais importante, quem eu não queria ser. Trabalhar, que despertou em mim a auto-suficiência e independência que são fundamentais nos meus dias de hoje. Vocês foram inspiração para mim com seus atos e palavras. Pai, sem seu amor e carinho jamais teria chegado tão longe. Mãe, você me inspirou a ser a mulher guerreira, batalhadora e independente em quem estou me tornando.

Ao meu irmão, que me aturou durante tantos anos e tirava minhas dúvidas de Matemática lá na sétima série até o Cálculo I da graduação. Eu tenho tanto orgulho de você e da carreira que está seguindo que me impulsiona a ser melhor sempre para que você se sinta da mesma forma.

Aos meus amigos de longa data como Jéssica, Sabrina, Thayane e Gabriela, especialmente você Gabi, que é como uma irmã e que me apoiou constantemente nesse trabalho. As minhas amigas que moram comigo que se tornaram uma grande família, Kelli e Thayná. À pessoas que passaram na minha vida e somaram conhecimento e apoio, Andre, Camila e muitos outros.

Ao grupo NQTR, meus colegas de laboratório Allan, Alex, Aline, Vinicius e outros que me ajudaram e me apoiaram durante esse processo. E claro, ao meu orientador Cajaiba pela oportunidade de trabalhar nesse local tão especial

E por último, mas o principal agradecimento do qual eu não poderia deixar de falar, ao Fabrício. O orientador que eu pedi aos céus. Com o fim desse processo que vivemos juntos só tenho a agradecer a atenção constante, ao profissionalismo, a amizade, ao carinho, a dedicação, e tudo mais. Você é um profissional e um ser humaninho maravilhoso. Foi uma prazer trabalhar ao seu lado.

RESUMO

FARIAS, Tarsila Dantas de Farias. Avaliação da precipitação de carbonato de cálcio na presença de diferentes inibidores. Rio de Janeiro, 2017. Trabalho de conclusão de curso - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017

O depósito de carbonato de cálcio que ocorre durante a extração de petróleo é um problema comum encontrado nos poços de produção. No reservatório, a pressão e a temperatura são altas, o bicarbonato está em solução e o cálcio está disperso na chamada água de formação. Entretanto, quando esse sistema é modificado o possível acúmulo desses depósitos pode diminuir a produtividade em campo ou até impedir a passagem de petróleo, sendo necessário em casos extremos a pausa na produção para limpeza e desobstrução das tubulações. A precipitação do carbonato de cálcio acontece em três fases principais e depende de diversos fatores, como por exemplo a supersaturação, pH e temperatura. A fim de evitar a formação desse precipitado e o gasto com remediação, são usadas geralmente substâncias que atuam de forma preventiva no meio, chamadas de inibidores. Os inibidores já são difundidos na literatura e possuem estruturas comuns como polifosfonatos e éster de fosfato, entretanto sua forma de atuação ainda é uma questão de interesse. Portanto, estudou-se neste trabalho a formação do precipitado de carbonato de cálcio e a ação de diferentes inibidores sobre esse processo, para tal utilizou-se duas técnicas diferentes, a análise de imagens e o FBRM (Focused Beam Reflectance Measurements).

SUMÁRIO

1. Introdução	5
1.1 Referenciais teóricos	8
1.1.1 Supersaturação	9
1.1.2 Equilíbrio das espécies envolvidas.....	11
1.1.3 Formação do primeiro núcleo estável.....	13
1.1.4 Crescimento e aglomeração.....	16
1.2 Inibidores.....	18
1.3 TÉCNICAS/MÉTODOS	22
1.3.1 FBRM	22
1.3.2 Análise de Imagens	25
1.3.3 Condutimetria	29
1.3.4 Teste de compatibilidade.....	29
2. Objetivo geral	30
2.1 Objetivos Específicos	30
3. Procedimento Experimental	30
3.1 Materiais e métodos	30
3.1.1 Reagentes, soluções e condições experimentais.....	30
3.1.1.1 Reagente e soluções.....	31
3.1.1.2 Condições experimentais	31
3.1.1.3 Condutimetria	34
3.1.1.4 Teste de compatibilidade.....	35
4. Discussão.....	36
4.1 Baixas Concentrações.....	36
4.1.1 Avaliação do tempo de indução utilizando análise de imagens.....	36
4.1.2 Avaliação da taxa de crescimento e aglomeração do CaCO ₃ utilizando o FBRM	40
4.1.2.1 Medidas realizadas a temperatura 80°C	40
4.1.2.2 Medida realizada a temperatura 60°C	42
4.1.2.3 Comparação entre a determinação do tempo de indução utilizando o FBRM e a análise de imagens	43
4.2 Altas concentrações	46
4.2.1 Medidas realizadas a temperatura 80°C	46
4.2.2 Medidas realizadas a temperatura 60°C	48
4.3 Investigação de ação incomum dos inibidores	48
4.3.1. Teste de compatibilidade.....	49
4.3.2 Condutimetria	50
5. Conclusões.....	52
6. Referências	53
APÊNDICES.....	56

1. Introdução

A indústria de petróleo é um dos setores que mais movimentam dinheiro no Brasil e possui um dos maiores lucros também. Isto gera para a sociedade diversos benefícios, incluindo a geração de empregos.

Além disso, a Petrobras, que é a empresa que possui concessão para explorar o petróleo é parcialmente estatal, o que significa que parte de seus lucros vão para o governo. Com uma parcela desses lucros gerados é possível que sejam realizados investimentos em questões sociais e também na ciência e tecnologia.

Portanto, é de grande importância social e econômica que os mecanismos empregados na indústria petrolífera e seus problemas associados sejam estudados a fim de aumentar a produção.

O petróleo fica armazenado sob a superfície do solo em rochas porosas (arenitos e carbonatos) e em reservatórios de variadas profundidades (DEVOLD, 2006), o que dificulta sua extração. Junto com o petróleo coexistem o óleo e água de formação. A água de formação pode conter íons em grandes quantidades, como por exemplo o íon cálcio, que inicialmente se encontra em equilíbrio no sistema, até que comece a exploração da jazida. Com o passar do tempo, a água de formação tende a aumentar com a maturidade do poço, e ela pode ser reutilizada como uma tentativa de manter a pressão elevada, mas geralmente não é o suficiente, e é necessária adição de uma água externa, em alguns casos podendo ser até a água do mar –para condições onde a produção é marítima (ambiente *offshore*) (GOMES e ALVES, 2007). A Figura 1 mostra o que ocorre em um campo de produção que é explorado durante muito tempo:

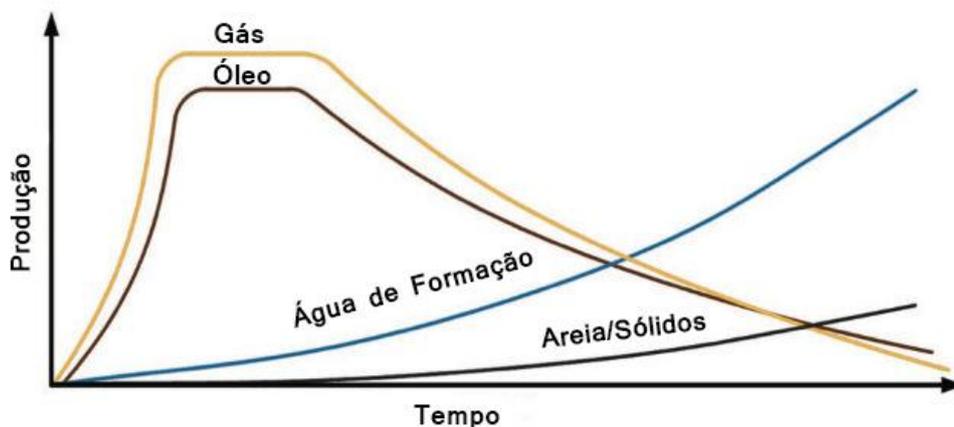


Figura 1: Curva que mostra o perfil de um campo de produção de petróleo típico, no qual é possível observar o aumento da água de produção e logo dos íons presentes.

Este método de injeção de água para manter a pressão do poço e para facilitar a saída do óleo, de forma mecânica, é chamado de método de recuperação avançada (THOMAS, 2001).

Esses processos de produção empregados na indústria de petróleo provocam mudanças nas propriedades físico-químicas do sistema. Ao longo de tais processos, os fluidos são submetidos a variações de pressão e temperatura, além da turbulência e introdução de substâncias quimicamente incompatíveis aos compostos presentes, que influenciam diretamente o equilíbrio de fases e a composição do sistema (KELLAND, 2009). Estas mudanças geram uma série de problemas que tendem a reduzir a eficiência da extração dos hidrocarbonetos, como por exemplo a deposição de materiais orgânicos, como é o caso dos asfaltenos e parafinas, ou inorgânicos, como é o caso do carbonato de cálcio (OLAJIRE, 2015). A formação desses depósitos limita a produtividade em razão do bloqueio total ou parcial das linhas de produção e eleva os custos de manutenção, como pode ser observado na Figura 2:



Figura 2: Incrustação causada por deposição inorgânica. (luminoruv.com, 2016)

O acúmulo destes depósitos pode levar a total obstrução de uma linha de produção, levando a prejuízos na ordem de US\$ 100.000 por dia para remediação (MOTA *et al.*, 2004). Os danos causados por incrustações de origem inorgânica - excluindo processos corrosivos - têm sido estimado em 2 bilhões de dólares por ano (FRENIER, W.W., 2010).

Neste cenário, existe a necessidade de evitar a formação dessas incrustações, cujo processo pode ser realizado de forma não química ou com aditivos químicos. A mais utilizada e mais facilmente implantada é o uso de substâncias que minimizem os efeitos das alterações sobre o sistema, aumentando a estabilidade dos compostos em solução e, por conseguinte, a deposição a eles associada (CHAUSSEMIER *et al.*, 2015). Por estas estarem diretamente ligadas com a prevenção, e não tratamento, costumam possuir melhor custo benefício.

Essas substâncias, chamadas de inibidores, podem atuar sobre uma ou mais fases da precipitação que se dividem em três fases principais: nucleação, aglomeração e crescimento. Estas fases serão estudadas com detalhes na seção de referenciais teóricos (1.1).

A literatura aborda amplamente os mecanismos de inibição, mas quando se trata da inibição do carbonato de cálcio, foco do estudo deste trabalho, existem dois principais mecanismos. O primeiro envolve a complexação dos íons de Ca^{+2} e o segundo envolve o não crescimento ou não aglomeração dos cristais, causada pelo

aumento da energia interfacial dos cristais (Bazin et al., 2005; Tantayakom et al., 2005).

Esses inibidores geralmente possuem estruturas já estudadas como fosfonatos, polifosfatos e outros. Além desses, novos inibidores vêm sendo estudados, como por exemplo os inibidores verdes. Em ZINEB, B. *et al* 2014, uma solução aquosa do extrato de *Paronychia Argentea* é preparada para testes com a finalidade de avaliar um possível potencial de inibição.

Por conseguinte, o foco deste trabalho é estudar o efeito da ação de diferentes inibidores sobre alguns parâmetros da precipitação do carbonato de cálcio, um dos principais causadores de incrustações na indústria de produção de petróleo.

Neste trabalho, optou-se pela utilização de duas técnicas distintas, a análise de imagens com o auxílio de uma *webcam* comercial e medidas por reflectância de feixe focalizado (FBRM - Focused Beam Reflectance Measurements). Estas técnicas foram utilizadas para avaliar o início do aparecimento de cristais de carbonato de cálcio e, em específico o FBRM, para avaliar o crescimento e a aglomeração dos cristais formados.

O desenvolvimento deste estudo tem como base um arcabouço teórico que está descrito na seção 1.1, onde há o embasamento necessário para entendimento do estudo feito. No capítulo 2 é descrito o objetivo do estudo e no capítulo 3 o procedimento experimental realizado, assim como reagentes e soluções empregadas no laboratório. No capítulo 4 os resultados e dados obtidos são discutidos e finalmente no capítulo 5 ocorre a discussão final sobre o tema desenvolvido.

1.1 Referenciais teóricos

Para o estudo em questão, necessita-se do entendimento da precipitação do carbonato de cálcio e todas suas variáveis e, posteriormente, das possíveis ações dos inibidores.

Para um precipitado ser formado são necessárias três condições simultâneas: Supersaturação; Equilíbrio das espécies envolvidas; Formação do primeiro núcleo estável.

1.1.1 Supersaturação

Em primeiro lugar, é necessário que a condição de supersaturação seja atingida, para o estudo desta necessita-se da definição de produto de solubilidade (Kps) e solubilidade bem fundamentada.

Para que a precipitação ocorra, é necessário que o sistema esteja supersaturado. A supersaturação ocorre quando um valor maior do que a solubilidade crítica é atingido, que é mais comumente representada neste campo por uma razão de saturação - SR, onde SR é definida como:

$$SR = \frac{[Ca^{+2}]\alpha_{Ca^{+2}}[CO_3^{-2}]\alpha_{CO_3^{-2}}}{Kps}$$

Equação 1: Onde, α é o coeficiente de atividade dos íons. Kps é o produto de solubilidade

$$\text{Atividade} = [Ca]^{+2}\alpha_{Ca^{+2}} \text{ ou } [CO_3]^{-2}\alpha_{CO_3^{-2}} \text{ (HORN,2001)}$$

O conceito de Kps deriva do equilíbrio. Para um exemplo 1:1, M^+X^- :



Equação 2: Onde **MX** é a atividade de um sólido puro ($a=1$), e os parênteses se referem a atividade, e não concentração.

O coeficiente de atividade é um fator que considera o efeito da inibição do movimento dos íons e dipolos pela concentração das substâncias iônicas e a viscosidade do meio. Essa correção é feita considerando dois fatores: força iônica e a carga do íon. Conhecendo-se a força iônica e a carga pode-se calcular o fator de correção, coeficiente de atividade iônica, ou também chamado de concentração efetiva. Essas atividades são portanto o valor correto a ser usado na expressão do equilíbrio (GUENTHER,1972).

Quando a atividade dos íons é maior que o K_{ps} , ou seja, a fração SR possui o valor >1 , é atingida a solubilidade crítica, ou seja, o sistema chega ao estado de supersaturação.

O K_{ps} e a solubilidade são fortemente dependentes da temperatura. É comum para soluções salinas o aumento da temperatura acarretar um aumento também da solubilidade. O caso do carbonato de cálcio é uma exceção, pois seu equilíbrio envolve um gás, como será visto na seção seguinte. Portanto, ao aumentar a temperatura, a solubilidade decai. Além disso, é importante notar que existem diversas estruturas cristalinas para o carbonato de cálcio, entre elas as mais relevantes são: calcita, aragonita e vaterita.

