

## Artigo

## Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo

Reis, M. I. P.; da Silva, F. C.; Romeiro, G. A.; Rocha, A. A.; Ferreira, V. F.\*

Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (1), 2-13. Data de publicação na Web: 5 de abril de 2011

<http://www.uff.br/rvq>

### Mineral scale deposition in surfaces: Problems and opportunities in the oil industry

**Abstract:** The deposition or mineral scaling on surfaces is caused by the accumulation of inorganic salts. When it occurs in oil and gas production equipment, it causes major operational problems and severe damage to the pipes. Besides oil wells at sea, this phenomenon also occurs on the surface of membranes used in filtration, treatment and sulphate removal of sea water. Its origins lie in the incompatibility between the chemical composition of the formation and injection water or in the thermodynamic changes of system. These of the disadvantage can be prevented by the use of chemicals that act as scale inhibitors. This article discusses the origin of scale and its implications, and addresses the chemical classes, natural and synthetic, which are used as anti-fouling, as well as promising substances for this purpose.

**Keywords:** Mineral scale deposition; Oil; Organic ligands; Complex.

### Resumo

A deposição ou incrustação mineral em superfícies é causada pelo acúmulo de sais inorgânicos. Quando ocorre em equipamentos de produção de petróleo e gás causa grandes problemas operacionais e severos danos às tubulações. Além dos dutos dos poços de petróleo no mar, este fenômeno ocorre também nas superfícies das membranas usadas em filtração, tratamento e unidade de remoção de sulfato da água do mar. A sua origem está na incompatibilidade entre as composições químicas das águas de formação e de injeção ou nas mudanças termodinâmicas do sistema. A prevenção deste inconveniente pode ser feita com uso de substâncias químicas que atuam como inibidores de incrustação. O presente artigo aborda as origens das incrustações e suas implicações, além de tratar as classes químicas, sintéticas e naturais, que são utilizadas como agente anti-incrustante, bem como substâncias promissoras para tal propósito.

**Palavras-chave:** Deposição mineral; incrustação; Petróleo; Ligantes orgânicos; Complexos.



\* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, 24020-150 Niterói-RJ, Brasil.

✉ [cegvito@vm.uff.br](mailto:cegvito@vm.uff.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20110002](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110002)

## Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do petróleo

Marcelo I. P. Reis, Fernando de C. da Silva, Gilberto A. Romeiro, Anderson A. Rocha, Vitor F. Ferreira\*

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

\*[cegvito@vm.uff.br](mailto:cegvito@vm.uff.br)

*Recebido em 3 de março de 2011. Aceito para publicação em 25 de março de 2011*

### 1. Introdução

### 2. Água de formação

### 3. Água de injeção

### 4. Tipos de incrustação

#### 4.1. Carbonato de cálcio

#### 4.2. Sulfato de bário

### 5. Inibidor de incrustação inorgânica

#### 5.1. Principais inibidores de incrustação inorgânica

#### 5.2. Inibidores de incrustação derivados dos ácidos fosfônicos e de fosfonatos

#### 5.3. Ácidos orgânicos multifuncionais e hidroxilácidos

#### 5.4. Inibidores de incrustação provenientes de carboidratos

#### 5.5. Inibidores de incrustação provenientes de outras fontes naturais

### 6. Conclusões

## 1. Introdução

---

### *Deposição inorgânica e a produção de petróleo*

A água é um recurso abundante, que tem composição diferente dependendo da fonte natural: mar, rio, lago, aquíferos subterrâneos, água de esgoto, etc. Seu uso como material refrigerante, na geração de vapor, em reações, em destilações entre outros, é problemático devido à presença de íons que, dependendo das condições termodinâmicas, poderão tornar o meio supersaturado, formando carbonato de cálcio e fosfato de cálcio, oxalato de cálcio, oxalato de bário e sulfato de estrôncio, silicato de magnésio

entre outros, que podem provocar corrosão, incrustação mineral e proporcionar incrustação microbiana.<sup>1</sup>

A incrustação mineral ou inorgânica é causada pelo acúmulo de sais inorgânicos de baixa solubilidade em água numa superfície. Este fenômeno ocorre em diversos tipos de tubulações de águas industriais, tratamento de esgoto,<sup>2</sup> oleodutos de poços de petróleo no mar, nas superfícies de membranas usadas em filtração de água, nos reatores de agitação e nos evaporadores de água.<sup>3,4</sup>

A água “dura” gera depósitos minerais que aderem a paredes internas de equipamentos industriais ou domésticos e causam problemas técnicos com grande impacto econômico.<sup>5</sup> Nas tubulações de água de caldeira e refrigeração, a incrustação inorgânica

diminui a eficiência do sistema, aumenta a frequência de limpeza química, reduz a transferência de calor e obstrui filtros.

Já durante a produção de petróleo em alto mar, a incrustação inorgânica formada pode implicar em significativos custos de remediação, principalmente em campos de águas profundas e no novo cenário de pré-sal, visto os longos percursos e a difícil acessibilidade. Sua deposição na tubulação (Figura 1) pode comprometer (ou interromper) o escoamento do óleo. Os principais sais que se formam são sulfato de bário e carbonato de cálcio.



**Figura 1.** Testemunhos de formação de incrustação em tubulações<sup>6</sup>

As incrustações inorgânicas podem causar sérios danos na garantia do escoamento em instalações de produção e transformação, como por exemplo, o fechamento de dispositivos de fluxo (válvulas de comando entre outros),<sup>7</sup> em região próxima aos poços produtores, além da perda de produtividade e aumento de custos com intervenções de reparo e manutenção. Associado ao problema de incrustação também pode ocorrer a corrosão. Há relatos na literatura mostrando exemplos de interações entre os dois fenômenos.<sup>8</sup>

Existem algumas alternativas para resolver o inconveniente da redução de fluxo nas tubulações causadas por incrustações inorgânicas. A limpeza mecânica, troca da linha de produção e dissolução do precipitado são opções muito dispendiosas. O modo mais econômico e prático de se prevenir ou minimizar as incrustações inorgânicas consiste na utilização de inibidores químicos de incrustação inorgânica ou anti-incrustantes.

A função dos inibidores é evitar a deposição de sais inorgânicos nas paredes das tubulações ao longo do sistema de produção. Os inibidores atuam na estabilidade termodinâmica da nucleação interferindo no processo de aumento de cristais, bloqueando o seu crescimento.<sup>9,10</sup> A nucleação ocorre devido a interações entre íons ou moléculas que levam à formação do precipitado que, ao se aglomerar tenta atingir um raio crítico, a partir do qual seu

crescimento passa a ser espontâneo. Por fim, o processo de crescimento de cristal permitirá a deposição de material incrustante na superfície metálica.<sup>11</sup> O uso de inibidores de aderência suprime a adesão de cristais nas superfícies de metal.<sup>12</sup>

## 2. Água de Formação

A água de formação ocorre naturalmente no reservatório desde a sua constituição.<sup>13</sup> Uma das teorias para a sua origem é que esta água foi formada no momento da deposição dos sedimentos que compõem o reservatório e as rochas em torno que confinam o óleo. Ela está em contato direto com diversos minerais e a sua composição química reflete os elementos que foram lentamente dissolvidos ao longo do tempo. Por isso, como característica essencial, a água de formação apresenta concentrações consideráveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como, bário, estrôncio e cálcio, além de possuir elevada salinidade.

