

AVALIAÇÃO DA CARBOXIMETIL QUITOSANA COMO INIBIDOR ALTERNATIVO DE INCRUSTAÇÕES INORGÂNICAS NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Study of carboxymethyl chitosan as an alternative inhibitor of inorganic scale in petroleum reservoirs

Matheus Vianna de Oliveira¹, Kaio Alves Brayner Pereira¹, Hugo Noronha da Silva Barros¹, Luiz Antonio Braga da Rocha¹, Claudia Regina Elias Mansur^{1,2}, Luiz Carlos Magalhães Palermo^{1,2}

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Macromoléculas, Rio de Janeiro, Brasil

²Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, Brasil

Submetido em: 13.06.2025; Aceito em: 01.10.2025; Publicado em: 27.11.2025.

***Autor para correspondência:** matheus.vianna@coppe.ufrj.br

Resumo: Incrustações inorgânicas consistem em deposições de sais de baixa solubilidade, que se formam a partir de condições de supersaturação iônica em solução. No contexto da produção de petróleo, a deposição desses sais pode ocasionar problemas de obstrução das tubulações, coibir processos de troca de calor e induzir processos de corrosão. Dentre as estratégias voltadas para a mitigação dos efeitos das incrustações inorgânicas, destacam-se as técnicas preventivas, como o uso de aditivos inibidores. Os compostos derivados de fosfonatos são amplamente utilizados pela indústria, entretanto, devido ao seu potencial de causar impactos ambientais, há um crescente incentivo à pesquisa de alternativas mais sustentáveis. Nesse contexto, polímeros biodegradáveis surgem como opções ambientalmente mais responsáveis em relação aos produtos químicos convencionais. A quitosana é um polissacarídeo que pode ser modificado para conferir-lhe maior solubilidade em amplas faixas de pH, permitindo sua aplicação para esta finalidade. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar a possível aplicação da quitosana modificada com grupamentos carboximetílicos (CMCh) diante das deposições de sulfato de cálcio (CaSO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Para isso, testes de compatibilidade foram realizados a fim de estabelecer a concentração limite nos testes de performance. Os testes estáticos de eficiência foram realizados a partir da quantificação de cálcio por meio das técnicas de volumetria de complexação com ácido etilenodiamino tetracético (EDTA), bem como pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Foram conduzidos, ainda, testes de eficiência dinâmica e análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para deposições de carbonato de cálcio. Os resultados mostraram que, nas condições testadas, a CMCh apresentou compatibilidade até 2.000 mg/L de aditivo, alcançou até 100% de eficiência estática para CaSO_4 e foi aprovada nos testes de eficiência dinâmica conforme o padrão normativo internacional.

Palavras-chave: Incrustações inorgânicas; Inibidores; Quitosana; Sulfato de Cálcio; Carbonato de Cálcio.



Abstract: Inorganic scale consists of depositions of low-solubility salts, which form from conditions of ionic supersaturation in solution. In the context of oil production, the deposition of these salts can cause pipe obstruction problems, inhibit heat exchange processes and induce corrosion processes. Among the strategies aimed at mitigating the effects of inorganic scale, preventive techniques stand out, such as the use of inhibitor additives. Compounds derived from phosphonates are widely used in industry, however, due to their potential to cause environmental impacts, there is a growing incentive to research more sustainable alternatives. In this context, biopolymers and biodegradable polymers emerge as more environmentally responsible options in relation to conventional chemical products. Chitosan is a polysaccharide that can be modified to give it greater solubility in wide pH ranges, allowing its application for this purpose. In this sense, this work aimed to study the possible application of chitosan modified with carboxymethyl groups (CMCh) to mitigate depositions of calcium sulfate (CaSO_4) and calcium carbonate (CaCO_3). For this, compatibility tests were carried out in order to establish the limit concentration in performance tests. Static efficiency tests were carried out based on calcium quantification using complexation volumetric techniques with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), as well as the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) technique. Dynamic efficiency tests and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis were also carried out for calcium carbonate depositions. The results showed that, under the tested conditions, CMCh presented compatibility limit of 2,000 mg/L of additive, achieved up to 100% static efficiency for CaSO_4 and passed the dynamic efficiency tests in accordance with the international regulatory standard.

Keywords: Inorganic scale; Inhibitors; Chitosan; Calcium Sulfate; Calcium Carbonate.

INTRODUÇÃO

A deposição de sais inorgânicos de baixa solubilidade nos reservatórios de petróleo é um dos principais problemas associados à recuperação do óleo, que ocorre sob condições de supersaturação iônica em solução, devido à combinação de fatores como a pressão, temperatura e pH do reservatório (GU *et al.*, 2013; CARVALHO, 2017). O carbonato de cálcio é um dos sólidos cristalinos mais insolúveis dentre as deposições inorgânicas, sendo identificado como uma das incrustações mais problemáticas para a indústria nas últimas décadas (NATSI *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2018). Sua deposição pode ocorrer durante os processos de exploração e produção, em decorrência da redução da pressão interna do reservatório (EVANGELISTA, 2020 HUSNA *et al.*, 2021), que diminui a concentração de gás carbônico solúvel na água de formação e altera seu equilíbrio químico. Essa alteração aumenta o pH do meio, favorecendo a disponibilidade do íon carbonato (CO_3^{2-}) e levando à precipitação.

Em contrapartida, as incrustações de sulfato, como sulfato de cálcio e sulfato de bário, surgem como consequência da mistura de águas incompatíveis dos processos de recuperação convencional do petróleo, que utilizam água do mar na composição. A água do mar apresenta abundância de íons sulfato, o que leva à deposição de sais ao entrar em contato com a água presente no interior do reservatório, que é rica em cátions divalentes (YANG *et al.*, 2010). Estratégias de mitigação de incrustações inorgânicas são objetos de estudos frequentes da indústria de petróleo, seja para remoção dessas deposições, ou para inibição de sua formação no interior dos reservatórios.

No geral, as técnicas de prevenção são preferíveis em relação as técnicas de correção, que podem culminar na interrupção do processo de produção para remoção desses depósitos (KUMAR *et al.*, 2018). O uso de aditivos químicos, cujas moléculas contêm grupamentos eletronegativos, tem sido estudado como alternativa para inibir a deposição de sais inorgânicos, uma vez que esses grupamentos são capazes de interagir eletrostaticamente com os cátions presentes na água do reservatório (ZHANG *et al.*, 2017; SHEIKHI *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2022). A ação dos inibidores de incrustação é capaz de prevenir a deposição de sais inorgânicos, agindo nas etapas de nucleação e/ou de crescimento dos cristais, e os inibidores a base de fosfato (PO_4^{3-}) e fosfonato (PO_3^{2-}), como o tripolifosfato de sódio (STPP) e o ácido etidrônico (HEDP), são exemplos de inibidores utilizados comercialmente com essa finalidade (KETRANE *et al.*, 2009). No entanto, o acúmulo de compostos à base de fósforo na água do mar pode resultar na ocorrência do processo de eutrofização (HUSNA *et al.*, 2021), fenômeno ocasionado pelo aumento da concentração de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, que proporciona um crescimento desordenado da população de algas, e ocasiona danos ao ecossistema marinho. Nesse sentido, a busca por aditivos inibidores não tóxicos, biodegradáveis e termicamente estáveis nas condições de reservatório é relevante na tentativa de substituir inibidores convencionais.