E por este motivo, a solubilidade dependerá também da formação específica que o cristal adquiriu, como pode ser visto na Figura 3:

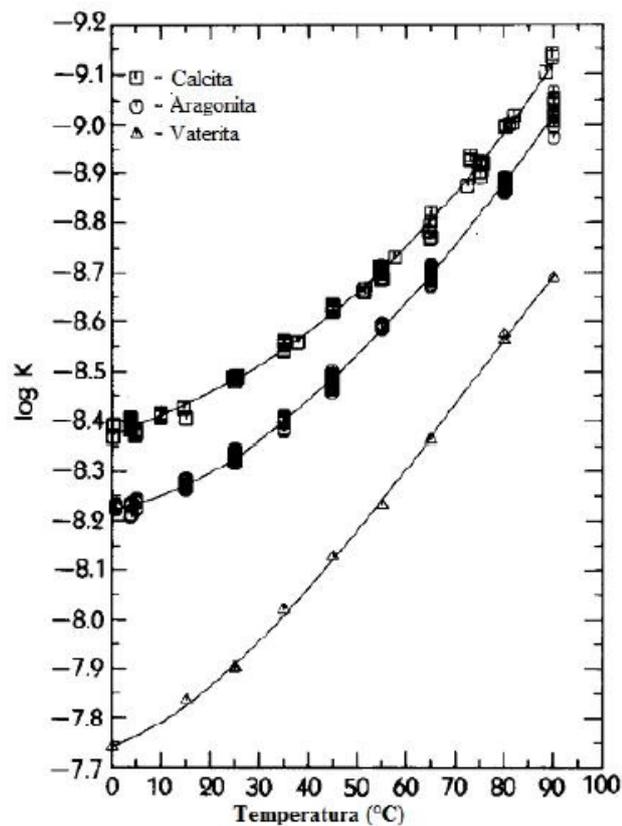
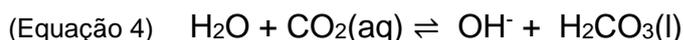


Figura 3: Constante de solubilidade (log k) do carbonato de cálcio em função da temperatura(°C). Adaptado de Plummer e Busenberg (1982)

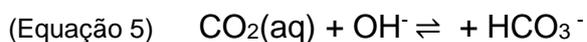
1.1.2 Equilíbrio das espécies envolvidas

Como aqui está sendo tratada especificamente a supersaturação do carbonato de cálcio, é necessário pensar no equilíbrio que envolve a formação deste. O equilíbrio químico do carbonato de cálcio é afetado pela concentração das espécies, pelo pH existente no meio e principalmente pela variação de pressão de CO₂.

Quando o CO₂ se dissolve em água com pH ácido a maioria das moléculas ficam livres, não associadas, isso é representado como CO₂(aq). Algumas moléculas se combinam com água, mas essa reação é mais lenta (equação 4) (NEHRKE, G., 1971).



É importante notar que em soluções alcalinas a reação abaixo se torna importante também:



No reservatório, como a profundidade é alta, a solução encontra condições de alta pressão. Nessas condições, o íon bicarbonato é encontrado em solução e esta espécie é mais solúvel. Uma vez que se começa a extração do reservatório, a pressão diminui, e o CO₂ que inicialmente estava aquoso vai para a forma de gás, ou seja desloca para esquerda na (equação 5), de acordo com o princípio de Le Chatelier.

A concentração de CO₂(aq) diminui, deslocando o equilíbrio da (equação 5) para esquerda, portanto, aumenta o pH. Ao aumentar o pH a espécie em solução que prevalece é o CO₃²⁻ (equação 6), como é possível observar na Figura 4:

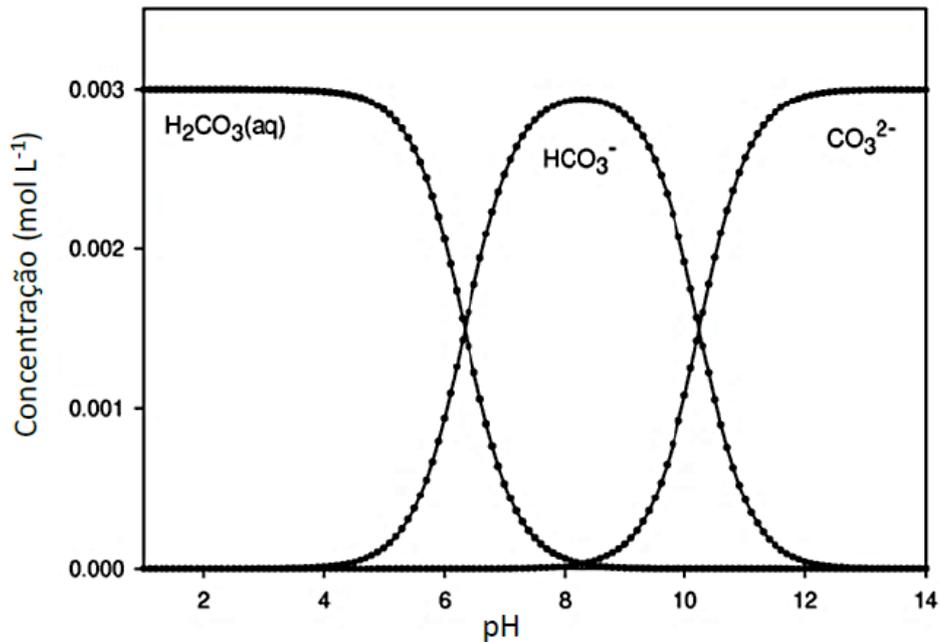
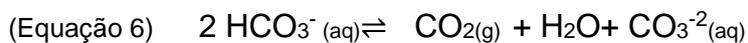
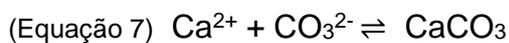


Figura 4: Concentração de espécies do carbonato de cálcio(mol.L⁻¹) em função da variação do pH. (Adaptado de Väisänen, 2011).



O bicarbonato de cálcio (CaHCO₃) é muito solúvel em água, mas o carbonato de cálcio (CaCO₃) não é.

A água de formação, água existente desde a formação do reservatório, geralmente contém íons bicarbonato e íons cálcio. Com a presença de ambos os íons, o carbonato de cálcio pode precipitar devido ao deslocamento do equilíbrio da equação abaixo no sentido direto:



Essa queda crítica na pressão pode ocorrer em qualquer lugar do sistema de produção, por exemplo, depois das perfurações, em um estrangulamento, ou em qualquer lugar da linha de produção. Além disso a precipitação de carbonato de cálcio pode se iniciar depois de anos de vida do campo.

1.1.3 Formação do primeiro núcleo estável

Uma vez atingida a supersaturação, não ocorre instantaneamente a precipitação. Além da supersaturação, é necessário também que ocorra a formação de um núcleo estável - primeira fase da precipitação. O motivo pelo qual a solução, após estar supersaturada, sofre estes processos é a mesma para todas as fases: A energia livre da solução inicial é maior do que a soma das energias livres do cristal inicial mais a energia da solução final (GIBBS,1876,1878 *apud* DE YOREO, J. J.; VEKILOV,P.G,2003), gerando um $\Delta G < 0$, ou seja, é uma transformação energeticamente favorável, espontânea. Para que a precipitação ocorra é necessário a formação de um núcleo estável, que tem como ponto de partida um pequeno centro cristalino chamado de *nuclei* ou *cluster*. Esta fase é chamada **nucleação**.

A nucleação começa com a formação de pequenos núcleos instáveis, que não possuem um somatório de energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia. Isso pode ser entendido considerando a energia livre e a formação de núcleos. Como na superfície as espécies estão menos ligadas às moléculas vizinhas do que as do seio, sua contribuição de energia livre para nova fase é maior. Essa energia age desestabilizando as moléculas. Com um tamanho muito pequeno de núcleo, as moléculas ficam mais na superfície, e portanto nesse momento adicionar moléculas só aumenta a energia livre do sistema, e esses núcleos formados vão se dissolver e voltar a solução ao invés de crescer. Uma vez que o núcleo atinja um tamanho suficiente - ou seja, tenha um raio crítico (r^*), a energia livre associada a interação entre os componentes do cristal e o seio da solução (energia livre das espécies do centro do *cluster*) é suficientemente alta para vencer a energia da superfície, e cada adição de molécula diminui a energia do sistema. Esse fenômeno é chamado de efeito de Gibbs-Thomson (DE YOREO, 2003), o qual pode ser observado na Figura 5:

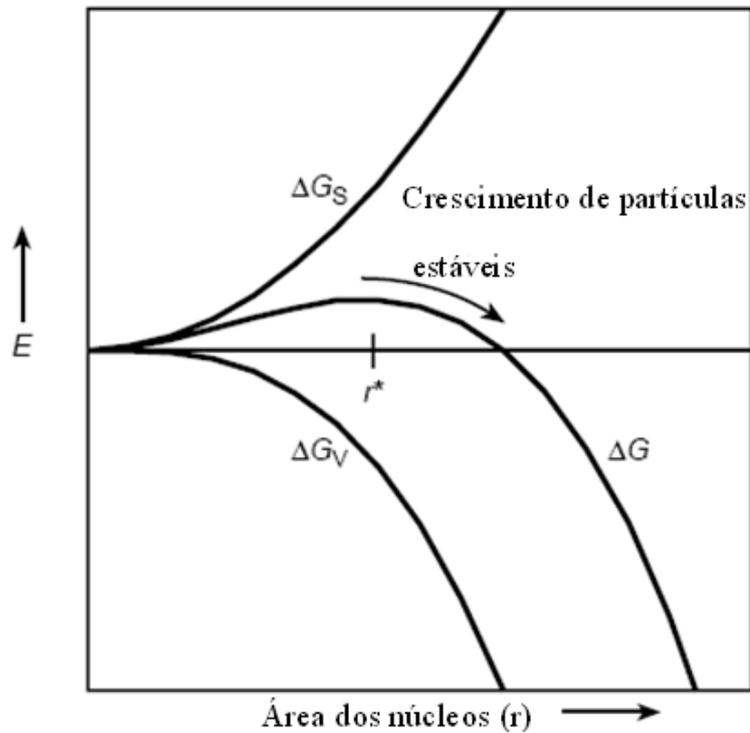


Figura 5: Diagrama de energia associada ao processo de nucleação, onde ΔG_S é a energia livre das espécies na superfície, ΔG_V a energia livre das espécies no centro do *cluster* e ΔG é a energia resultante de uma partícula esférica com raio r . Adaptado de Horn e Rieger (2001).

A taxa de formação de cristais, além de depender da energia como mencionado acima também depende da supersaturação. O tempo de aparecimento dos cristais pode ser aproximado para o chamado tempo de indução, essa discussão será feita ainda nesta seção. O tempo de indução e a supersaturação possuem uma relação onde o tempo decai exponencialmente com o cubo da concentração na supersaturação. Conforme representado na Figura 6:

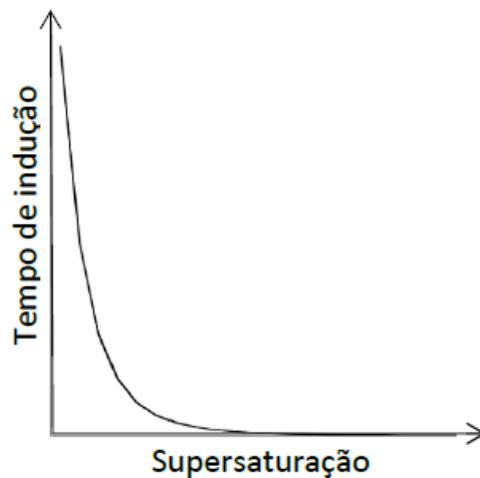


Figura 6: Representação gráfica da relação entre tempo de formação de cristais com a supersaturação. ADAPTADA (DE YOREO, 2003)

Com isso, é possível entender que em concentrações altas onde a solução já está inicialmente supersaturada, não é possível observar o tempo de indução dos cristais. Visto que, ao adicionar os íons envolvidos, a precipitação ocorre imediatamente.

Além disso, é preciso diferenciar o tempo de indução do tempo de formação dos cristais.

A detecção dos cristais nas técnicas atuais não consegue determinar apenas o tempo da formação do primeiro núcleo estável - tempo da nucleação (T_n). Atualmente o tempo medido engloba o tempo que leva para a determinada técnica detectar o cristal, ou seja, crescer até um tamanho detectável (T_g) e o tempo para o alcance do estado estacionário (T_r) que é muito pequeno e pode ser desconsiderado. Como um cristal permanece na fase do crescimento (que será estudada em 1.1.4) durante um tempo maior do que na fase da nucleação, T_n também pode ser descartado e podemos aproximar o tempo de indução então para o tempo de crescimento do cristal. $T_{ind} \approx T_g$

Não obstante, essa é apenas a teoria clássica da nucleação, novos conceitos e conhecimentos têm surgido neste campo da literatura recentemente.

Os modelos da teoria não clássica envolvem modelos como PNC (*cluster* de pré-nucleação) estudado em D. Gebauer (2011,2014), ou nucleação por dois passos - que foi estudado em proteínas por P. R. ten Wolde(1997) e P. G. Vekilov (2010). Para o carbonato de cálcio uma teoria não-clássica que vem sendo estudada sugere uma sequência de processos complexos que pode incluir a formação de *cluster* de

íons e frequentemente resulta em nanopartículas amorfas de carbonato de cálcio como uma fase inicial do sólido (D. GEBAUER, 2014 e NIELSEN, M.H,2014)

A nucleação, entretanto, é somente a primeira fase da precipitação. Após a formação deste núcleo estável ocorre o crescimento ou aglomeração.

1.1.4 Crescimento e aglomeração

Diferente da nucleação, que ocorre em uma escala de tempo curta, o **crescimento** é um processo mais lento que pode ocorrer por diversas vias (WESTIN, K. J. e RASMUSON, A. C., 2005). Para o estudo do crescimento também é necessário o uso dos conceitos estudados em nucleação, porém os mecanismos de controle desse processo são maiores em número e variedade. Os parâmetros importantes aqui então são: a supersaturação, já definida anteriormente em 1.1.1, e a energia livre associada a facilidade de formação de cristais.