## 3. Água de Injeção

É a água proveniente da água do mar, reuso ou água doce. A escolha da água de injeção dependerá de onde se encontra o campo de extração de petróleo. Nas plataformas em alto mar, a água utilizada é a própria água do mar. Durante as operações *offshore*, a água do mar é injetada nos reservatórios petrolíferos com a finalidade de manter a pressão do reservatório em um nível desejado para a produção de óleo.<sup>14</sup> Um exemplo de composição química da água de formação e da água do mar é apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição química de uma amostra típica de água de formação e água do mar.<sup>13</sup>

Íons	Água de formação, mg/L	Água do mar, mg/L
Sódio	31	11
Potássio	654	460
Magnésio	379	1368
Bário	269	-
Estrôncio	771	-
Sulfato	-	2960
Cloreto	60	20
Cálcio	5038	428

Outro aspecto importante a ser ressaltado é o

descarte da água produzida, ou seja, a que é extraída com o petróleo. Esta água deve ser tratada para diminuir ao máximo as quantidades de óleo e sais. A melhor alternativa, quando possível, é o seu reuso contínuo.

#### 4. Tipos de incrustação

Ao se misturar dois tipos de água de composição diferente pode-se criar uma supersaturação, que induz a nucleação, crescimento de partículas e (muitas vezes) aglomeração em algum ponto do sistema por onde passa o fluido. Na maioria das vezes, o produto final tem de satisfazer requisitos específicos em termos de tamanho de partícula, forma, composição ou pureza. As deposições por sais insolúveis (*mineral scale*) mais comumente encontradas em ambientes de produção de petróleo são: sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), sulfato de estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ ), carbonato de ferro (II) ( $\text{FeCO}_3$ ) e hidróxido de ferro (II) ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ).

##### 4.1. Carbonato de Cálcio

Nos poços de extração de petróleo o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é formado quando o cátion bivalente cálcio se combina com o anion carbonato. A ligação iônica do cálcio com o carbonato é estável, e forma um sal sólido potencialmente incrustante em alta concentração. Tanto a água de formação quanto a água de injeção contém  $\text{CO}_2$  e, no processo de extração do petróleo e água, ocorre diminuição da pressão, alterando o pH do meio e facilitando a precipitação deste sal nas tubulações.<sup>15</sup>

##### 4.2. Sulfato de Bário

Devido à baixa solubilidade, o sulfato de bário forma facilmente incrustações nas paredes das tubulações e apresenta maior resistência à remoção química e mecânica.<sup>15</sup> Na tabela 2 pode-se observar a solubilidade de alguns sais, e constatar que o sulfato de bário é o menos solúvel.

**Tabela 2.** Solubilidade dos sais inorgânicos de principal ocorrência na indústria do petróleo<sup>15</sup>

Precipitado	Solubilidade (mg/L) em $\text{H}_2\text{O}$ , a 25 °C
Sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ )	2
Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ )	53
Sulfato de estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ )	114
Sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ )	2000

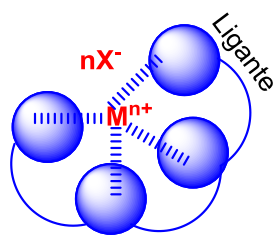
#### 5. Inibidor de incrustação inorgânica

Com o intuito de evitar ou reduzir a incrustação inorgânica, as indústrias vêm desenvolvendo substâncias orgânicas e inorgânicas que possam atuar nesse processo. Essas substâncias são conhecidas como inibidores de incrustação (*mineral scale inhibitors*) e atuam em concentrações na ordem de dezenas de  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Em termos de produtos químicos, o tratamento de um sistema com inibidores de incrustação pode ser considerado dispendioso, mas levando-se em conta os custos e as perdas de produção oriundas da incrustação, pode-se concluir que é significativamente mais econômico o uso destes produtos. Além disso, esses inibidores são mais versáteis, pois oferecem mais possibilidades para um tratamento eficiente da água com diferentes especificações. Então, é relevante o desenvolvimento de pesquisa nesta área visando a obtenção de novos inibidores de incrustação economicamente mais atraentes.

Do ponto de vista termodinâmico, a inibição da incrustação pode ser conseguida pela adição de substâncias que sequestram os cátions ou que inibem o crescimento de cristais. Neste sentido, várias substâncias químicas foram sintetizadas e testadas<sup>16</sup> como inibidores à deposição de sais. Nesta linha de pesquisa o maior desafio provavelmente é avaliar a atividade anti-precipitante próxima às condições de uso em campo.<sup>17</sup>

De uma forma geral para que um composto orgânico seja um bom inibidor de incrustação por quelação com cátions metálicos é necessário que sejam hidrofílicos, isto é, que se dissolvam na água. Um inibidor de incrustação deve ter grupos que possam complexar com cátions (Figura 2), como grupos ácidos carboxílico, sulfônicos ou fosfônicos e grupos que tenham pares de elétrons livres (hidroxilas e aminas). O balanço entre esses grupos pode facilitar o sequestro dos cátions metálicos diminuindo sua concentração e, portanto, impedindo a deposição.



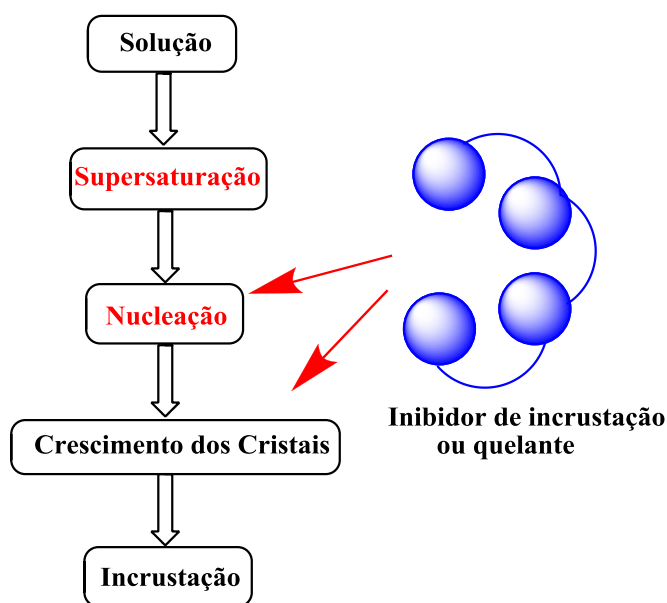
**Figura 2.** Esquema genérico para uma complexação entre um ligante e um cátion  $M^{n+}$

Na Figura 3 pode-se observar um esquema que descreve o mecanismo de formação da incrustação inorgânica. A atuação do inibidor pode ocorrer na inibição da formação de núcleos ou no impedimento do crescimento dos cristais.<sup>18</sup>

Para um anti-incrustante atuar em campo no processo de inibição, eles precisam apresentar certas características como:

- eficiência e estabilidade térmica;
- faixa razoável de efetividade em função do pH e
- compatibilidade com o íon cálcio.