A quitosana é produto da desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos mais abundante no mundo, extraído principalmente de resíduos da indústria pesqueira, e consiste em uma poliamina linear, constituída por grupamentos hidroxil (OH) e amina (NH_2) (NOVIKOV *et al.*, 2023). Na natureza, a quitina pode ser encontrada nas paredes celulares de fungos e algas; e no exoesqueleto de crustáceos, podendo compor até 30% do exoesqueleto de camarões e siris (MOTTA *et al.*, 2007; OTTO *et al.*, 2022). No entanto, a baixa solubilidade da quitosana em pH acima de 6 ainda é um dos obstáculos para sua aplicação como inibidor de incrustação inorgânica. Desse modo, a modificação química de carboximetilação da quitosana é conhecida por proporcionar o aumento da solubilidade e, ainda, por ser capaz de inserir grupamentos carboxílicos em sua estrutura, o que acentua a eletronegatividade do produto e aumenta sua eficiência na captura dos cátions em solução (MACEDO *et al.*, 2019).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo investigar a eficiência da carboximetil quitosana e comparar seu desempenho com o aditivo de referência tripolifosfato de sódio (STPP), diante da inibição de incrustações de sulfato de cálcio e carbonato de cálcio, sob condições representativas de reservatórios de petróleo. Para isso, a quitosana foi quimicamente modificada por meio da reação de carboximetilação e avaliada quanto a sua compatibilidade química frente aos íons cálcio. Devido à lenta formação dos cristais de sulfato de cálcio, a nucleação e o crescimento dos cristais podem ser facilmente observadas por meio de testes estáticos de eficiência de inibição. Por isso, foram realizados ensaios de inibição estática para determinar essa eficiência, comparando os resultados obtidos pelas técnicas analíticas de titulometria e ICP-OES. Em contrapartida, testes de eficiência dinâmica são comumente utilizados nas análises de cristais de carbonato de cálcio (MPELWA e TANG, 2019; ARENSDORF *et al.*, 2010), devido à rápida cinética de formação desses cristais e o equilíbrio químico entre o dióxido de carbono e o íon bicarbonato. Assim, foram conduzidos testes de inibição dinâmica por meio do método *tube block test*, bem como análises da morfologia dos cristais de carbonato de cálcio formados.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes produtos, os quais foram usados como recebidos: quitosana de baixa massa molar (50.000-190.000 Da, desacetilação >75%), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), fornecidos pela Sigma-Aldrich, Brasil; ácido acético concentrado 98% (m/v), fornecido pela Merck, Brasil; ácido etilenodiamino tetracético (EDTA), tripolifosfato de sódio (STPP), hidróxido de sódio (NaOH), álcool isopropílico, ácido monocloroacético, etanol 70% (v/v), ácido clorídrico concentrado (HCl 37%, fornecidos pela Synth, Brasil; hidróxido de potássio (KOH), fornecido pela Labitech, Brasil; indicador de murexida; solução padrão de cálcio (1000 ppm), fornecida pela Perkin Elmer.

Carboximetilação da quitosana

A quitosana foi modificada através da reação de carboximetilação a fim de aumentar sua solubilidade e eletronegatividade. Para isso, foi adaptada a metodologia de modificação química descrita por Chen e Park (2003), que pode ser observada na Figura 1. Neste procedimento, 10 g de quitosana de baixa massa molar foram adicionados a uma solução alcoólica de água/isopropanol (2:8) contendo 13,5 g de NaOH, em um balão de fundo redondo. A dispersão foi mantida sob agitação magnética por 1h à 10 °C, em banho termostático. Em seguida, solubilizou-se, separadamente em um béquer, 15 g de ácido monocloroacético em 20 mL de isopropanol para adicionar ao balão contendo a mistura reacional, que percorreu por 4h à 10 °C. Por fim, foram adicionados 200 mL de solução aquosa de etanol 70% (v/v) para cessar a reação, realizando a lavagem do precipitado com etanol anidro. O produto obtido foi seco sob pressão reduzida.

A ativação ácida da quitosana é uma etapa importante para aumentar a solubilidade do produto em pH elevado. Para a realização desta etapa, 1 g do polissacarídeo modificado foi suspenso em 100 mL de etanol 80%, com adição de 10 mL de HCl 37%, sob agitação magnética constante durante 30 min à 25 °C. O produto foi filtrado, lavado com etanol e seco à 60 °C (MACEDO *et al.*, 2019).

Caracterização da quitosana modificada

Para a caracterização da estrutura da carboximetil quitosana, foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). As análises foram realizadas usando um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR em condições ambiente, com 100 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . As amostras de quitosana e carboximetil quitosana foram analisadas de 4000 a 600 cm^{-1} via Reflectância Total Atenuada (ATR).

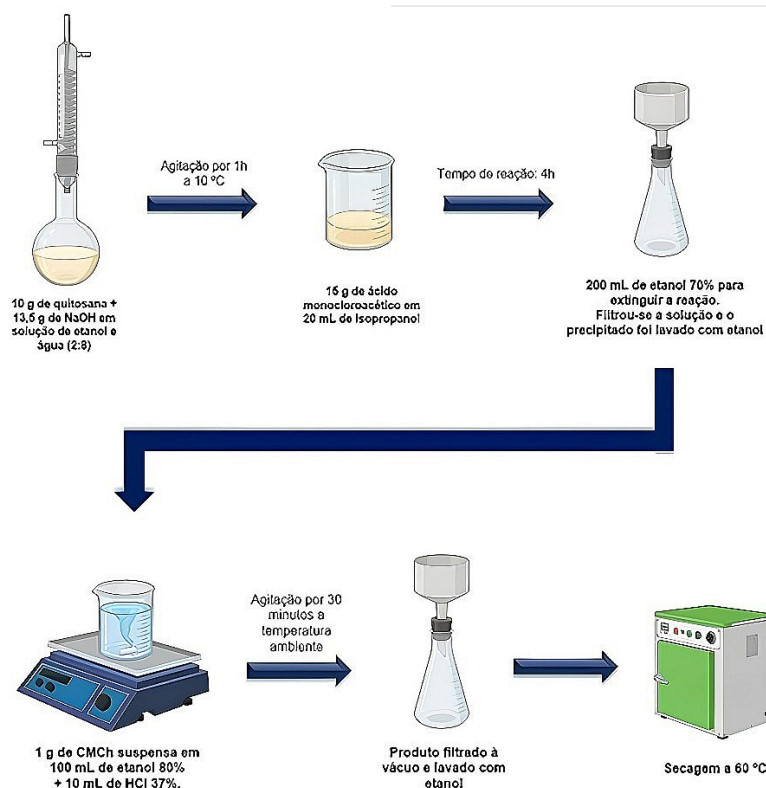


Figura 1. Representação esquemática da reação de carboximetilação da quitosana. Fonte: elaboração própria.

Teste de compatibilidade química na presença de cálcio

A carboximetil quitosana foi avaliada quanto a compatibilidade química na presença de Ca^{2+} . Para isso, foi preparada uma solução de 10.000 mg/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, posteriormente diluídas para 5.000 e 1.000 mg/L. A mistura contendo o polissacarídeo foi testada de acordo com as condições da Tabela 1.

As soluções foram armazenadas em tubos fechados a 70 ± 1 °C, com a turbidez sendo avaliada após o período de 24 horas. As amostras cujas compatibilidades foram de até 10 NTU foram consideradas compatíveis com o íon de interesse (REGINA *et al.*, 2019)

Tabela 1. Condições para os testes de compatibilidade química da quitosana. Fonte: elaboração própria.

Concentração de Ca^{+2} (mg/L)		Concentração de NaCl (mg/L)	Concentração de inibidor (mg/L)
5.000	10.000	30.000	25
			50
			100
			250
			500
			1.000
			2.000
			5.000

Testes estáticos de eficiência de inibição

A performance da carboximetil quitosana (CMCh) foi testada de acordo com o padrão da norma NACE-0374-2016 “*Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems)*”. Para isso, as salmouras foram preparadas de acordo com as composições modelos descritas na norma, utilizando água ultrapura, conforme as Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Concentrações dos sais, em g/L, de acordo com a norma NACE-0374 para precipitações de sulfato de cálcio.

	Salmoura de sulfato (g/L)	Salmoura de cálcio (g/L)
NaCl	7,5	7,5
CaCl ₂ .2H ₂ O	-	11,10
Na ₂ SO ₄	10,66	-

Tabela 3. Concentrações dos sais, em g/L, de acordo com a norma NACE-0374 para precipitações de carbonato de cálcio.

	Salmoura de carbonato (g/L)	Salmoura de cálcio (g/L)
NaCl	33,0	33,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	-	12,15
MgCl ₂ .6H ₂ O	-	3,68
NaHCO ₃	7,36	-

Os testes foram conduzidos em frascos de vidro de 100 mL, na proporção 50:50 entre a salmoura de formação, contendo cálcio, e a salmoura de injeção, contendo o ânion de interesse. As misturas foram incubadas por 24h de acordo com as temperaturas analisadas, e as condições de temperatura, pH e concentração de inibidor se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Condições do estudo estático de precipitação de sulfato de cálcio.

Condições para os testes estáticos de CMCh e STPP	
Teor de inibidor (mg/L)	10, 20, 30, 40, 50, 100, 250 e 500
pH	5, 7 e 9
Temperatura (°C)	70 e 80

Para os testes com precipitações de carbonato, utilizou-se somente pH 7, de acordo com a especificação da norma supracitada. As condições para os testes de precipitação de carbonato são encontradas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições do estudo estático de precipitação de carbonato de cálcio.