Existem vários modelos propostos para o estudo do crescimento de cristais, um desses modelos altamente difundido é modelo de camada de difusão (MULLIN, 2001; KOUTSOUKOS *et al.*, 2007). Nesse modelo de Gibbs-Valmer, a superfície do cristal é formada por regiões planas chamadas terraços. Em cima desta região, podem crescer camadas gerando "degraus" (CHERNOV 1961, 1984, 1989). Estes degraus podem ser formados de forma incompleta gerando "quinas". Conforme mostra a Figura 7:

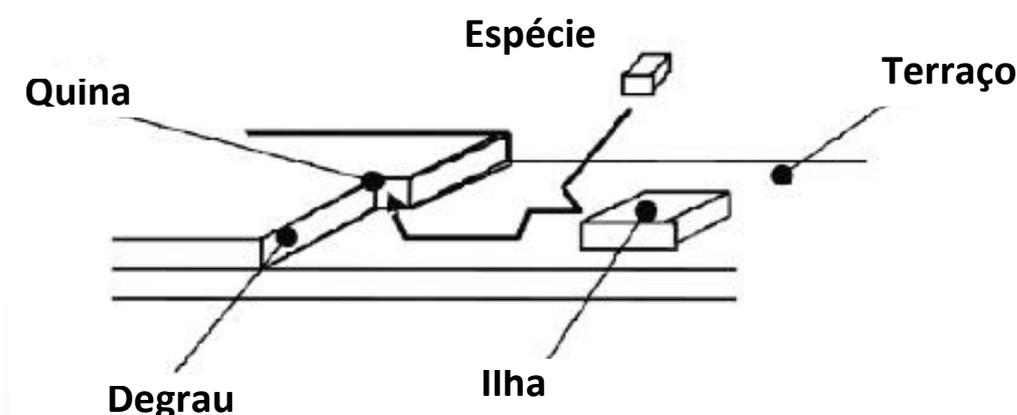


Figura 7: Mostra os locais onde a molécula de soluto pode ser depositada. Terraço, ilha, degrau e a quina. Adaptado DE YOREO, 2003

É importante considerar a formação principalmente das quinas, pois as espécies que se prendem a quina são mais fortemente ligadas do que as que se ligam ao terraço ou aos degraus, ou seja, elas se aderem mais facilmente. As espécies que se ligam a quina podem vir direto da solução ou podem ser adsorvidas no terraço e posteriormente serem dessolvatadas.

Para deixar o cristal, o processo inverso ocorre, as moléculas da quina deixam mais facilmente o cristal, logo a cinética do crescimento está diretamente ligada à densidade dessa quina. Os cristais crescem mais rapidamente quanto maior for o tamanho/área superficial desta. Esta informação é de importante uso, pois caso se deseje evitar o crescimento do cristal, isto pode ser feito bloqueando esses sítios (DE YOREO, 2003).

Além dessa avaliação, a cinética de formação de ligação e quebra de ligação tem a mesma importância e também deve ser considerada. Geralmente, o processo de crescimento é calculado pela coeficiente cinético como pode ser visto em Chernov (1961, 1984), que faz um estudo detalhado sobre esse aspecto.

Já a **aglomeração** é determinada pela interação entre as partículas, seus tamanhos e as condições do sistema como um todo. De forma oposta ao crescimento, a aglomeração é apenas a junção dos cristais previamente formado (SENA, 2011).

O processo de precipitação completo se resume, finalmente, em três fases: nucleação, crescimento e aglomeração.

- Nucleação: Formação dos núcleos homogêneos de cristalização que crescem originando os cristais.
- Crescimento: Acontece o transporte de massa das espécies da solução em direção aos núcleos formados na nucleação.
- Aglomeração: Ocorre a aderência de cristais em crescimento, originando cristais maiores.

1.2 Inibidores

No campo da indústria do petróleo, entretanto, o objetivo é evitar a precipitação e conseqüentemente a incrustação inorgânica nos poços produtores. Para isso existem algumas possibilidades, sendo a adição de agentes químicos a mais difundida na indústria de petróleo. Esses agentes adicionados são conhecidos como inibidores, que fazem parte de um tratamento de prevenção da formação e deposição e não de remediação. Esse tipo de tratamento preventivo, em geral, possui custos mais baixos.

Os inibidores de *scale* (incrustação inorgânica) mais utilizados são os fosfonatos, porém novos inibidores estão sendo usados em testes, como os de base polimérica. É importante notar que diferentes classes de inibidores atuam através de mecanismos diferentes. Existem três principais tipos de mecanismos: Dispersão, inibição *threshold* (não crescimento do cristal) e modificação dos cristais.

- Dispersão: Não há aglomeração de cristal devido a repulsão eletrostática, logo não ocorre a aderência de metais à superfície e logo não há crescimento para formar um precipitado.
- Não crescimento dos cristais: Não há crescimento do cristal pois os sítios ativos dos cristais são bloqueados.
- Modificação nos cristais: A morfologia do cristal é deformada prevenindo a formação da forma cristalina regular e um acúmulo da incrustação.

Quando se trata dos inibidores para carbonato de cálcio, ainda é possível classificá-los em dois subgrupos principais de acordo com as suas formas de atuação. A primeira envolve a complexação dos íons de Ca^{+2} . Quando ocorre a complexação e há menos íons cálcio disponível ocorre atraso ou anulação da nucleação. A segunda envolve o não crescimento ou aglomeração dos cristais, causada pelo aumento da energia interfacial dos cristais (BAZIN et al., 2005; TANTAYAKOMT et al., 2005).

As Figuras de 8 a 12 apresentam alguns inibidores clássicos:

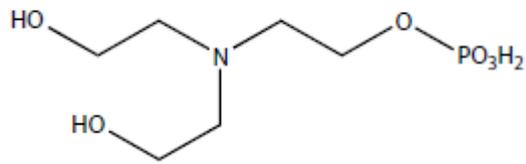


Figura 8: Éster de fosfato

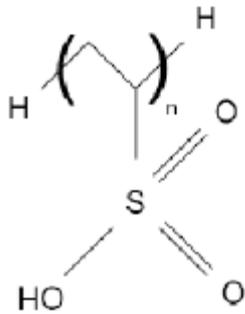


Figura 9: ADTPF (ácido dietileno triamino pentametileno fosfônico)

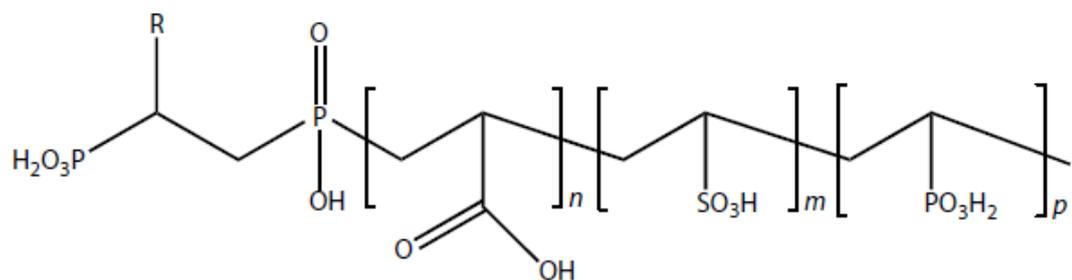


Figura 10: Polifosfonato com polímeros na terminação, onde R= H ou PO₃H₂

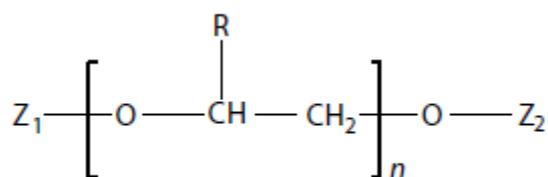


Figura 11: Poliglicolfosfonato, onde R= H ou CH₃

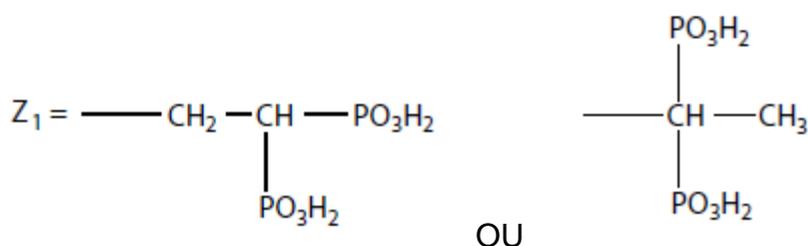


Figura 12: Z₂ = H, alquil, aril ou Z₁

As estruturas dos inibidores mais comuns, como exemplificados nas Figuras de 8 a 12, costumam ter cadeias de carbonos grandes e as pontas das cadeias com características polares (cabeças-polares). Mesmo com esse perfil em comum, não são exatamente moléculas tensoativas, entretanto podem apresentar características semelhantes e formarem o que chamamos de micelas ou até mesmo pequenos agregados.

Quando se tem a presença de um tensoativo na água, ocorre uma distorção das moléculas de água pela presença do grupo hidrofóbico que diminui a entropia total do sistema. Estas moléculas são transportadas para a interface e as moléculas de água são liberadas, e então a entropia aumenta no sistema novamente. Um processo semelhante pode acontecer com o "excesso" de inibidor. Uma vez que este esteja presente em grande quantidade no meio, é possível que a interação deixe de ser exclusivamente com o cátion de interesse e que as moléculas de inibidor interajam entre si.

Abaixo de uma temperatura crítica, a solubilidade do monômero do surfactante cresce até um ponto que a formação de micelas começa e a associação de espécies começa a ser favorecida termodinamicamente. A micela, simplificando, é uma estrutura semelhante a um hidrato cristalino, então essa variação de energia que está indo do cristal para a micela será **menor** do que a mudança que irá ocorrer

nas espécies de monômeros em solução. Termodinamicamente, então, a formação de micelas favorece o aumento da solubilidade (MYERS, 1999).

A concentração de monômero pode variar levemente em altas concentrações, porém as micelas estarão na forma predominante quando se atingir um valor acima da cmc (concentração micelar crítica) (MYERS, 1999). Conforme representado na Figura 13:

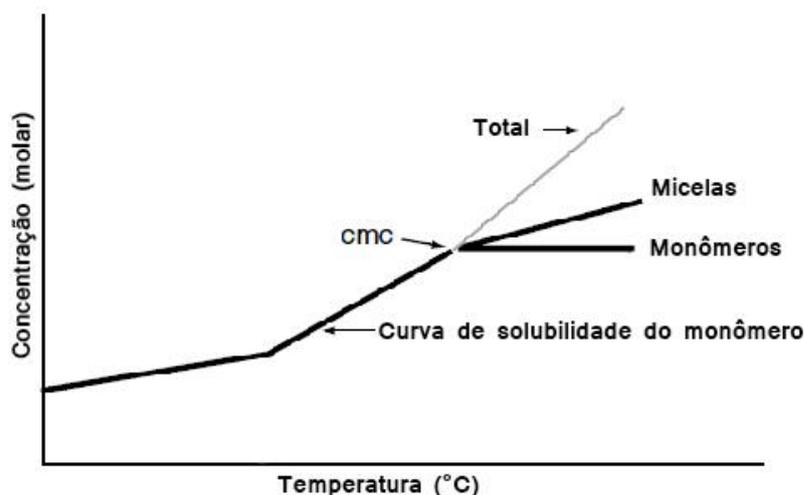


Figura 13: A relação entre temperatura-concentração para tensoativos e sua importância pode ser vista neste gráfico. Onde é apontada a solubilidade associada somente ao monômero, e após alcançar a cmc, a solubilidade relacionada a possível formação de micela e a solubilidade total esperada para a não formação de micelas (Adaptado de MYERS, 1999).

Um número importante de manifestações físicas da formação de micelas tem sido estudada em trabalhos sobre a agregação de surfactantes. As técnicas mais clássicas de propriedades da solução são: tensão superficial, condutividade elétrica e turbidez. Curvas destas em função da concentração de surfactantes irão exibir normalmente grandes descontinuidades.

A mudança repentina em uma propriedade medida é interpretada como indicação de uma mudança na natureza das espécies do soluto, afetando a quantidade medida. A **condutimetria** é a técnica que mede o fluxo de íons que atravessa o espaço entre dois eletrodos numa solução eletrolítica. A intensidade deste fluxo depende da tensão aplicada, da carga, da mobilidade do íon (esta dependente do volume, temperatura e viscosidade do solvente) e da concentração (SHEDLOVSKI, 1971). Portanto, no caso da medida de condutividade, a descontinuidade do gráfico pode ser associada a um aumento de massa por unidade de carga das espécies

condutoras. Isso é, as espécies primárias condutoras saem de uma espécie pequena, com grande mobilidade, monomérica para um agregado com massa maior. Este agregado raramente possui carga final igual a soma das espécies anteriores visto que nos aglomerados há uma interação iônica forçada (MYERS, 1999).

A medida de condutividade pode ser utilizada para medir a cmc - objeto de interesse desse estudo - e também outros valores ou parâmetros de interesse (GALGANO, P.D., 2012).

1.3 TÉCNICAS/MÉTODOS

Os métodos para a avaliação da precipitação de carbonato de cálcio podem ser complexométricos (BEN AMOR *et al.*, 2004). Eles podem ser também espectrométricos como em Chen, 2005 onde há o uso do ICP (plasma por acoplamento indutivo) para analisar a formação de precipitado no seio da solução e a incrustação formada na superfície de um metal.

Esses dois métodos citados são usados de modo *off-line*, ou seja, são métodos nos quais a determinação das variáveis acompanhadas do processo são realizadas fora do sistema de precipitação (NAGY *et al.*, 2013).

Os métodos também podem ser acompanhados em tempo real por processos *inline* ou *online*. Para este trabalho serão escolhidas técnicas de acompanhamento em tempo real do tipo *inline* e *online*.

Nas técnicas *inline* há contato direto com a linha de processo (*in-situ*), interagindo direto com a amostra, enquanto no método *online* não ocorre esse contato.

1.3.1 FBRM

Uma das técnicas utilizadas para o acompanhamento *inline* de precipitados é a medida por feixe focalizado. Nesse tipo de técnica ocorre a medida do retroespalhamento sofrido por um feixe de laser. É um método baseado na medida da dispersão da luz refletida provocada pela sua interação com partículas presente em suspensão.



Figura 14: Diferentes espalhamentos de acordo com a direção da luz incidente (ADPTADO DE LARROZA, E.G, 2011).

O método utiliza um *laser* (5 mW, 780 nm) que é acoplado a uma sonda submersível através de uma fibra óptica. Esse feixe de *laser* é desviado do eixo central da sonda e focado em um meio disperso com um canal ótico (AL NASSER *et al.*, 2008).