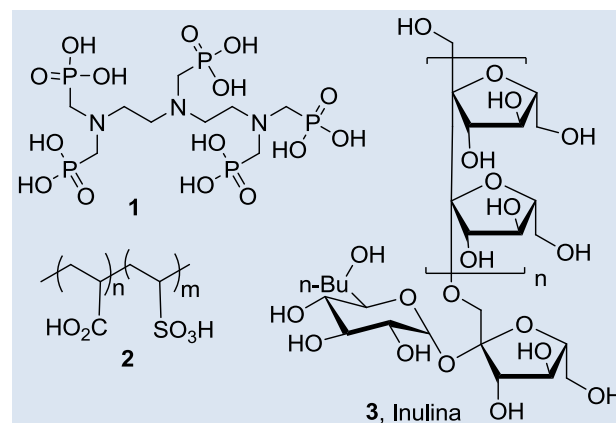
A estabilidade térmica é um fator importante pois, dependendo do local de aplicação, as condições de atuação dos inibidores diferem consideravelmente. Por exemplo, para ser aplicado no reservatório (tratamento de *squeeze*), o inibidor deve resistir à elevada temperatura do reservatório sem sofrer alteração em sua estrutura. Existem estudos na literatura mostrando como realizar o estudo do envelhecimento térmico dos inibidores.<sup>19,20</sup>



**Figura 3.** Resumo simplificado para as etapas da formação da incrustação

## 5.1. Principais inibidores de incrustação inorgânica

Em princípio, os anti-incrustantes podem pertencer a diversas classes químicas. Entretanto, o mais importante são os grupos funcionais responsáveis pela quelação. Exemplos típicos de inibidores são apresentados na Figura 4 (ácido fosfônico – **1**; poli(ácido acrílico sulfonado) – **2**; polissacarídeo natural inulina – **3**).



**Figura 4.** Exemplos de algumas classes de anti-incrustantes

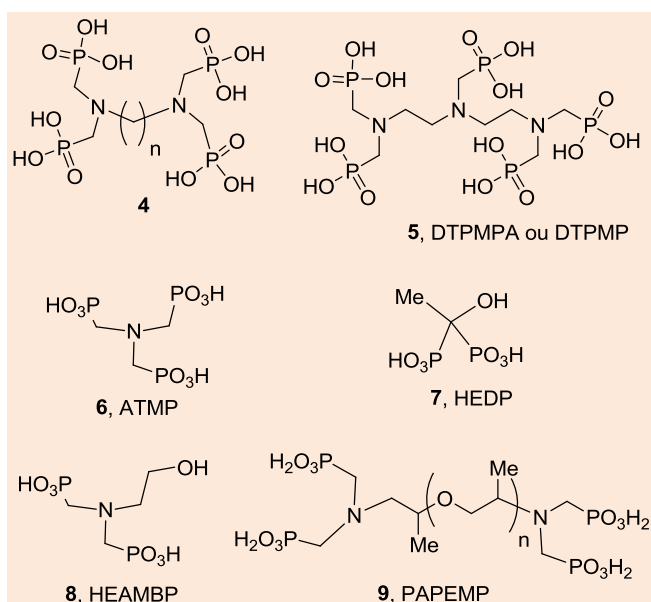
## 5.2. Inibidores de incrustação derivados dos ácidos fosfônicos e de fosfonatos

Inibidores de incrustação à base de ácidos fosfônicos e de fosfonatos geralmente são misturados com outros aditivos para evitar corrosão ou incrustação bacteriana. O uso destes tipos de inibidores de incrustação está cada vez mais restrito em termos ambientais. Os órgãos reguladores de vários países (ex. Reino Unido, Noruega, Dinamarca, Holanda e EUA) incentivam as companhias petrolíferas a utilizarem produtos ecológicos e evitar a poluição causada por estes agentes. Com isso os poliácidos orgânicos e outros produtos de fontes naturais estão ganhando importância. No entanto, os fosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, metafosfatos e poliácidos fosfônicos e polifosfonatos ainda continuam em uso.

Os poliácidos fosfônicos e os polifosfonatos têm sido utilizados como anti-incrustantes,<sup>21</sup> dispersantes e inibidores de corrosão em diversas aplicações. São produtos industriais feitos sob medida para aplicações específicas, incluindo tratamento de água industrial, detergentes domésticos e industriais, limpeza industrial, operações de recuperação de petróleo e vários processos industriais como a dessalinização de

celulose e branqueamento de papel. Um exemplo destes produtos é a família Dequest<sup>®</sup>, atualmente comercializado pela ThermPhos, que inclui moléculas com variados grupos fosfônicos em sua estrutura (Figura 5). Segundo o representante comercial, os produtos pentafosfonato e hexafosfonato são indicados para inibição de sais de sulfato de bário e sulfato de estrôncio, de comum ocorrência na indústria petrolífera. Moléculas com menos grupos fosfônicos são recomendados para carbonato de cálcio, como por exemplo, o ATMP (**6**, ácido aminotrismetilenofosfônico). Adicionalmente, outros produtos que podem agir como agentes quelantes são: DTPMPA (**5**, ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfônico), o HEDP (**7**, ácido 1-hidroxietilenedeno-1,1-difosfônico), bastante utilizado em detergentes para roupa e louça, e o HEAMPB (**8**, ácido 2-hidroxietilamino bis(metileno-fosfato)) que é excelente quelante para íons cálcio.<sup>22</sup>

O poli(ácido aminoétermetilenofosfórico) (**9**, PAPEMP) é um agente para tratamento de água por quelação e inibidor de corrosão que tem efeito de dispersão e elevada tolerância a íons cálcio evitando a incrustação em tubulações e em membrana por sais de Zn, Mn e Fe. Este polímero se mostrou superior ao ATMP (**6**).<sup>23</sup> Porém, estudo mais recente demonstrou que ele é similar ao poli(ácido acrílico) em termos de eficiência na inibição da incrustação.<sup>24</sup>



**Figura 5.** Alguns ácidos fosfônicos de uso industrial

Recentemente, Ketrane e colaboradores compararam outros cinco inibidores de incrustação comerciais com relação ao sequestro do íon cálcio a partir de soluções de  $\text{CaCO}_3$  nas temperaturas entre 20 °C e 40 °C. Dos inibidores testados,

hexametáfosfato de sódio (HMPS), polifosfato ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), tripolifosfato de sódio (STTP), fosfato + fosfonato (SECAL) e policarboxilato de sódio (RPI2000), os fosfonatos foram os melhores. Todos, exceto o SECAL, acabam perdendo a eficiência com o tempo.<sup>25</sup>

A variedade molecular desta classe, e de outras, é muito grande. No mercado há diversos destes poli(ácidos fosfônicos) ou polifosfonatos, cuja utilização depende da finalidade que se quer e as condições físico-químicas da água a ser tratada. Esta abordagem representa parte dos esforços a fim de se controlar os principais problemas operacionais em sistemas de água industrial.