Condições dos testes estáticos de CMCh e STPP	
Concentração de inibidor (mg/L)	10, 20, 30, 40, 50, 100, 250 e 500
pH	7
Temperatura de incubação (°C)	70

Após o período de 24h, as amostras foram quantificadas quanto ao teor de Ca^{2+} por meio da volumetria de complexação e pela técnica de ICP-OES, de acordo com as duas rotas descritas pela Figura 2.

Determinação do teor de Ca^{2+} por titulação: após o período de 24h, foi retirado 1,00 mL do sobrenadante da mistura das salmouras, diluindo em 100 mL de água deionizada em um frasco erlenmeyer. O pH foi ajustado para 12 com pastilhas de hidróxido de potássio e as amostras foram tituladas contra solução padrão de EDTA 0,01 mol L⁻¹, utilizando indicador de murexida. As titulações foram realizadas em duplicatas, utilizando um limite máximo de 0,10 mL para a concordância dos valores.

Determinação do teor de Ca^{2+} por ICP-OES: 10 µL do sobrenadante das mesmas soluções utilizadas nos testes estáticos por titulometria foram diluídos em tubos de ensaio contendo 10 mL de água ultrapura. As amostras foram analisadas quanto a seus valores de concentração de cálcio, por meio ICP-OES. A curva analítica para a determinação do cátion foi preparada a partir de um padrão de cálcio de 1.000 mg/L, que foi diluído para as concentrações 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mg/L.

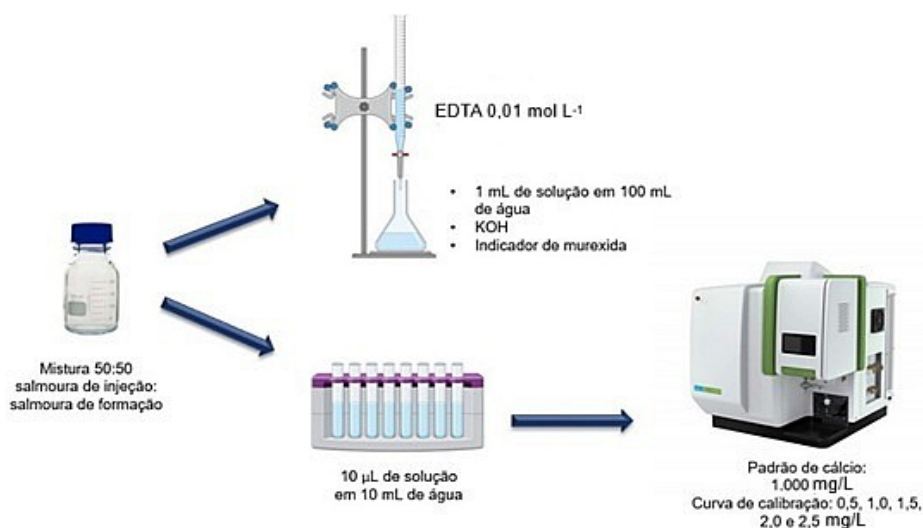


Figura 2. Representação esquemática da quantificação de Ca^{2+} por volumetria de complexação e por ICP OES. Fonte: Elaboração própria.

Teste de eficiência dinâmica

Os ensaios foram realizados por meio do equipamento de *Tube Block Test* (TBT) e regidos pela norma NACE 31105 de 2005. Os testes para precipitações de carbonato de cálcio utilizaram salmouras cujas composições podem ser encontradas na Tabela 3. Ambas tiveram pH ajustado para 7, e a CMCh foi testada nas concentrações de 10 a 100 mg/L. As salmouras com valores de pH previamente ajustados, foram bombeadas a um fluxo de 5 mL/min em cada bomba de injeção para o interior da estufa a 70 °C com pressão absoluta total dos sistemas de 1000 psi. Um esquema que exemplifica o funcionamento desse equipamento pode ser visto na Figura 3.

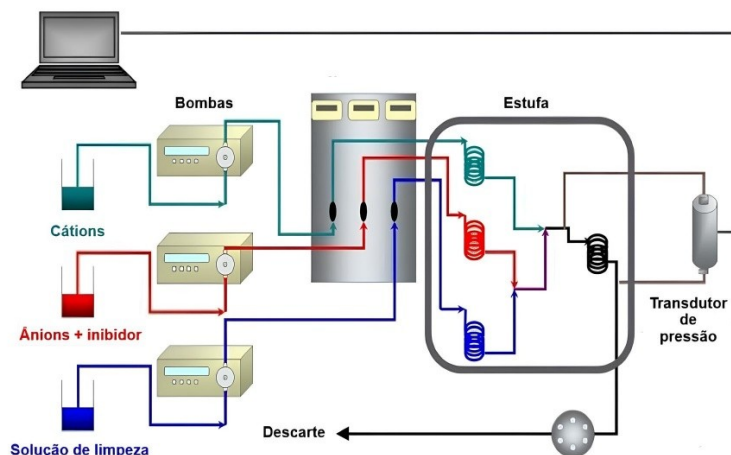


Figura 3. Representação esquemática do equipamento para *Tube Block Test* utilizado nos ensaios de testes dinâmicos. Fonte: adaptado de KARTNALLER *et al.* (2018).

O experimento foi concluído quando o diferencial de pressão atingiu o valor de 10 Psi em relação a linha de base, de acordo com a Norma supracitada. Seguindo as diretrizes da mesma Norma, foi considerado aprovado o produto que resistiu em alcançar o diferencial limite, de 10 Psi, por um tempo pelo menos duas vezes maior em relação ao tempo da amostra controle, sem inibidor. A mínima concentração aprovada pelo teste foi definida como a Mínima Concentração Inibitória (MIC). Após cada uma das análises, foi realizada limpeza com solução de ácido acético (10% m/v), verificando a vazão ao fim da limpeza.

Análise morfológica dos cristais de CaCO_3

A estrutura cristalina das precipitações de calcita, resultantes dos testes estáticos, foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As deposições de carbonato de cálcio foram realizadas no equipamento Tescan Vega 3 SBH via detector de elétrons secundários, em parceria com o Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As micrografias foram obtidas para os cristais formados na presença de 100 mg/L de inibidor (CMCh e STPP) e foram comparadas com a micrografia do cristal na amostra controle, na ausência de aditivo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Carboximetilação da quitosana

A reação de carboximetilação da quitosana consiste na inserção de grupamentos carboximetil na estrutura do polissacarídeo. Os grupamentos hidroxil ($-\text{OH}$) e amino ($-\text{NH}_2$) possibilitam a formação de derivados carboximetil de acordo com diferentes condições.

Quando a inserção do grupamento ocorre no grupo hidroxil, o produto obtido é a O-carboximetil quitosana. Esse produto é favorecido por um meio reacional fortemente alcalino, em que o excesso de íons hidróxido (OH^-) permite a desprotonação do grupo hidroxil do carbono 2 na estrutura do polímero.

O ácido monocloroacético apresenta carga parcial positiva no carbono 2, devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e cloro. Dessa forma, o carbono sofre o ataque do nucleófilo previamente formado, e o grupamento carboximetil é incorporado à estrutura da quitosana via mecanismo de substituição nucleofílica de 2ª ordem (SN₂) (NATARAJ *et al.*, 2022).

Em contrapartida, o átomo de nitrogênio no grupo amino possui par de elétrons livres, que também podem realizar ataque nucleofílico e inserir grupamentos provenientes do ácido monocloroacético na estrutura do polissacarídeo. No entanto, em meios de alta alcalinidade, a substituição no grupamento hidroxil é favorecida devido à maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao nitrogênio (PHAN *et al.*, 2005). O mecanismo desta modificação química, com ataque preferencial do grupamento (-OH), pode ser observado na Figura 4. Desse modo, a ativação ácida da carboximetil quitosana, permite a protonação dos grupamentos amino em sua estrutura, permitindo o aumento de sua solubilidade em ampla faixa de pH.