Durante as medições, o laser faz uma varredura em trajetória circular na interface entre a janela da sonda e o sistema de partículas. A velocidade rotacional do laser é maior que a velocidade de deslocamento dos cristais em suspensão. Conforme o feixe de laser movimentar-se, as partículas ou estruturas individuais da partícula refletem a radiação de volta para a sonda. As partículas mais próximas à janela de medição dispersarão pulsos distintos. Esses pulsos de dispersão são detectados pela sonda e traduzidos em comprimento de corda, baseado no cálculo simples da velocidade de varredura multiplicada pela extensão de pulso (tempo); um comprimento de corda é definido simplesmente como a distância em linha reta de uma borda da partícula ou estrutura da partícula a outra (BAKARET *et al.*, 2010)

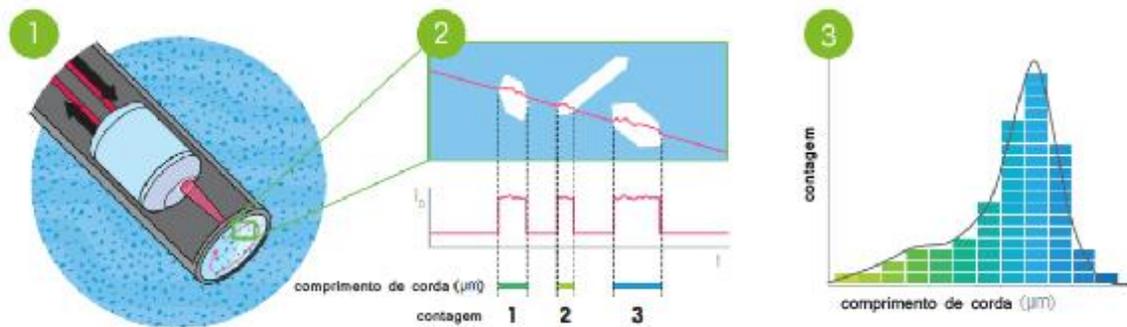


Figura 15: Esquema representativo de aquisição de dados do FBRM, onde (1) Mostra os sólidos em solução que passam pela janela enquanto o feixe do laser circular faz uma varredura (2) Mostra como o comprimento de corda é calculado: extensão dos pulsos x velocidade da varredura (3) Mostra o gráfico formado pelo número de comprimento de cordas x comprimento de cordas em micrometros (Adaptado de Mettler Toledo).

O comprimento de corda como mostrado na Figura 15 é calculado com a extensão do pulso multiplicada pela velocidade de varredura. Isto para partículas com formas semelhantes entre si pode ser aproximado para o tamanho da partícula, o que para o carbonato de cálcio será assumido daqui em diante.

A técnica em questão permite analisar suspensões de partículas com dimensões entre $2\mu\text{m}$ a $1000\mu\text{m}$. A vantagem dessa técnica é que as informações referente ao número de partículas são obtidas em tempo real. O monitoramento em tempo real possui a vantagem de permitir que parâmetros que possam influenciar na distribuição de tamanho de cristais (temperatura, velocidade de agitação, concentração de reagentes, etc.) possam ser controlados para se obter cristais com características específicas (KOUGOULOSA, 2005).

Há na literatura uma vasta gama de trabalhos aplicando esse método nos processos de cristalização e precipitação (BARETT *et. al.*, 2005; FUJIWARA *et. al.*, 2002; SISTARE *et. al.*, 2002; AL NASSER *et. al.*, 2008 e HU *et. al.*, 2008) assim como em processos de floculação e aglomeração (NEGRO *et. al.*, 2007; KIRWAN, 2009; OWEN *et. al.*, 2007).

É importante notar que o número total de cordas dados pelo FBRM não é um número real de densidade de partículas - é apenas o número de partículas passando em frente a superfície plana da lente. Entretanto, isso ainda pode ser um valor muito

interessante sobre o processo de cristalização e a ação de um inibidor, pois o aumento ou diminuição do número de partículas comparadas com o branco fornece subsídios para se retirar conclusões referentes a ação do mesmo (SPEIGHT, 2015).

Uma complicação associada ao uso dessa técnica e que deve ser levada em consideração é a aglomeração de partículas na sua janela de safira (AL NASSER *et al.*, 2008), que ocorre em determinadas condições, principalmente em operações em alta temperatura e sólidos de baixa granulometria. Este fenômeno pode levar a variações nos dados, uma vez que a quantidade de partículas reais não estaria sendo contato por uma barreira física que impede o laser de fazer a contagem correta. Logo, cuidados especiais devem ser tomados ao usar esta técnica para sólidos com partículas finas, como o carbonato de cálcio.

1.3.2 Análise de Imagens

Outra técnica para acompanhamento *online* de precipitações é a análise de imagens através do acompanhamento da variação na aquisição das componentes de cor *Red, Blue and Green* (RGB). Na literatura há relatos do emprego de webcam em análises químicas, biológicas e ambientais. Gaiao e colaboradores utilizaram as imagens digitais obtidas a partir de um webcam na detecção do ponto de viragem de titulações ácido-base e os resultados obtidos foram concordantes com aqueles obtidos visualmente (GAIAO *et al.*, 2006).

Simon e colaboradores utilizaram um sistema de aquisição de vídeo para determinar a largura da zona metaestável durante a cristalização da cafeína e óleo de palma. O desempenho do método foi comparado com os resultados obtidos por medidas de reflexão de um feixe de laser e espectroscopia no ultravioleta visível. Foram obtidos resultados compatíveis entre os três métodos (SIMON *et al.*, 2009).

No grupo de pesquisa do NQTR/IQ/UFRJ, foi desenvolvido um método que utiliza uma webcam para o monitoramento de precipitações e cristalizações. Imagens do sistema são capturadas em tempo real em um intervalo de tempo definido pelo usuário, através de software que monitora variações nas componentes R (*Red*), G (*Green*) e B (*Blue*) pixel a pixel das imagens. As componentes de uma imagem comum é mostrada abaixo a título de exemplificação:



Figura 16: Imagem que representa os valores das componentes RGB para cada cor.

As componentes RGB são diferentes para cores diferentes como é mostrado na figura 16. Alterações nos valores dessas componentes são geradas pela reflexão causada pela dispersão de luz associada às partículas em suspensão. Dependendo do comprimento de onda de absorção desta partículas, as componentes terão valores maiores ou menores e estas alterações são detectadas pelo programa. Para o caso do carbonato de cálcio, que é um sólido branco, tem-se um valor igual para a variação de cada componente, que além de igual, é o valor máximo vetorial, como pode ser observado na figura 17:

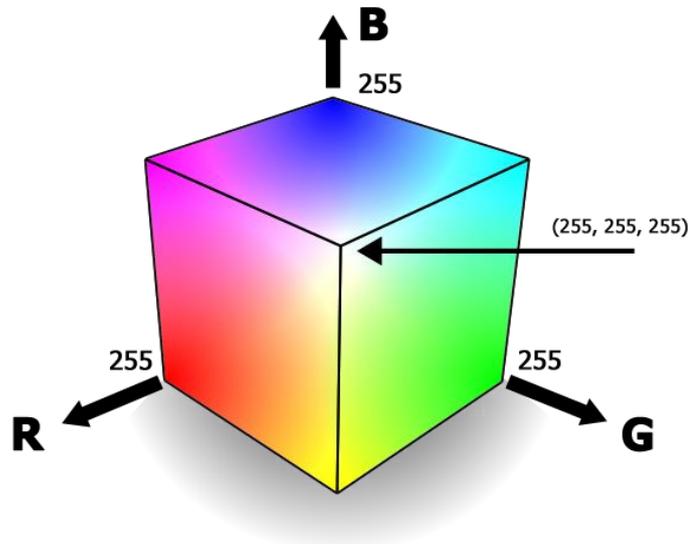


Figura 17: Cubo RGB (*Red, Green and Blue*), onde é mostrada a escala vetorial de 0-255, e a coordenada do máximo (255,255,255) é apontada como a cor do Branco.

Além disso, o software permite a análise de uma área específica ou inteira da imagem capturada pela câmera. As coordenadas da área selecionada são armazenadas e o software calcula o valor médio dos valores de RGB. O perfil do software é mostrado na Figura 18:

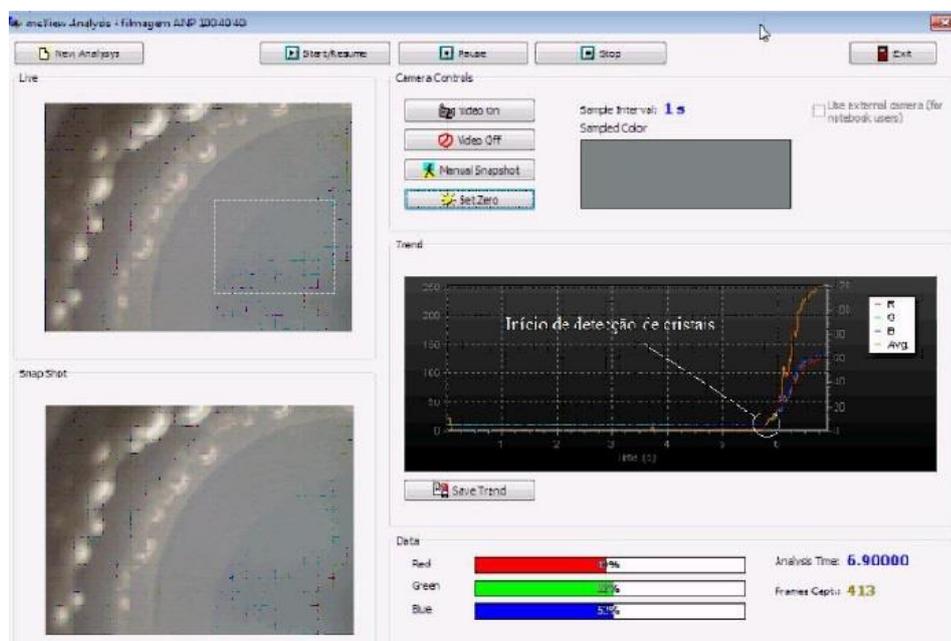


Figura 18: Imagem mostra o software com a área de seleção que pode ser escolhida, o botão para a função *setzero* como é mostrado graficamente o aparecimento dos cristais. Adaptado de VENÂNCIO, 2017.

No software há a possibilidade de escolher uma área de seleção da câmera, com isso, uma região menos propensa a formação de bolha, por exemplo, pode ser eliminada.

Após a escolha e o início do experimento, no qual amostras são adquiridas a cada 1s, é possível utilizar a função *set zero*. A função *set zero* normaliza a curva, traz os pontos atuais, ou seja, a intensidade atual que está sendo emitida na solução homogênea para o zero.

Após o tempo de indução, surgem partículas em suspensão, que irão dispersar a luz, aumentando a intensidade desta. Logo, como é possível notar na Figura 18, há um aumento claro que determina o início de detecção dos cristais, que pode ser observado de forma amplificada na Figura 19:

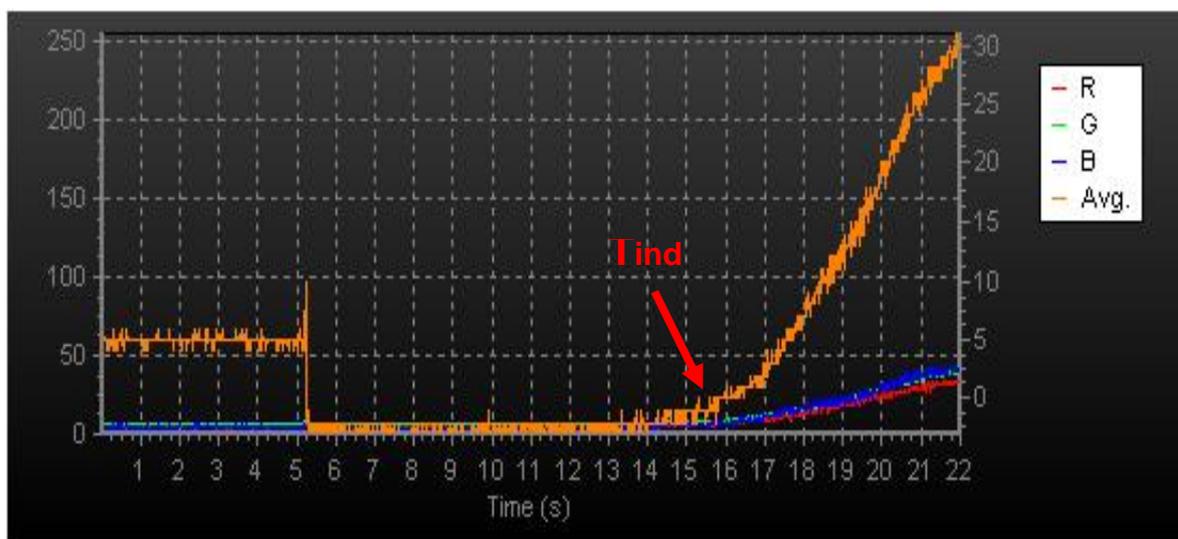


Figura 19: Exemplo de um experimento não elaborado nesse trabalho no qual o software mostra o tempo de aparecimento de cristais, também chamado de tempo de indução (T_{ind}), de forma gráfica.

Posteriormente esses dados são tratados no Excel, uma média é feita sobre os valores e esta média é chamada de R_{avg} , que é a média entre as componentes normalizadas (desconta as componentes adquiridas antes do *set zero*). O desvio padrão é calculado e também o intervalo de confiança. Assim, estatisticamente é possível calcular o ponto no qual se inicia a formação de cristais detectáveis, ou seja, o tempo de indução.

Da Silva aplicou o método em questão para avaliar a precipitação do ácido adípico em água. O autor observou que entre os parâmetros de configuração da câmera utilizada, o ganho e o brilho foram os que tiveram maior impacto sobre o de-

sempenho do método. Os resultados obtidos foram comparáveis àqueles obtidos pelo método calorimétrico e turbidimétrico (DA SILVA, 2008). Pereira utilizou o mesmo método para avaliar a precipitação de sulfato de bário em diferentes condições de temperatura e salinidade. Em seu trabalho foi realizada uma análise qualitativa dos dados obtidos a partir dos valores de RGB para avaliar o desempenho do método na detecção do início da precipitação do sulfato de bário. O método apresentou desempenho satisfatório na detecção do início da precipitação em condições de alta supersaturação (PEREIRA, 2009).

Algumas de suas vantagens residem em ser uma técnica não invasiva, visto que a câmera que captura a imagem não está em contato com a solução de trabalho. É feita em tempo real, ou seja, o software capta esses dados simultaneamente com o acontecimento da reação e também tem um baixo custo associado.

1.3.3 Condutimetria

Por fim, a técnica de **condutimetria** pode ser utilizada para checar uma possível formação de agregados entre as moléculas do inibidor. O Condutivímetro é um equipamento utilizado para medir a condutividade iônica de uma solução. A condutividade iônica é medida através do fluxo de íons que atravessa o espaço entre dois eletrodos submersos numa solução eletrolítica; geralmente duas placas de platina de áreas conhecidas são posicionadas paralelamente uma à outra, com distância conhecida. A intensidade do fluxo depende da tensão aplicada, da concentração, da carga e da mobilidade dos íons presentes na solução. A mobilidade de um íon depende de seu volume hidrodinâmico, da viscosidade do solvente e da temperatura (SHEDLOVSKI, 1971).