### 5.3. Ácidos Orgânicos Multifuncionais e Hidroxiácidos

Esta classe difere da anterior por não ter o elemento fósforo na sua composição. Nesta família o grupo quelante é o ácido carboxílico (carboxila) e a maioria é sintética. Sua estabilidade térmica é menor do que a dos derivados dos ácidos fosfônicos e de fosfonatos, mas em alguns casos seu desempenho é melhor.

O mais conhecido quelante desta família é o ácido etilenodiaminotetracético (**10**, EDTA) que apresenta múltiplas aplicações. O EDTA é barato e forma complexos fortes com um amplo espectro de íons metálicos. Considerando as massas molares, o EDTA apresenta capacidade sequestrante inferior quando comparado com outros quelantes (Ex. poli(ácido fosfônicos). Em realidade, esta substância pertence a uma grande família de ácidos orgânicos multifuncionais, poliácidos orgânicos (sintéticos e semi-naturais) e hidroxiácidos. Por exemplo, recentemente foi relatado que o ácido pteroil-L-glutâmico (**11**, PGLU) pode ser utilizado para controlar a incrustação de  $\text{CaCO}_3$ , com boa estabilidade para condições termodinâmicas de fundo de poço, além de ser oriundo de biomassa renovável.<sup>26</sup> Não poderia deixar de ser mencionado que existe o ácido polifosfônico EDTMP (**12**, ácido etilenodiaminotetrametileno-fosfônico) que é um análogo do EDTA. As estruturas destes três compostos são apresentadas na Figura 6.

Dentro dos poliácidos orgânicos se destacam os sintéticos: poli(ácido acrílico) - **13**,<sup>27</sup> poli(ácido vinil-sulfônico) - **14**, poli(ácido acrílico) - sulfonados - **15**, poli(ácido acrílico difenilamina sulfônico) - **16**,<sup>28</sup> poli(ácido fosfinocarboxílico) - **17** e poli(ácido maléico) - **18**,<sup>29</sup> e os naturais ou semi-sintéticos:

poliaspartato - **19** e carboximetilululina - **20** (Figura 7). Além deste tem-se também a carboximetilcelulose Inulina (**3**, Figura 4).

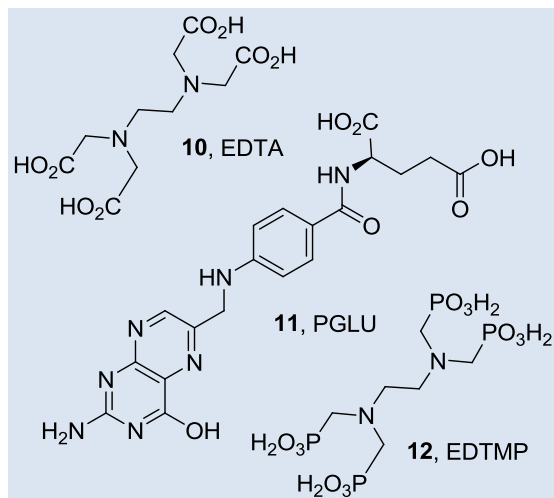


Figura 6. Exemplos de multi ácidos orgânicos

Dentre os inibidores mostrados na Figura 7, deve-se destacar o poli(ácido maléico). Em estudos recentes realizados por Benbakhti e Bachir-Bey, utilizando turbidimetria, mostraram que este poliácido orgânico é um excelente inibidor quando comparado com dois inibidores comerciais. Ele se mostrou um inibidor da precipitação de  $\text{BaSO}_4$  efetivo numa concentração de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultando em eficiência de 96 % e 88 %, nas temperaturas ambiente e de reservatório, respectivamente.<sup>29</sup>

#### 5.4. Inibidores de incrustação provenientes de carboidratos

Como mencionado, a redução da deposição mineral é um desafio em muitos campos industriais. Alguns inibidores de incrustação comerciais, se usados demasiadamente, podem gerar um passivo ambiental, como por exemplo, um processo de eutrofização causado pelo fosfato. Dentro desta perspectiva, as indústrias petrolíferas estão na busca de soluções ambientalmente corretas para o problema da deposição mineral<sup>30,31</sup> com tecnologias e produtos sustentáveis. Neste contexto de futuro sustentável, a natureza é farta em produzir materiais de fontes renováveis que podem ser candidatos a atuarem como inibidores de incrustação, por exemplo, a celulose, lignina, quitina, inulina, entre outras, e tais produtos são materiais naturais abundantes. Também há possibilidade destes materiais sofrerem modificações sintéticas na direção

dos produtos desejados, como quitosana, carboximetil celulose ou carboximetilululina (**20**, Figura 7). Esta classe poderia ser classificada como materiais naturais modificados.

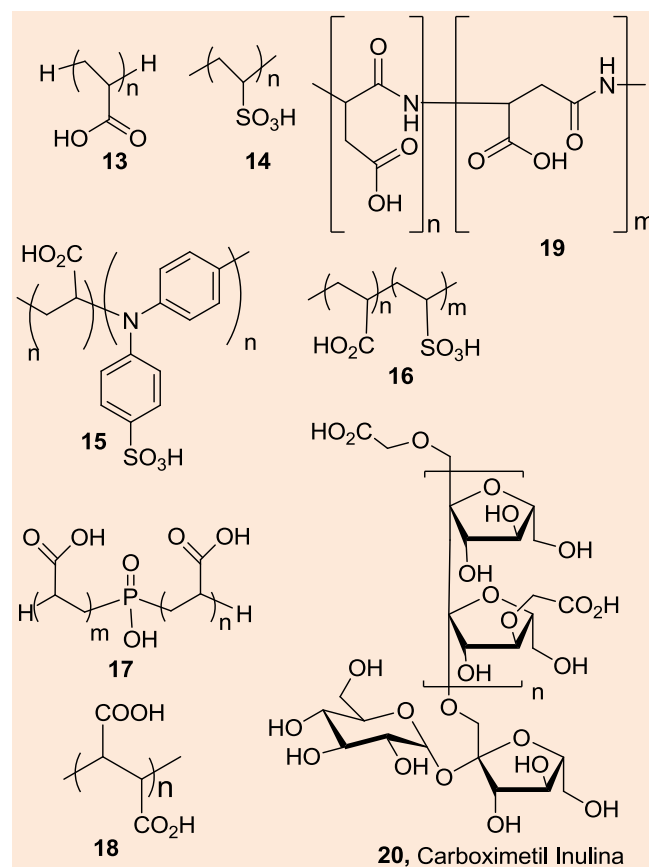


Figura 7. Exemplos de inibidores de incrustação da família dos poli ácidos orgânicos<sup>30</sup>

Existem opções tecnológicas para abordar o desafio que apresentam as matérias-primas naturais. Para que isso ocorra deve haver o reconhecimento de que parte essencial de um futuro sustentável deverá ser baseada na utilização mais adequada e inovadora das nossas matérias-primas de base biológica.<sup>32,33</sup>