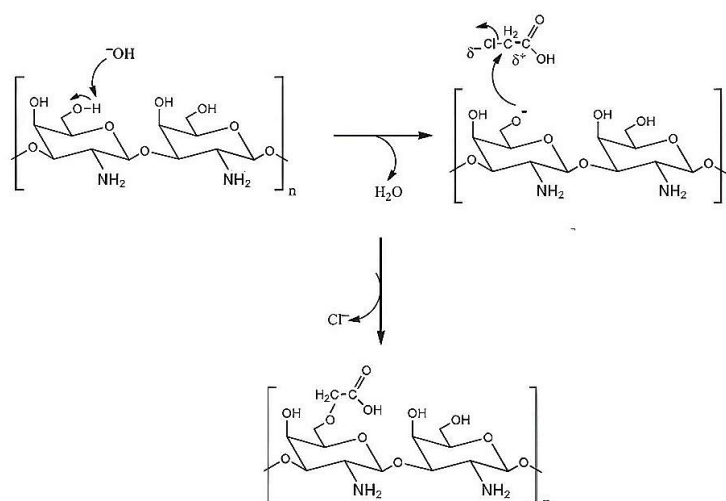


Figura 4. Mecanismo da carboximetilação da quitosana em meio alcalino. Fonte: adaptado de CHAKKA e ZHOU (2020).

A caracterização estrutural da CMCh, foi feita a partir da comparação com o espectro de infravermelho de sua espécie precursora, apresentado na Figura 5. A quitosana sem modificação (Ch) apresenta bandas características, como em 1620 cm⁻¹, relativa ao movimento de dobramento da ligação N-H do grupo amina, bem como a banda de estiramento das ligações O-C-O em 1020 cm⁻¹ (MACEDO *et al.*, 2019). A carboximetil quitosana, além de conservar as bandas relativas aos grupamentos da precursora, apresentou uma nova banda em 1720 cm⁻¹, associada ao movimento de estiramento simétrico da ligação C=O do grupamento carboximetil, introduzido na estrutura do polissacarídeo. Além disso, é importante ressaltar que a banda em 3300 cm⁻¹, relativa ao estiramento O-H do grupo hidroxil da quitosana, se mantém no espectro da carboximetil quitosana devido ao estiramento da ligação N-H do grupo amina, que ocorre na mesma região.

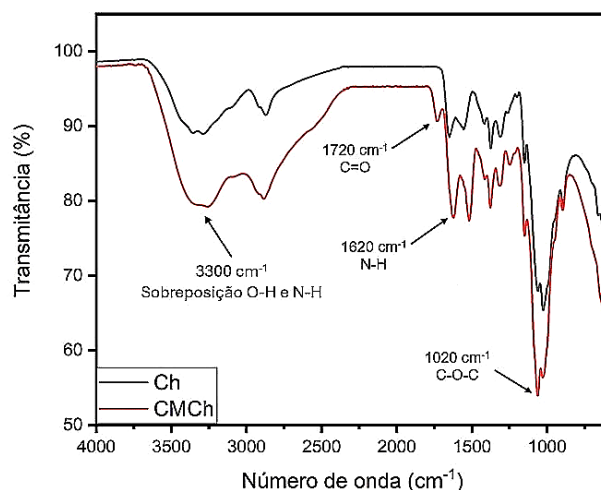


Figura 5. Espectro de FT-IR da Quitosana (Ch) e carboximetil quitosana (CMCh).

Teste de compatibilidade química na presença de cálcio

O aditivo testado com a finalidade de atuar como inibidores de incrustação devem ser compatíveis com o meio salino. Desse modo, a carboximetil quitosana foi avaliada na presença do cátion Ca^{2+} . Os testes permitiram, ainda, determinar a concentração máxima de inibidor a ser utilizada nos testes estáticos. Além disso, sabendo que a composição das salmouras sintéticas da norma padrão NACE 0374-2016 consiste em uma concentração de, aproximadamente, 3.000 mg/L de Ca^{2+} , os experimentos visaram a possibilidade de extrapolar para valores maiores de concentração de cálcio, para aplicação em estudos futuros. Essa compatibilidade foi mensurada através da turbidez das amostras contendo diferentes concentrações de carboximetil quitosana em salmouras contendo um gradiente de concentração de 1.000, 5.000 e 10.000 mg/L de Ca^{2+} . As relações dos valores de turbidez com cada uma das concentrações de inibidor analisadas encontram-se na Tabela 6.

Além dos valores de turbidez, os testes permitiram avaliações visuais do produto testado, como ilustrado pela Figura 6, em que as amostras cuja turbidez apresentou valores acima de 10 NTU foram consideradas turvas e, portanto, incompatíveis com o íon cálcio.

Com base nos resultados obtidos nas análises visuais de compatibilidade e pelos valores de turbidez, a carboximetil quitosana apresentou alta compatibilidade com os íons Ca^{2+} , sendo sua aplicação possível até concentrações abaixo de 5.000 mg/L de produto, independente das concentrações de cálcio em solução. É sugestivo que a estabilização do produto testado tenha ocorrido por meio de coordenação entre os grupamentos eletronegativos presentes na carboximetil quitosana - como NH_2 , COOH ou OH - com o íon Ca^{2+} em solução. Embora tenham sido testadas concentrações de até 5.000 ppm, é comum encontrar na literatura estudos com aditivos inibidores de incrustação em concentrações máximas de 500 ppm. Desta forma, apesar do estudo de compatibilidade demonstrar aplicabilidade em concentrações mais elevadas, os produtos foram avaliados, nesse trabalho, apenas até 500 ppm nos testes de eficiência estática.

Tabela 6. Resultados de turbidez para o teste de compatibilidade da carboximetil quitosana.

Concentração de Ca^{2+} (mg/L)	Inibidor (mg/L)	Aspecto	Turbidez (NTU)
1.000	25	Límpido	0,53
	50	Límpido	1,35
	100	Límpido	0,87
	250	Límpido	1,46
	500	Límpido	3,27
	1 000	Límpido	4,84
	2 000	Límpido	6,55
	5 000	Turvo	17,1
5.000	25	Límpido	0,76
	50	Límpido	0,43
	100	Límpido	1,20
	250	Límpido	1,21
	500	Límpido	4,15
	1 000	Límpido	5,38
	2 000	Límpido	5,56
	5 000	Turvo	18,4
10.000	25	Límpido	0,44
	50	Límpido	0,28
	100	Límpido	1,38
	250	Límpido	1,49
	500	Límpido	2,65
	1 000	Límpido	1,89
	2 000	Límpido	6,08
	5 000	Turvo	23,2

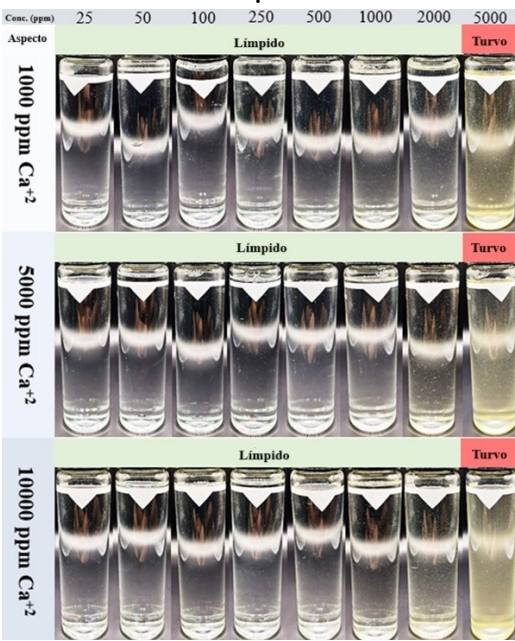


Figura 6. Testes visuais de compatibilidade da carboximetil quitosana, frente à diferentes concentrações de Ca^{2+} . Fonte: elaboração própria.

Testes estáticos para incrustações de CaSO_4

O STPP e a CMCh foram testados quanto à eficiência de inibição de incrustações de sulfato de cálcio em concentrações até 500 mg/L. A Figura 7 mostra o comportamento das eficiências da CMCh e do STPP diante das quantificações de cálcio realizadas por meio da técnica de titulação e de ICP-OES, após incubação por 24h a 70 °C e pH 5.

A partir destas análises, foi possível observar que o aumento do teor de STPP resultou em maior eficiência de inibição do produto, embora o ponto correspondente a 20 mg/L tenha destoadado da tendência, possivelmente devido à ocorrência de erros inerentes ao procedimento experimental, como preparo das amostras, diluições e variações entre as alíquotas para dosagem (MENDHAM *et al.*, 2002). Os resultados do STPP mostraram uma eficiência máxima na concentração de 100 mg/L de inibidor, sendo de 80% para a titulação e 86,17% para ICP OES, justificada pela maior disponibilidade da espécie inibidora no meio para interagir com os íons cálcio. Além disso, a CMCh apresentou valores de eficiência entre 70 e 90%, atingindo sua máxima eficiência com uma dosagem de apenas 30 mg/L de inibidor. Esse comportamento sugere a viabilidade da aplicação da CMCh como inibidor de deposições inorgânicas de sulfato de cálcio em pH 5, podendo funcionar, nesta condição, como uma alternativa ao uso de inibidores comerciais à base de fosfato.

