

JULIANA FRANCISCO DE ANGELO

**Estudo da incrustação de carbonato de cálcio sobre aço-carbono
em meio simulado de água produzida de petróleo de elevada
salinidade**

São Paulo

2023

JULIANA FRANCISCO DE ANGELO

**Estudo da incrustação de carbonato de cálcio sobre aço-carbono
em meio simulado de água produzida de petróleo de elevada
salinidade**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Mineral

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Angelo, Juliana

Estudo da incrustação de carbonato de cálcio sobre aço-carbono em meio simulado de água produzida de petróleo de elevada salinidade / J. Angelo -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

177 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Pré-sal 2.Depósitos Minerais 3.Aço Carbono I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

Nome: ANGELO, Juliana Francisco de

Título: Estudo da incrustação de carbonato de cálcio sobre aço-carbono em meio simulado de água produzida de petróleo de elevada salinidade.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em: 01/06/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. (a): Jean Vicente Ferrari

Instituição: EP - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. (a): Hercílio Gomes de Melo

Instituição: EP - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. (a): Fernanda Martins Queiroz

Instituição: SENAI

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. (a): Cristiane Reis Martins

Instituição: UNIFESP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. (a): Nara Angélica Policarpo

Instituição: EP - USP

Julgamento: Aprovada

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari, pela orientação, dedicação, apoio, motivação, aprendizado e principalmente pela amizade oferecida em todo tempo de execução deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de desenvolver este doutorado.

Aos laboratórios: *Integrated Technology for Rock and Fluid Analysis* (InTRA), Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), Laboratório de Fenômenos de Transporte e Químicas de Interfaces Aplicados à Engenharia Mineral (LFQI) e Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (USP); Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica (USP) e Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (USP) pela infraestrutura oferecida para a realização deste trabalho.

Aos amigos Patrícia, Isabela G., Thais, Ana Carolina, Mayara, Jhonathan, Beleza, Marco, Gaspar e Ingled pelo suporte, apoio e amizade.

Aos amigos Ana Maria, Daniela, Ademar, Tatiane, Isabela S., Leandro, Eliana, Pinese, Erica, Kelly pelo apoio, compreensão, incentivo e amizade.

Ao meu pai, que mesmo não estando mais por perto, foi quem mais me incentivou a estudar ao longo da minha trajetória e principalmente a me dedicar à pesquisa.

À minha mãe pela amizade, compreensão, incentivo e apoio.

Ao Fábio, pela amizade, parceria, compreensão, incentivo e apoio.

Ao meu irmão e aos meus sogros pela amizade e incentivo.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Na produção do pré-sal brasileiro, os elevados teores de dióxido de carbono (CO_2) no gás associado e a alta salinidade da água, e os elevados teores de íons de cálcio ocasionam problemas relacionados tanto à corrosão como incrustação. O acúmulo desses produtos na parede interna das tubulações reduz o diâmetro interno e pode impactar na garantia do fluxo de produção. Para os reservatórios do pré-sal brasileiro, o estudo e conhecimento sobre incrustações de carbonato de cálcio (CaCO_3) tornam-se temas de crucial importância para garantir o escoamento neste processo de produção, levando em consideração os longos caminhos percorridos pelos fluidos e a difícil acessibilidade. Parâmetros relacionados tanto ao substrato quanto ao meio podem influenciar nos mecanismos de precipitação de CaCO_3 e podem impactar tanto no desenvolvimento e seleção dos inibidores químicos de incrustação, como na utilização dos métodos mecânicos e químicos de remoção. Neste estudo, é avaliado o efeito da rugosidade da superfície do aço-carbono na incrustação de carbonato de cálcio em solução aquosa de alta salinidade contendo bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e cloreto de cálcio (CaCl_2), simulando água produzida do pré-sal sob condições de fluxo. Uma célula eletroquímica é proposta e desenvolvida para este estudo. A incrustação depositada é analisada utilizando técnicas como Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia de Raios-X de Dispersão de Energia (EDS), medidas de ângulo de contato e medidas eletroquímicas. Considerando a solução de teste e o equipamento adotado para simular condições de fluxo, este estudo demonstra que a rugosidade da superfície influencia na formação de incrustações de carbonato de cálcio, além de influenciar nos polimorfos de carbonato de cálcio, associados com o processo de corrosão.

Palavras-chave: Aço-carbono; Incrustação; Carbonato de Cálcio; Eletroquímica; Pré-sal.

ABSTRACT

In Brazilian pre-salt production, high levels of carbon dioxide (CO₂) in the associated gas and high salinity in the water, and the high levels of calcium ions, cause problems related to corrosion and scale. The build-up of these products in the internal wall pipes reduces the internal diameter and can impact the production flow guarantee. For Brazilian pre-salt reservoirs, the study and knowledge of calcium carbonate (CaCO₃) scales become topics of crucial importance to guarantee the flow in the process production, taking into account the long paths flowed by the fluids and the accessibility difficult. Parameters related both to substrate and the environment can influence CaCO₃ precipitation mechanisms and can impact both to development and selection of chemical scale inhibitors, as well as the use of mechanical and chemical removal methods. In this study, the effect of steel surface roughness on calcium carbonate scale has been studied in a high salinity brine containing sodium bicarbonate (NaHCO₃) and calcium chloride (CaCl₂), simulating pre-salt produced water and under flow conditions. An electrochemical cell is proposed and developed for this study. The scale build-up was analysed by using techniques such as Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion X-ray Spectroscopy (EDS) contact angle and electrochemical measurements. Considering the test solution and the equipment adopted to simulate flow conditions, this study demonstrates that surface roughness influences the calcium carbonate scale formation and affects the calcium carbonate polymorphs associated with the corrosion process.

Keywords: Carbon steel; Scale; Calcium Carbonate; Electrochemistry; Pre-salt.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Processos de nucleação. Nucleação homogênea (esquerda) e nucleação heterogênea (direita).....	31
Figura 2.2. Fração de CO_2 (aq.), HCO_3^- e CO_3^{2-} em relação ao pH.....	37
Figura 2.3. Esquema representativo de cristais formados pela nucleação: (a) nucleação homogênea e (b) nucleação heterogênea.....	45
Figura 3.1. Soluções preparadas individualmente (da esquerda para a direita: solução de NaCl, solução de NaHCO_3 , solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	62
Figura 3.2. Mistura das soluções de NaCl e NaHCO_3	62
Figura 3.3. Mistura das soluções de NaCl, NaHCO_3 e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
Figura 3.4. Formação gradativa do carbonato de cálcio na solução contendo 1,68 g/L NaHCO_3 ; 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 25°C. a) Em 2 segundos; b) Em 20 segundos; c) Em 30 segundos; d) Em 60 segundos; e) Em 90 segundos; f) Em 120 segundos.....	63
Figura 3.5. Formação gradativa do carbonato de cálcio na solução contendo 3,36 g/L NaHCO_3 ; 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 25°C. a) Em 2 segundos; b) Em 20 segundos; c) Em 30 segundos; d) Em 60 segundos; e) Em 90 segundos; f) Em 120 segundos.....	64
Figura 3.6. A esquerda, solução a 25°C e a direita, a solução aquecida a 60°C por 1 hora. Solução contendo 1,68 g/L NaHCO_3 ; 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65
Figura 3.7. Ensaio micrográfico da microestrutura do substrato aço-carbono utilizado neste estudo. As áreas destacadas referem-se a fase perlita.....	68
Figura 3.8. Registro fotográfico em lupa digital das amostras lixadas e polida. (a) Amostra lixada com a lixa #120, (b) Amostra lixada com a lixa #1200 e (c) Amostra polida (1 μm).....	69
Figura 3.9. Desenho esquemático do equipamento utilizado para a realização dos experimentos de incrustação.....	70
Figura 3.10. Equipamento utilizado para a realização dos experimentos de incrustação.....	71
Figura 3.11. Amostra encaixada na célula eletroquímica, material embutido coberto com parafilme, permitindo apenas que a peça de aço-carbono fique em contato com a solução.....	72
Figura 3.12. Fluxograma dos experimentos e análises realizados na Etapa 1	75

Figura 3.13. Fluxograma dos problemas identificados na Etapa 1 e definição dos parâmetros experimentais para Etapa 2.	76
Figura 3.14. Fluxograma dos experimentos e análises realizados na Etapa 2	78
Figura 3.15. Definição de Rugosidade (R_a)	79
Figura 3.16. Desenho esquemático do equipamento utilizado para a realização das medidas eletroquímicas dos experimentos de incrustação.....	86
Figura 4.1. Registro fotográfico em microscópio óptico das amostras lixadas e polida. (a) Amostra lixada com a lixa #120, (b) Amostra lixada com a lixa #1200 e (c) Amostra polida ($1\mu\text{m}$).	88
Figura 4.2 – Resultados das médias das medidas de ângulo de contato (ao ar) sobre substrato de aço-carbono, medidas registradas após 2 minutos da colocação da gota de água destilada e solução salina (3,36 g/L de NaHCO_3 , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	90
Figura 4.3. Experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C . a) Imersão da peça do Teste 01 logo após a mistura das soluções, quando a solução ainda está transparente. b) Registro após 24 h de imersão em temperatura ambiente e (c) Registro após aquecimento a 60°C por 4 horas.	95
Figura 4.4. Registro fotográfico do Teste 01 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (secagem com ar comprimido).....	95
Figura 4.5. Resultado da análise de difração de raios X da peça do Teste 01 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (secagem com ar comprimido).	96
Figura 4.6. Registro fotográfico do Teste 02 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido).	97
Figura 4.7. Resultado da análise de difração de raios X da peça do Teste 02 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido).	97
Figura 4.8. Comportamento da solução ao longo do tempo no equipamento utilizado para execução dos experimentos de incrustação do carbonato de cálcio. A primeira foto da esquerda refere-se ao momento em que a solução é adicionada ao equipamento.	99

Figura 4.9. Aparência da solução quando atingida a temperatura de 60°C, após 8 minutos.	99
Figura 4.10. Formação de dióxido de carbono, principalmente na fase inicial do experimento	100
Figura 4.11. a) Registro fotográfico da peça após execução do Teste 03. b) Após limpeza com pincel. Experimento realizado por 3 horas, a 60°C no equipamento desenvolvido para este trabalho.	100
Figura 4.12. Resultado da análise de difração de raios X da peça do Teste 04. Experimento realizado por 3 horas, a 60°C no equipamento desenvolvido para este trabalho. Resina de embutimento foi coberta com parafilme como mostrado na figura 3.11. Lavagem com água destilada, secagem com ar comprimido e limpeza com pincel.	102
Figura 4.13. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #120. (a) antes do experimento de incrustação; (b) após experimento com fluxo – Teste 05; (c) após experimento sem fluxo – Teste 06.....	107
Figura 4.14. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #1200. (a) antes do experimento de incrustação; (b) após experimento com fluxo Teste 07; (c) após experimento sem fluxo Teste 08.	108
Figura 4.15. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 30000x dos cristais formados nas superfícies após os experimentos de incrustação. (a) Amostra lixada com a lixa #120 e experimento com fluxo (Teste 05); (b) Amostra lixada com a lixa #120 e experimento sem fluxo (Teste 06); (c) Amostra lixada com a lixa #1200 e experimento com fluxo (Teste 07); (d) Amostra lixada com a lixa #1200 e experimento sem fluxo (Teste 08).....	110
Figura 4.16. Análise de difração de raios X do Teste 12 (lixa #120, experimento de 3 horas).....	116
Figura 4.17. Análise de difração de raios X do Teste 16 (lixa #1200, experimento de 3 horas).....	117
Figura 4.18. Análise de difração de raios X do Teste 20 (polido, experimento de 3 horas).....	118
Figura 4.19. Quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aderida nas superfícies de aço-carbono lixadas com a lixa #120 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos (testes 09 a 12).	120

Figura 4.20. Quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aderida nas superfícies de aço-carbono lixadas com a lixa #1200 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos (testes 13 a 16).	121
Figura 4.21. Quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aderida nas superfícies de aço-carbono polidas com pasta de diamante de 1 µm após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos (testes 17 a 20).	121
Figura 4.22. Comparação das quantidades de incrustação de carbonato de cálcio aderidas nas superfícies de aço-carbono lixadas com as lixas #120, #1200 e polida após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.....	122
Figura 4.23. Quantidade de ferro encontrada na camada de incrustação nas amostras de aço-carbono lixadas com a lixa #120 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.	123
Figura 4.24. Quantidade de ferro encontrada na camada de incrustação nas amostras de aço-carbono lixadas com a lixa #1200 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.	124
Figura 4.25. Quantidade de ferro encontrada na camada de incrustação nas amostras de aço-carbono polidas com pasta de diamante de 1 µm após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.	124
Figura 4.26. Comparação das quantidades de Fe obtidas na análise de ICP-OES para amostras de aço-carbono lixadas com as lixas #120, #1200 e polida após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos. (a) Pontos de máximo e mínimo indicados apenas para testes brancos; (b) Indicação de pontos de máximo e mínimo para testes brancos e para experimentos	126
Figura 4.27. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #120. Testes 09 e 12 - (a) antes do experimento de incrustação; (b) experimento com vazão 10 min; (c) experimento com vazão 3 horas.	129
Figura 4.28. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #1200. Testes 13 e 16 - (a) antes do experimento de incrustação; (b) experimento com vazão 10 min; (c) experimento com vazão 3 horas.	129
Figura 4.29. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras polidas. Testes 17 e 20 - (a) antes do experimento de incrustação; (b) experimento com vazão 10 min; (c) experimento com vazão 3 horas.....	130

Figura 4.30. Imagens de EDS mapping. (a) experimento com a lixa #120 por 10 minutos; (b) experimento com a lixa #1200 por 10 minutos; (c) experimento com a amostra polida por 10 minutos; (d) experimento com a lixa #120 por 3 horas; (e) experimento com a lixa #1200 por 3 horas; (f) experimento com a amostra polida por 3 horas.	131
Figura 4.31. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #120, com experimento de duração de 10 minutos.	133
Figura 4.32. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #120, com experimento de duração de 3 horas.....	134
Figura 4.33. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #1200, com experimento de duração de 10 minutos.	135
Figura 4.34. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #1200, com experimento de duração de 3 horas.....	136
Figura 4.35. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra polida, com experimento de duração de 10 minutos.	137
Figura 4.36. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra polida, com experimento de duração de 3 horas.	138
Figura 4.37. Imagens do MEV em elétrons retroespalhados com magnificação de 30000x (a) experimento com a lixa #120 por 10 minutos; (b) experimento com a lixa #1200 por 10 minutos; (c) experimento com a amostra polida por 10 minutos; (d) experimento com a lixa #120 por 3 horas; (e) experimento com a lixa #1200 por 3 horas; (f) experimento com a amostra polida por 3 horas.	140

Figura 4.38. Curva de Potencial de Circuito Aberto ao longo do tempo e com a bomba peristáltica ligada, para experimentos de 3 horas das amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, utilizando como meio solução de NaCl e a solução teste de formação de carbonato de cálcio. As interrupções de medida indicadas são associadas aos ensaios de Rp e EIE.....	142
Figura 4.39. Variação da resistência à polarização (Rp) com o tempo para experimentos de 3 horas das amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, utilizando como meio solução de NaCl e a solução teste de formação de carbonato de cálcio.....	143
Figura 4.40. Diagramas de Nyquist e Bode dos experimentos de 3 horas com as amostras lixadas com a lixa #120 imersas em solução teste e solução de NaCl.	146
Figura 4.41. Diagramas de Nyquist e Bode dos experimentos de 3 horas com as amostras lixadas com a lixa #1200 imersas em solução teste e solução de NaCl.	147
Figura 4.42. Diagramas de Nyquist e Bode dos experimentos de 3 horas com as amostras polidas, imersas em solução teste e solução de NaCl.....	148
Figura 4.43. Diagramas de Nyquist e Bode da medida de 1 hora para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.....	150
Figura 4.44. Diagramas de Nyquist e Bode da medida de 2 horas para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.....	151
Figura 4.45. Diagramas de Nyquist e Bode da medida de 3 horas para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.....	152
Figura 4.46. Circuito equivalente adotado para ajuste dos dados de EIE.	153
Figura 4.47. Diagramas experimentais no tempo de 3 horas e os ajustados para a amostra lixa #120, na solução de NaCl (esquerda), na solução teste (direita) (dados experimentais na figura 4.45). Os dados experimentais e ajustados estão em até 0,1 Hz.	154
Figura 4.48. Valores de R_{ct} para todas as amostras, em todos os tempos de exposição, no teste em solução de NaCl (superior) e, mesmos tipos de dados para a solução teste, acrescidos dos valores médios de $CaCO_3$ obtidos da análise ICP (inferior).	157