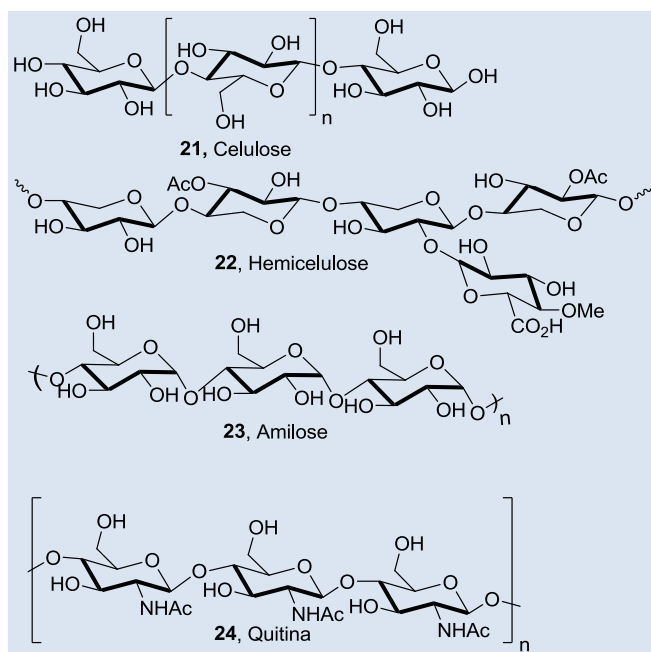
Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida. O grande desafio é a continuidade do desenvolvimento com a preservação do meio ambiente. Tal fato requer uma nova conduta química para o aprimoramento dos processos, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente. Este novo caminho a ser delineado pela química é denominado como química sustentável.

As aplicações de inibidores de incrustação devem ser reguladas de modo que atuem nos campos de

petróleo sem que agridam o meio ambiente.<sup>34</sup> Os inibidores ecologicamente corretos devem estar baseados em pelo menos três critérios:<sup>35</sup> biodegradabilidade; atoxicidade e a não biocumulação.

As fontes renováveis de matérias-primas (biomassas) são estruturas mais complexas.<sup>36</sup> Em termos de biopolímeros pode se destacar: celulose, hemiceluloses, quitina, inulina, amido e lignina, que variam consideravelmente suas massas moleculares (Figura 8).<sup>37</sup> Alguns carboidratos existem praticamente puros, como o amido e a celulose, sendo que este último é encontrado no algodão, na madeira e no papel.

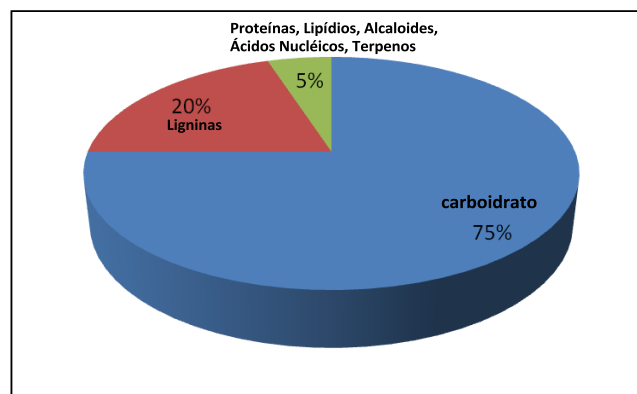
Carboidrato ou sacarídeo é definido como uma classe de substância contendo os grupos funcionais aldeído ou cetona numa cadeia poli-hidroxilada. Eles representam as biomoléculas mais abundantes na Terra.<sup>37</sup> Esta fonte primária é biossintetizada da fotossíntese. Anualmente são transformados mais de 100 bilhões de m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em celulose e em outros produtos de plantas,<sup>38,39</sup> representando 75 % da biomassa da Terra (Figura 9).<sup>40,41</sup>



**Figura 8.** Exemplos de fontes renováveis de matérias-primas (biomassas)

Dentre os diversos polissacarídeos naturais deve-se destacar a aplicação da inulina (Figura 4, 3). Esse polissacarídeo se apresenta como uma fibra solúvel, comumente extraída da chicória (*Cichorium intybus*), da alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*) e de muitas outras espécies vegetais. Esse carboidrato comercialmente disponível é composto de 2-60 unidades de frutose unidas por ligações glicosídicas

$\beta(2,1)$  e tem variadas aplicações nutricionais e tecnológicas.<sup>43</sup> No que diz respeito à aplicação tecnológica na inibição da incrustação mineral, a inulina já é comercializada sozinha ou combinada em mistura com os fosfonatos da família Dequest®, como inibidores eficazes para controlar deposições brandas de carbonato de cálcio e de magnésio em torre de resfriamento.<sup>44</sup>



**Figura 9.** Distribuição da produção anual de biomassas renováveis<sup>42</sup>

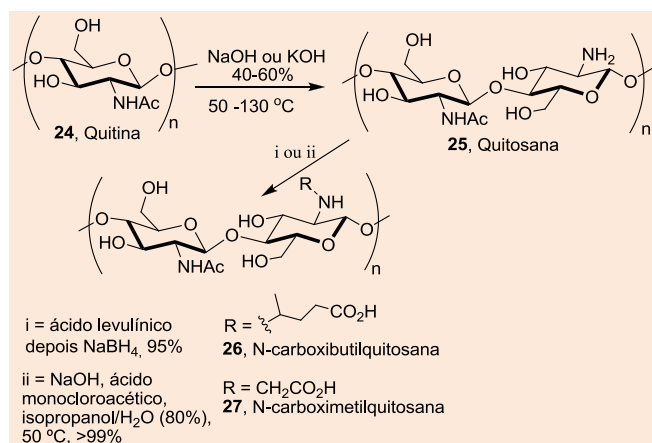
A inulina é usada como matéria-prima para a produção da carboximetil inulina (**20**, Figura 7), um poliácido orgânico semi-sintético atóxico<sup>45</sup> e biodegradável.<sup>46</sup> O mercado oferece diferentes tipos de carboximetil inulina que se diferenciam nos tamanhos das cadeias do polissacarídeo e dos graus de substituição de grupos carboximetil nas hidroxilas (DS: 1,5, 2,0 e 2,5). Esses carboidratos modificados foram testados como inibidores de precipitação de carbonato e sulfato, e comparado com inibidores de incrustação da classe dos poliácidos fosfônicos e poliácridatos, que são polímeros com grupos carboxílicos com uma estrutura muito diferente. Os resultados mostraram que esta família de polissacarídeos pode ser considerada como inibidores de incrustação viáveis e alternativos aos inibidores não biodegradáveis, pois são produzidos a partir de recursos renováveis, apresentam baixa toxicidade aquática e são biodegradáveis.<sup>47</sup> No entanto, Baraka-Lokmane e colaboradores mostraram que seu desempenho é inferior ao exibido por inibidores de incrustação baseados em organofosfonatos.<sup>48</sup> Apesar da menor eficiência da família da carboximetil inulina, os ganhos ambientais devem ser considerados quando da escolha do inibidor.