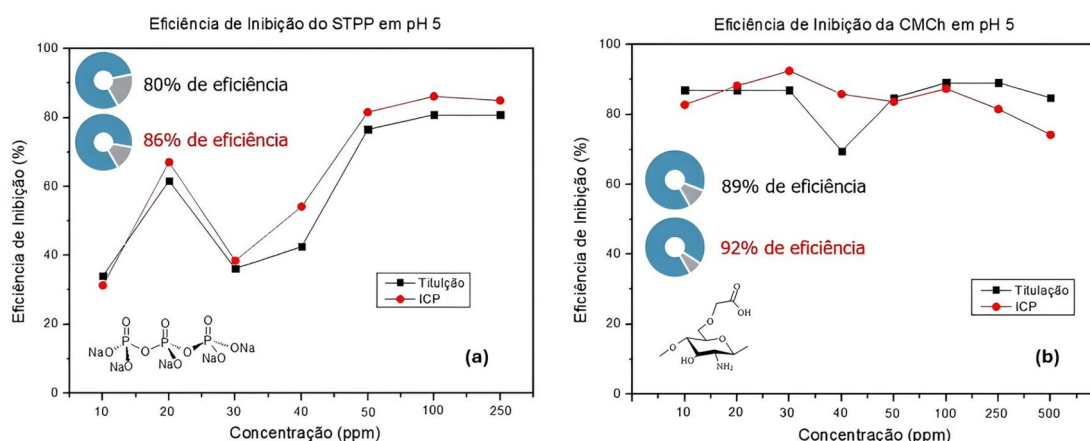


Figura 7. Eficiência de inibição do tripolifosfato de sódio (a) e da carboximetil quitosana (b) em pH 5 (70 °C). Fonte: Elaboração própria.

A Figura 8 apresenta os resultados de eficiência estática para precipitação de sulfato de cálcio à 70 °C e pH 7. Tanto o produto de referência (STPP) quanto a CMCh alcançaram seu valor máximo de eficiência com concentrações acima de 30 mg/L. O aumento do pH de 5 para 7 não resultou em diferenças entre as medições obtidas por titulação e por ICP OES. Essa análise permitiu identificar que o produto STPP alcançou valores máximos de eficiência em concentrações menores quando comparado com os resultados de pH 5. Essa observação pode ser justificada pela possível desprotonação dos grupamentos fosfatos, e possibilitando sua interação com os cátions Ca^{2+} em solução.

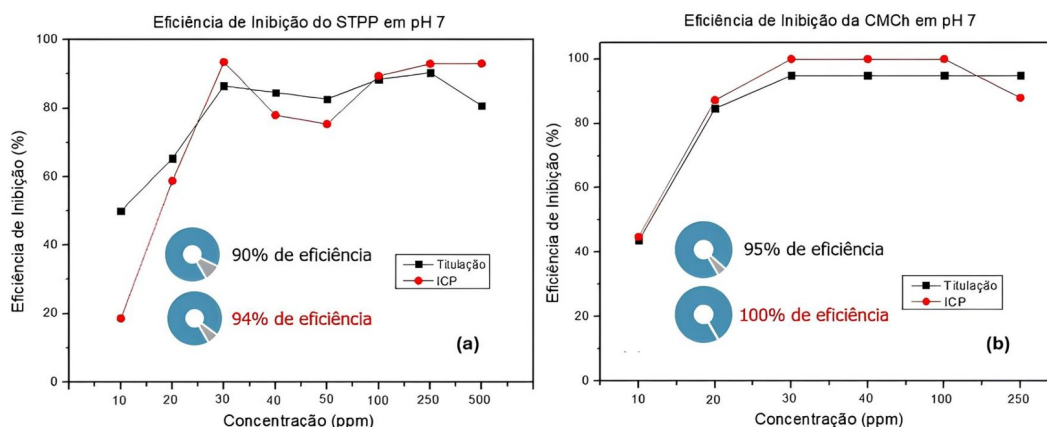


Figura 8. Eficiência de inibição do tripolifosfato de sódio (a) e da carboximetil quitosana (b) em pH 7 (70 °C). Fonte: Elaboração própria.

A Figura 9 dispõe dos resultados de eficiência estática para precipitação de sulfato de cálcio à 70 °C e pH 9. Acredita-se que nesta condição todos os produtos avaliados estejam desprotonados, encontrados sob forma de fosfatos (no caso do STPP) e carboxilatos (para a CMCh). Uma análise inicial permite verificar que ambos os produtos atingem altos valores de eficiência, próximos a 100%, que pode ser justificado pela maior interação iônica entre o Ca^{+2} com os grupamentos eletronegativos dos aditivos testados.

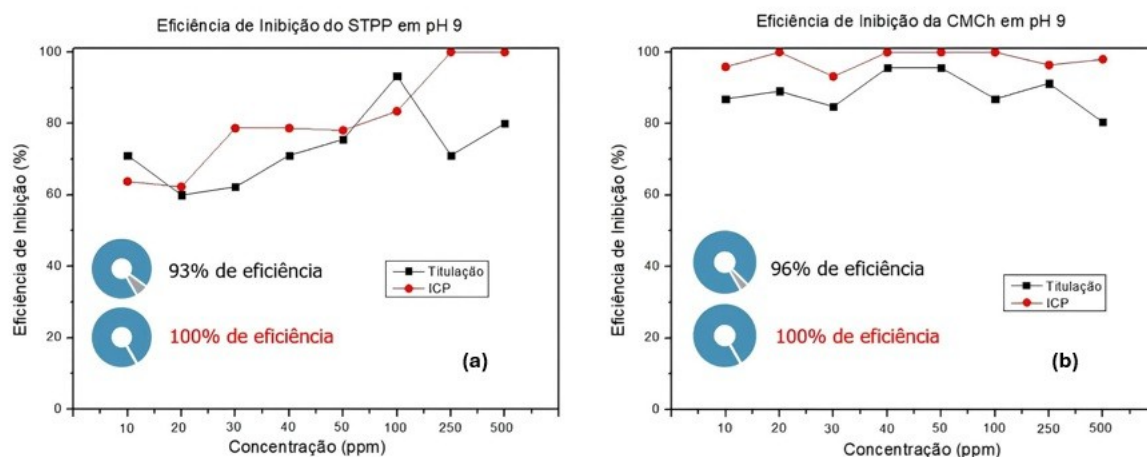


Figura 9. Eficiência de inibição do tripolifosfato de sódio (a) e da carboximetil quitosana (b) em pH 9 (70 °C). Fonte: Elaboração própria.

A Figura 10 apresenta os resultados de eficiência em precipitações de sulfato de cálcio a 80°C para o produto CMCh em pH 5, 7 e 9. Esta condição foi testada para avaliar a influência do aumento de temperatura de 70 para 80°C.



Os resultados mostraram que o aumento da temperatura diminui a eficiência de inibição dos produtos testados, sendo a faixa de maior eficiência reduzida de 80-90% para 40-60%. Este comportamento, observado para as três condições de pH, pode ser atribuído à diminuição do limite de solubilidade do sulfato de cálcio com o aumento da temperatura, resultando em maior quantidade de precipitado e, conseqüentemente, menor eficiência de inibição (CHEN *et al.*, 2023; MAHMOODI *et al.*, 2021). Os resultados demonstram que, mesmo diante das condições drásticas de temperatura e pH, essas biomoléculas foram capazes de interagir e estabilizar o Ca^{2+} em solução, evitando a deposição. Vale mencionar que, para os testes em pH 5, os pontos de 100 e 250 mg/L da eficiência, avaliados por ICP OES à 80 °C, destoaram da tendência e possivelmente necessitam de ajustes.