Figura 4.49. Curvas potenciodinâmicas da medida de 3 horas para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.....159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Materiais usados em tubulações na indústria do petróleo.....	22
Tabela 2.1. Variáveis que afetam a solubilidade das incrustações inorgânicas mais comuns	34
Tabela 2.2. Sumário de experimentos de incrustação de carbonato de cálcio de diversos autores.	47
Tabela 2.3. Sumário de experimentos de incrustação que utilizam técnicas eletroquímicas de diversos autores	55
Tabela 3.1. Composição química do aço-carbono 1010	66
Tabela 3.2. Composição química do aço-carbono AISI 1010 utilizado nos experimentos (Ensaio realizado em temperatura ambiente de 21°C e umidade relativa de ~50%, através do aparelho Espectrômetro de emissão Ótica Marca ARL Modelo 3460, utilizando-se da instrução Proaq ^t N ^o LB 10257 – Revisão 8 conforme normas ASTM E 415/2017 e/ou ASTM A 751/2014a e/ou ASTM E 1086/2014).....	67
Tabela 3.3. Experimentos da Etapa 1 . Realizados a 60°C. Solução de teste: 1,68 g/L de NaHCO ₃ , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl ₂ .2H ₂ O.	73
Tabela 3.4. Experimentos da Etapa 1 . Realizados com vazão de 90L/h, a 60°C por 3 horas. Solução de teste: 3,36 g/L de NaHCO ₃ , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl ₂ .2H ₂ O. Após o teste de incrustação, as peças foram lavadas com água destilada e secagem com ar comprimido.....	73
Tabela 3.5. Experimentos da Etapa 2 . Realizados com vazão de 90L/h, a 60°C. Solução de teste: 3,36 g/L de NaHCO ₃ , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl ₂ .2H ₂ O. Finalização com lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido.	77
Tabela 4.1. Resultados das médias de rugosidades para as amostras de aço-carbono 1010.....	89

Tabela 4.2. Resultados da análise de turbidez (Etapa 1). Solução utilizada como referência, contendo 100 g/L de NaCl (Solução 1); Soluções contendo 1,68 g/L de NaHCO ₃ , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl ₂ .2H ₂ O, mantida a 25°C (Solução 2) e submetida a aquecimento de 60°C (Solução 3); Soluções contendo 3,36 g/L de NaHCO ₃ , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl ₂ .2H ₂ O, mantida a 25°C (Solução 4) e submetida a aquecimento de 60°C (Solução 5)..	93
Tabela 4.3. Comparação dos resultados da análise de difração de raios X dos Teste 01 e Teste 02. Experimentos realizados em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C. Após o experimento: Teste 01: Secagem com ar comprimido; Teste 02: Lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido.....	98
Tabela 4.4. Comparação dos resultados da análise de difração de raios X dos Teste 02 (sem fluxo); experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C; lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido) e Teste 04 (com fluxo; durante 3 horas; a 60°C no equipamento desenvolvido para este trabalho; lavagem com água destilada, secagem com ar comprimido e limpeza com pincel).	102
Tabela 4.5. Comparação visual dos Teste 05 a Teste 08. Registro fotográfico das peças por testes. a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada. Testes utilizando a célula desenvolvida, por 3 horas e a 60°C.....	104
Tabela 4.6. Medidas de massa (g) das peças dos testes de 05 a 08. Testes utilizando a célula desenvolvida, por 3 horas e a 60°C.	105
Tabela 4.7. Resultados da análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	109
Tabela 4.8. Registro fotográfico das peças dos testes - Teste 09 a Teste 12, lixados com a lixa #120. a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada.....	112
Tabela 4.9. Registro fotográfico das peças dos testes - Teste 13 a Teste 16, lixados com a lixa #1200. a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada.....	113
Tabela 4.10. Registro fotográfico das peças dos testes - Teste 17 a Teste 20, substratos polidos com pasta de diamante 1 µm. a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada.....	114

Tabela 4.11. Comparação dos resultados da análise de difração de raios X dos Teste 12 (lixa #120), 16 (lixa#1200) e 20 (polido).....	119
Tabela 4.12. Parâmetros eletroquímicos ajustados das medições de EIE para as amostras na solução NaCl. Parâmetros estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados nas figuras 4.43 a 4.45.	155
Tabela 4.13. Parâmetros eletroquímicos ajustados das medições de EIE e quantidade de CaCO ₃ depositados da análise ICP para as amostras na solução teste. Parâmetros eletroquímicos estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados nas figuras 4.43 a 4.45.	155

SUMÁRIO

1.	Introdução	20
1.1.	Objetivos	24
1.2.	Originalidade	25
2.	Revisão Bibliográfica	27
2.1.	Solubilidade dos sais.....	27
2.2.	Formação de cristais	29
2.3.	Incrustações.....	31
2.4.	Incrustações na indústria do petróleo.....	31
2.4.1.	Causas das incrustações na indústria do petróleo	32
2.4.1.1.	Auto-incrustação	34
2.4.1.2.	Mistura de águas incompatíveis.....	35
2.4.1.3.	Incrustação induzida por evaporação	35
2.4.1.4.	Injeção de gás.....	35
2.4.2.	Tipos de incrustações na indústria do petróleo	36
2.4.2.1.	Carbonato de Cálcio	36
2.4.2.2.	Outros compostos	39
2.4.3.	Prevenção e remoção de incrustações na indústria de petróleo	42
2.4.3.1.	Métodos preventivos	42
2.4.3.2.	Métodos corretivos.....	43
2.5.	Incrustações de carbonato de cálcio em tubulações e equipamentos	44
2.5.1.	Metodologias laboratoriais para avaliação da incrustação do carbonato de cálcio em substratos	46
2.5.2.	Utilização de técnicas eletroquímicas nos estudos de incrustações	54
2.6.	Aço-carbono.....	57
3.	Materiais e métodos	59
3.1.	Estudo da solução salina sintética adotada	59
3.1.1.	Preparo das soluções para o teste de incrustação.....	61
3.2.	Cálculo do índice de saturação da solução (IS)	65
3.3.	Descrição das amostras de aço-carbono (substrato).....	66
3.4.	Descrição do equipamento e do experimento para realização do estudo da incrustação.....	69
3.4.1.	Experimentos de incrustação	72

3.5. Análises.....	79
3.5.1. Rugosidade (R_a).....	79
3.5.1.1. Perfilometria 3D CCI	80
3.5.2. Ângulo de contato.....	80
3.5.3. Turbidez	81
3.5.4. Difractometria de raios X (DRX).....	82
3.5.5. Microscopia eletrônica da varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	83
3.5.6. Ensaio de ganho de massa	83
3.5.7. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	83
3.5.8. Medidas eletroquímicas.....	85
4. Resultados e discussões.....	88
4.1. Rugosidade das amostras de aço-carbono.....	88
4.2. Ângulo de contato da solução	89
4.3. Turbidez das soluções	92
4.4. Resultados da simulação de incrustação de aço-carbono	93
4.4.1. Experimentos da Etapa 1	94
4.4.1.1. Experimentos sem fluxo com solução contendo 1,68 g/L de NaHCO_3	94
4.4.1.2. Experimentos com fluxo com solução contendo 1,68 g/L de NaHCO_3	98
4.4.1.3. Experimentos com a solução contendo 3,36 g/L de NaHCO_3	103
4.4.1.3.1. Análise de ganho de massa	104
4.4.1.3.2. Análise de microscopia eletrônica de varredura acoplado a EDS (MEV/EDS).....	106
4.4.2. Experimentos da Etapa 2	110
4.4.2.1. Análise de difração de raios X.....	114
4.4.2.2. Análise de cálcio e ferro espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	119
4.4.2.3. Análises de microscopia eletrônica de varredura acoplado a EDS (MEV/EDS).....	127
4.4.2.4. Medidas eletroquímicas	140
4.4.2.4.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA)	140
4.4.2.4.2. Resistência à Polarização (R_p)	142
4.4.2.4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	144

4.4.2.4.4. Curva de Polarização Potenciodinâmica	158
5. Conclusões.....	160
6. Recomendações para trabalhos futuros.....	161
Referências	163
ANEXO A	172
ANEXO B	176

1. Introdução

Os reservatórios carbonáticos do pré-sal estão entre as mais importantes descobertas dos últimos anos para a área de exploração de óleo e gás e atualmente atingem produções acima de 1,5 milhão de barris por dia. O pré-sal é composto por grandes acumulações de óleo leve (28 a 30° API), de excelente qualidade, que coloca o Brasil em uma posição estratégica perante a grande demanda de energia mundial (BELTRAO et al., 2009; DREXLER et al., 2020; GUEDES JR., 2016).

Na produção do pré-sal brasileiro, o teor de CO₂ no gás associado pode ir além dos 20% em algumas áreas (CEZAR et al., 2015) e, quando dissolvido num meio de elevada salinidade, adicionalmente a teores de íons de cálcio que podem chegar da ordem de 10.000 ppm (BEZERRA; ROSÁRIO; ROSA, 2013), ocasionam problemas relacionados tanto à corrosão como incrustação, que podem impactar na garantia de fluxo de produção.

Com reservas estimadas na ordem de dezenas de bilhões de barris de petróleo, o estudo e conhecimento sobre incrustações tornam-se temas de crucial importância para garantir o escoamento neste processo de produção, levando em consideração os longos caminhos percorridos pelos fluidos e a difícil acessibilidade às tubulações e aos equipamentos devido à elevada profundidade dos poços (SANTANA; MANZELA, 2016).

Incrustações inorgânicas são depósitos de sais inorgânicos encontrados em reservatórios, tubulações e equipamentos utilizados na produção de petróleo e são consideradas um dos grandes problemas da indústria do petróleo. Com a formação de incrustações, a área destinada à passagem do fluido é reduzida pelo acúmulo de substâncias minerais nas paredes metálicas, resultando em queda de produtividade e tempo gasto para remoção do material depositado, causando prejuízos. Estes depósitos podem ocorrer desde a rocha reservatório, passando pela tubulação metálica de produção e válvulas até o processamento primário (CRABTREE et al., 1999; LIU et al., 2022; OLAJIRE, 2015; VAZIRIAN et al., 2016).

As características dos depósitos formados nas superfícies, como adesão e morfologia, dependem das propriedades físico-químicas (composição química da solução aquosa, nível de supersaturação da solução, temperatura e regime de fluxo) e propriedades do substrato (locais de nucleação, rugosidade da superfície, energia livre da superfície, molhabilidade) (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013; EROINI et al., 2011; LIU et al., 2011; MARQUES et al., 2001). Eroini et al. (2011) mostraram em

seu estudo que a composição química do meio, a rugosidade e a molhabilidade são fatores importantes na formação da incrustação de CaCO_3 . Wang, Neville e Meredith (2005) destacam a energia superficial e a rugosidade na formação de CaCO_3 , mostrando que a rugosidade pode ser um fator mais dominante na formação de incrustações em superfícies com energias superficiais semelhantes devido ao aumento dos locais de nucleação em substratos mais rugosos.

Existem alguns métodos para prevenir e remover as incrustações como a adição no processo de produtos chamados inibidores de incrustação e a remoção de incrustação por métodos mecânicos e químicos, ambos geram um aumento de custo de produção. Uma melhor escolha do material empregado pode reduzir a formação de incrustações e, conseqüentemente, o custo de produção, diminuindo a utilização de produtos químicos ou de atividades de manutenção (CRABTREE et al., 1999; OLAJIRE, 2015).

Para o controle da formação das incrustações, é necessário o entendimento tanto do meio como do substrato. Conhecendo as condições de formação é possível entender como removê-las e desenvolver tratamentos para restaurar a produtividade do poço a longo prazo, pois a parada de produção e gastos com remoção de incrustações são bastante significativos economicamente (CHAUSSEMIER et al., 2015; CRABTREE et al., 1999).

Na indústria do petróleo são encontradas tubulações de diversos tipos de materiais, escolhidos de acordo com a agressividade do fluido, visando diminuir os impactos de danos causados, por exemplo, pela formação de diferentes tipos de corrosão. A tabela 1.1 mostra alguns exemplos de materiais utilizados na indústria do petróleo para cada aplicação.

O substrato escolhido para este estudo é um aço-carbono (aço-carbono 1010), um material menos popular em estudos de incrustação de carbonato de cálcio, embora amplamente utilizado na indústria de petróleo e gás devido ao baixo custo, a facilidade de ser encontrado no mercado e a facilidade de manuseio e muito utilizado na fabricação de estruturas e equipamentos nesta área (PALMER; KING, 2004; TELLES, 2001). Em refinarias de petróleo, 90% das tubulações são de aço-carbono, sendo utilizado para diversos fluidos incluindo óleos e gases em temperaturas desde -45°C até 450°C e a qualquer pressão. (FURTADO et al., 2022; TAVARES et al., 2015; TELLES, 2001).

Tabela 1.1. Materiais usados em tubulações na indústria do petróleo

Sistema de produção	Material utilizado
Poço (<i>Casing/Tubing</i> de produção)	Super Duplex para ambiente muito corrosivos
Linhas submarinas rígidas	Inconel 625
<i>Flowlines</i>	Super Duplex
<i>Topside:</i>	
Fluido multifásico que chega na plataforma, com pressão baixa	Duplex 22Cr ou melhor se o ambiente for crítico ou aço-carbono para ambientes menos críticos
Linhas de produção de óleo após separador	Aço-carbono
Linhas de gás úmido após separação	Duplex 22Cr ou melhor
Linhas de gás seco após remoção de CO ₂	Aço-carbono

Fonte: Adaptado de Beltrao et al. (2009).

O aço-carbono, material que a indústria possui longa experiência de utilização, é a primeira opção de material para fabricação de tubulações de produção e transmissão, devido a razões econômicas (PALMER; KING, 2004). Caso o aço-carbono seja considerado inadequado ao sistema devido à corrosividade, são consideradas ligas resistentes à corrosão (CRA) (PAPAVINASAM, 2013).

No pré-sal, os componentes tubulares e equipamentos de maiores profundidades, por exemplo: *casing/tubing* e árvore de natal, estão sujeitos a condições mais elevadas de pressão total e pressão parcial de CO₂ e, elevadas temperaturas. Neste sentido, normalmente são construídos com ligas mais resistentes contra a corrosão. Nestas condições, o pH tende a ser mais ácido, em comparação aos segmentos tubulares e equipamentos sequentemente mais superficiais, menos favorável aos fenômenos de incrustação de carbonato de cálcio, ao menos que não ocorram quedas bruscas de pressão.

O aço-carbono é um material que eventualmente pode ser utilizado nas condições menos críticas em termos de pressão total, pressão parcial de CO₂ e temperatura, que não é o caso das maiores profundidades. Neste trabalho, este material foi utilizado como base, também visando contribuir com o fenômeno de incrustação de carbonato de cálcio, sendo também um comparativo para os diversos estudos que já utilizam as ligas mais resistentes contra a corrosão.

Devido à baixa resistência à corrosão do aço-carbono, a maioria dos estudos de incrustação de carbonato de cálcio escolhe aços inoxidáveis como substrato (CHEN; NEVILLE; YUAN, 2005; LIU et al., 2011; VAZIRIAN et al., 2016), que possuem um custo mais elevado que o aço-carbono. Neste sentido, estes estudos

procuram diminuir a influência dos fenômenos de corrosão sobre o de incrustação. Entretanto, a presença de corrosão pode impactar na formação dos depósitos, como, por exemplo, pela competição entre a formação de FeCO_3 e CaCO_3 , respectivamente (BARKER et al., 2018).

Além disso, estudos comparam diferentes tipos de revestimentos anti-incrustantes aplicados sobre substrato de aços inoxidáveis (EROINI et al., 2011; VAZIRIAN et al., 2016), e outros analisam o acabamento da superfície por lixamento para correlacionar a rugosidade desta classe de substrato com a adesão de incrustação de carbonato de cálcio (LIU et al., 2011).