Outros polissacarídeos modificados e biodegradáveis com grupos funcionais carboxila, carboxialquila, amônio quaternário, sulfonato, hidroxialquila, siloxano entre outros, podem ser



produzidos a partir de uma variedade enorme de polissacarídeos comerciais como poligalactomananas, guar<sup>49</sup> (Jaguar 8000, 8710 e Jaguar 860)<sup>50</sup>, agar,<sup>51</sup> pectina, amidos naturais (milho, trigo, batata, tapioca, sagu, arroz, etc.),<sup>52</sup> amidos modificados (dextrinas), celulose, alginatos, gomas (xantânica, arábica e outras), quitosana, etc.

A quitosana é um polímero biodegradável obtido por hidrólise do grupo acetila do biopolímero quitina com KOH ou NaOH<sup>53</sup> (Figura 10). A quitosana pode ser obtida diretamente da casca do siri ou do camarão e as suas propriedades físico-químicas dependem do grau de desacetilação. São múltiplas as suas utilizações nas indústrias farmacêuticas em medicamentos, cosméticos, biomateriais, géis, filmes e membranas poliméricas. Os derivados da quitosana substituídos com grupos alquilcarboxilas com o ácido levulínico<sup>54</sup> ou cloroacético<sup>55</sup> (Figura 10) são considerados poliácidos orgânicos que podem ser utilizados como inibidores de incrustação inorgânica.<sup>56,57</sup>

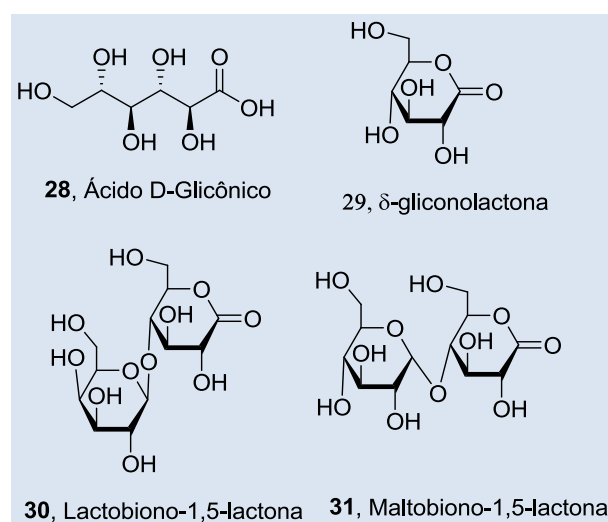


**Figura 10.** Poliácidos orgânicos obtidos da quitosana

Um monossacarídeo interessante que merece destaque é o  $\delta$ -gliconolactona com as características de ser abundante, ter custo reduzido, com produção mundial de cerca de 30.000.000 t/ano ao preço de US\$ 0,39/kg e, por fim, grande importância como intermediário em síntese orgânica. Este carboidrato, originado do ácido glicônico por desidratação que por sua vez, pode ser obtido a partir da glicose, resultando em 97% de rendimento pela reação de oxidação do carbono anomérico por via química,<sup>58</sup> eletroquímica ou fermentativa.<sup>59-62</sup> A  $\delta$ -gliconolactona tem várias utilidades entre as quais inúmeras sínteses de antibióticos.<sup>63</sup> Este carboidrato é capaz de quelar metais e pode também atuar sequestrando radicais livres, protegendo assim a pele dos efeitos nocivos que a radiação ultravioleta proporciona.<sup>64</sup> Os sais

obtidos deste carboidrato são de ampla utilização em química fina, como o gliconato de cálcio que apresenta as mais diversas aplicações no mercado, tais como a de conservantes químicos para linguças, potencializadores anti-histamínico, polidores de metais, pastas de dente etc. O ácido glicônico é muito utilizado na medicina devido a sua utilização como transportador de cálcio e ferro. Já o sal gliconato de sódio é usado na formulação de detergentes, em lavagem de garrafas, em desoxidação e remoção de pinturas de automóveis e outros.<sup>65</sup>

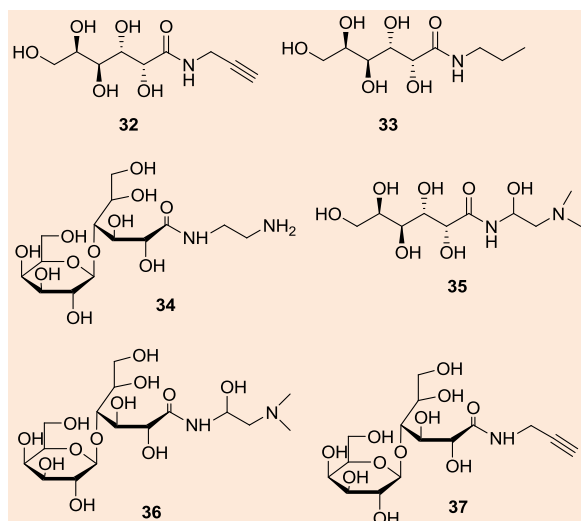
Porém, este carboidrato está inserido dentro de uma família de aldono-1,5-lactonas que pode ter uma ou mais unidade de carboidrato. Dois exemplos interessantes são as lactobiono- e maltobiono-1,5-lactonas (Figura 11), que são obtidas por processos enzimáticos a partir dos respectivos dissacarídeos.



**Figura 11.**  $\delta$ -gliconolactona e biono-1,5-lactonas

Essas lactonas sempre despertaram interesse como material de partida para a produção de outros derivados, incluindo inibidores de incrustação e quelantes de uma forma geral, por serem ecologicamente mais recomendadas e serem oriundas de biomassas renováveis. O princípio básico da atuação destas amidas-lactona baseia-se nas características destes compostos que podem formar complexos ou compostos coordenados pelo grupo doador com o íon metal polivalente, como os poliácidos orgânicos e poliácidos fosfônicos.<sup>66</sup>

Neste sentido, algumas gliconamidas foram sintetizadas<sup>67,68</sup> e testadas como quelantes de metais, por exemplo, para ferro. Estes agentes mostraram eficiência como quelantes para o íon Fe<sup>3+</sup>. Dos exemplos destacados na Figura 12, a substância **34** foi mais eficiente.



**Figura 12.** Alguns quelantes baseados na  $\delta$ -gliconolactona e biono-1,5-lactonas

### 5.5. Inibidores de incrustação provenientes de outras fontes naturais

O Brasil é um país com grande biodiversidade e, portanto, deverá ter programas de pesquisas focados no desenvolvimento de tecnologias de materiais especiais. Os extratos de plantas terrestres e marinhas sempre foram usados para busca de protótipos de fármacos. É bem conhecido que extratos de plantas e outros organismos são capazes de inibir a incrustação microbiológica (*biofouling*). Portanto, abre-se uma perspectiva para uso destes extratos como inibidores de incrustação.