Uma das grandes vantagens do uso desta técnica é o baixo custo do equipamento, a rapidez com que pode-se realizar a medida (uma titulação demora cerca de meia hora) e a alta precisão.

1.3.4 Teste de compatibilidade

Os testes de compatibilidade são feitos para avaliar se os inibidores testados reagem com algum componente da matriz, principalmente com os cátions em

solução, como o cálcio. O produto é considerado aprovado se não ocorrer precipitação, e reprovado caso ocorra turvação ou precipitação. Esses testes são feitos comumente na tentativa de uso de um novo inibidor, sendo este o primeiro passo. Caso ele seja compatível com o meio e a matriz, ou seja, obtenha aprovação neste teste, posteriormente ele segue sendo testado em relação a sua eficiência.

2. Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição de inibidores sobre a cristalização de carbonato de cálcio para sistema em batelada.

2.1 Objetivos Específicos

Utilizar a análise de imagens e medidas de reflectância por feixe focalizado para avaliar o efeito da adição de inibidores sobre o tempo de indução do carbonato de cálcio.

Utilizar medidas de reflectância por feixe focalizado para avaliar o efeito da adição de inibidores sobre a aglomeração e o crescimento do carbonato de cálcio.

Comparar as técnicas de análise de imagens e reflectância por feixe focalizado mediante a medidas de tempo de indução.

3. Procedimento Experimental

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Reagentes, soluções e condições experimentais

3.1.1.1 Reagente e soluções

As soluções utilizadas de NaCl P.A 120.000 ppm em Cl^- e a solução de CaCl_2 P.A 20.186 ppm em Ca^{+2} foram preparadas em estoque. A concentração de cálcio foi determinada por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). A solução de NaHCO_3 8000 ppm em HCO_3^- , por sua instabilidade, era preparada todos os dias e tampada imediatamente a fim de diminuir erros. Todas as soluções foram filtradas à vácuo com o sistema da Millipore com membrana de celulose com porosidade média de 0,45 μm e preparadas com água deionizada tipo I. Toda a vidraria também era lavada com ácido nítrico inicialmente e posteriormente água deionizada tipo I.

3.1.1.2 Condições experimentais

Todas as reações foram realizadas no reator automático Easy Max 102 da Mettler Toledo, um sistema em batelada. O volume final utilizado no reator era sempre de 80mL, e rotação de 300 rpm com uso do mesmo agitador magnético. O pH era ajustado para 6,0 antes de iniciar todo experimento. Os experimentos foram feitos em diferentes temperaturas 60°C e 80°C

Colocava-se no reator as soluções de cálcio, de cloreto de sódio, água e inibidor. Iniciava-se o aquecimento, o pH era ajustado e todo o esquema experimental era montado. Após estabilização do sistema, a solução de bicarbonato de sódio era adicionada e esse tempo era marcado nos respectivos softwares, onde posteriormente com o tratamento de dados, este tempo de adição se tornava o tempo zero.

A concentração escolhida para os inibidores foram as concentrações de 0,1% v/v e 0,01% v/v. O primeiro inibidor utilizado foi o EDTA, por ser tratar de um inibidor clássico que poderia ser usado de modelo comparativo. Posteriormente utilizou-se inibidores comerciais, como o inibidor ES, (EES- Si- 229(s)), é um inibidor comercial sólido do qual foi feita uma solução que foi filtrada e utilizada em diferentes concentrações. Os inibidores PV (Poly vinyl sulfonic acid), 8019 e 9456. Os meios utilizados nos experimentos foram alta concentração e baixa concentração. Estes foram escolhidos visando simular as concentrações reais de reservatório e também

observar o comportamento em um condição limite, ou seja, situação onde a concentração é ainda maior que a média comumente encontrada nos reservatórios.

a) Em baixas concentrações: $[Ca^{+2}] = 600$ ppm $[Cl^-] = 40.000$ ppm $[HCO_3^-] = 300$ ppm

b) Altas concentrações: $[Ca^{+2}] = 10.000$ ppm $[Cl^-] = 40.000$ ppm $[HCO_3^-] = 1.000$ ppm

a) Baixas concentrações:

Para baixas concentrações utilizou-se o FBRM modelo S400 da Mettler Toledo para medir a quantidade de partículas em diferentes tamanhos na suspensão. Como o carbonato de cálcio gera um problema já explicado anteriormente na seção **1.3.1** de acúmulo de sólido na janela do FBRM, a sonda não pôde ser mantida no reator durante todo o experimento como geralmente é feito na literatura para outros sólidos. Para solucionar este problema, a sonda foi removida do reator a cada oito minutos, lavada com ácido nítrico e posteriormente com muita água. Então, era reinserida e posteriormente aguardava-se estabilização do sistema e iniciava-se uma nova aquisição de dados durante dois minutos. Este procedimento foi repetido inúmeras vezes até no mínimo 90 minutos de experimento. Uma média entre esses intervalos de aquisição e suas respectivas contagens de cordas foi feita.

Utilizou-se também a técnica de análise de imagens, onde as imagens do sistema são tiradas em tempo real através da webcam da marca LifeCam HD. O software mcView - desenvolvido no NQTR-IQ-UFRJ - mostra a imagem capturada pela câmera através das componentes RGB (*red*, *green* e *blue*), mostra as variações ocorridas para o monitoramento de precipitações e cristalizações

O esquema experimental descrito está representado na Figura 20:



Figura 20: Esquema experimental para baixas concentrações utilizando o reator EasyMax 102 automatizado. Aponta-se na figura o uso da *webcam*, sensor de temperatura, a probe do FBRM e o a iluminação feita através do led.

b) Altas concentrações

Para baixas concentrações utilizou-se o FBRM modelo S400 da Mettler Toledo que permite medidas na faixa de 2 a 1000 micrometros com aquisição *inline* (obteve informações em tempo real). O mesmo procedimento experimental usado em baixas concentrações foi repetido para uso da sonda.

A análise de imagens através do uso da *webcam* não foi utilizada neste caso, o motivo desta escolha é explicado na seção 4.2. Portanto, o esquema experimental para este meio é mais simples, como observado na figura 21:

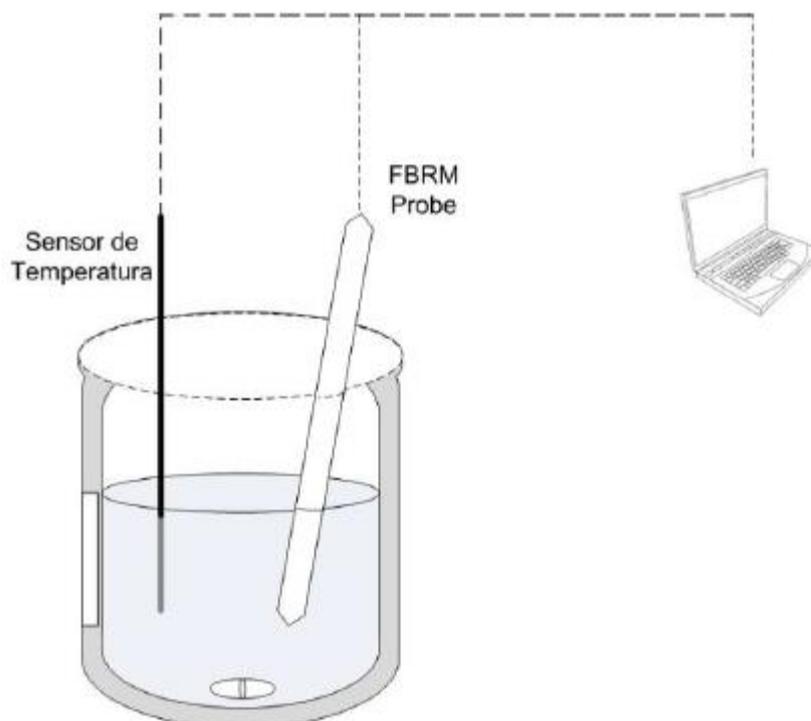


Figura 21: Esquema experimental para altas concentrações, no qual há o uso da probe do FBRM é posicionada à 45°, e o uso do sensor de temperatura, pelo qual o reator realiza o controle em tempo real.

Os brancos utilizados para ambos continham o meio salino, cloreto de cálcio, bicarbonato de sódio sem inibidor.

Foram avaliados inicialmente inibidores conhecidos como EDTA, e posteriormente inibidores comerciais. Estes foram testados em função da temperatura e concentração dos íons precipitantes.

3.1.1.3 Condutimetria

Utilizou-se um condutímetro Mettler Toledo InLab® 731 NTC30KΩ, que mede de 0,01-1000mS/cm, e pode ser usado na faixa de temperatura de 0-100°C.

O experimento foi realizado em um placa de aquecimento, foi utilizado um agitador magnético e a temperatura foi controlada pelo medidor interno do condutímetro. Iniciou-se o experimento sem a presença de inibidor ($v=0,00\text{mL}$), mediu-se a condutividade do branco no tempo zero. Posteriormente adicionou-se o

inibidor de 1 em 1 mL a cada dois minutos. Este procedimento foi repetido até alcançar o volume de interesse 8 mL de inibidor, após, as adições foram de 2 em 2 mL.

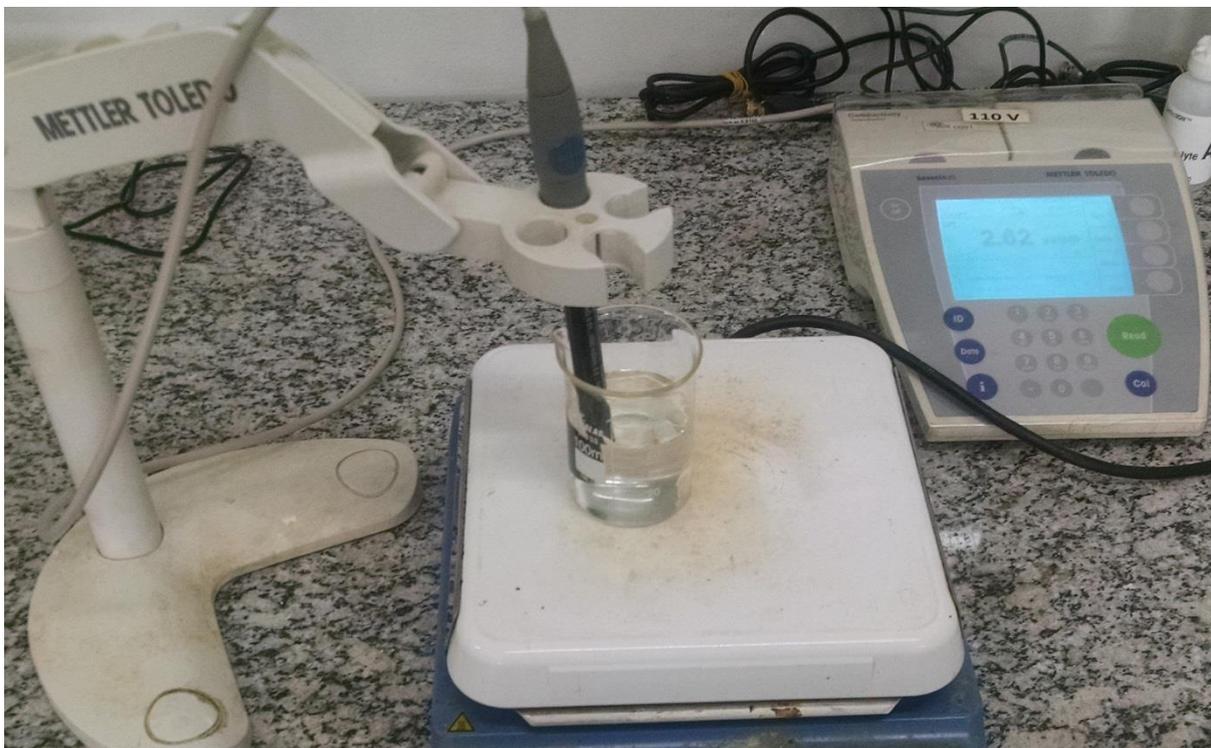


Imagem 22: Esquema experimental da medida de condutividade, onde temos em um becher o agitador magnético e o condutivímetro sobre uma placa de aquecimento.

3.1.1.4 Teste de compatibilidade

A metodologia seguida para este trabalho estava de acordo com a norma de monitoração e controle da incrustação no tratamento de óleo e da água oleosa da Petrobras.

Foi considerada a composição do trabalho com maior teor de cálcio (altas concentrações), no meio de NaCl (mesma concentração utilizada nos experimentos). Todas as soluções foram previamente filtradas. Os testes foram realizados em duplicatas e as soluções de volume final 80,0mL foram colocadas na estufa na temperatura de 80°C.

A avaliação visual da compatibilidade foi realizada:

- Após uma hora à temperatura ambiente;
- Após uma hora na maior temperatura da planta;
- Após vinte horas na maior temperatura da planta;
- Após resfriar até temperatura ambiente.

De acordo com esta norma, o produto é considerado aprovado se não houver turvação ou formação de precipitado numa concentração cinco vezes maior à concentração proposta ou 500 ppm, o que for maior.

4. Discussão

A discussão desse trabalho será feita primeiro sobre as técnicas utilizadas nos meios de baixas concentrações: análise de imagens e medida de reflectância por feixe focalizado. Em seguida, é feita uma comparação entre a medida de tempo de indução feitas por estas técnicas. Posteriormente avalia-se para meios de altas concentrações aglomeração/crescimento de cristais.

4.1 Baixas Concentrações

Os experimentos feitos em baixas concentrações foram divididos em duas etapas, à 80°C, e à 60°C.

4.1.1 Avaliação do tempo de indução utilizando análise de imagens

Para os experimentos com baixas concentrações, foi usado o software mc View com o objetivo de avaliar a influência dos inibidores no tempo de indução do carbonato de cálcio. Espera-se que o Branco (sem inibidor) possua o menor tempo de indução. Ao adicionar o inibidor, a expectativa é que ocorra um aumento no tempo de indução. Quanto maior o tempo de indução, melhor será a atividade do

inibidor neste ponto de vista, ou seja, ele atua melhor na fase da nucleação aumentando o tempo de início do aparecimento de cristais detectáveis.