Um fator importante para estudos relacionados à incrustação/corrosão é que a rugosidade da superfície também influencia na corrosão de substratos metálicos (ABOSRRA et al., 2009; TOLOEI; STOILOV; NORTHWOOD, 2013) que, por sua vez, pode levar ainda mais à adesão de incrustações de carbonato de cálcio e contribuir para a formação de diferentes polimorfos de CaCO_3 (LIU et al., 2011).

Wang, Neville e Meredith (2005) mencionam que o desenvolvimento dos três polimorfismos cristalinos de carbonato de cálcio (vaterita, aragonita e calcita) depende das condições de formação. Estas diferentes morfologias terão propriedades variadas em relação à sua adesão às superfícies. Liu et al. (2011) relatam que a aragonita é propensa a se formar quando há um processo corrosivo de um substrato ferroso. Além disso, Hashimoto et al. (2017) indicam que a quantidade média de carbonato de cálcio depositado na superfície do aço-carbono ($10,1 \text{ g/m}^2$) foi ligeiramente maior do que no aço inoxidável ($9,5 \text{ g/m}^2$) e que a relação de peso (w/w %) da forma calcita aderida no aço inoxidável (74,5%) foi maior do que no aço (55,7%). Estas pesquisas mostram que os materiais destes substratos influenciaram no crescimento do carbonato de cálcio e destacam a importância de considerar os dois substratos usados na indústria de óleo e gás nos estudos de incrustação.

Com relação ao efeito do fluxo na incrustação de carbonato de cálcio, a literatura relata diversas configurações experimentais como a utilização de eletrodos rotativos (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013), eletrodos de discos rotativos (NEVILLE; MORIZOT, 2000), jatos impingentes submersos (WANG; NEVILLE; MEREDITH, 2005) e até mesmo células de fluxo onde se incorporam os corpos de prova em posição vertical para eliminar o efeito da deposição de cristais formados na solução (EROINI et al., 2011).

Desta forma, não foi encontrado na literatura um estudo de incrustação de carbonato de cálcio utilizando aço-carbono como substrato, em uma célula de fluxo que representa o que ocorre com a parte inferior de tubulações posicionadas horizontalmente - com incrustações formadas tanto pela deposição de cristais formados na solução (nucleação homogênea) como pela formação de incrustação diretamente na superfície (nucleação heterogênea) e também sob efeito de fluxo - utilizando água produzida simulada do pré-sal brasileiro como meio.

Este trabalho tem por objetivo verificar a formação de incrustação de carbonato de cálcio (CaCO_3), com teores de cálcio próximo do encontrado na água produzida do pré-sal brasileiro, sobre a superfície do aço-carbono com diferentes graus de acabamento baseado em lixamento mecânico.

Este estudo se baseia em utilizar amostras de aço-carbono lixadas com diferentes granulometrias de lixas d'água de SiC e polidas para avaliar a incrustação de carbonato de cálcio, formada a partir de nucleação homogênea e nucleação heterogênea, nas amostras inseridas em uma célula de fluxo desenvolvida para este trabalho. A célula de fluxo é acoplada a uma bomba peristáltica e é possível simular condições de operação e verificar o que ocorre em áreas internas e inferiores de tubulações quando o carbonato de cálcio é formado na água produzida.

Conforme será descrito ao longo deste trabalho, as condições experimentais físicas adotadas, como por exemplo a pressão ambiente utilizada nos experimentos, não são as condições reais do pré-sal. Entretanto, o termo "pré-sal" adotado neste trabalho foca principalmente nas elevadas salinidades (representada pelo sal cloreto de sódio) e teores de cálcio encontradas nas águas produzidas destes reservatórios e, em condições de fluxo.

1.1. Objetivos

Sob efeito do fluxo da célula adotada, este trabalho tem por objetivo geral verificar a formação de incrustação de carbonato de cálcio sobre um aço-carbono, utilizando uma água de alta salinidade, contendo elevado teor de cálcio, simulando uma água produzida em condições de produção de petróleo do pré-sal brasileiro. Para tal são utilizadas amostras de aço-carbono como substrato, variando o tratamento de superfície baseado de lixamento até polimento.

Os objetivos específicos no estudo da formação da incrustação desta pesquisa são:

- verificar a aplicabilidade da célula de fluxo proposta para testes de incrustação e eletroquímicos;
- avaliar a influência da rugosidade do substrato sobre o processo de incrustação, incluindo a formação de polimorfos de carbonato de cálcio;
- avaliar o efeito do tempo na formação dos cristais e;
- correlacionar as medidas eletroquímicas com os processos de incrustação.

1.2. Originalidade

A célula de fluxo, desenvolvida neste trabalho, foi acoplada a uma bomba peristáltica e, como o substrato foi inserido na célula na posição horizontal, permitiu simular efeitos de fluxo na parede inferior de tubulações dispostas horizontalmente. O equipamento também foi configurado para inserção de eletrodos para medidas eletroquímicas. Equipamento semelhante não foi encontrado na literatura, principalmente em estudos focados na incrustação de carbonato de cálcio.

Os estudos que utilizam célula de fluxo com recirculação por bomba posicionam o substrato na vertical para eliminar o efeito de depósito, servindo para estudar o que ocorre nas paredes verticais de tubulações dispostas horizontalmente. Já os estudos que realizam medidas eletroquímicas utilizam eletrodos rotativos, que não são muito adequados para o estudo de efeitos de fluxo na indústria de óleo e gás pois tanto a tensão de cisalhamento como o perfil de fluxo obtidos são diferentes dos obtidos para tubulações de produção de óleo de gás (FLOREZ; FERRARI, 2019).

O meio adotado neste trabalho (quantidade de cálcio dissolvido, semelhantes ao que pode ser encontrado nas águas de produção do pré-sal) permitiu a precipitação de carbonato de cálcio sem a necessidade do borbulhamento de CO₂, o que poderia ser uma alternativa para estudos de incrustação envolvendo este tipo de depósito.

O substrato de estudo neste trabalho foi o aço-carbono, um material muito utilizado na indústria do petróleo devido ao seu baixo custo e facilidade de manuseio, além da facilidade de ser encontrado no mercado. Devido à baixa resistência à corrosão do aço-carbono, a maioria dos estudos sobre incrustação de carbonato de cálcio em tubulações e equipamentos utiliza aço inoxidável como

substrato, que é um material de maior custo. Além disto, a maioria dos estudos encontrados na literatura faz comparações entre diversos tipos de revestimentos aplicados sobre o substrato metálico e, a minoria analisa acabamentos de superfície por lixamento para relacionar rugosidade do substrato com adesão de incrustação de carbonato de cálcio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Solubilidade dos sais

A solubilidade dos sais é de grande importância no estudo de incrustações já que a deposição de sais inorgânicos ocorrerá quando a solubilidade de um sal é baixa em relação a um solvente.

A solubilização de um sal em água pode ser descrita em duas etapas: separação do retículo cristalino e a hidratação dos íons que foram separados. A hidratação é o processo no qual os íons que foram separados do retículo cristalino são cercados por moléculas de água. Em casos que, ao invés de água, são utilizados outros solventes, este processo é chamado de solvatação (ARAI; DUARTE, 2010).

Uma solução é chamada de saturada quando a quantidade de soluto no solvente atinge o seu coeficiente de solubilidade e a qualquer quantidade de soluto adicionado implicará em precipitação. A Eq. 1 demonstra o que ocorre quando um sal (XY) é adicionado em um solvente, ocasionando a dissociação iônica (X^+ e Y^-). A solução saturada é a solução em equilíbrio, ou seja, o sal sólido está em equilíbrio com os seus íons dissolvidos (RUSSEL, 1994).



Para soluções não ideais, é utilizado o conceito de atividade, que considera os desvios do comportamento de uma solução ideal. A atividade química leva em consideração outros íons presentes na solução, que geram forças de atração e repulsão que interferem no comportamento dos íons (ARAI; DUARTE, 2010; ATKINS; PAULA, 2008).

Para o cálculo do coeficiente de atividade é preciso conhecer a força iônica da solução, que leva em consideração todas as concentrações dos íons presentes na solução. O aumento da força iônica tem o efeito de que mais íons carbonato e cálcio podem ser dissolvidos sem precipitar o CaCO_3 . Isto porque, o aumento da atividade iônica por outros íons, como Na^+ e Cl^- , dificulta a interação dos íons cálcio e carbonato, reduzindo a possibilidade de formação de incrustação. Deste modo, uma redução da força iônica aumenta a probabilidade de ter precipitado de CaCO_3 (ESEOSA; ATUBOKIKI, 2011).

Neste sentido, para o cálculo da previsão de incrustação (índice de saturação), são utilizadas as Equações 2 (força iônica), 3 (coeficiente de atividade) (PERRIN; DEMPSEY, 1974) e 4 (razão de saturação) (FLOREZ; RANGEL, 2015).

Primeiramente, calcula-se a força iônica através da Eq. 2:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (2)$$

Onde:

I: força iônica (em mol/L)

c_i : concentração molar do íon i presente na solução (em mol/L)

z_i : carga do íon i .

Com o valor da força iônica conhecido, calcula-se o coeficiente de atividade para os íons (f) pela Eq. 3. Segundo Perrin e Dempsey (1974), esta equação é uma aproximação da equação de Debye-Hückel para soluções diluídas (Equação de Davies), sendo aplicada em soluções com força iônica da ordem até 0,5 M. A abordagem de Pitzer para o cálculo da força iônica é um modelo mais sofisticado para as interações iônicas, para soluções de alta salinidade (até $I=20$ M). Entretanto, são necessários muitos parâmetros adicionais (coeficientes viriais) para sua aplicação e nem sempre adotada em *softwares* de cálculos de físico-química de soluções aquosas (AQION, 2022). Por este motivo, o modelo mais simplificado para o cálculo da força iônica foi o adotado neste trabalho.

$$\log f_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 \cdot z_i^2 \cdot I \quad (3)$$

Onde:

f_i : coeficiente de atividade para o íon i .

A: constante que depende da temperatura absoluta e da constante dielétrica do solvente (SILVA, 2014).

A razão de saturação (RS) do composto que poderá ser precipitado é calculada pela Eq. 4.

$$RS = \frac{f_{i^+} \cdot f_{i^-} \cdot c_{i^+} \cdot c_{i^-}}{kps (i^+ i^-)} \quad (4)$$

Onde:

i^+ : cátion do composto que pode precipitar

i^- : ânion do composto que pode precipitar

kps: constante do produto de solubilidade.

O termo índice de saturação (IS) é mais utilizado pela indústria do petróleo no lugar da razão de saturação (FLOREZ; RANGEL, 2015). Para o cálculo do índice de saturação é utilizada a Eq. 5, utilizando o valor RS previamente determinado.

$$IS = \log (RS) \quad (5)$$

Em uma solução, a análise sobre tendência de um composto a precipitar é a seguinte:

a) Se $IS < 0$, não haverá precipitação, pois a solução não está saturada, está insaturada.

b) Se $IS = 0$, não haverá precipitação, pois a solução está saturada e o sal sólido e os íons do respectivo sal estão em equilíbrio.

c) Se $IS > 0$, haverá precipitado, pois a solução está supersaturada.

2.2. Formação de cristais

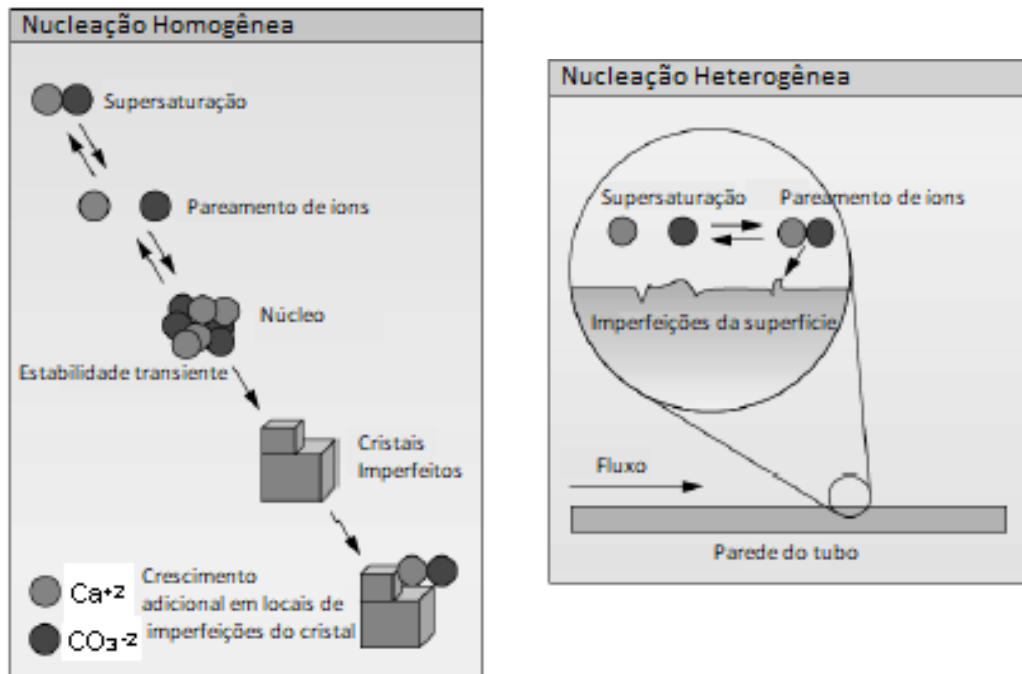
A formação de incrustações abrange um fenômeno complexo envolvendo processos de cristalização e precipitação de compostos inorgânicos, que ocorrem quando a atividade dos íons em solução está acima do seu limite de saturação. A cinética de precipitação também é importante para determinar a severidade da incrustação. Quando a supersaturação ultrapassa um valor crítico ocorre a nucleação, induzindo o crescimento dos cristais (ANTONY et al., 2011).

A cristalização compreende duas etapas: a nucleação, que é caracterizada pela formação de um aglomerado de íons instáveis, e o crescimento, que ocorre quando os aglomerados se estabilizam em núcleos, crescendo e formando os cristais (MANRICH; ZANOTTO; HAGE JR, 1992).

A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea, o crescimento dos cristais começa na solução supersaturada com a formação de pares iônicos, levando a formação de aglomerados de íons chamados de núcleos e posterior formação do cristal (figura 2.1). O crescimento prossegue com a incorporação de mais íons nas imperfeições dos cristais formados e é impulsionado por uma redução na energia livre da superfície do cristal, podendo ou não haver o depósito em uma superfície. Caso não ocorra a deposição na superfície, os cristais se mantêm em flutuação no fluido, percorrendo o sistema, podendo não trazer problemas para o sistema em alguns casos. Na nucleação heterogênea, é necessário um substrato para que a nucleação seja ativada. Os cristais começam a crescer em substratos como superfícies metálicas, partículas em suspensão, imperfeições de superfícies, produtos de corrosão (figura 2.1). A rugosidade dos materiais de tubulação pode ser um grande foco para a nucleação heterogênea, sendo ainda catalisada devido ao grau de turbulência do fluido (CRABTREE et al., 1999; OLAJIRE, 2015; TUNGESVIK, 2013).

Em ambientes supersaturados, enquanto a formação de pequenos e inúmeros cristais é favorecida pela cinética, o crescimento de grandes cristais é favorecido termodinamicamente. Com base na teoria da nucleação clássica, um núcleo deve atingir um tamanho crítico antes de se estabilizar e crescer, caso contrário, ele se dissolve (SANNI et al., 2017).

Figura 2.1. Processos de nucleação. Nucleação homogênea (esquerda) e nucleação heterogênea (direita).



Fonte: Adaptado de Crabtree et al.(1999).

2.3. Incrustações

Incrustações são depósitos formados por fixação de materiais em suspensão e precipitação de sais inorgânicos dissolvidos em soluções aquosas, que se transformam em sólidos insolúveis devido à alteração da condição do fluido como mudança de pH, alteração de pressão ou temperatura entre outros. A partir do momento em que a incrustação inicia sua formação, a tendência é que ela continue aumentando, a não ser que seja tratada ou removida (KELLAND, 2009; SANTANA; MANZELA, 2016).