Poucos exemplos de extratos como inibidores de incrustação são descritos na literatura. Isso deve ser incentivado devido a vários aspectos ambientais relatados anteriormente e pelo fato de já existir produto comercial baseado nesta premissa. O produto Micro-Nice® D-5 é um extrato vegetal (segredo industrial), neutro, atóxico, biodegradável e aprovado pelo FDA para remover o calcário da água de resfriamento e aquecimento. Ele é seguro para o sistema, com excelentes resultados do teste de corrosão em aço inoxidável, alumínio, zinco e cobre.<sup>69</sup> Outro produto comercial que deve ser ressaltado é o Bio-Pure formulado para prevenir o acúmulo de matéria orgânica, incrustações por sais contidos na urina e calcário em sistemas de tubulação de águas, residuais e reservatórios.

Endaryanto e colaboradores mostraram que um preparado a partir de folhas secas de *Gambier U. Roxb* de Sumatra Ocidental, ácido tânico (40 %), de catequina (25 %) e quercetina (12 %) poderia ser utilizado como inibidor de formação de carbonato de

cálcio. A inibição do precipitado foi dependente da concentração do extrato. Cerca de 50-250 mg.L<sup>-1</sup> deste inibiu efetivamente cerca de 60-100 % da formação da incrustação mineral, nas condições experimentais realizadas pelos autores.<sup>70</sup>

Recentemente, foi patenteado o suco da planta *Aloe vera*,<sup>71,72</sup> conhecida no Brasil como babosa, como inibidor de incrustação que oferece igual ou em alguns casos, melhor eficiência do que os tratamentos químicos convencionais, nas mesmas condições de avaliação. Esse suco gelatinoso é bastante conhecido, e comercializado, por diversas propriedades medicinais como no tratamento de feridas e queimaduras, infecções menores de pele, cisto sebáceo, diabetes, etc. O suco da babosa é composto essencialmente de polissacarídeos, mananas, antraquinonas e lectinas. Alguns destes compostos podem fazer quelação com metais. De acordo com a invenção, o gel é dissolvido em água numa concentração entre 5-50 % em massa, sendo usado para quelar os íons divalentes Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> de água de sistemas domésticos e industriais, incluindo a indústria de petróleo.

## 6. Conclusões

A água é o fluido mais utilizado na refrigeração de plantas química e petroquímica, usinas siderúrgicas, fabricação de papel e em todos os tipos de instalações de processamento. Há a necessidade urgente de uma melhor utilização das fontes de água, pois são limitadas e precisam atender ao crescimento populacional. Devido a isso, são necessários sua recirculação e seu reaproveitamento nestas plantas industriais. A deposição ou incrustação mineral em superfícies causada pelo acúmulo de sais inorgânicos em equipamentos é um grande problema. O uso de produtos químicos naturais e sintéticos têm sido a solução encontrada para inibir a formação de depósitos minerais.

Uma vasta quantidade de anti-incrustantes foram desenvolvidos, experimentados e comercializados nos últimos anos, mas é desejável progredir na direção de se desenvolver produtos que sejam ambientalmente amigáveis, de modo a reduzir a preocupação com potenciais passivos ambientais. Um desafio adicional a estes produtos é que sejam flexíveis na aplicação. Portanto, não se deve deixar de considerar as biomassas naturais ou modificadas como materiais para esta finalidade, pois o Brasil é um país com grande potencial de geração de diversos tipos de biomassas e, portanto, deve se ter programas de

pesquisas direcionados para o desenvolvimento de tecnologias capazes de utilizá-las para a produção destes insumos químicos.

Finalmente, acredita-se que as empresas, cada vez mais, se conscientizem da importância destas novas tendências e invistam em novas tecnologias baseadas em recursos renováveis, que serão importantes para o desenvolvimento de negócios sustentáveis.

### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Demadis, K. D.; Mavredaki, E.; Stathouloupoulou, A.; Neofotistou, E.; Mantzaridis, C. *Desalination* **2007**, *213*, 38. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Li, L.; Hsieh, M. -K.; Chien, S. -H.; Monnell, J. D.; Dzombak, D. A.; Vidic, R. D. *Water Res.* **2011**, *45*, 748. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>3</sup> Yoon, J., Yoon, Y., Amy, G., Her, N., *J. Environmental Eng.* **2005**, *131*, 726. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Haarberg, T., Selm, I., Granbakken, D.B., Østvold, T., Read, P., Schmidt, T. *SPE Prod. Eng.*, **1992**, *7*, 75. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Ketrane, R.; Saidani, B.; Gil, O.; Leleyter, L.; Baraud, F. *Desalination* **2009**, *249*, 1397. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Rocha, A. A.; Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2002. [[Link](#)]
- <sup>7</sup> Guo, B.; Song, S.; Chacko, J.; Ghalambor, A.; *Offshore Pipelines*, Elsevier Inc., **2005**.
- <sup>8</sup> Hodgkiess, T., *Water Sci. Technol.*, **2004**, *49*, 121. [[PubMed](#)]
- <sup>9</sup> Tantayakom, V.; Screethawong, T.; Fogler, H. S.; de Moraes, F. F.; Chavadej, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 57. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>10</sup> BinMerhdah, A. B.; Yassin, A. A. M.; Muherei, M. A. *J. Petroleum Sci. Eng.* **2010**, *70*, 79. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> Daher, J. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 2003. [[Link](#)]
- <sup>12</sup> Keatch R. W., **1998**. (GB 2314865).
- <sup>13</sup> Crabtree, M., Eslinger, D.; Fletcher, P.; Miller, M.; Johnson, A.; King, G. *Oilfield Rev.*, **1999**, *11*, 30.
- <sup>14</sup> Bezerra, M., C.; Rosário, F. F.; Prais, F.; Rodrigues, R. P.; *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, Estados Unidos, 1999. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Andrade, A. R.; *Monografia*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009. [[Link](#)]
- <sup>16</sup> Drela, I.; Falewicz, P.; Kuczkowska, S. *Water Res.* **1998**, *32*, 3188. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Kohler, N.; Courbin, C.; Ropital, F.; *SPE European Formation Damage Conference*, The Hague, Holanda, 2001. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Tomson M. B.; Matly J. Em *Corrosion*; NACE: New Orleans, 1989, Paper 174.
- <sup>19</sup> Dyer, S. J.; Anderson, C. E.; Graham, G. M. *J. Petroleum Sci. Eng.* **2004**, *43*, 259. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Jonasson, R. G.; Rispler, K.; Wiwchar, B.; Gunter, W. D. *Chem. Geol.* **1996**, *132*, 215. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Butt, F. H.; Rahman, F.; Baduruthamal, U. *Desalination* **1997**, *109*, 323. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Demadis, K. D.; Baran, P. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4768. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Gill, J. S. *Desalination* **1999**, *124*, 43. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Tang, Y.; Yang, W.; Yin, X.; Liu, Y.; Yin, P.; Wang, J. *Desalination* **2008**, *228*, 55. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Ketrane, R.; Saidani, B.; Gil, O.; Leleyter, L.; Baraud, F. *Desalination* **2009**, *249*, 1397. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Kumar, T.; Vishwanatham, S.; Kundu, S. S. *J. Petroleum Sci. Eng.* **2010**, *71*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Rabaioli, M. R.; Lockhart, T. P. *J. Petroleum Sci. Eng.* **1996**, *15*, 115. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Shakkthivel, P.; Vasudevan, T. *Desalination* **2006**, *197*, 179. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Benbakhti, A.; Bachir-Bey, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 3095. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Martinod, A.; Neville, A.; Euvrad, M.; Sorbie, K. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 2413. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Martinod, A.; Euvrad, M.; Foissy, A.; Neville, A. *Desalination* **2008**, *220*, 345. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M.; *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH: New York, **2006**.
- <sup>33</sup> Prado, A. G. S. *Quim. Nova*, **2003**, *26*, 738. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Rosa, K. R. S. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2007. [[Link](#)]
- <sup>35</sup> Salcah, A. O.; Basta, A. H. *The Environmentalist*, **2008**, *28*, 421. [[CrossRef](#)]
- <sup>36</sup> Karlivan, V. P. Em *Chemrawn I: Future Sources of Organic Raw Materials*; St.-Pierre, L. E.; Browns, G. R., eds.; Pergamon Press: Elmsford, **1980**.