A determinação desses tempos de indução é realizada após o tratamento de dados das componentes RGB que inclui o cálculo da média, desvio padrão e intervalo de confiança. Além disso, pode ser visualizada via gráfico também, como visto na Figura 23:

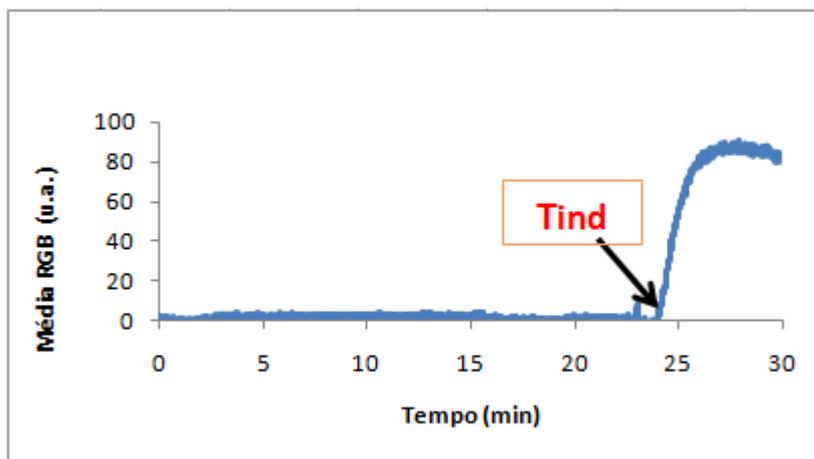


Figura 23: Gráfico da média das componentes RGB x tempo em minutos, onde é apontado o tempo de indução em minutos do ES 0,01%

O que os dados do mc View mostram inicialmente na linha base é a média das componentes RGB após a adição de bicarbonato e utilização da função *setzero*, que *normaliza o sinal* para zero, de modo a descontar as aquisições realizadas antes da adição de bicarbonato. Como neste caso trata-se de um sólido branco (carbonato de cálcio), a variação das componentes vermelhas, azuis e verdes serão iguais, e a média tirada entre elas também possuirá o mesmo valor, como demonstrado de forma simples na Figura 17.

Em um determinado momento o sólido em questão alcança um tempo no qual os cristais adquirem um tamanho suficiente para serem detectados pela câmera, marcado no gráfico como Tind, ou seja, tempo de indução. Com a formação desse sólido as partículas em suspensão aumentam o espalhamento de luz e conseqüentemente as componentes RGB, que agora alcançam valores maiores. Na Figura 23, especificamente, alcança um valor de aproximadamente 100 u.a.

Para estes experimentos, foi testado inicialmente um complexante com uma estrutura já conhecida, o EDTA (ácido etilendiamino tetra-acético) cuja a estrutura é apresentada na Figura 24:

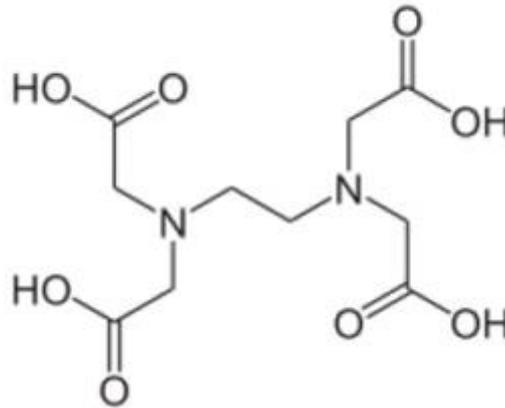


Figura 24: Estrutura do EDTA

O EDTA é conhecido por ser um complexante hexadentado que atua bem com todos os metais, com exceção dos metais alcalinos (LOPES, A.M, 2015).

Em diferentes pH, essa estrutura pode estar protonada ou não, influenciando sua capacidade de complexar. A forma completamente desprotonada (EDTA^{4-}) age como ligante polidentado e, devido a presença dos grupos carboxilatos e aminas e ao efeito quelante, forma complexos muito estáveis. Enquanto isso, a forma $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$ totalmente protonada, não possui a mesma atividade mas ainda forma complexos com diversos íons (OLIVEIRA, 2009).

Como os experimentos foram iniciados em $\text{pH}=6,0$ o EDTA não possuía todos seus grupos protonados, mas ainda assim possuía capacidade de complexar íons cálcio do meio.

Quando utilizado em concentração 0,01%, sua atividade de inibição foi a menor entre todos os inibidores nestas condições, como pode ser observado na Tabela 1. Contudo, ainda assim foi possível notar um aumento considerável no tempo de indução na presença do EDTA quando comparado ao branco.

Além disso, ao aumentar a concentração deste para 0,1%, sua atividade inibitória em relação ao retardamento do tempo de indução melhorou, alcançando um tempo de indução maior que 90 minutos (tempo médio de duração do experimento). Como pode ser visto na Tabela 1, que traz os valores de tempo de indução para os diferentes inibidores testados em duas diferentes concentrações:

Tabela 1: Condições experimentais para meios com baixa concentração e o resultado encontrado para seus respectivos tempos de indução (min) e o erro associado nas medidas.

Condições Experimentais	Tempo de indução (min)
Branco 80°C	1,58 ± 0,23
EDTA 0,01%	14,02 ± 0,70
EDTA 0,1%	>90
PV 0,01%	46,23 ± 2,31
ES 0,01%	23,93 ± 1,20
ES 0,1%	21,76 ± 1,09
Branco 60°C	11,30 ± 0,56

O inibidor PV, (Poly vinyl sulfonic acid) - ácido polivinil sulfônico, foi testado somente na concentração de 0,01%v/v, este inibidor demonstrou a melhor atuação entre todos os testados nesta concentração, já que possui o maior tempo de indução.

Para o inibidor ES os resultados foram incomuns. Ao aumentar a concentração de inibidor presente, a atividade do inibidor diminui. Este resultado é inesperado, pois ao aumentar a concentração de um inibidor espera-se que ele atue retardando o tempo de indução. Este fato foi investigado posteriormente na seção 5.3.

Além disso, foram feitos experimentos para o branco e para todos estes inibidores na temperatura de 60°C, com objetivo de avaliar a influência da temperatura na solubilidade do carbonato de cálcio.

O resultado encontrado foi a **não** precipitação com nenhum inibidor. Isto pode ser explicado ao analisar a curva de solubilidade x temperatura (Figura 3); A solubilidade do carbonato de cálcio é peculiar devido ao envolvimento de um gás no seu equilíbrio. Ao aumentar a temperatura, a solubilidade decai. Logo, a 80°C a solubilidade é menor que a 60°C que, aliado a possível atividade de complexação realizada pelo inibidor, explica a não precipitação nesta condição avaliada.

Indo além, o aumento do tempo de indução do branco à 60°C em relação ao branco de 80°C também confirma esta afirmação. Como a solubilidade é maior, é esperado que um tempo mais longo para a formação de precipitados seja encontrado.

O erro adotado na Tabela 1 foi de 5%, baseado em triplicatas experimentais de avaliação do tempo de indução realizada previamente no laboratório. A margem de confiança adotada foi de 95%, com o erro experimental sendo calculado em cima do Intervalo de confiança.

4.1.2 Avaliação da taxa de crescimento e aglomeração do CaCO₃ utilizando o FBRM

4.1.2.1 Medidas realizadas a temperatura 80°C

O FBRM gera dados para tamanhos de partículas variados, desde 2 micrometros até 1000 micrometros. Para o estudo da aglomeração/crescimento escolheu-se a análise das faixas <10 µm e 50-150 µm. Esta análise foi realizada com base na relação entre o número de partículas pequenas e o número de partículas que conseguem alcançar o maior tamanho. Partículas com tamanho <10 µm podem estar relacionadas com a formação dos primeiros núcleos estáveis que estão ocorrendo simultaneamente com o crescimento e aglomeração. Já para as partículas que chegam na faixa de 50-150µm, é considerada apenas a fase de crescimento ou algomeção.

No experimento relacionado ao branco - sem inibidor- para as menores partículas, <10 µm, espera-se inicialmente observar um aumento na contagem. Isto ocorre porque, após alcançar um tamanho suficiente para se tornar detectável, as partículas estão competindo entre a formação de novos núcleos cristalinos e o crescimento ou aglomeração. De qualquer forma, neste início a maioria delas ainda estará com o tamanho pequeno e se encontrarão nesta faixa de tamanho. Com o passar do tempo as partículas começam a crescer e alcançar faixas de tamanho de 50-150 µm.

Para as faixas maiores como 50-150 µm, é esperado que ao início do experimento existam poucas partículas com esse tamanho, e com o decorrer do tempo sua contagem aumente de acordo com o crescimento das partículas. É importante notar também, que existem faixas posteriores a 150 micrometros, portanto, esta contagem ainda pode mudar ao final.

Com a presença do inibidor, espera-se que poucas partículas grandes se formem, ou seja, por mais que as partículas pequenas sejam formadas, o inibidor deve impedir ou diminuir a chegada da partícula ao tamanho maior. Isto demonstra o impedimento ou diminuição da **aglomeração/crescimento**.

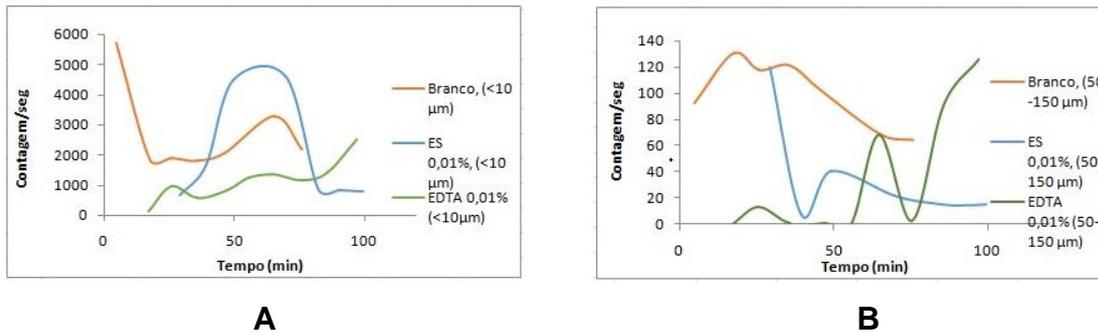


Figura 25: (a) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **<math><10 \mu\text{m}</math>** x tempo (min) de experimento. Condições de baixas concentrações à 80°C , branco e inibidores nas concentrações de 0,01% (b) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **50-150 μm** x tempo (min) de experimento. Condições de baixas concentrações à 80°C , branco e inibidores nas concentrações de 0,01%

Na Figura 25A é observado um comportamento eficiente do EDTA, que diminui o número de partículas pequenas presentes. Já o ES deixa que essas pequenas partículas sejam formadas em grandes quantidades. É importante notar que a escala do eixo y mostra que há presença na suspensão de até 6.000 partículas com este tamanho em questão.

Já no gráfico da Figura 25B, é possível notar que só se formam até 130 partículas, o que mostra que há uma baixa formação de partículas grandes, até para o branco. O inibidor ES na Figura 25B, continua apresentando uma atividade menor de inibição, permitindo que um número grande de partículas maiores se formem. Enquanto isso, o EDTA começa nesta faixa com uma pequena quantidade de partículas e depois aumenta, como esperado. Esse aumento excessivo no final do gráfico pode ser um indicador de que partículas maiores que 150 μm provavelmente não serão formadas. A partir desta análise nota-se que o EDTA é um melhor inibidor de aglomeração do que o ES. Contudo, na Tabela 1, foi visto que para o mesmo

meio e condições, o ES se mostrou um melhor inibidor de nucleação, ou seja, mostrou um maior tempo de indução.

Na Figura 26A, os experimentos foram feitos com os inibidores em maiores concentrações, como pode ser visto abaixo:

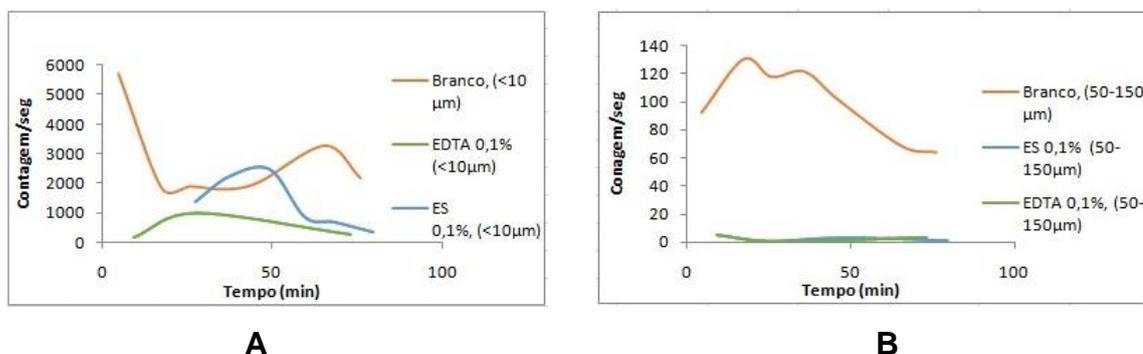


Figura 26: (a) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **<10 μm** x tempo(min) de experimento. Condições de baixas concentrações à 80°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,1% (b) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **50-150 μm** x tempo(min) de experimento. Condições de baixas concentrações à 80°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,1%

Nesta, é possível notar que o EDTA novamente mantém uma melhor performance quando se trata das partículas menores. Ele deixa que a contagem chegue no máximo a um valor de 1.000 partículas enquanto no branco elas alcançam cerca de 6.000. O inibidor ES nesta faixa não demonstra esse mesmo perfil.

Entretanto, na Figura 26B, tanto o EDTA quanto o ES possuem uma grande eficácia de inibição, pois não há formação de partículas maiores, mostrando uma eficiente inibição de crescimento para ambos os inibidores.