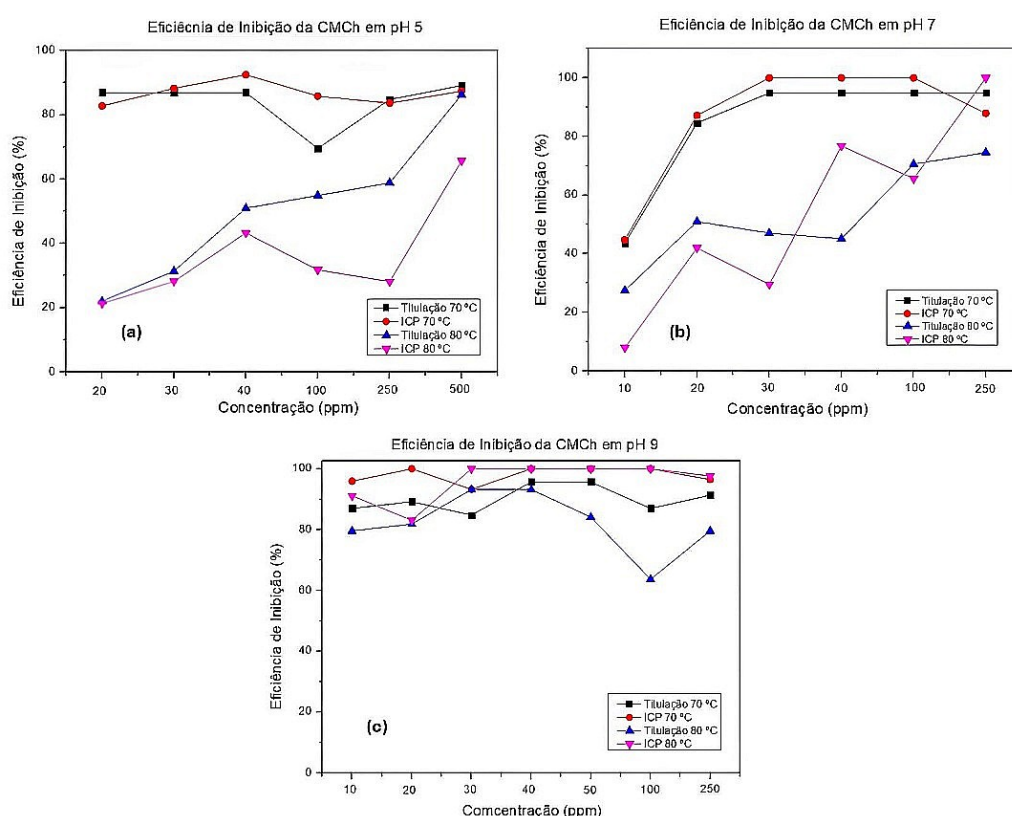


Figura 10. Comparação das eficiências de inibição da quitosana para diferentes temperaturas em pH 5 (a), pH 7 (b) e pH 9 (c). Fonte: Elaboração Própria.

Duas técnicas de quantificação foram utilizadas no cálculo das eficiências de inibição no decorrer desse estudo. A volumetria de complexação é uma técnica simples, de baixo custo e alta repetibilidade, sendo amplamente utilizada na quantificação de cálcio em amostras de água dura. Nesse sentido, é frequentemente empregada na literatura, a fim de determinar a concentração de Ca^{2+} presente nos testes estáticos de eficiência de inibição.

Por sua vez, o ICP-OES é uma técnica multi elementar que permite a quantificação simultânea de dois ou mais elementos químicos presentes em uma mesma matriz. Sabendo que, além dos íons Ca^{2+} , cátions como Mg^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} podem levar a precipitações de diferentes óxidos, hidróxidos e sais inorgânicos em reservatórios de petróleo, a técnica de ICP-OES se mostra uma aliada em potencial na quantificação de cátions em salmouras complexas, visando o estudo de outros tipos de precipitações, cujos íons não poderiam ser quantificados simultaneamente por meio da técnica clássica. A possível equivalência entre as técnicas pode ser estudada com o auxílio de ferramentas estatísticas, a fim comparar as médias dos resultados obtidos para cada uma delas.

Teste *t* de Student para comparação das médias

A partir dos perfis observados nos testes estáticos de eficiência, o teste *t* de Student foi utilizado para comparar as médias dos valores de concentração de Ca^{2+} obtidos para as duas técnicas e os resultados podem ser encontrados na Tabela 7 e 8. Para esse teste, o comportamento das concentrações de 50 e 500 mg/L foi estudado em pH 5 a 80 °C na presença de precipitações sulfato de cálcio. Vale ressaltar que apenas duas concentrações foram escolhidas em razão do tempo necessário para as análises por titulação, bem como para o preparo das amostras para ICP-OES.

Tabela 7. Média das concentrações de cálcio obtidas para os testes com carboximetil quitosana. Fonte: Elaboração Própria.

CMCh 80 °C (pH 5)				
Concentração de inibidor (mg/L)	Ca^{2+} titulado (mg/L)	Ca^{2+} por ICP-OES (mg/L)	Médias (Titulação)	Médias (ICP-OES)
50	1,50	1,58	1,49	1,41
50	1,50	1,21		
50	1,48	1,44		
500	1,52	1,46	1,51	1,48
500	1,52	1,48		
500	1,48	1,49		

Tabela 8. Média das concentrações de cálcio obtidas para os testes com tripolifosfato de sódio. Fonte: Elaboração Própria.

STPP 80 °C (pH 5)				
Concentração de inibidor (mg/L)	Ca^{2+} titulado (mg/L)	Ca^{2+} por ICP-OES (mg/L)	Médias (Titulação)	Médias (ICP-OES)
50	1,36	1,32	1,35	1,29
50	1,36	1,31		
50	1,32	1,25		
500	1,60	1,56	1,59	1,54
500	1,58	1,53		
500	1,58	1,53		

O software OriginPro 8.5 foi utilizado na realização desses testes, e o valor de *t* calculado (t_c) foi confrontado com o valor de *t* tabelado (t_{tab}) a nível de significância $\alpha = 0,05$ (NETO *et al.*, 2010). Para as amostras com $t_c > t_{tab}$, considerou-se que as médias são significativamente diferentes. Os valores de t_c e t_{tab} podem ser comparados com o auxílio dos resultados dispostos na Tabela 9 e 10.

Tabela 9. Resultados dos testes t de Student para as amostras de carboximetil quitosana. Fonte: Elaboração Própria.

CMCh 80 °C (pH 5)						
Concentração de inibidor (ppm)	Médias (Titulação)	Médias (ICP-OES)	Valor de tc ($\alpha = 0,05$)	Valor de ttab ($\alpha = 0,05$)	Condição de igualdade	
50	1,49	1,41	0,771	2,776	ACEITA	
50						
50						
500	1,51	1,48	1,877		ACEITA	
500						
500						

Tabela 10. Resultados dos testes t de Student para as amostras de tripolifosfato de sódio. Fonte: Elaboração Própria.

STPP 80 °C (pH 5)					
Concentração de inibidor (ppm)	Média (Titulação)	Média (ICP-OES)	Valor de tc ($\alpha = 0,05$)	Valor de ttab ($\alpha = 0,05$)	Condição de igualdade
50	1,35	1,29	2,083	2,776	ACEITA
50					
50					
500	1,59	1,54	3,883		REJEITADA
500					
500					

Embora os resultados sugiram uma equivalência entre as técnicas estudadas, cabe reiterar a importância de triplicatas para todas as concentrações de inibidor, a fim de aumentar o número de graus de liberdade, minimizar o efeito de erros experimentais e conferir maior confiabilidade a estes resultados. No entanto, os testes realizados funcionaram como resultados preliminares para a hipótese da igualdade entre as técnicas, baseada na análise qualitativa dos perfis obtidos nos gráficos de eficiência de inibição.

Testes estáticos para incrustações de CaCO_3

As incrustações de carbonato de cálcio foram estudadas apenas na temperatura de 70 °C e os resultados dos testes estáticos para deposições de carbonato podem ser observados na Figura 11. Ao contrário dos resultados observados para precipitações de sulfato, os perfis obtidos sugerem que a carboximetil quitosana é pouco eficiente na prevenção da formação dos cristais de incrustações de carbonato quando comparada ao inibidor de referência, apresentando eficiência máxima de 28,10% contra 82,05% do inibidor à base de fosfato. No entanto, deve-se considerar que os testes estáticos são regidos somente pela determinação dos íons presente no sobrenadante, não levando em consideração os aditivos que atuam na deformação de cristais previamente formados. Portanto, os baixos índices de eficiência estática da CMCh não significam, por si mesmos, a ineficiência diante da precipitação de CaCO_3 , pois a eventual modificação dos cristais pelo aditivo pode ser suficiente para retardar a obstrução das tubulações.