2.4. Incrustações na indústria do petróleo

No processo de produção de petróleo, as incrustações aparecem como uma camada espessa aderida no interior de tubulações e equipamentos, podendo ser encontradas desde os reservatórios até o processamento de superfície, reduzindo a eficiência de produção, acelerando o processo de corrosão, aumentando o risco de acidentes, aumentando o número de intervenções para manutenção de tubulações e equipamentos, forçando a parada de produção não programada e resultando em um

tratamento trabalhoso e de custo elevado para sua remoção (CRABTREE et al., 1999; DROGUETT et al., 2015; OLAJIRE, 2015; TUNGESVIK, 2013).

A formação de incrustações na produção do petróleo pode ocasionar alguns problemas como bloqueio de poros dos reservatórios resultando em baixas porosidade e permeabilidade, restringindo o fluxo do fluido através da formação, diminuindo a produção e podendo causar danos à formação; obstrução de poços, tubulações e válvulas impedindo a vazão; aumento da rugosidade das tubulações; depósitos em equipamentos dos poços e equipamentos de produção; redução de transferência de calor em sistemas de resfriamento entre outros (CHAUSSEMIER et al., 2015; CRABTREE et al., 1999; DROGUETT et al., 2015; KELLAND, 2009; LIU et al., 2022; TUNGESVIK, 2013).

É necessário o entendimento da formação das incrustações relacionadas tanto ao meio como ao substrato para fazer o seu controle. Conhecendo as condições de formação, pode ajudar a entender como removê-las e desenvolver tratamentos para restaurar a produtividade do poço a longo prazo, pois a parada de produção e gastos com remoção de incrustações são bastante significativos economicamente (CHAUSSEMIER et al., 2015; CRABTREE et al., 1999).

Através de modelos cinéticos que têm sido desenvolvidos, existe a possibilidade de prever onde e quando vai haver a formação das incrustações tanto de carbonatos como de sulfatos (KELLAND, 2009).

2.4.1. Causas das incrustações na indústria do petróleo

A água é o composto principal na formação de incrustações na produção de petróleo, só haverá incrustação quando água também for produzida, seja esta proveniente da formação ou injetada no reservatório (KAMAL et al., 2018; LIU et al., 2022).

Quanto maior o volume de água produzida, maior a chance de resultar em depósitos. A água é um solvente e pode carregar diversos minerais que causam incrustação (CRABTREE et al., 1999; TUNGESVIK, 2013).

As águas naturais contêm em sua composição componentes dissolvidos que são adquiridos pelo contato com minerais no ambiente natural. A água do mar tende a se tornar rica em íons que são subprodutos da vida marinha e da evaporação. Águas subterrâneas e águas próximas à superfície tendem a ser mais diluídas e quimicamente diferentes de águas profundas associadas ao óleo e gás, que tornam-

se enriquecidas por íons através de alterações sedimentares (CRABTREE et al., 1999; TUNGESVIK, 2013).

A composição das incrustações encontradas na produção de óleo e gás é formada basicamente por compostos orgânicos, inorgânicos e hidratos, que podem ser encontrados em forma de mineral puro ou, como é mais comum, em uma mistura de compostos (OLAJIRE, 2015). O depósito misto pode ser formado de diversos compostos insolúveis ou também compostos insolúveis que cobrem compostos solúveis (KAMAL et al., 2018).

Entre os íons dissolvidos encontrados na água produzida estão os cátions cálcio (Ca^{2+}), bário (Ba^{2+}) e estrôncio (Sr^{2+}) e os ânions carbonato (CO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}) (OLAJIRE, 2015), além de cloreto (Cl^-).

As incrustações mais comuns na indústria do petróleo são: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio, compostos de ferro como óxidos, sulfetos e carbonatos, incrustações de cloreto de sódio (halita), normalmente induzida por evaporação e sedimentos de sílica (OLAJIRE, 2015).

O depósito de compostos depende de diversos fatores como: temperatura, pressão, equilíbrio de reações químicas, pH, tempo de contato, evaporação, força iônica, composição da salmoura, velocidade do fluido entre outros (DROGUETT et al., 2015; KAMAL et al., 2018). A tabela 2.1 apresenta algumas das variáveis que afetam a solubilidade das incrustações inorgânicas mais comuns.

Nos estágios iniciais da produção de petróleo, as incrustações de carbonato são mais comuns devido aos gradientes de pressão e temperatura. Nos estágios mais avançados, as incrustações de sulfato são as mais encontradas devido à utilização de água do mar no processo de recuperação de petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*) (JORDAN et al., 2001).

A formação de incrustações pode ocorrer por quatro fatores: a auto-incrustação, a mistura de águas incompatíveis, a incrustação induzida por evaporação e a injeção de gás (CRABTREE et al., 1999; OLAJIRE, 2015). Além destes fenômenos que levam à formação de incrustação, existem alguns parâmetros que colaboram para a formação de precipitados que são: os locais de nucleação, o regime de fluxo e a rugosidade da superfície (MARQUES et al., 2001).

Tabela 2.1. Variáveis que afetam a solubilidade das incrustações inorgânicas mais comuns

Nome da incrustação	Fórmula química	Principais variáveis que afetam a solubilidade
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Pressão parcial de CO ₂ , temperatura, sais dissolvidos totais e pH
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄	Temperatura, sais dissolvidos totais e pressão
Sulfato de Bário	BaSO ₄	Temperatura e pressão.
Sulfato de Estrôncio	SrSO ₄	Temperatura, sais dissolvidos totais e pressão
Compostos de Ferro:		
Carbonato Ferroso	FeCO ₃	
Sulfeto Ferroso	FeS	Gases dissolvidos, pH e corrosão
Hidróxido Ferroso	Fe(OH) ₂	
Hidróxido Férrico	Fe(OH) ₃	

Fonte: Moghadasi et al. (2003).

2.4.1.1. Auto-incrustação

A auto-incrustação, foco deste trabalho, ocorre quando existe alteração da pressão ou temperatura do fluido no processo de modo que o limite de solubilidade é excedido para um ou mais componentes. Quando a água de formação é produzida juntamente com o petróleo, estes fluidos são submetidos a gradientes de pressão, temperatura e turbulência, resultando na separação dos gases dissolvidos, alterando a composição dos fluidos e o pH, causando precipitação dos sais inorgânicos presentes (MARQUES et al., 2001).

2.4.1.2. Mistura de águas incompatíveis

A formação de incrustações por injeção de água no reservatório pode ocorrer devido à mistura de águas quimicamente incompatíveis entre si como a mistura de água de injeção e água de formação. O processo de injeção de água é utilizado para aumentar a pressão dos reservatórios e melhorar a produtividade do poço (MARQUES et al., 2001).

A água de formação contém íons bário (Ba^{2+}), cálcio (Ca^{2+}) e estrôncio (Sr^{2+}) e a água do mar é rica em íons sulfato (SO_4^{2-}). Quando existe a mistura das águas, formam sulfato de bário ($BaSO_4$), sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e sulfato de estrôncio ($SrSO_4$), que são precipitados causando incrustação destes compostos. A tendência à incrustação depende da razão de mistura das águas (OLAJIRE, 2015).

2.4.1.3. Incrustação induzida por evaporação

Outra causa para a formação de incrustações é quando existe a produção simultânea de gás e água (salmoura). À medida que a pressão diminui nas tubulações de produção, o volume de gás se expande e uma parte da fase aquosa da salmoura, ainda quente, evapora. O resultado é que os íons dissolvidos se tornam mais concentrados na parte da fase aquosa que não evaporou e a concentração de íons ultrapassa o limite de solubilidade, havendo deposição de cristais inorgânicos (CRABTREE et al., 1999).

2.4.1.4. Injeção de gás

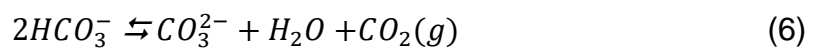
Quando dióxido de carbono (CO_2) é injetado no poço para aumentar a recuperação do petróleo também pode resultar na formação de incrustações. A calcita, que é um cristal formado pelo carbonato de cálcio, tem a sua solubilidade aumentada pelo aumento da acidez do solvente. Com a injeção de CO_2 no reservatório, a água se torna acidificada, solubilizando a calcita presente na formação. Com a posterior queda de pressão, o CO_2 dissolvido é liberado da fase aquosa, fazendo com que o carbonato dissolvido precipite (CRABTREE et al., 1999).

2.4.2. Tipos de incrustações na indústria do petróleo

2.4.2.1. Carbonato de Cálcio

As incrustações de carbonato de cálcio (CaCO_3) são as mais encontradas nas tubulações submarinas e de superfície de produção do petróleo e nas instalações de produção de superfície (LAKSHMI et al., 2013). As águas de formação tendem a ser ricas em carbonato dissolvido. Isto ocorre porque a solubilidade dos minerais carbonatados aumenta à medida que a acidez do fluido aumenta. As águas de formação, que entram em contato com as rochas carbonáticas, têm uma acidez significativa devido à presença de gases ácidos como o dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) a uma pressão elevada, dissolvendo e arrastando carbonato. Esta tendência tem uma relação não-linear com a composição da salmoura, temperatura e pressão do gás sobre o líquido (CRABTREE et al., 1999).

Dentro do reservatório, as águas de formação contêm íons bicarbonato, que estão em equilíbrio com os íons carbonato representado pela eq. 6 (KELLAND, 2009):



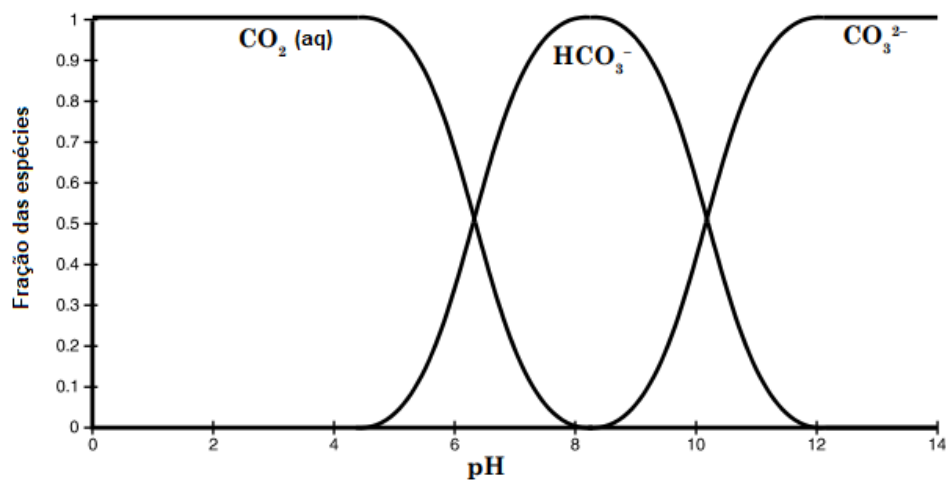
Na produção do petróleo, quando a pressão diminui, CO_2 desprende da fase líquida, e pelo princípio de Le Chatelier, o equilíbrio da eq. 6 se desloca para a direita, na direção de produção de CO_2 , visando o aumento da pressão para atingir o equilíbrio novamente. Como consequência, há a formação de íon carbonato e o aumento do pH (KELLAND, 2009).

Outra fonte de íons carbonato e bicarbonato nas águas de formação é devido a reações químicas pela presença de dióxido de carbono dissolvido na água mostradas pelas eq. 7, 8 e 9. O dióxido de carbono dissolvido forma o ácido carbônico (H_2CO_3), que sofre dissociação iônica produzindo íons bicarbonato (HCO_3^-) e íons hidrogênio (H^+). O íon bicarbonato também sofre dissociação iônica formando íons carbonato (CO_3^{2-}) e íons hidrogênio (OLAJIRE, 2015; QAZVINI et al., 2021).



O equilíbrio das reações é fortemente influenciado pelo pH do meio. O equilíbrio entre as espécies carbonato, bicarbonato e CO_2 (aquoso) como função do pH pode ser visto na figura 2.2. Quanto maior o pH, maior a tendência de formação de carbonato e conseqüentemente maior a tendência de formação do carbonato de cálcio.

Figura 2.2. Fração de CO_2 (aq.), HCO_3^- e CO_3^{2-} em relação ao pH



Fonte: Adaptado de Takahashi e Yokoyama (2016).

Íons de cálcio (Ca^{2+}) também estão presentes na água de formação, e pela eq. 10, é produzido o carbonato de cálcio. A concentração de carbonato de cálcio vai aumentando até chegar em um ponto que é alta suficiente para iniciar a precipitação deste composto (KELLAND, 2009).



O depósito de carbonato de cálcio é dependente do pH, temperatura, concentração de íons cálcio, íons bicarbonato e força iônica. A precipitação aumenta com o aumento da temperatura e do pH e com a diminuição da pressão (KAMAL et al., 2018).

Wang et al. (2013) citam como média dos produtos de solubilidade (kps) do carbonato de cálcio os valores $4,7 (\pm 0,3) \times 10^{-9}$ a 25°C e $2,6 (\pm 0,3) \times 10^{-9}$ a 55°C, e enfatizam que, com o aumento da temperatura é esperado uma maior precipitação de carbonato de cálcio.

Duan e Li (2008) estudaram a interação da mistura H₂O-CO₂-NaCl-CaCO₃ em diversas temperaturas e pressões e mostraram que a solubilidade do carbonato de cálcio é dependente da temperatura, pressão, concentração de CO₂ dissolvido e concentração de NaCl. Aumentando a quantidade de CO₂ em solução ou aumentando a pressão parcial de CO₂, a solubilidade do CaCO₃ aumenta, pela influência da redução do pH, diminuindo a tendência a precipitação. Em relação à temperatura o resultado observado foi o contrário, quanto maior a temperatura do fluido, menor a solubilidade do CaCO₃. Na análise da concentração de NaCl, foi verificado que a presença de NaCl interfere na atividade de todos os compostos presentes na solução, inclusive alterando a solubilidade do CaCO₃. Com concentrações de até 2 molar de NaCl, a solubilidade do CaCO₃ aumenta e, acima deste valor, a solubilidade de CaCO₃ diminui.

O carbonato de cálcio pode ocorrer sob a forma de três polimorfos cristalinos: calcita, aragonita e vaterita. A análise da camada depositada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a determinação dos tipos de cristais presentes na incrustação. As formas cristalinas encontradas na literatura apontam o carbonato de cálcio na forma amorfa, calcita como um cristal cúbico, aragonita como um cristal em formato de bastão/agulha, couve-flor ou floco e a vaterita como um cristal esférico (ABDEL-AAL; SATOH; SAWADA, 2002; CHAKRABARTY; MAHAPATRA, 1999; SANNI et al., 2017; WANG et al., 2013). A calcita é a mais amplamente encontrada em incrustações (MACIEL et al., 2017).

Dentre as formas cristalinas do carbonato de cálcio, a calcita é a forma mais estável e a vaterita, a menos estável. A formação de cada tipo de cristal pode ser influenciado pelas condições de reação como pH, tempo de experimento, temperatura, pressão, grau de saturação, concentração iônica, força iônica, presença de impurezas, entre outros (ALTAY; SHAHWAN; TANOĞLU, 2007; ŠEVČÍK et al., 2015; WANG; NEVILLE; MEREDITH, 2005).

2.4.2.2. Outros compostos

No interior de tubulações de aço-carbono, quando o meio é mais corrosivo pela presença de dióxido de carbono (CO₂), pode haver formação de carbonato de ferro (FeCO₃), como mostrado na eq. 11 (OLAJIRE, 2015). Este composto é considerado como um produto de corrosão, mas sua formação ocorre quando o produto de atividade dos íons Fe²⁺ e CO₃²⁻ excede o produto de solubilidade e precipita FeCO₃, como mostrado na eq. 11, partindo da nucleação heterogênea na superfície do aço-carbono e seguindo com o crescimento de cristais, como acontece com os outros tipos de incrustações. O crescimento deste tipo de camada pode ocorrer na presença de um processo corrosivo e em elevadas temperaturas (BARKER et al., 2018).