4.1.2.2 Medida realizada a temperatura 60°C

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura na solubilidade e na consequente formação de precipitado, os mesmos experimentos feitos para a temperatura de 80°C foram repetidos para a temperatura de 60°C. Nenhum experimento com o uso de inibidor precipitou devido a alta solubilidade do carbonato

de cálcio nesta temperatura. A teoria por trás desta explicação já foi comentada na seção 4.1.1. Para confirmar a influência da solubilidade foi feito um branco nesta temperatura na qual esperava-se encontrar um valor menor de partículas formadas para ambas as faixas, e este comportamento pode ser verificado no gráfico abaixo:

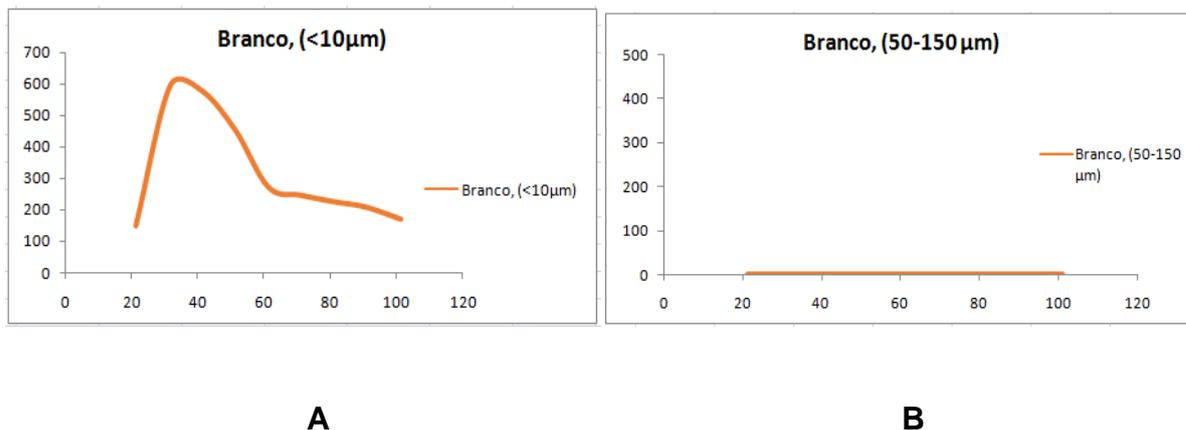


Figura 27: (a) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **<10 µm** x tempo (min) de experimento. Condições de baixas concentrações à 60°C - branco (b) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **50-150 µm** x tempo (min) de experimento. Condições de baixas concentrações à 60°C - branco

As Figuras 27A e 27B, que mostram a quantidade de partículas formadas para o branco reforçam essa ideia. Enquanto no branco à 80°C (figura 24) as partículas maiores formavam um máximo de 6.000 e as menores 130 partículas, aqui nota-se que as maiores alcançam no máximo 600 partículas e as menores nem sequer se formam.

4.1.2.3 Comparação entre a determinação do tempo de indução utilizando o FBRM e a análise de imagens

O uso da análise de imagens para avaliação do tempo de indução já é um campo que apesar de novo, possui alguns trabalhos que a utilizaram fazendo uma comparação com outros métodos clássicos. Perante estes mostrou um comportamento válido e estatisticamente comparável.

Já o uso do FBRM para visualização do tempo de indução não é tão comum, mas pode ser visto no trabalho de Mitchell (2011), onde o cálculo do tempo de indução foi feito para uma solução de paracetamol-etanol afim de estudar a cinética da nucleação.

Tendo isto em mente, os dados para tempo de indução do FBRM foram calculados e avaliou-se uma possível semelhança entre as duas técnicas.

Foram calculados os valores de tempos de indução relativos aos experimentos com os inibidores já previamente utilizados na análise de imagens. O erro associado aos dados obtidos com auxílio do FBRM foi de 6%. Este foi calculado com base em uma tréplica feita para o experimento branco à 80°C.

Para uma análise direta e visual entre os resultados obtidos pelas técnicas, foi plotado em um gráfico os dados do experimento com o inibidor ES na concentração de 0,01%, que pode ser observado na Figura 28:

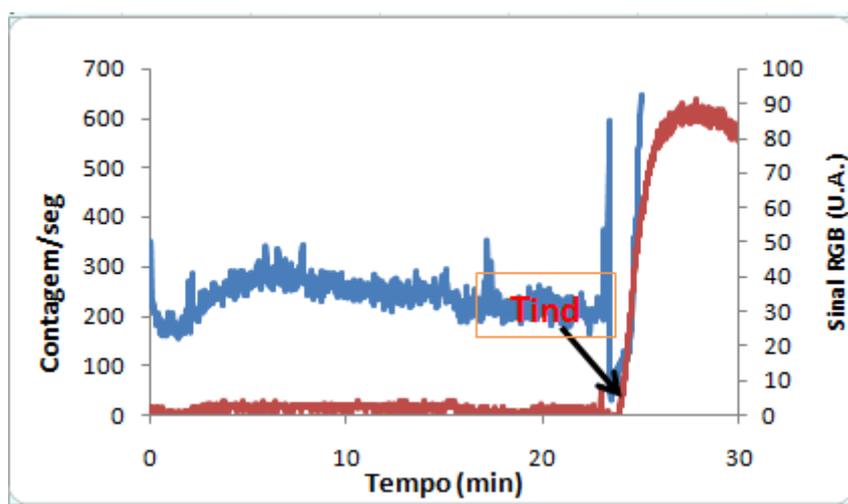


Figura 28: Gráfico comparativo com o tempo de indução do inibidor **ES 0,01%** pela técnica FBRM (azul) e pela análise de imagens (vinho). Com dados em contagem/seg e em média das componentes RGB respectivamente x tempo (min). Sendo Tind = Tempo de indução

É possível observar, ao analisar ambos os gráficos da Figura 28, que o tempo de indução para as duas técnicas são semelhantes. Com os cálculos feitos e os erros sendo considerados, neste experimento, pode-se dizer que são estaticamente compatíveis.

O que é possível notar no gráfico que mostra a média das componentes RGB na Figura 28 é que o sinal RGB está em uma linha base que sai do zero e cresce

assim que as partículas do meio são detectadas e espalham a luz. Já para o FBRM, o seu eixo y representa a contagem de partículas, que possuía uma média de valor próxima a 300, e que após o tempo de indução, chega a 5000 partículas como podemos ver na Figura 25.

Para observar todos os resultados obtidos nessa análise comparativa de forma resumida, os dados do mc View e os obtidos pelo FBRM foram dispostos na Tabela 2:

Tabela 2: Condições experimentais e seus tempos de indução (min) adquirido pelo software mc VIEW, e pelo equipamento FBRM, com seus respectivos erros.

Condições Experimentais	Tempo de indução - Análise de imagens	Tempo de indução FBRM
Branco 80° C	1,58 ± 0,08	4,67±0,28
EDTA 0,01%	14,02 ± 0,70	15,47 ± 0,93
EDTA 0,1%	>90	> 90
PV 0,01%	46,23 ± 2,31	44,57± 2,67
ES 0,01%	23,93 ± 1,20	25,17 ± 1,51
ES 0,1%	21,76 ± 1,09	23,57 ± 1,41
Branco 60°C	11,30 ± 0,56	13,07 ± 0,78

O valor encontrado para o branco à 80°C mostrou-se discrepante estatisticamente. Isto pode ter ocorrido por formação de bolhas, ou acúmulo de carbonato de cálcio na janela da probe do FBRM. Afinal, como trata-se de um branco, a formação de partículas tende a ser maior e mais rápida, aumentando as possibilidades de erro na técnica.

Entretanto, os valores encontrados para todos os inibidores, EDTA, PV e ES em todas as concentrações utilizadas nos experimentos 0,1% e 0,01% foram compatíveis estatisticamente, o que demonstra que a determinação do tempo de indução pelo FBRM útil é uma alternativa viável.

As duas técnicas se mostraram estatisticamente semelhantes, o que demonstra que mesmo com uma técnica muito mais simples e mais barata (análise de imagens), é possível determinar o tempo de indução. Além disso, os tempos encontrados pela análise de imagens foram, em todos os casos, menores que os do FBRM, indicando uma maior sensibilidade da técnica.

4.2 Altas concentrações

Para os meios com altas concentrações dos íons bicarbonato e dos íons cálcio, não é possível visualizar o tempo de indução. Isto ocorre pois o sistema já está supersaturado e com a adição do bicarbonato a precipitação ocorre imediatamente, uma vez que a supersaturação e o tempo de indução tem uma relação cúbica entre si, como visto na Figura 6.

Então, para estes avaliou-se somente a aglomeração/crescimento com o uso do equipamento FBRM.

4.2.1 Medidas realizadas a temperatura 80°C

Agora que está sendo usado um meio de alta concentração, a primeira diferença que pode ser notada entre este e os anteriores, meio de baixa concentração, é evidenciada na escala. Como pode ser observado na Figura 29:

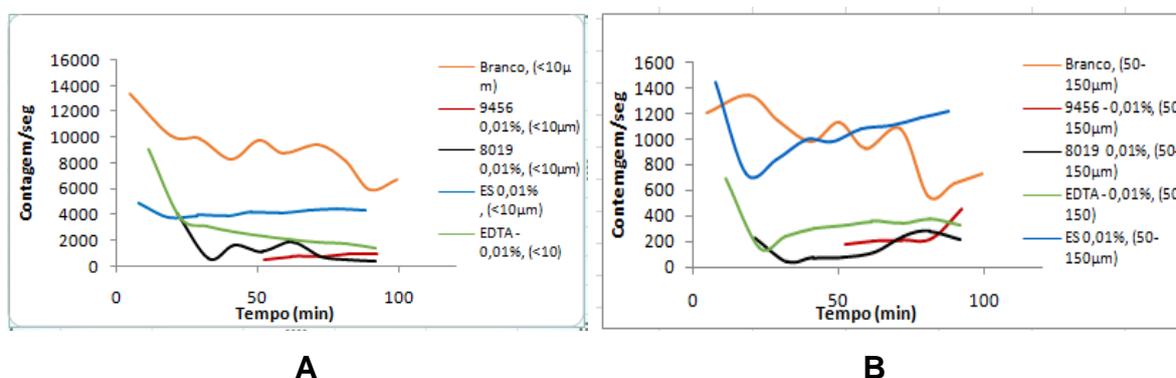


Figura 29: (a) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho $<10\ \mu\text{m}$ x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 80°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,01% (b) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho 50-150 μm x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 80°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,01%

Aqui, as partículas menores alcançam um máximo de cerca de 13.000 partículas, enquanto em baixa concentração chegava-se à 6.000 partículas.

Observa-se que a Figura 29A, que todos os inibidores atuam de forma positiva, gerando uma menor contagem de partículas menores do que 10 micrometros, na comparação como branco. Com ênfase no inibidor 9456, que demonstra a melhor atividade de inibição. Já na Figura 29B, nota-se que o ES possui um perfil indesejado, em certo momento ele ultrapassa até o branco, se mostrando um inibidor ruim em altas concentrações e nessas condições apresentadas. Os melhores inibidores foram o 8019 e o 9456, que apresentaram a menor formação de partículas.

Na Figura 30A nota-se um perfil incomum para o inibidor 9456, como pode ser observado abaixo:

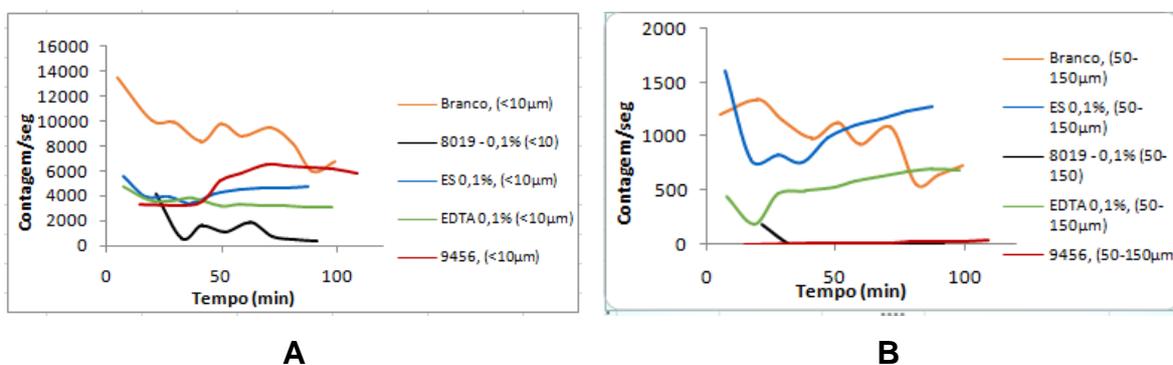


Figura 30: (a) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **<10 μm** x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 80°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,1% (b) Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **50-150 μm** x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 80°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,1%

Quando este estava em uma concentração menor (Figura 28), ele possuía uma melhor capacidade de inibição, enquanto aqui, para as partículas menores mostrou um perfil incomum (investigado posteriormente na seção 5.3). Pode-se destacar o inibidor 8019 como o melhor inibidor para esta faixa de comprimento.

Na Figura 30B, nota-se o ES novamente como um inibidor ruim, ultrapassando em um determinado momento a concentração do branco. Os melhores inibidores novamente para esta faixa, são o 8019 e 9456.

4.2.2 Medidas realizadas a temperatura 60°C

Para a temperatura de 60°C todos os experimentos foram repetidos e o encontrado foi um comportamento semelhante aos experimentos a 80°C, porém com menor número de partículas total, o que pode ser notado na escala do eixo y que indica a contagem total de partículas nos gráficos (v. anexo A). Mais uma vez, isso se deve ao fato da maior solubilidade do carbonato de cálcio nessa temperatura, como já explicado anteriormente na seção 4.1.1.

4.3 Investigação de ação incomum dos inibidores

Como dito anteriormente, alguns comportamentos incomuns foram notados. Com isto, investigou-se os possíveis motivos destas observações.

Este comportamento apareceu quando os inibidores tinham sua concentração aumentada. Ao aumentar a concentração de um inibidor espera-se que ele aumente sua capacidade de inibição, seja essa atuação na fase de nucleação ou na fase de crescimento/aglomeração, e isto não ocorreu.

O comportamento incomum do inibidor foi notado primeiro na Tabela 1, quando ao aumentar o inibidor ES 0,01% teve maior atividade do que o inibidor ES 0,1%. Ou seja, neste caso como era avaliado o tempo de indução, o comportamento do inibidor na nucleação já se mostrou incomum. Posteriormente ao analisar a aglomeração/crescimento no FBRM, (Figura 29 e 30) o inibidor mostrou novamente um comportamento não esperado. O inibidor na concentração 0,01% conseguiu inibir de forma mais eficiente do que o mesmo inibidor na concentração 0,1%.

Uma vez que a concentração de inibidor é elevada no meio, e ocorre um encontro maior entre as moléculas do inibidor-inibidor, uma das possibilidades seria a interação do inibidor com suas próprias moléculas. Desta maneira, uma parte das espécies dispersas do inibidor não estariam mais interagindo com os íons cálcios, que ficariam mais disponíveis, facilitando a precipitação do carbonato de cálcio.

Portanto, duas possibilidades foram analisadas afim de investigar a origem deste perfil. Sendo a primeira delas, uma possível incompatibilidade entre o inibidor e o meio.

4.3.1. Teste de compatibilidade

Os testes de compatibilidade foram feitos para checar se o inibidor em questão quando entra em contato com o meio salino e os íons cálcio, interage de forma positiva ou negativa. A interação aqui entende-se como uma reação de precipitação entre o inibidor e o cálcio.