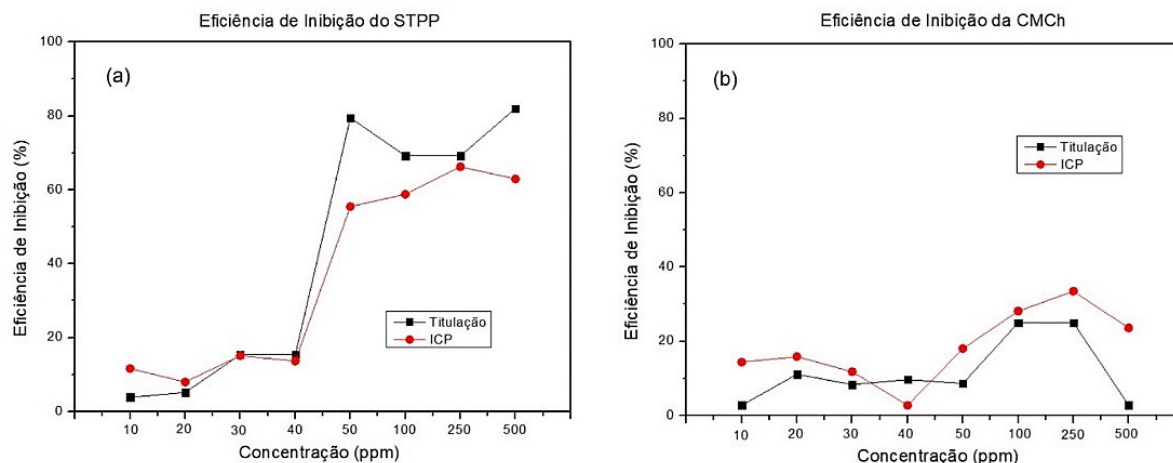


Figura 11. Eficiência de inibição do tripolifosfato de sódio (a) e da carboximetil quitosana (b) para incrustações de CaCO_3 (70 °C).

Teste de eficiência dinâmica para CaCO_3

Alguns inibidores atuam preferencialmente no processo de nucleação, capturando os íons de interesse e impedindo a formação de agregados que atinjam um tamanho crítico para a precipitação. Esse fenômeno pode ser observado por meio da quantificação de Ca^{2+} pelos testes estáticos, uma vez que a precipitação não ocorre, e os cátions permanecem em solução. No entanto, alguns aditivos são capazes de alterar a morfologia dos cristais formados durante o crescimento, alterando também sua capacidade de aderência na superfície das tubulações. Esse mecanismo de inibição exige que os cristais sejam formados, de modo que não pode ser investigado com o auxílio dos testes estáticos. Nesse caso, são necessárias alternativas para avaliação dessa eficiência, como testes de eficiência dinâmica e técnicas microscópicas para investigação de possíveis alterações na morfologia dos cristais para, enfim, sugerir um mecanismo alternativo para a ação do polissacarídeo testado. A Figura 12 mostra os resultados para os testes de eficiência dinâmica na inibição da precipitação do carbonato de cálcio das amostras contendo diferentes concentrações de CMCh.

Esses resultados mostram que, embora os testes estáticos não tenham sido suficientes para determinar a eficiência da CMCh na mitigação de precipitações de carbonato de cálcio, o aumento das concentrações desse inibidor nos ensaios de eficiência dinâmica retardou o tempo de bloqueio do *loop*, sendo um forte indicativo de sua eficiência. De acordo com a Norma NACE 31105-2005, esse comportamento mostra que o produto foi aprovado no teste, por ser capaz de retardar o bloqueio por, no mínimo, duas vezes o tempo do controle, de 12 minutos, com mínima concentração inibitória entre 20 e 40 mg/L de inibidor.

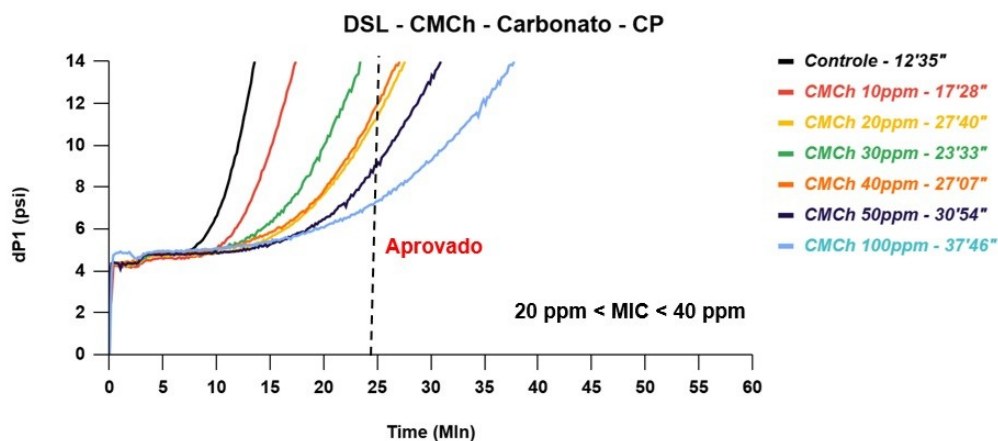


Figura 12. Resultado dos testes dinâmicos para incrustações de CaCO_3 com vazão de 5 mL/min a 70 °C. Fonte: Elaboração própria.

Análise morfológica dos cristais de CaCO_3

A análise dos cristais de carbonato de cálcio foi realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, a fim de elucidar o mecanismo de inibição. A Figura 13 mostra as micrografias dos cristais formados na presença de 100 mg/L de cada um dos inibidores, comparando-as com a micrografia obtida para a amostra controle.

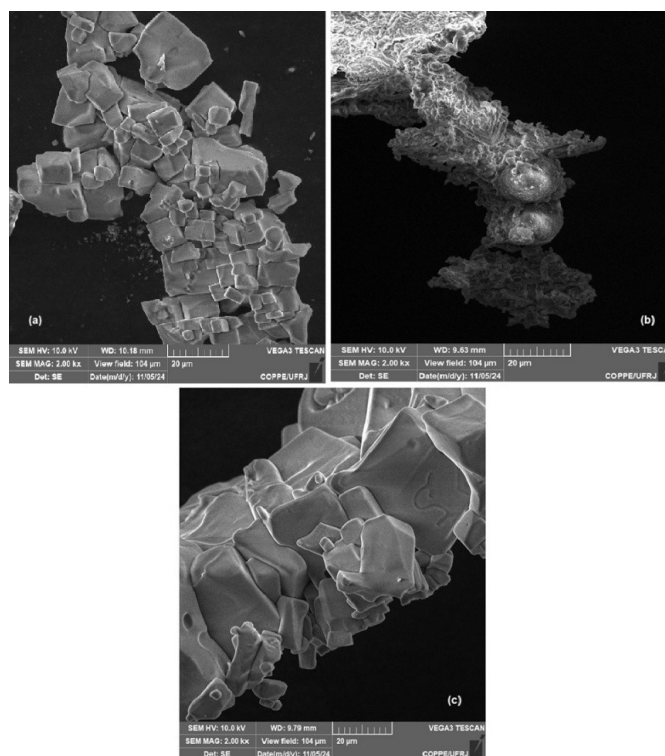


Figura 13. Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo (a) amostra controle, (b) amostra com STPP e (c) CMCh.

Por meio das imagens obtidas, é possível observar que a amostra controle apresenta cristais cuja estrutura é cúbica e bem definida, como mostrado na Figura 13(a). As Figuras 13(b) e 13(c) mostram a mudança na morfologia desses cristais, que indicam a possível aderência do aditivo inibidor ao cristal. Esse comportamento corrobora os resultados dos ensaios de eficiência dinâmica, uma vez que as variações na morfologia alteram sua capacidade de aderir à superfície das tubulações e dificultam o empacotamento para o crescimento do cristal.

CONCLUSÃO

A carboximetil quitosana foi caracterizada e avaliada quanto a sua compatibilidade com íons cálcio. O produto se mostrou compatível até pelo menos 2.000 mg/L de inibidor, para 1.000, 5.000 e 10.000 mg/L cálcio, além de eficiente na inibição de incrustações de sulfato de cálcio, observável por meio dos testes de eficiência estática. Ainda, resultados preliminares mostraram possível equivalência entre os resultados obtidos por complexometria com EDTA e por ICP-OES, para os testes estáticos de sulfato de cálcio.

Para as incrustações de carbonato de cálcio, no entanto, a carboximetil quitosana apresentou baixa eficiência frente ao inibidor de referência nos testes estáticos, em função do baixo limite de solubilidade do CaCO_3 na temperatura de 70 °C. Assim, os testes de eficiência dinâmica foram realizados para investigar o comportamento da CMCh durante a injeção de água no reservatório, mostrando que o polissacarídeo foi eficiente para retardar o bloqueio do *loop* no *tube block test*, com uma concentração inibitória mínima entre 20 e 40 mg/L.