- <sup>37</sup> Ferreira, V. F.; da Rocha, D. R.; da Silva, F. C. *Quim. Nova*; **2009**, *32*, 623. [CrossRef]
- <sup>38</sup> Lichtenthaler, F. W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6a. ed., Vol. 6, Wiley: New York, 2002. 6<sup>th</sup> Ed. [Link]
- <sup>39</sup> Lichtenthaler, F. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 728. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>40</sup> a) Lichtenthaler, F. W. Em *Biorefineries, Biobased Industrial Processes and Products*; Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M., eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006, Vol. 2, pp. 3-59; [Link] b) Lichtenthaler, F. W. em *Carbohydrates as Raw Materials for the Chemical Industry*, Tundo, P, ed., Green Chemistry Series, 3a. ed., INCA, Veneza, 2004, pp. 105-127.
- <sup>41</sup> Lichtenthaler, F. W.; Peters, S. C. R. *Chim.* **2004**, *7*, 65. [CrossRef]
- <sup>42</sup> Lichtenthaler, F. W.; *Carbohydrates as Organic Raw Materials V Building a Sustainable Future*, Lisboa, Portugal, **2009**. [Link]
- <sup>43</sup> Bortolozzo, E. Q.; Quadros, M. H. R.; "Aplicação de inulina e sucralose em iogurte"; *Rev. Bras. Tecnol. Agroindustrial* **2007**, *1*, 37.
- <sup>44</sup> Sítio da thermPhos. Disponível em <<http://www.dequest.com/>>. Acesso em 02/03/2011.
- <sup>45</sup> Johannsen F. R. *Food Chem. Toxicol.* **2003**, *41*, 49. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>46</sup> Bazin, B.; Kohler, N.; Zaitoun, A.; Johnson, T.; Raaijmakers, H.; *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Aberdeen, Reino Unido, 2004. [CrossRef]
- <sup>47</sup> A empresa *Cosun Biobased Products* oferece a linha Carboxylin<sup>®</sup>. Disponível em <<http://www.cosunbiobased.com/cmi-products.aspx>>. Acesso em 02/02/2011.
- <sup>48</sup> Baraka-Lokmanea, S.; Sorbie, K.; Poisson, N.; Kohler, N. *Petroleum Sci. Technol.* **2009**, *27*, 427.
- <sup>49</sup> Kesavan, S.; Woodward, G.; Decampo, F. US Patent 0277620 (2008).
- <sup>50</sup> Hazen, J. L.; "Guar as a drift control agent"; *US* 5,550,224 **1994**.
- <sup>51</sup> Wada, N.; Okazaki, M.; Tachikawa, S. *J. Cryst. Growth* **1993**, *132*, 115. [CrossRef]
- <sup>52</sup> Khalil, M. I.; Farag, S.; Abdel, F. S. *Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 45. [CrossRef]
- <sup>53</sup> Filho, S. P. C.; Signini, R.; Cardoso, M. C. *Revista Processos Químicos* **2007**, *2*, 9.
- <sup>54</sup> dos Santos, K. S. C. R.; Silva, H. S. R. C.; Ferreira, E. I.; Bruns, R. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *59*, 37. [CrossRef]
- <sup>55</sup> Chen, X. -G.; Park, H. -J.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53*, 355. [CrossRef]
- <sup>56</sup> Hitoshi, S.; Aiba, S. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 887. [CrossRef]
- <sup>57</sup> Saleah, A. O.; Basta, A. H. *Environmentalist* **2008**, *28*, 421. [CrossRef]
- <sup>58</sup> Wit, G. D.; Vlieger, J. J. D.; Kockvandalen, A. C.; Kieboom, A. P. G.; Vanbekkum, H. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *15*, 1327. [CrossRef]
- <sup>59</sup> Hepner, L.; *Carbohydrate feedstock for the fermentation industry*, Associates Ltda: London, 1988.
- <sup>60</sup> Ferreira, V. F.; Ministério da Indústria e do Comércio, Secretaria de Tecnologia Industrial, Instituto Nacional de Tecnologia, Unidade Programa *Sucroquímica*, **1985**, *1*, 47.
- <sup>61</sup> Maher, K. M., Taylor D. R.; Ritchie H. J. *J. Chromatogr. A* **1995**, *697*, 247. [CrossRef]
- <sup>62</sup> Mukaiyama, T.; Suzuki, K.; Yamada, T.; and Tabusa, F. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 265. [CrossRef]
- <sup>63</sup> Reuben D. R.; Kajima H., Ofele K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6737. [CrossRef]
- <sup>64</sup> Bernstein, E. F.; Brown, D. B.; Schwartz, M. D.; Kaidbey, K.; Ksenzenko, S. M. *Dermatol. Surg.* **2004**, *30*, 189. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>65</sup> Ferreira, V. F.; Nakamura, T.; Espíndola, L. *Nota Técnica INT/UPSQ* **1987**, *4*.
- <sup>66</sup> Scholnick, F.; Eastem P. E. P. *J. Dairy Sci.* **1980**, *63*, 471. [CrossRef]
- <sup>67</sup> Mirviss, S. B.; Antezzo, M. F. *US* 5,760,199, **1998**.
- <sup>68</sup> Au, V; Bijan, H. *US* 5,336,765, **1994**.
- <sup>69</sup> Sítio da Technogreen USA, LLC. Disponível em <<http://www.microniceusa.com/d5.htm>>. Acesso em 03/03/2011.
- <sup>70</sup> Suharso; Buhani; Sahri, B.; Endaryanto, T. *Desalination* **2011**, *265*, 102. [CrossRef]
- <sup>71</sup> Viloría, A.; Castillo, L.; Garcia, J. A.; Biomorgi, J. *US* 7,737,090, **2010**.
- Castillo, L. A.; Torin, E. V.; Garcia, J. A.; Carrasquero, M. A.; Navas, M.; Viloría, A.; *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Cartagena de Índias, Colômbia, 2009. [CrossRef]