Neste teste, o meio e o inibidor são colocados em contato, sem a presença do bicarbonato, e deixados por um determinado tempo na temperatura de trabalho. Se eles não precipitarem, eles são compatíveis, e são considerados inibidores possíveis de utilização.

O teste foi feito neste trabalho segundo cada passo da norma de monitoração e controle da incrustação no tratamento de óleo e da água oleosa descrita na seção 3.1.1.4.

Diante do procedimento adotado é considerado aprovado se não houver turvação ou formação de precipitado. O resultado encontrado para o teste realizado neste estudo foi que os inibidores em questão são compatíveis e possíveis de uso, ou seja, o comportamento incomum não foi devido a incompatibilidade no inibidor, como pode ser visto na Figura 31:

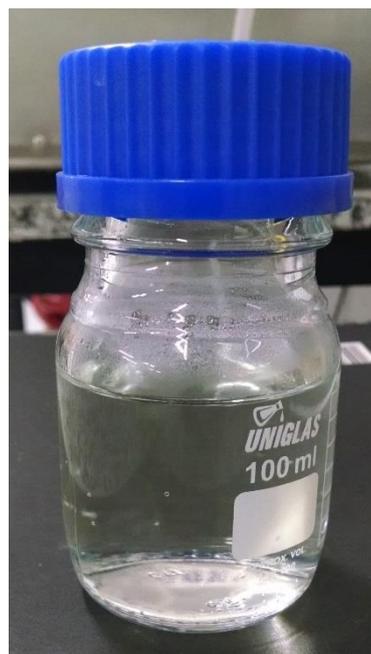
**A****B**

Figura 31: A figura A mostra o meio com inibidor antes do teste de compatibilidade e a figura B mostra o meio com inibidor após o teste, com resultado final que demonstra compatibilidade entre eles.

4.3.2 Condutimetria

Assumindo esta hipótese da interação inibidor-inibidor, é possível buscar a comprovação de tal ideia procurando encontrar sinais de atividade micelar, visto que a atividade que acontece nesse caso será semelhante. Uma das maneiras possíveis de checar a formação de micelas é através da medida de condutividade.

A condutividade é a medida do fluxo de íons e é influenciada pela razão carga/massa do íon. Quando apenas íons pequenos como cálcio estão sendo medidos na solução, a curva de condutividade segue um perfil. Quando as espécies saem de uma forma monomérica para um agregado que possui massa maior, elas perdem mobilidade. Esses agregados formados também contribuem para a condutividade total, portanto a condutividade continua a crescer, mas aumenta de uma quantidade menor pela diminuição da mobilidade. Ao chegar numa concentração micelar crítica, nota-se uma descontinuidade, e posteriormente se mantém um crescimento linear, porém com coeficiente angular menor. Esse perfil descrito para uma curva de condutividade de uma solução de tensoativos é

encontrado na curva abaixo realizada para a solução com inibidor descrita na seção 1.1.4:

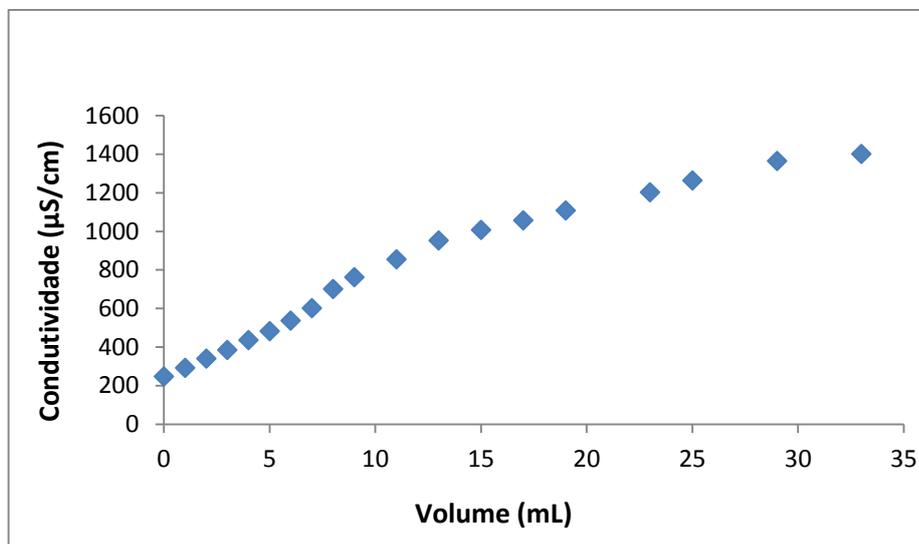


Figura 32: Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) x Volume(mL) do inibidor, onde é possível notar o perfil da curva até a cmc e após a cmc uma suavização que demonstra uma diminuição no coeficiente angular.

Como a curva experimental realizada possui o mesmo perfil descrito na seção 1.1.4 para a curva de uma solução que forma agregados micelares, é possível então que os inibidores que apresentaram perfil incomum nos experimentos (Figura 29, 30 e Tabela 1), estivessem então interagindo com as próprias moléculas e deixando o íon cálcio mais disponível para precipitar. Ou seja, em altas concentrações estes inibidores específicos podem ter diminuído sua atividade por uma formação semelhante a uma micela.

5. Conclusões

- O melhor inibidor para a fase de nucleação foi o PV 0,01%, que gerou o maior tempo de indução encontrado;
- Em baixas concentrações, o EDTA é um melhor inibidor de aglomeração que o inibidor ES;
- Os inibidores 8019 e 9456 foram os que demonstraram maior eficiência de inibição em altas concentrações;
- Os inibidores que possuíram um perfil de ação incomum não tiveram esse comportamento por uma incompatibilidade com o meio. Porém uma das possíveis explicações para tal perfil pode ter sido a interação inibidor-inibidor em uma atividade semelhante a formação de micelas;
- As duas técnicas se mostraram estatisticamente semelhantes, o que demonstra que mesmo com uma técnica mais simples e de menor custo associado (análise de imagens), é possível determinar o tempo de indução;
- Os tempos de indução do mc View, foram em todos os casos menores que os do FBRM, o que indica uma maior sensibilidade desta técnica.

6. Referências

- AL NASSER, W. N.; AL SALHI, F. H. Kinetics determination of calcium carbonate precipitation behavior by inline techniques. **Powder Technology**, v. 270, p. 548-560, Jan 2015.
- AL NASSER, W. N. et al. Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 5, p. 1381-1389, 2008.
- BAKAR, M.R.A.; Nagy, Z.K.; Rielly, C.D., Investigation of the effect of temperature cycling on surface features of sulfathiazole crystals during seeded batch cooling crystallization. **Crystal Growth & Design**, 10 (2010) 3892 – 3900.
- BAZIN, B.; KOHLER, N.; ZAITOUN, A. **Some Insights Into the Tube-Blocking-Test Method To Evaluate the Efficiency of Mineral Scale Inhibitors**: Society of Petroleum Engineers 2005.
- BEN A. ; M. *et al*, Influence of water hardness substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation. **Desalination**, v. 166, n. 1-3, p. 79-84, Aug 2004.
- CHAUSSEMIER, M. *et al*, State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. **Desalination**, v. 356, p. 47-55, 2015.
- CHEN, T. ; ANNE, N. ; YUAN, M., Calcium carbonate scale formation – Assessing the initial stages of precipitation and deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 46, p. 185 – 194, 2005.
- DE YOREO, J. J.; VEKILOV, P. G. Principles of crystal nucleation and growth. In: DOVE, P. M.; DEYOREO, J. J., *et al* (Ed.). **Biom mineralization**, v. 54, p. 57-93, 2003 (Reviews in Mineralogy & Geochemistry).
- FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M.; VENKATESAN, R. **Organic deposits in oil and gas production**. United States of America: 2010. 362 ISBN 978-1-55563-291-5, 2010.
- GAIAO, E. N., *et al*, Digital Image-based Titrations. **Analytica Chimica Acta**, v. 570, p. 283-290, 2006.
- GALGANO, P.D, **Líquidos Iônicos Tensoativos: Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Micelares de Cloretos de 1,3-dialquilimidazólio**, 2012.
- GUENTHER, B. W., **Química quantitativa medições e equilíbrio**, 1972.
- KELLAND, M.A., **Production chemicals for the oil and gas industry**. 2^oed, New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2009.
- KOUGOULOSA, E. *et al*, Use of focused beam reflectance measurement (FBRM)

and process video imaging (PVI) in a modified mixed suspension mixed product removal (MSMPR) cooling crystallizer, **Journal of Crystal Growth**, v. 273, p.529–534, 2005.

LARROZAL, E.G., **Caracterização das nuvens Cirrus na região metropolitana de São Paulo (RMSP) com a técnica de LIDAR de retroespalhamento elástico**, 2011.

LOPES, A.M.O de, **Liberação controlada de complexo de cobre (II) com EDTA de matrizes de quitosana e de ágar**, 2015.

MITCHELL, N. Nucleation kinetics of paracetamol-ethanol solutions from induction time experiments using Lasentec FBRM (R). **Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH**. v. 321, p. 91-99, 2011. 10.1016/j.jcrysgr.2011.02.027.

NAGY, Z. K. *et al.* Recent advances in the monitoring, modelling and control of crystallization systems. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 91, n. 10, p. 1903-1922, Oct 2013.

NASSER A. ; W.N *et al*, Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p 1381-1389, 2008.

OLAJIRE, A.A., A review of oil field scale management technology for oil and gas production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 135, p. 723-737, 2015.

PEREIRA, M.L.O., Estudo da precipitação do Sulfato de Bário em níveis de concentração compatíveis com a formação de incrustação na produção de petróleo utilizando técnicas analíticas baseadas no espalhamento de luz. Dissertação de mestrado, 156f - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

SANTANA, E. A. de; NETO, E. L..B. ; JÚNIOR, T.V.D., Avaliação da temperatura de cristalização da parafina em sistemas: parafina, solvente e tensoativo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

SENA, R. C. Avaliação do Efeito do Uso do Etanol como Inibidor de Hidratos de Gás sobre a Precipitação do Carbonato de Cálcio. p. 165, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SILVA, A. D. M. et al. Low-cost system based on image analysis to determine solubility curves. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 177, p. 1071-1074, Feb 2013.

SILVA, R.C.D. Desenvolvimento de novos métodos analíticos baseados no espalhamento de luz com vistas à aplicação na detecção de processos de incrustação na produção de petróleo. p.126. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SIMON, L. L.; NAGY, Z. K.; HUNGERBUHLER, K. Endoscopy-Based in Situ Bulk

Video Imaging of Batch Crystallization Processes. **Organic Process Research & Development**, v. 13, n. 6, p. 1254-1261, 2009/11/20 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/op900019b> >.

TREVISAN, M.G.; Ronei.J.P., **Process Analytical Chemistry**, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

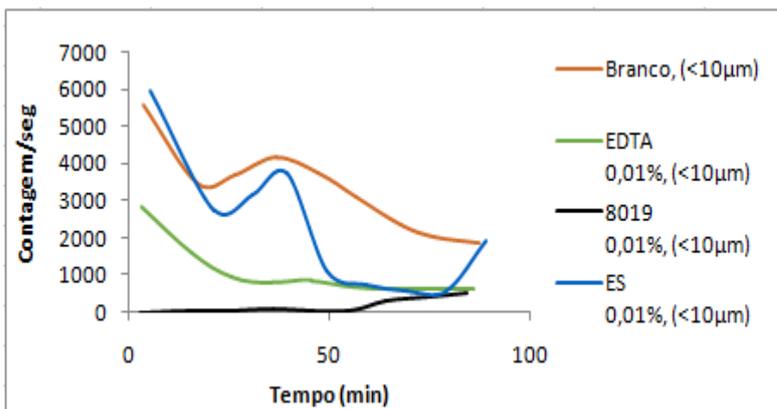
VENANCIO, F., Desenvolvimento de protótipo para visualização de precipitações em condições de fluxo utilizando análise de imagens. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de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

XUAN,L., **Understanding mechanisms of scale inhibition using newly develop test method and developing synergistic combined scale inhibitors**, 2012.

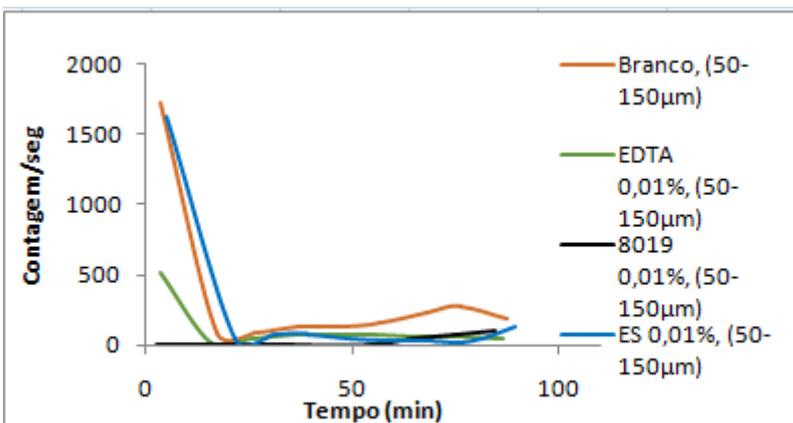
ZINEB,B. *et al.* Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 386, p. 208-214, 2014.

APÊNDICES

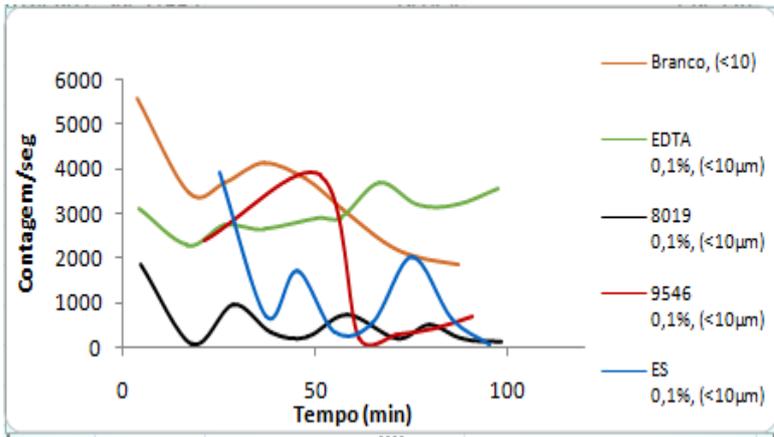
APÊNDICE A - Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **<10 µm** x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 60°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,01%



APÊNDICE B - Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **50-150 µm** x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 60°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,01%



APÊNDICE C - Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **<10 µm** x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 60°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,1%



APÊNDICE D - Contagem/segundos das partículas com comprimento de cordas de tamanho **50-150 μm** x tempo(min) de experimento. Condições de altas concentrações à 60°C, branco e inibidores nas concentrações de 0,1%