A formação deste composto é importante para mitigar as taxas de corrosão de tubulações, pois forma um filme protetor que serve de barreira para as reações eletroquímicas envolvidas na corrosão e bloqueia os sítios ativos na superfície de aço-carbono. Para cumprir a finalidade de diminuir a taxa de corrosão, é muito importante uma formação homogênea do filme, que depende da temperatura, pH, pressão parcial de CO₂, composição da salmoura entre outros (BARKER et al., 2018).



Nazari, Allahkram e Kermani (2010) estudaram a formação de carbonato de ferro (FeCO₃) em uma superfície de aço X70, utilizando uma solução salina contendo 3% de NaCl em peso e em meio contendo CO₂. Os autores observaram que a espessura da camada de FeCO₃ formada aumenta com o aumento da temperatura e tem influência do pH. Os ensaios foram realizados com variações de temperatura entre 55°C e 85°C e de pH entre 5,5 a 6,5 por um período de 72 horas. Não houve formação de FeCO₃ a 55°C para nenhuma das condições de pH. O aumento da temperatura para 65°C, promoveu a formação de FeCO₃ em todas as condições de pH, mas tinham uma morfologia não compacta, porém, a cobertura da camada era melhor na condição de pH 6,5. Para os experimentos realizados a 75°C e 85°C, houve formação de camada compacta de FeCO₃ em todas as condições de pH e foi observado que a camada mais protetora era na condição de pH a 6,5. Neste sentido, o trabalho mostra que na presença de CO₂, o aumento de temperatura favoreceu a formação de FeCO₃, com um valor ótimo a 85 °C.

Quando íons cálcio estão presentes na solução em contato com o metal pode existir competição de formação entre FeCO_3 e CaCO_3 . Além disso, pode haver formação de um carbonato misto ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{CO}_3$), formado pela incorporação dos íons cálcio na estrutura do FeCO_3 . Esmaeely et al (2013) avaliaram o efeito dos íons Ca^{2+} na formação de FeCO_3 em um aço-carbono AISI 1018. Os experimentos foram realizados utilizando uma solução a 1% em peso de NaCl, temperatura de 80°C , pressão parcial de CO_2 de 0,5 bar e pH 6,6 e diferentes concentrações de Ca^{2+} (0, 10, 100, 1000 e 10000 ppm). Em baixas concentrações de íons cálcio (0, 10 e 100 ppm), seus resultados mostraram que a taxa de corrosão reduziu com o tempo, devido à precipitação de FeCO_3 ou carbonato misto ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{CO}_3$), este último não alterou os efeitos da película protetora. Em concentrações elevadas de íons cálcio, a precipitação de FeCO_3 foi impedida devido a altos níveis de saturação dos íons cálcio, o que favoreceu a precipitação de CaCO_3 , com a incorporação de íons Fe^{2+} em sua estrutura, resultando em uma formação de película porosa, não protetora.

Rosli, Choi e Young (2014) observaram que altas concentrações de oxigênio levam à formação de óxidos de ferro, à medida que íons ferrosos e íons férricos são formados, impedindo a formação da camada protetora de FeCO_3 , aumentando a taxa de corrosão do aço-carbono.

Também são encontradas em tubulações, incrustações formadas por sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de estrôncio (SrSO_4) e sulfato de cálcio (CaSO_4) que são ocasionadas pela incompatibilidade da mistura de águas, quando existe a recuperação por injeção de água do mar. Estes depósitos podem estar presentes em tubulações ou nos poros do reservatório, neste último caso, diminuindo a permeabilidade da formação e reduzindo o fluxo de produção. São consideradas como as incrustações mais duras encontradas, sendo muito difíceis de remover quimicamente pela baixa solubilidade em ácidos e impossíveis de remover mecanicamente (BEZERRA et al., 2003; CRABTREE et al., 1999; KAMAL et al., 2018; MARQUES et al., 2001). As reações de formação de BaSO_4 , SrSO_4 e CaSO_4 estão representadas pelas eq. 12, 13 e 14, respectivamente (OLAJIRE, 2015).

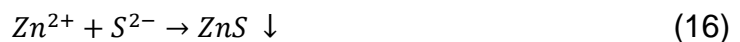


Outro tipo de incrustação que merece atenção é o depósito de sulfeto de ferro (FeS). Este tipo de incrustação é muito frequente e ocorre devido à mistura de águas incompatíveis ou em reservatórios ácidos. Sua formação é em função do pH, temperatura e pressão (KAMAL et al., 2018; OLAJIRE, 2015).

Um pouco de sulfeto de hidrogênio (H₂S) pode ser encontrado nos reservatórios ácidos de óleo e gás. Outra fonte de sulfeto é a transformação do sulfato em sulfeto por ação das bactérias redutoras de sulfato, presentes no reservatório. O sulfato é proveniente da água do mar, que é utilizada para recuperação por injeção de água. O íon ferro II pode ser encontrado na formação natural mas é formado principalmente pela corrosão do aço de tubulações e equipamentos e reage com os íons sulfetos, formando os depósitos de sulfeto de ferro, como mostra a eq. 15 (KELLAND, 2009):



O sulfeto de zinco (ZnS) e sulfeto de chumbo (PbS) também podem ser depositados se na água de formação houver zinco e chumbo. Estes elementos se combinam com os íons sulfeto provenientes da redução do sulfato presente na água de injeção, como mostram as eq. 16 e 17 (KELLAND, 2009).



Algumas águas de formação possuem concentrações de sal muito elevadas. Nestes casos pode haver precipitação de halita, que é um cristal de cloreto de sódio (NaCl). Este tipo de incrustação pode ocorrer quando há uma diminuição da temperatura do fluido, diminuindo a solubilidade de cloreto de sódio em água e causando a precipitação (KELLAND, 2009) ou quando diminuir a pressão nas tubulações, sendo um exemplo para a incrustação induzida por evaporação (CRABTREE et al., 1999). Este tipo de incrustação da halita pela diminuição da pressão é muito frequente em poços de alta temperatura e alta pressão (HPHT – *High Pressure and High Temperature*) (OLAJIRE, 2015).

2.4.3. Prevenção e remoção de incrustações na indústria de petróleo

2.4.3.1. Métodos preventivos

Para evitar ou minimizar a formação das incrustações e conseqüentemente a queda de produção, existem diversos métodos preventivos, que são utilizados na produção de petróleo.

Um método muito comum para a prevenção de incrustações é a utilização de produtos químicos chamados de inibidores de incrustação. Apesar de ser um custo operacional adicional, o seu uso ainda é mais econômico do que utilizar métodos de remoção depois da incrustação depositada, visto que este fato ocasiona diminuição ou até parada de produção. A função destes produtos é inibir o crescimento dos cristais por sua absorção na superfície do cristal formado ou até mesmo por aderir na superfície sólida como tubulações e vasos, não permitindo o acúmulo da incrustação (OLAJIRE, 2015; SANTANA; MANZELA, 2016).

Os inibidores de incrustação podem ser adicionados ao processo por meio de sistemas de injeção nas linhas do processamento primário ou podem ser injetados na formação pelo chamado tratamento *squeeze*. Neste tratamento, o inibidor de incrustação é injetado diretamente no reservatório, ficando adsorvido na rocha e sendo liberado aos poucos no fluido produzido, mantendo uma concentração suficiente para evitar a formação das incrustações. Exemplos destas substâncias utilizadas são o PPCA (*Poly Phosphino Carboxylic Acid*) que inibe a nucleação e o DETPMP (*Diethylene Triamine Penta Methylene Phosphonic Acid*) que inibe o crescimento dos cristais (CHAUSSEMIER et al., 2015; OLAJIRE, 2015; SUTHERLAND et al., 2018).

Para minimizar os problemas de incrustações relacionadas à incompatibilidade de águas, são utilizadas unidades de remoção de sulfato, instaladas nas plataformas de petróleo, quando a injeção de água do mar é utilizada como sistema de recuperação avançada de petróleo. Nesta unidade, é removida uma parte dos íons sulfato, presentes na água do mar. Além disto, diminuindo a quantidade de sulfato, diminui a quantidade de formação do gás sulfeto de hidrogênio (H₂S), que é produto do metabolismo das bactérias redutoras de sulfato. A presença de H₂S, além de facilitar a formação de incrustações por depósito de sulfeto de ferro, sulfeto de zinco e sulfeto de chumbo, torna o meio mais corrosivo, o

que prejudica tubulações e equipamentos utilizados para a produção (ALAM et al., 2017; HEATHERLY; HOWELL; MCELHINEY, 1994; KELLAND, 2009).

2.4.3.2. Métodos corretivos

Quando a utilização de métodos de prevenção não é suficiente para evitar a formação de incrustações em algum ponto do processo de produção de petróleo, são necessários tratamentos corretivos rápidos e eficazes para diminuir o efeito da redução da produção e não causar danos à formação, tubulações e equipamentos. Os processos de tratamento e remoção utilizados podem ser químicos ou mecânicos, dependendo da localização da incrustação e de suas propriedades físicas (CRABTREE et al., 1999; KAMAL et al., 2018).

Os métodos para remoção de incrustação estão se desenvolvendo ao longo do tempo, mas antes do desenvolvimento de novas tecnologias, era necessário parar a produção, retirar a tubulação para tratamento da incrustação na superfície ou até mesmo trocar a tubulação danificada quando as incrustações não respondiam bem aos tratamentos químicos e/ou mecânicos utilizados (CRABTREE et al., 1999).

Algumas incrustações minerais, como carbonato de cálcio, podem ser dissolvidas com ácidos, mas em alguns casos podem existir maiores dificuldades de remoção. Alguns exemplos são: quando existe uma camada de hidrocarbonetos que pode proteger a incrustação do ataque dos químicos de remoção e as incrustações formadas de sulfato, que são incrustações muito duras, e que não respondiam bem a tratamentos químicos e mecânicos (CRABTREE et al., 1999).

O método de remoção mecânico, apesar de ser caro, é utilizado para remoção de incrustações que se encontram em locais acessíveis e que não podem ser removidas apenas com a utilização do método químico. Neste processo, equipamentos são utilizados para moer e remover os depósitos aderidos e não é indicado quando o tipo de incrustação não puder ser facilmente removido ou se a incrustação está na formação (KAMAL et al., 2018).

Além da limpeza ácida, outros produtos químicos podem ser utilizados para remover a incrustação. É um método normalmente mais barato e é bastante utilizado, principalmente quando o local da incrustação não tem fácil acesso ou quando a remoção mecânica é muito cara ou não é eficiente para a remoção. Para a seleção do melhor produto químico a ser utilizado, é necessário que se conheça a composição da incrustação que será removida, assim como suas propriedades

físicas e químicas. Este método pode ser utilizado para remover incrustações ocasionadas na região do reservatório, no fundo do poço, utilizando um produto que não cause danos à formação (reservatório), que podem levar a redução de sua permeabilidade, reduzindo a produção do poço (KAMAL et al., 2018; OLAJIRE, 2015). O sal de EDTA (etileno diamino tetra acético), que é um sequestrante de cátions, é um exemplo de produto químico que pode ser utilizado para este fim.

Quando as incrustações são formadas por uma mistura de compostos e apenas um método aplicado não é suficiente para resolver o problema, podem-se utilizar os métodos de remoção mecânico e químico combinados. Neste caso, primeiramente é utilizado o método mecânico para retirar o excesso do material depositado e em seguida é aplicado o método químico (ARAI; DUARTE, 2010).

2.5. Incrustações de carbonato de cálcio em tubulações e equipamentos

Os materiais de construção de tubulações e equipamentos se comportam de maneiras diferentes quando expostos às incrustações. A adesão, morfologia e a tenacidade dos depósitos formados em superfícies dependem de dois tipos de parâmetros: propriedades físico-químicas (composição química da solução aquosa, nível de supersaturação, temperatura, vazão) e propriedades do substrato (energia livre da superfície, rugosidade da superfície, entre outros) (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013; LIU et al., 2011).

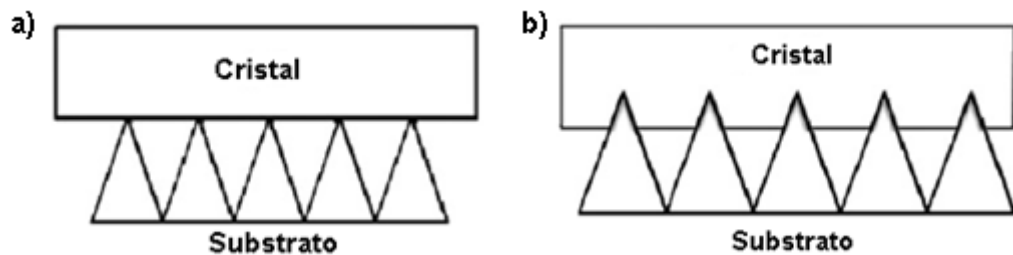
A rugosidade de substratos é um importante fator que leva a uma maior tendência à incrustação. Hidema et al. (2016) mencionam em seu estudo que o fenômeno de incrustação é afetado pela rugosidade do substrato e que superfícies lisas tem maior tendência de impedir a incrustação. Zettler et al. (2005) analisaram a formação de incrustações em aço inoxidável sujeito a diversos tratamentos de superfície, como por exemplo, polimento eletrolítico, deposição de filmes finos por *sputtering*, recobrimento com PTFE (Politetrafluoretileno), entre outros. O objetivo destes autores foi variar a rugosidade de substratos e verificar o comportamento em relação às incrustações. A conclusão foi que em tratamentos que proporcionaram superfícies mais rugosas houve maior tendência para formação de incrustações. Esta tendência pode ser devido ao aumento da área de contato da superfície mais rugosa, promovendo uma adesão mais forte da incrustação na superfície. Para superfícies ásperas, também é proposto que os vales, presentes na superfície,

forneçam um abrigo contra a remoção por tensão de cisalhamento e os picos ajam como locais favoráveis à nucleação (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

Vazirian et al. (2016) mencionam que uma estratégia para reduzir a formação de incrustações é a aplicação de revestimentos nas superfícies que entram em contato com as soluções com tendência à incrustação, ou a alteração física e/ou química da superfície.

Como já dito na seção 2.2, a formação de cristais pode ocorrer pela nucleação heterogênea. Quando existe a presença de um substrato, o aglomerado de íons se acumula na superfície, seguida pelo crescimento dos cristais. Os cristais formados no substrato por nucleação heterogênea (figura 2.3b) são mais aderentes, compactos e resistentes do que os cristais formados em uma parte do sistema e transportados para outra parte (figura 2.3a) (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

Figura 2.3. Esquema representativo de cristais formados pela nucleação: (a) nucleação homogênea e (b) nucleação heterogênea



Fonte: Adaptado de Cheong, Gaskell e Neville (2013).

A teoria clássica da nucleação prevê que a nucleação heterogênea em superfícies é mais favorável do que a nucleação homogênea e o tempo de nucleação heterogênea é dependente de três parâmetros: tensão interfacial, temperatura e coeficiente de supersaturação (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

A molhabilidade, caracterizada pela medida em ângulo de contato, é uma das propriedades importantes associadas às superfícies. Esta propriedade determina se a superfície é hidrofílica ou hidrofóbica em relação a uma determinada solução. As características desta propriedade são funções da composição química da superfície e da rugosidade do material. A superfície é classificada como hidrofóbica quando o ângulo de contato obtido (θ) em relação à água é maior do que

90°C e hidrofílica quando o ângulo de contato obtido em relação à água é menor do que 90°C (KOCK-YEE LAW, 2014).

A molhabilidade também fornece informações sobre a energia superficial do substrato, por exemplo, valores elevados de ângulo de contato são associados a uma baixa energia de superfície, que resulta em forças de adesão menores permitindo que a incrustação seja arrastada pelo fluxo. Para qualquer substrato com ângulo de contato menor do que 180°C, a interface nucleação/substrato é energeticamente mais favorável à incrustação do que a interface nucleação/líquido (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

A aderência da incrustação é menor e os tempos de indução (formação do primeiro cristal) são maiores para superfícies que têm baixa energia superficial. (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

2.5.1. Metodologias laboratoriais para avaliação da incrustação do carbonato de cálcio em substratos

A tabela 2.2 apresenta exemplos publicados das diversas técnicas laboratoriais para avaliação da incrustação de carbonato de cálcio em substratos. A seguir, serão descritas as informações mais relevantes destes trabalhos.