Esse comportamento corrobora a ação do inibidor no processo de crescimento dos cristais, dificultando sua deposição no interior das tubulações. Esses resultados foram elucidados pelos resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura, que sugeriram a modificação da morfologia dos cristais na presença de 100 mg/L de inibidor. Enfim, é possível inferir que a carboximetil quitosana foi eficiente na inibição de incrustações de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, sendo os testes estáticos mais recomendados para a investigação da inibição de CaSO_4 , enquanto as precipitações de CaCO_3 , podem ser melhor estudadas pelos ensaios de eficiência dinâmica.

PERSPECTIVAS

O indicativo da equivalência entre as técnicas de titulação e ICP OES possibilita aplicações futuras da técnica instrumental nessa linha de pesquisa, que pretende aprofundar os estudos voltados para outros tipos de incrustações, utilizando salmouras de composição complexa, cujos cátions não podem ser quantificado simultaneamente por meio da técnica clássica. Ademais, pretende-se estudar as incrustações de sulfato de bário (BaSO_4), que correspondem ao principal problema da indústria de petróleo no contexto das deposições inorgânicas, devido ao seu baixo limite de solubilidade ($K_{ps} = 1,08 \times 10^{-10}$), tanto pelos testes estáticos quanto pelos ensaios de eficiência dinâmica, realizando os ensaios em triplicata para maior confiabilidade dos resultados do teste t. Além disso, novos materiais serão testados como potenciais inibidores de incrustação, provenientes de resíduos de biomassa brasileira.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado em parceria com o projeto de P&D registrado como ANP 23186-0, “Desenvolvimento de biopolímeros, biocidas e biossurfactantes e tratamento de água como soluções para recuperação de petróleo com aplicação offshore” (Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)/ Shell Brasil/ANP), patrocinado pela Shell Brasil no âmbito da taxa de P&D da ANP como “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”. Além da Shell Brasil, agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

REFERÊNCIAS

- ARENSDORF, J; HOSTER, D; McDOUGALL, D; YUAN, M. **Static and Dynamic Testing of Silicate Scale Inhibitors**. International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, 8 jun. 2010. <https://doi.org/10.2118/132212-MS>.
- CARVALHO, SP. **Obtenção de copolímeros iônicos e a sua avaliação na inibição de incrustação inorgânica na indústria de petróleo** (Tese de Doutorado). Rio de Janeiro, 2017.
- CHAKKA, VP; ZHOU, T. Carboxymethylation of polysaccharides: Synthesis and bioactivities. **International Journal of Biological Macromolecules** **165**, 2425–2431, 2020.
- CHEN, X-G.; PARK, H-J. Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. **Carbohydrate Polymers** **53**(4), 355–359, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00051-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00051-1).
- CHEN, DT; WANG, DQ; ALRASHEED, FA; ALJEABAN, NA. Calcium Sulfate Risk Assessment throughout the Injection and Production System. **The Aramco Journal of Technology**. Summer 2023.
- EVANGELISTA, BDV. **Síntese e avaliação de derivados de ácido gálico como candidatos a inibidores de incrustação inorgânica** (Dissertação de Mestrado). Rio de Janeiro, 2020.
- GU, X; QIU, F; ZHOU, X; QI, J; ZHOU, Y; YANG, D; GUO, Q; GUO, X. Synthesis and application of terpolymer scale inhibitor in the presence of β -cyclodextrins. **Journal of Petroleum Science And Engineering** **109**, 177-186, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.021>.
- HU, Y; CHEN, C; LIU, S. State of art bio-materials as scale inhibitors in recirculating cooling water system: a review article. **Water Science And Technology** **85**(5), 1500-1521, 2022. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.027>.
- HUSNA, U; ELRAIRES, K; SHUHILI, J; ELRYES, A. A review: the utilization potency of biopolymer as an eco-friendly scale inhibitors. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology** **12**(4), 1075–1094, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01370-4>.
- KARTNALLER, V; VENÂNCIO, F; ROSÁRIO, F; CAJAIBA, J. Application of Multiple Regression and Design of Experiments for Modelling the Effect of Monoethylene Glycol in the Calcium Carbonate Scaling Process. **Molecules** **23**(4), 2018. <https://doi.org/10.3390/molecules23040860>.
- KETRANE, R; SAIDANI, B; GIL, O; LELEYTER, L; BARAUD, F. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. **Desalination** **249**(3), 1397–1404, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.013>.
- KUMAR, S; NAIYA, TK; KUMAR, T. Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review. **Journal of Petroleum Science And Engineering** **169**, 428-444, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.068>.
- MACEDO, R; MARQUES, N; PAULUCCI, L; CUNHA, J; VILLETI, M; CASTRO, B; BALABAN, R. Water-soluble carboxymethylchitosan as green scale inhibitor in oil wells. **Carbohydrate Polymers** **215**, 137–142, 1 jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.082>.
- MAHMOODI, L; MALAYERI, MR; TABRIZI, FF. Abatement of scale precipitation in oilfields using green scale inhibitors. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **109237**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109237>.
- MENDHAM, J; DENNEY, R; BARNES, J; THOMAS, M. **Vogel: análise química quantitativa**. 6ª edição. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 2002.

- MOTTA, C; MUSZINSKY, P; SCHMIDT, C; ALMEIDA, J; PINTO, L. **Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto**. DOAJ (DOAJ: Directory of Open Access Journals), 1 dez. 2007.
- MPELWA, M; TANG, S-F. State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. **Petroleum Science** 16(4), 830–849, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0299-5>.
- NACE 31105-2005. **“Dynamic Scale Inhibitor Evaluation Apparatus and Procedures in Oil and Gas Production”**. Texas, [s.n.], 2005.
- NACE TM0374-2016 **“Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium 80 Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems)”**, no 21208. Texas, USA, NACE, 2016.
- NATARAJ, A. *et al.* Effects of Carboxymethyl Modification on the Acidic Polysaccharides from *Calocybe indica*: Physicochemical Properties, Antioxidant, Antitumor and Anticoagulant Activities. **Antioxidants** 12(1), 105, 2022. <https://doi.org/10.3390/antiox12010105>.
- NATSI, PD; ROKIDI, S; KOUTSOUKOS, PG. Calcium Carbonate Scale Formation and Prevention in Aqueous Solutions and Mixed Solvents. **NACE international** 7455. Paper presented at the CORROSION 2016, Vancouver, British Columbia, Canada, 2016. <https://doi.org/10.5006/C2016-07455>.
- NETO, B; SCARMINIO, S; BRUNS, R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Bookman Editora, 2010.
- NOVIKOV, V; DERKACH, S; KANOVALOVA, I; DOLGOPYATOVA, N; KUCHINA, Y. Mechanism of Heterogeneous Alkaline Deacetylation of Chitin: A Review. **Polymers** 15(7), 1729, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15071729>.
- OTTO, I *et al.* Consumo e custo energético do processo de produção de quitina para remoção de azul de metileno. **Scientia Plena** 18(4), 2022. <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2022.041501>
- PHAN, TB; MAYR, H. Comparison of the nucleophilicities of alcohols and alkoxides. **Canadian Journal of Chemistry** 83(9), 1554–1560, 2005. <https://doi.org/10.1139/v05-170>.
- REGINA, K; FONTES, R; ROSÁRIO, F; FREITAS, T; PENNA, M; CASTRO, B; SILVA, M; SILVA, G; SILVA, J; FIGUEIREDO, M. **Improved Protocol for Scale Inhibitor Evaluation: A Meaningful Step on Scale Management**. 28 out. 2019. <https://doi.org/10.4043/29683-MS>.
- SHEIKHI, A; KAKKAR, A; VEN, TGM. Nanoengineering colloidal and polymeric celluloses for threshold scale inhibition: towards universal biomass-based crystal modification. **Materials Horizons** 5(2), 248-255, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7MH00823F>.
- YANG, X; XU, G; CHEN, Y; LIU, T; MAO, H; SUI, W; AO, M; HE, F. The influence of O-carboxymethylchitosan on the crystallization of calcium carbonate. **Powder Technology** 204(2-3) 228–235, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.005>.
- ZHANG, S.; QU, H.; YANG, Z.; FU, C.; TIAN, Z.; YANG, W. Scale inhibition performance and mechanism of sulfamic/amino acids modified polyaspartic acid against calcium sulfate. *Desalination*, [S.i.], v. 419, p. 152-159, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.016>.