Tabela 2.2. Sumário de experimentos de incrustação de carbonato de cálcio de diversos autores.

Solução utilizada	Equipamento/ Vazão utilizada/ Posição do corpo de prova	Tempo de experimento	Temperatura de experimento (°C)	Borbulhou CO ₂ durante experimento?	Substratos utilizados	Análises realizadas	Referência
1 Solução 1: 3,0 mmol/dm ³ de Ca(NO ₃) ₂ Solução 2: 3,0 mmol/dm ³ de NaCO ₃	Posição do corpo de prova: Não disponível	1 a 60 minutos	25	não	Mica e HOPG	MEV, AFM (microscópio de força atômica), ângulo de contato (cristais X superfície)	YAMANAKA et al. (2009)
2 CaCl ₂ : 0,5M MgCl ₂ : 0,1M NaHCO ₃ : 0,5M	Posição do corpo de prova: Vertical e horizontal	15 horas	25 e 55	não	Aço inoxidável e sílica	MEV, EDS, DRX	WANG et al. (2013)
3 Salmoura 1: 17119 mg/L de NaCl + 7871 mg/L de CaCl ₂ .6H ₂ O Salmoura 2: 17119 mg/L de NaCl + 2560 mg/L de NaHCO ₃	Célula de fluxo 1 L/min Posição do corpo de prova: Vertical	4 horas	20	não	aço inoxidável sem tratamento, pré-tratado com PPCA, polido com revestimento de DLC, polido com revestimento de PTFE, revestimento cerâmico, com revestimento polimérico e com acabamento pelo processo <i>superfinishing</i>	EDS, MEV, rugosidade. ângulo de contato (solução X superfície)	EROINI et al. (2011)
4 concentração da salmoura: corresponde à concentração de carbonatos no que diz respeito à concentração que é esperada no ambiente do pré-sal: 50% e 125% são os valores mínimo e máximo, respectivamente	0 a 0,028 m/s Posição do corpo de prova: Não disponível	-	74,8 (min.) 158,9 (máx.)	não	Aço 13Cr, aço 25Cr, incoloy 718 e carbeto de tungstênio	-	DROGUETT et al. (2015)
5 5g/L de NaCl 400 ppm de CaCl ₂ 400 ppm de Na ₂ CO ₃	Eletrodo disco rotativo (600 a 2000 rpm) na posição horizontal (face para baixo)	3 horas	25	não	Aço inoxidável	MEV, análises eletroquímicas	NEVILLE e MORIZOT (2000)

Solução utilizada	Equipamento/ Vazão utilizada/ Posição do corpo de prova	Tempo de experimento	Temperatura de experimento (°C)	Borbulhou CO ₂ durante experimento?	Substratos utilizados	Análises realizadas	Referência
6	Salmoura 1: de 44,05 a 46,22 mg/L de NaCl+ de 2,52 a 5,26 mg/L de CaCl ₂ .2H ₂ O Salmoura 2: de 40,73 a 39,56 mg/L de NaCl+ de 1,91 a 3,59 mg/L de NaHCO ₃	Célula de fluxo 10 a 20 ml/min Posição do corpo de prova: Vertical	25, 40, 60 e 80	não	Aço inoxidável	MEV, DRX	SANNI et al. (2017)
7	Solução A: 6873 mg/L de Na ⁺ , 91 mg/L de Mg ²⁺ , 1440 mg/L de Ca ²⁺ , 2196 de HCO ₃ ⁻ , 12,136 de Cl ⁻ . Solução B: 7085 mg/L de Na ⁺ , 91 mg/L de Mg ²⁺ , 720 mg/L de Ca ²⁺ , 930 de HCO ₃ ⁻ , 12,136 de Cl ⁻ . Solução C: 7085 mg/L de Na ⁺ , 91 mg/L de Mg ²⁺ , 350 mg/L de Ca ²⁺ , 533,75 de HCO ₃ ⁻ , 12,136 de Cl ⁻ .	Agitação da solução com agitador magnético (300 rpm) Posição do corpo de prova: Horizontal (face para baixo)	1, 4, 8, 12, 16 e 24 horas	20	não	Aço inoxidável MEV, ICP, análises eletroquímicas	CHEN, NEVILLE e YUAN (2005)
8	Solução supersaturada de bicarbonato de cálcio contendo aproximadamente 360 mg/dm ³ de Ca e 1140 mg/dm ³ de HCO ₃ .	Posição do corpo de prova: Vertical	28 horas, analisadas de 4 em 4 horas	Solução em ebulição	não	Aço inoxidável lixado com as lixas: #280, #400, #600, #800 e #1000 MEV, DRX	LIU et al. (2011)
9	Salmoura 1: 1,6604 g/L de Na ₂ SO ₄ , 2,6372 g/L de NaBr, 0,1598 g/L de NaHCO ₃ , 228,0267 g/L de NaCl, 0,0741 g/L de NaCH ₃ COO Salmoura 2: 9,4228 g/L de KCl, 63,9039 g/L de CaCl ₂ , 13,1506 g/L de MgCl ₂ , 180,8250 g/L de NaCl, 0,4772 g/L de BaCl ₂	Eletrodo de cilindro rotativo 20 e 2000 rpm	56	sim	Aço inoxidável coberto com revestimentos (vidro cerâmico, tinta, fluoropolímero, DLC, cerâmica)	MEV, ICP, turbidez, ângulo de contato (solução X superfície)	VAZIRIAN et al. (2016)

Yamanaka et al. (2009) verificaram o depósito de cristais de carbonato de cálcio em superfícies, utilizando mica e HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) como substratos, que foram imersos na solução de carbonato de cálcio. As condições do experimento estão mostradas na tabela 2.2. A superfície de mica é hidrofílica (ângulo de contato entre o cristal formado e o substrato $<10^\circ$) e a de HOPG é menos hidrofílica (ângulo de contato entre o cristal formado e o substrato $<25^\circ$). Soluções contendo cálcio e carbonato foram adicionadas separadamente e foi observado que quando a solução de cálcio era adicionada primeiro, mais cristais de carbonato de cálcio eram formados na superfície de mica. A mesma observação não foi feita para a superfície de HOPG e menos cristais foram formados nesta superfície. Como conclusão, foi verificado que a nucleação heterogênea do carbonato de cálcio é determinada principalmente pela interação eletrostática entre os íons cálcio hidratado e o substrato.

Wang et al. (2013) estudaram a formação dos cristais de carbonato de cálcio em superfícies de aço inoxidável e sílica, imersos nas soluções, as condições do experimento estão mostradas na tabela 2.2. Prepararam soluções a 25°C e 55°C e observaram que na temperatura mais alta, o processo de nucleação é maior. Observaram também que aquecendo a solução de 25°C para 55°C , a turbidez da solução aumentou e que resfriando novamente a solução a 25°C nada aconteceu, mostrando que a precipitação do carbonato de cálcio aumenta com a temperatura e este efeito da temperatura é irreversível. Outra observação foi que quando as superfícies foram posicionadas na horizontal houve mais depósito do que as superfícies posicionadas na vertical devido à sedimentação dos depósitos formados na solução na superfície da amostra. O resultado final deste experimento foi uma maior precipitação na superfície de aço inoxidável, devido à sua maior rugosidade em relação a superfície de sílica.

Eroini et al. (2011) testaram diferentes superfícies para verificar a tendência à incrustação pelo carbonato de cálcio, utilizando uma vazão de 1 L/min, utilizando uma célula de fluxo que simula os fluxos que ocorrem dentro de tubulações, mantendo as amostras na posição vertical para eliminar o efeito de depósito. As condições do experimento estão mostradas na tabela 2.2. As superfícies testadas foram: aço inoxidável, aço inoxidável pré-tratado com PPCA (*Poly Phosphino Carboxylic Acid*), aço inoxidável polido com revestimento de DLC (*diamond-like carbon*), aço inoxidável polido com revestimento de PTFE (Politetrafluoretileno), e aço inoxidável com acabamento pelo processo *superfinishing*[®], aço inoxidável com

revestimento cerâmico, aço inoxidável com revestimento polimérico. O experimento foi conduzido por 4 horas com uma vazão de 1 L/min e temperatura de 20°C. As superfícies que obtiveram menos cristais de carbonato de cálcio foram a de aço inoxidável com acabamento pelo processo *superfinishing*[®], que é a superfície com menor ângulo de contato com a água (<40°) e menor rugosidade, e a superfície de aço inoxidável pré-tratada com PPCA, que é um produto químico utilizado como inibidor de incrustação. O estudo mostrou que a composição química, a rugosidade e a molhabilidade são fatores importantes na formação da incrustação.

Droguett et al. (2015) desenvolveram um modelo para prever a taxa de crescimento de incrustação de carbonato de cálcio a ser depositada em válvulas de controle inteligentes, que são instaladas em poços de petróleo, baseados em dados de laboratório, previamente obtidos e, conduzidos sob condições reais de poços do pré-sal brasileiro (mostradas na tabela 2.2) como: pressão (77,4 psi como mínimo valor e 9830,2 psi como máximo valor), temperatura, concentração da salmoura e velocidade dos fluidos. Os substratos utilizados foram os materiais constituintes de diversas partes das válvulas de controle inteligentes (aço 13Cr, aço 25Cr, incoloy 718-liga Ni-Cr e carbeto de tungstênio). Do conjunto de 6 variáveis: rugosidade do material, tipo de material, temperatura, pressão, concentração da salmoura e velocidade do fluido, foi concluído neste estudo que o modelo que utilizou as variáveis pressão, concentração de salmoura e velocidade do fluido foi o que teve a maior capacidade preditiva e, portanto, são as variáveis que devem ser mais observadas para se obter uma estimativa da taxa de crescimento da incrustação.

Neville e Morizot (2000) utilizaram técnicas eletroquímicas com um eletrodo de disco rotatório para avaliar a incrustação de carbonato de cálcio em superfície de aço inoxidável, na ausência e presença de inibidores de incrustação. As condições do experimento estão mostradas na tabela 2.2. As análises eletroquímicas foram feitas antes e após a imersão do substrato por 3 horas na solução de teste, utilizando como meio base, solução de NaCl no qual foram adicionados 10 e 25 ppm de inibidor de incrustação poliacrilato (PPA). Nos experimentos, quanto maior a rotação do eletrodo, maior é a corrente catódica limite, associada à redução de oxigênio que gera íons OH⁻, elevando o pH e favorecendo a incrustação e que, a relação destes dois parâmetros tem uma tendência linear. Como resultado dos experimentos foi observado que quanto maior era a incrustação formada, menor era a área ativa para redução de oxigênio e por consequência menor era a corrente catódica.

Sanni et al. (2017) avaliaram a incrustação por nucleação heterogênea do carbonato de cálcio utilizando uma célula de fluxo, projetada para operar em regime de fluxo laminar, com vazões de 10 mL/min e 20 mL/min. O substrato utilizado neste estudo foi o aço inoxidável, lixado para obtenção de uma rugosidade da superfície de 0,01 μm . Utilizaram soluções com diversos índices de saturação (10, 15, 25, 45 e 60), estabelecidas dentro da faixa indicada na tabela 2.2. Para isolar o efeito da incrustação por depósito (nucleação homogênea) e apenas estudar o efeito da nucleação heterogênea, as salmouras 1 e 2 foram bombeadas separadamente, nas mesmas condições e misturadas apenas na entrada da célula de fluxo, não havendo recirculação da solução pelo equipamento. Através deste procedimento, a turbidez das soluções dentro da célula foi mantida igual a zero durante todo o experimento e, quando as amostras foram retiradas do equipamento foi possível verificar que existia a presença dos depósitos de carbonato de cálcio. Com esta observação, pode ser confirmado, que, nestas condições, a formação de incrustações na superfície é um processo de cristalização de superfície e não um processo de adesão: primeiramente existe a nucleação e esta é seguida de crescimento dos cristais. Através das análises de MEV e DRX, puderam observar que a amostra exposta à solução com índice de saturação 25 e vazão 20 mL/min apresentou a calcita como cristal predominante nas temperaturas mais baixas, vaterita como cristal mais estável a 40°C e aragonita, que apenas aparece na amostra a 80°C, como o cristal predominante.

Chen, Neville e Yuan (2005) observaram a formação de incrustação em solução e em superfícies de aço inoxidável, utilizando o eletrodo de disco rotatório, porém, durante o experimento para depósito de incrustação, o eletrodo permaneceu estático e a solução foi agitada por agitador magnético. As amostras foram lixadas com lixa #1200 e polidas com pasta de diamante de 6 μm . As soluções testadas, indicadas na tabela 2.2, tinham diferentes índices de saturação (solução A: 1,25; solução B: 0,59 e solução C: 0,04). Inicialmente, observaram o efeito da razão de saturação na taxa de formação de precipitado. Verificaram precipitação apenas nas soluções A e B; a solução C apresentou pouca precipitação, apenas após 12 horas de experimento. Nas amostras que ocorreram precipitação, a quantidade de precipitação na solução aumenta rapidamente no início do experimento e depois vai diminuindo. Este comportamento é causado pela diminuição do índice de supersaturação durante o experimento quando ocorre a precipitação. Analisando a quantidade de carbonato de cálcio formada nas superfícies metálicas, observaram

que a maior quantidade de incrustação foi para a solução A, seguida das soluções B e C respectivamente. Porém, as duas últimas apresentaram resultados bem semelhantes. Mesmo com a solução C não apresentando precipitação na solução, houve a formação de incrustação. A análise por microscopia ótica mostrou que o número de cristais de carbonato de cálcio aumenta rapidamente no início da nucleação e em um estágio posterior as partículas param de aumentar em número e crescem. Para a amostra da solução A, cristais grandes já estavam formados com 1 hora de experimento; para B, com 4 horas e para C com 12 horas, entretanto pequenas partículas foram observadas antes da formação de cristais grandes para a solução C. Também foi observado que os cristais formados na solução eram menores (5 μm) do que os cristais formados nas superfícies metálicas (10 a 20 μm), mostrando que condições de nucleação heterogênea promovem maior crescimento dos cristais do que condições de nucleação homogênea.

Liu et al. (2011) estudaram a incrustação do carbonato de cálcio em diversas rugosidades do aço inoxidável (lixadas com as lixas #280, #400, #600, #800 e #1000) e uma amostra lixada com politriz automática, sem a presença de fluxo e com as amostras posicionadas na vertical dentro da solução para eliminar o efeito do depósito por gravidade. As condições do experimento estão mostradas na tabela 2.2. Os autores sugeriram que a rugosidade tem um impacto indireto na aderência da incrustação, com a rugosidade favorecendo ou não a corrosão na superfície. Os produtos da corrosão formam uma “interface de transição”, que funciona como uma ponte para conectar a matriz e a incrustação e podem intensificar a adesão da incrustação. Quanto mais a superfície for susceptível à corrosão, mais incrustação ficará aderida. Para as amostras de aço inoxidável, rugosidades suficientemente grandes ou pequenas têm boa resistência à corrosão quando lixadas com lixas de carbeto de silício, ficando as rugosidades intermediárias como as maiores formadoras da “interface de transição” e, portanto, sujeitas ao maior depósito de incrustações. O resultado da quantidade de incrustação encontrada por área (g/cm^2) em ordem decrescente para tempo de experimento de 8 e 28 horas foi: amostras lixadas com as lixas #1000, #600, #800, com a politriz automática, #280 e #400. Além disto, foi verificado que, no início do processo, existia maior quantidade de aragonita e que com o passar do tempo existia a formação de calcita. Isto é devido à presença de íons metálicos, produtos da corrosão, que fazem com que haja a formação da aragonita. Se não existisse a presença dos produtos de corrosão, apenas calcita seria formada na solução.

Vazirian et al. (2016) avaliaram os efeitos de diferentes condições hidrodinâmicas em amostras de aço inoxidável revestido com diversos materiais e rugosidades (vidro cerâmico, tinta, fluoropolímero, DLC (*diamond-like carbon*) e cerâmica) como mostrado na tabela 2.2. Os fluxos laminar e turbulento foram testados por meio de um eletrodo de cilindro rotativo. Também foram avaliadas condições chamadas de “depósito”, quando as amostras eram adicionadas na solução antes da precipitação dos cristais e representam a condição encontrada na região de poços de petróleo (subsuperfície), e “adesão”, quando as amostras eram adicionadas na solução após a precipitação dos cristais e representam uma região de superfície “*topside*”. Durante todo o experimento foi mantido o borbulhamento de CO₂ para manter o pH constante durante todo o ensaio. Pela análise de turbidez da solução ao longo do tempo, verificaram que depois de 7 minutos a turbidez começou a estabilizar, indicando que depois deste tempo, a formação dos cristais na solução vai diminuindo e após 2 horas, a turbidez estava constante. A partir desta informação utilizaram o tempo inicial para a condição de “adesão” de 2 horas após a mistura das salmouras. Foi feita uma análise de ganho de massa, utilizando uma balança analítica para obtenção das massas das amostras antes e após os experimentos e encontraram como resultado que a incrustação na superfície foi maior para a condição de “depósito” do que para a condição de “adesão”, mostrando que a maior quantidade de incrustação na superfície é devida ao processo de nucleação heterogênea e crescimento dos cristais ao invés da adesão de partículas pré-precipitadas à superfície. Outra observação é que o regime turbulento formou maior quantidade de incrustação do que o regime laminar para as duas condições descritas acima. Isto ocorre pois em regime turbulento, o transporte de massa é controlado por convecção e em regime laminar por difusão e a convecção tem um efeito maior sobre a formação de incrustação na superfície em comparação à difusão. Além disto foi verificado que em regime laminar, quando a superfície da amostra era a mais áspera (maior rugosidade) e com propriedades hidrofóbicas, esta propriedade da superfície pareceu ter um efeito maior em impedir a formação de incrustações. O mesmo não ocorre para o regime turbulento quando esta propriedade de superfície é desprezível.

2.5.2. Utilização de técnicas eletroquímicas nos estudos de incrustações

A tabela 2.3 apresenta exemplos publicados das diversas técnicas laboratoriais para avaliação da incrustação de carbonato de cálcio em substratos por técnicas eletroquímicas. A seguir, serão descritas as informações mais relevantes destes trabalhos.

Izadi et al. (2019) estudaram o efeito da variação da temperatura (de 20 a 50°C) na formação da camada de carbonato de cálcio e a proteção anticorrosão desta em amostras de aço-carbono utilizando uma solução simulando água do mar preparada de acordo com a norma ASTM D1141. As condições dos experimentos estão mostradas na tabela 2.3. Através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), observaram que a camada depositada nos eletrodos polarizados a temperaturas mais altas é mais resistente do que a depositada nos eletrodos polarizados a temperaturas mais baixas, conseqüentemente obtendo-se maior proteção anticorrosiva para a camada formada em temperatura mais alta.

Mansoori et al. (2019) utilizaram técnicas de resistência à polarização linear (R_{pl}) e potencial de circuito aberto (PCA) para avaliar o efeito da presença de cálcio, na formação de camada de carbonato de ferro em amostras de aço-carbono, em meios aquosos contendo 1% (m/m) de NaCl e a temperatura de 80°C, como mostrada na tabela 2.3. A técnica de R_{pl} mostrou que a presença de cálcio retardou o processo de nucleação e/ou crescimento do carbonato de ferro, observando um maior período de corrosão ativa quando o eletrólito continha cálcio. No entanto, foi observado que no período final de experimento, as amostras com e sem cálcio mostraram resultados semelhantes, indicando que não existiu impacto na formação final da camada de carbonato de ferro pela presença de cálcio. Nas medidas de PCA foram observados resultados de potenciais semelhantes para as amostras com e sem cálcio, indicando para ambos, potenciais mais positivos na fase final dos experimentos, devido à formação de uma densa camada na superfície do metal.

Tabela 2.3. Sumário de experimentos de incrustação que utilizam técnicas eletroquímicas de diversos autores

Solução utilizada	Equipamento/ Vazão utilizada/ Posição do corpo de prova	Tempo de experimento	Temperatura de experimento (°C)	Borbulhou CO ₂ durante experimento?	Substratos utilizados	Análises realizadas	Referência
1 Solução simulando água do mar de acordo com ASTM D1141 NaCl: 24,53 g/L MgCl ₂ : 5,20 g/L Na ₂ SO ₄ : 4,09 g/L CaCl ₂ : 1,16 g/L KCl: 0,695 g/L NaHCO ₃ : 0,201 g/L	sem fluxo Posição do corpo de prova: Vertical	46 horas	20, 30, 40 e 50°C	não	Aço-carbono lixado até acabamento final com a lixa 1500	EIE, DRX, cronoamperometria, MEV	IZADI et al. (2019)
2 Solução sem cálcio: 1% em peso de NaCl+NaHCO ₃ Solução com cálcio: Solução saturada com CaCO ₃ , representando 160ppm de cálcio 1% em peso de NaCl+CaCO ₃	Fluxo gerado por um impulsor no meio da célula ligado a um motor. As amostras são colocadas ao redor. Posição do corpo de prova: N/A	7 dias	80°C	sim	Aço-carbono lixado até acabamento final com a lixa 600	ICP, Rpl, PCA, perda de massa, MEV, EDS, DRX	MANSOORI et al. (2019)
3 Solução sem cálcio: NaCl: 6,4 mol/kg Solução com cálcio: NaCl: 6,4 mol/kg CaCO ₃ : 0,5 mol/kg	sem fluxo Pedaço de tubo utilizado como amostra inseridos em uma autoclave	72, 336 e 672 horas	80°C	sim	Aço-carbono lixado até acabamento final com a lixa 1000	Perda de massa, MEV, EDS, DRX e Curvas Potenciodinâmicas	TAVARES et al. (2015)
4 CaCO ₃ : 3,0X10 ⁻³ M (360 ppm Ca ²⁺) MgCl ₂ ·6H ₂ O: 1,5X10 ⁻³ M (150 ppm Mg ²⁺) SiO ₂ : 8,3X10 ⁻⁴ M (50 ppm SiO ₂) Na ₂ SO ₄ : 4,0X10 ⁻³ M (200 ppm SO ₄ ²⁻) NaCl: 2,6X10 ⁻³ M (200 ppm Cl ⁻) NaH ₂ PO ₄ : 1,1X10 ⁻³ M (10 ppm PO ₄ ³⁻) FeSO ₄ ·7H ₂ O: 3,6X10 ⁻⁶ M (0,1 ppm Fe ²⁺)	Vazão: eletrodo rotativo (2000 rpm) Posição do corpo de prova: N/A	5, 10 e 15 minutos	40°C	não	Aço-carbono lixado com a lixa 600	EIE, MEV, DRX	MARÍN- CRUZ et al., (2004)

Tavares et al. (2015) avaliaram o efeito da presença de carbonato de cálcio na corrosão do aço-carbono, utilizando soluções saturadas de CO_2 , contendo 6,4 mol/kg de NaCl com e sem presença de carbonato de cálcio a 80°C com tempos de experimentos de 72, 336 e 672 horas (tabela 2.3). Nesta temperatura, carbonato de ferro foi formado como produto de corrosão nas amostras expostas à solução sem a presença de carbonato de cálcio e, carbonatos mistos ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$) são formados quando expostas à solução com a presença de carbonato de cálcio. Pela análise de perda de massa, observaram que a taxa de corrosão foi menor na presença de CaCO_3 em comparação com a solução sem CaCO_3 , e que a taxa de corrosão foi diminuída ao longo do tempo para todos os casos. Pelas curvas de polarização potenciodinâmicas, observaram uma região de passivação, sugerindo que a camada formada dificultou a transferência e difusão dos íons. Identificaram também uma região de transpassivação em todas as curvas. Porém, nas amostras com a presença de cálcio, a quebra da passivação foi seguida de pites, devido as camadas de $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ serem mais porosas, como observado no MEV. A presença de CaCO_3 reduziu a atividade eletroquímica do substrato pois, os potenciais de corrosão foram deslocados para regiões mais nobres, houve a diminuição das correntes anódicas e as correntes catódicas limites e, houve um aumento da resistência à polarização.

Marín-Cruz et al. (2004) utilizaram a técnica de EIE para avaliar as diferenças entre três tipos de camadas de incrustação de carbonato de cálcio formadas em aço-carbono: cristais de aragonita, calcita e por mistura de calcita e aragonita. O controle do depósito de cada tipo de incrustação se deu por método eletroquímico, pela aplicação de potenciais catódicos específicos para a formação de cada tipo de incrustação. Uma solução simulando água de resfriamento presente em refinarias de petróleo foi utilizada como solução teste (a composição pode ser observada na tabela 2.3). Neste estudo, foi verificado diagramas distintos de EIE para cada tipo de incrustação de carbonato de cálcio. Apesar da aragonita ser o principal constituinte da incrustação formada pela mistura de calcita e aragonita, foi observado que a calcita teve uma forte influência na morfologia da incrustação depositada, pois os cristais de calcita se fundiram lateralmente com os aglomerados de aragonita e o resultado foi uma camada mais densa e espessa em comparação com a camada formada apenas com aragonita. Em teste com alteração de tempo de incrustação (5, 10 e 15 minutos) foi observado que quanto maior o tempo de incrustação, as

camadas se tornam menos porosas e mais espessas, o que pode proteger melhor a superfície do substrato contra a corrosão.

2.6. Aço-carbono

A seleção de materiais para as tubulações de produção de petróleo, na qual estão presentes água, óleo e gás deve ser feita considerando a corrosividade do meio durante toda a vida do poço produtor. O aço-carbono é a primeira opção de material utilizado para tubulações de produção e transmissão, devido ao baixo custo e à facilidade de ser encontrado e fabricado. Para sistemas sujeitos à corrosão, os aços carbonos e aços de baixa liga podem oferecer um desempenho satisfatório, embora um número crescente de ligas resistentes à corrosão - ligas ricas em cromo, aços inoxidáveis duplex e austeníticos e ligas de níquel, estejam sendo utilizadas, devido a condições mais severas de produção, em termos de pressão total do sistema e temperatura, em novos reservatórios (KERMANI et al., 2005; PALMER; KING, 2004; PAPA VINASAM, 2013; TELLES, 2001). Como exemplo das ligas resistentes contra a corrosão tem-se as ligas ricas em cromo, aços inoxidáveis duplex e austeníticos e ligas de níquel, como a ligas 13 Cr (UNS S42000), 316L (UNS S31603), 22 Cr duplex e Hastelloy C-276 (UNS N10276).

Normalmente, as colunas de produção na indústria do petróleo, principalmente em meio contendo elevados teores CO_2 , demandam materiais com resistência à corrosão maior do que os aços-carbono. Neste sentido, é comum que as colunas sejam fabricadas com aços contendo cromo em teores (m/m) de 13%, seguindo a especificação API 5CT grau L80 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2010; HEIDERSBACH, 2011).

A literatura reporta que o cromo presente no material metálico tem um efeito sobre a composição dos possíveis produtos de corrosão protetores, sendo estes normalmente ricos neste elemento (SUN; SUN; WANG, 2016). Nichols et al. (2017), em seu trabalho para avaliação de inibidores de corrosão e incrustação de BaSO_4 e CaSO_4 , em meio moderadamente incrustante e em condições de elevadas tensões de cisalhamento, visando minimizar os efeitos da corrosão do substrato, utilizaram o aço contendo 13% de cromo L80-13Cr para efeitos de comparação com testes realizados com o aço-carbono UNS G10180.

Neste trabalho de Nichols et al. (2017), os possíveis efeitos de corrosão do substrato e a natureza dos produtos de corrosão sobre a incrustação seriam

possivelmente diferentes caso fosse utilizado um aço de mais elevada resistência contra a corrosão. Ainda, conforme mencionado na literatura, existem mais trabalhos que discutem a formação e/ou efeito de precipitados de FeCO_3 e hidróxidos com o CaCO_3 do que produtos de corrosão contendo cromo.

3. Materiais e métodos

Neste trabalho, o aço-carbono 1010 foi utilizado como substrato. O preparo de superfície se deu pelo lixamento das amostras com as lixas de SiC nas granulometrias #120, #1200 do padrão ANSI/CAMI e pelo polimento com pasta de diamante de granulometria 1 μm . Um equipamento contendo uma célula eletroquímica e uma bomba peristáltica foi desenvolvido para permitir experimentos de incrustação com fluxo, no qual as soluções contendo cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) recirculam, carbonato de cálcio vai sendo formado e uma vazão de 90 L/h é mantida em contato com a amostra de aço-carbono presa ao fundo da célula por todo o experimento.

Os experimentos foram realizados em duas etapas de testes. A **Etapa 1** foi realizada para testar o equipamento desenvolvido para este estudo e determinar as melhores condições de experimento visando o objetivo deste trabalho. Nesta etapa foram testadas soluções com diferentes concentrações de NaHCO_3 (1,68 g/L e 3,36 g/L), experimentos com e sem fluxo utilizando amostras lixadas com as lixas #120 e #1200, sempre observando a formação de incrustação nos substratos de aço-carbono. Determinadas as condições de experimentos na **Etapa 1**, foi realizada a **Etapa 2**, para análise das camadas de incrustação formadas no substrato com variação de lixas e tempos de experimento, além da realização de testes eletroquímicos para análise do comportamento da camada.

3.1. Estudo da solução salina sintética adotada

Para a simulação da incrustação de CaCO_3 em tubulações da produção de petróleo do pré-sal foi preparada uma solução utilizando cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3). O procedimento da mistura destas soluções será apresentado posteriormente. O objetivo da solução salina sintética preparada para este estudo foi utilizar elevada salinidade e altos teores de cálcio, como os presentes na água produzida do pré-sal. Outros compostos estão presentes na água produzida do pré-sal, como por exemplo, sais de magnésio e sulfato, porém não foram incorporados na solução sintética adotada neste trabalho pois não era foco de estudo. Muitos estudos de incrustação, como os citados na tabela 2.2, utilizam a mesma abordagem.

Antes das **Etapas 1 e 2** citadas anteriormente, **testes preliminares** foram executados com diversas soluções visando verificar a formação de incrustação de carbonato de cálcio, antes dos testes no substrato metálico (**Etapas 1 e 2**). Nestes testes, as concentrações de NaHCO_3 testadas foram a partir de uma concentração de 42 g/L e suas diluições até a concentração de 1,68 g/L. Foram mantidas fixas as concentrações de NaCl em 100 g/L e de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 36,75 g/L (10.000 ppm em cálcio), resultando num teor total de cloreto de 78.351 ppm. Em termos da concentração de cloretos, trabalhos publicados sobre o pré-sal utilizaram meios contendo uma maior concentração deste ânion (acima de 100.000 ppm) (HENRIQUES et al., 2012; VAZIRIAN et al., 2016).

As observações feitas para a escolha das soluções nos **testes preliminares** foram: ausência de formação instantânea de carbonato de cálcio na solução, após a mistura dos reagentes (conforme será descrito no item 3.1.1) e menor precipitação de CaCO_3 a 25°C, o que não foi o caso das soluções contendo as maiores concentrações de NaHCO_3 (partindo da concentração de 42 g/L), e por isso estas foram descartadas; formação de camada de CaCO_3 , nas superfícies de aço-carbono, a 60°C para tornar representativo este estudo, permitindo uma camada de depósitos suficiente para ser analisada.

Será demonstrado a partir dos resultados dos **testes preliminares**, que as concentrações de NaHCO_3 testadas efetivamente nos testes de incrustação (**Etapas 1 e 2**) foram 1,68 g/L e 3,36 g/L, concentrações ainda maiores do que as encontradas na literatura e apresentadas na tabela 2.2. A concentração de cálcio utilizada foi baseada no estudo de Bezerra, Rosário e Rosa (2013), que apresentaram uma composição da água produzida do pré-sal da Bacia de Campos contendo da ordem de 10.000 ppm de íons cálcio. Já para o caso do NaHCO_3 , a concentração adotada de 3,36 g/L se encontra na mesma ordem de grandeza da adotada no estudo de Eroini et al. (2011) (ver tabela 2.2), que utilizou uma concentração de 2,56 g/L de NaHCO_3 para estudar os efeitos da incrustação de carbonato de cálcio na indústria de óleo e gás.

A temperatura utilizada nos experimentos desta pesquisa é de 60°C. A faixa de temperatura encontrada nos reservatórios da Bacia de Santos (uma das bacias de produção do pré-sal) é de 60 a 70°C (HENRIQUES et al., 2012). Vazirian et al. (2016) utilizaram 56°C nos experimentos para estudar a formação de incrustações na indústria do petróleo (ver tabela 2.2).

O valor do pH medido na solução final foi 6,1. Pomini (2013) indicou uma faixa de pH simulados, que varia entre 5,2 e 5,8, considerando trechos da produção de petróleo desde a árvore de natal molhada até a Unidade Estacionária de Produção (UEP), em um fluido contendo 2,8% de concentração de CO₂.

Pode ser observado na figura 2.2 que para este valor de pH de 6,1, o íon bicarbonato é mais estável em relação ao carbonato. Neste sentido, não houve correção deste valor visto que uma correção para valores menores, leva à formação e desprendimento de CO₂ e para maiores valores resulta na formação de íon carbonato, que poderia levar a uma antecipada precipitação do CaCO₃. Wang et al. (2013) demonstraram que quanto maior o pH da solução, maior a turbidez, que significa maior precipitação de carbonato de cálcio.

3.1.1. Preparo das soluções para o teste de incrustação

Inicialmente e considerando os **testes preliminares** para definição das soluções de teste das **Etapas 1 e 2**, o preparo das soluções foi feito por adição de cloreto de sódio, bicarbonato de sódio e cloreto de cálcio diretamente em um único béquer com posterior adição de água destilada, que resultou na formação instantânea de um precipitado branco, o carbonato de cálcio.

Para que pudesse ser observada a formação do carbonato de cálcio na solução mais lentamente, outro procedimento foi adotado, visto que, na literatura os trabalhos realizam a mistura de duas soluções (CHARPENTIER, 2002; CHARPENTIER et al., 2014; CHEN; NEVILLE; YUAN, 2005; CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013; EROINI et al., 2011; RAMSTAD et al., 2005; SANNI et al., 2017), uma contendo íons cálcio e a outra contendo íons bicarbonato, quando da execução do teste.

Neste sentido, cada componente foi separadamente diluído com água destilada (figura 3.1). O cloreto de sódio foi dissolvido em 50% da água total da solução, o bicarbonato de sódio foi dissolvido em 25% da água total da solução e o cloreto de cálcio nos 25% da água restante. Após a solubilização de todos os componentes separadamente em água, foram misturadas apenas as soluções de NaCl e NaHCO₃ (figura 3.2), e depois adicionada a solução de CaCl₂.2H₂O (figura 3.3). Desta maneira foi possível observar que a solução vai ficando turva gradativamente já a partir de poucos segundos (cerca de 20 segundos). As figuras 3.4 e 3.5 mostram a formação do carbonato de cálcio em soluções de 1,68g/L e

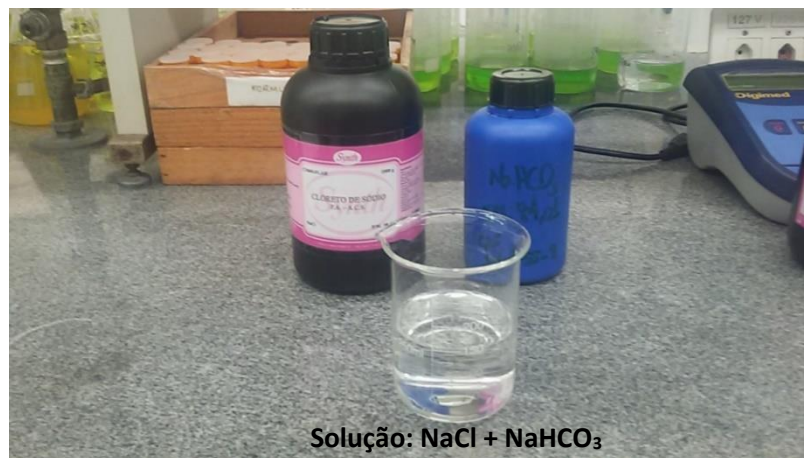
3,36g/L de NaHCO_3 respectivamente, desde o início da mistura até aproximadamente 120 segundos.

Figura 3.1. Soluções preparadas individualmente (da esquerda para a direita: solução de NaCl , solução de NaHCO_3 , solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Próprio autor.

Figura 3.2. Mistura das soluções de NaCl e NaHCO_3 .



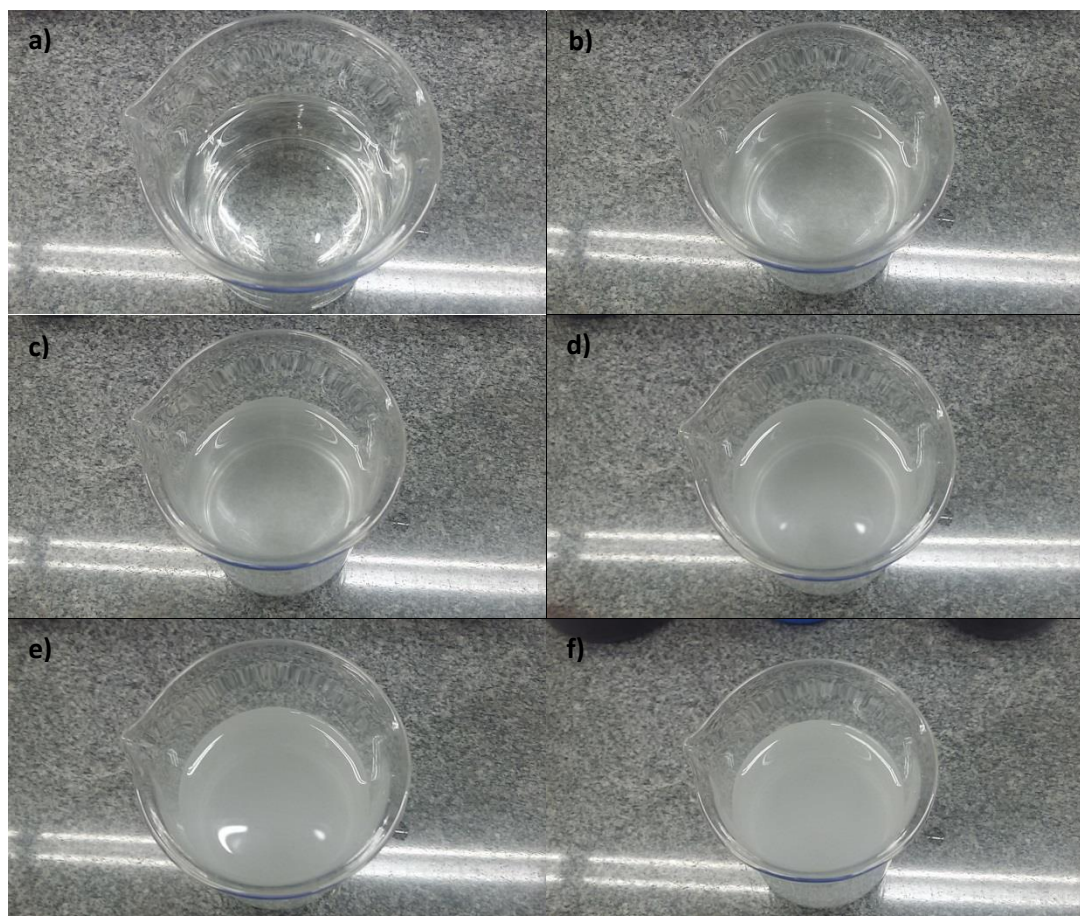
Fonte: Próprio autor.

Figura 3.3. Mistura das soluções de NaCl, NaHCO₃ e CaCl₂.2H₂O.



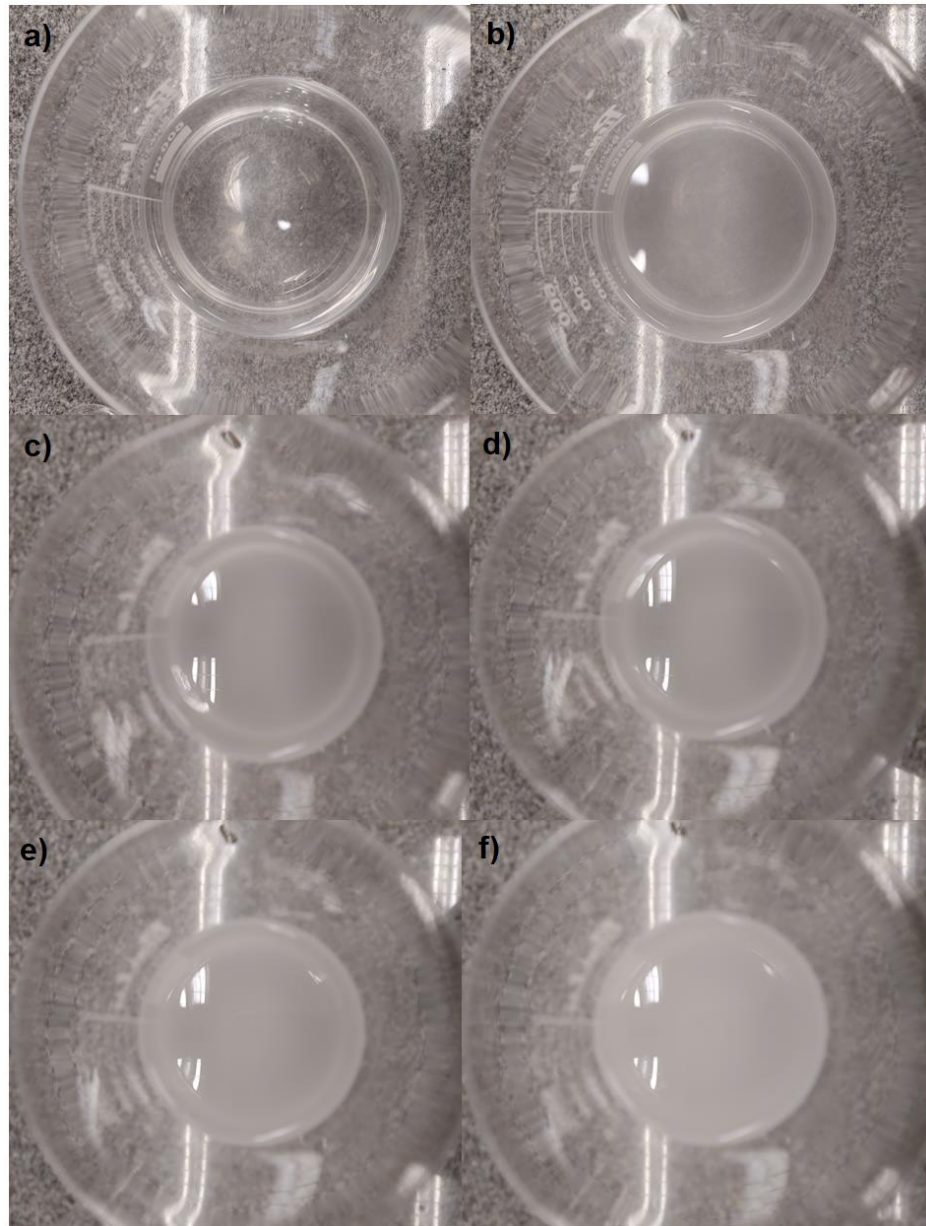
Fonte: Próprio autor.

Figura 3.4. Formação gradativa do carbonato de cálcio na solução contendo 1,68 g/L NaHCO₃; 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O a 25°C. a) Em 2 segundos; b) Em 20 segundos; c) Em 30 segundos; d) Em 60 segundos; e) Em 90 segundos; f) Em 120 segundos



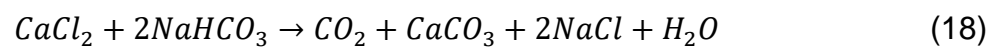
Fonte: Próprio autor.

Figura 3.5. Formação gradativa do carbonato de cálcio na solução contendo 3,36 g/L NaHCO_3 ; 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 25°C. a) Em 2 segundos; b) Em 20 segundos; c) Em 30 segundos; d) Em 60 segundos; e) Em 90 segundos; f) Em 120 segundos



Fonte: Próprio autor.

A reação que ocorre nesta solução é reação descrita pela eq. 18:



As soluções foram preparadas a 25°C e aquecidas a 60°C somente quando da realização do experimento com a amostra de aço-carbono. Esta metodologia foi

utilizada pois em uma temperatura mais alta, mais carbonato de cálcio é precipitado na solução (WANG et al., 2013).

A intenção era que a maior precipitação de carbonato de cálcio ocorresse quando a solução estivesse em contato com a amostra de aço-carbono, simulando o que ocorre na produção de petróleo quando a água produzida entra em contato com as tubulações de produção. Visando este objetivo, na **Etapa 1** foram testadas soluções de concentrações 1,68g/L e 3,36g/L de NaHCO_3 e escolhida a concentração de 3,36 g/L de NaHCO_3 para os experimentos da **Etapa 2**.

A maior precipitação do carbonato de cálcio a uma temperatura mais elevada pode ser observada na figura 3.6, no qual uma mesma solução foi utilizada para os dois frascos. No frasco da esquerda, a solução está a 25°C e no da direita, a mesma solução foi aquecida a 60°C por uma hora. A maior turbidez da solução aquecida pode ser facilmente observada, comprovando que com o aquecimento da solução há a maior formação de carbonato de cálcio.

Figura 3.6. A esquerda, solução a 25°C e a direita, a solução aquecida a 60°C por 1 hora. Solução contendo 1,68 g/L NaHCO_3 ; 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Próprio autor.

3.2. Cálculo do índice de saturação da solução (IS)

Como descrito na seção 2.1, é possível fazer uma previsão se a solução estudada irá precipitar carbonato de cálcio. Os cálculos foram feitos, utilizando a metodologia descrita na seção 2.1. Foram feitos dois cálculos: um com a solução escolhida na **Etapa 1** e descrita no item 3.1 (3,36 g/L NaHCO_3 ; 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) denominado como Índice de Saturação 1 (IS_1) e outro, utilizando a mesma concentração de bicarbonato de sódio e cloreto de cálcio da solução, mas sem considerar a presença do cloreto de sódio, denominado como Índice de Saturação 2 (IS_2), apenas para comparação. Os cálculos estão

apresentados no Anexo A no qual foi possível encontrar os valores de 5,82 para IS_1 e de 5,03 para IS_2 . Para ambos os casos existe a tendência de precipitação de carbonato de cálcio ($IS > 0$) e quanto maior este valor, maior seria a tendência.

Por estes cálculos, observa-se que IS_1 (com NaCl) teria maior tendência para a precipitação, já que foi maior que IS_2 (sem NaCl), mostrando o efeito da presença do NaCl sobre a precipitação. Por outro lado, a análise do efeito destes valores de IS calculados com as diferentes salinidades deve ser ponderada visto que não foi aplicada uma equação/modelo para o cálculo do coeficiente de atividade considerando soluções de elevadas salinidades (PERRIN; DEMPSEY, 1974). Adicionalmente, Eseosa e Atubokiki (2011) mencionam que uma redução da força iônica aumenta a probabilidade de ter precipitado de $CaCO_3$ e, Duan e Li (2008), em seu estudo da interação da mistura $H_2O-CO_2-NaCl-CaCO_3$, verificaram alteração na solubilidade do $CaCO_3$ pela presença do NaCl: com concentrações de até 2 molar de NaCl, a solubilidade do $CaCO_3$ aumenta e, acima deste valor, a solubilidade de $CaCO_3$ diminui.

3.3. Descrição das amostras de aço-carbono (substrato)

O substrato utilizado para a realização dos experimentos foi o aço-carbono AISI 1010, na forma de discos com aproximadamente 15 mm de diâmetro (área 1,8 cm^2).

É uma liga em que o ferro é o elemento principal, com um teor de carbono tipicamente até 2,5% (PAPAVINASAM, 2013), sua composição nominal está indicada na tabela 3.1, mostrando os limites de composições de carbono, manganês, fósforo e enxofre para o aço-carbono 1010 (PANOSSIAN, 1993). A análise feita com o substrato utilizado neste estudo é mostrada na tabela 3.2 e confirma que é um aço-carbono 1010.

Tabela 3.1. Composição química do aço-carbono 1010

AISI	Composição Química			
	C	Mn	P	S
1010	0,08 – 0,13	0,30 – 0,60	0,040 máx.	0,050 máx.

Fonte: Panossian (1993)

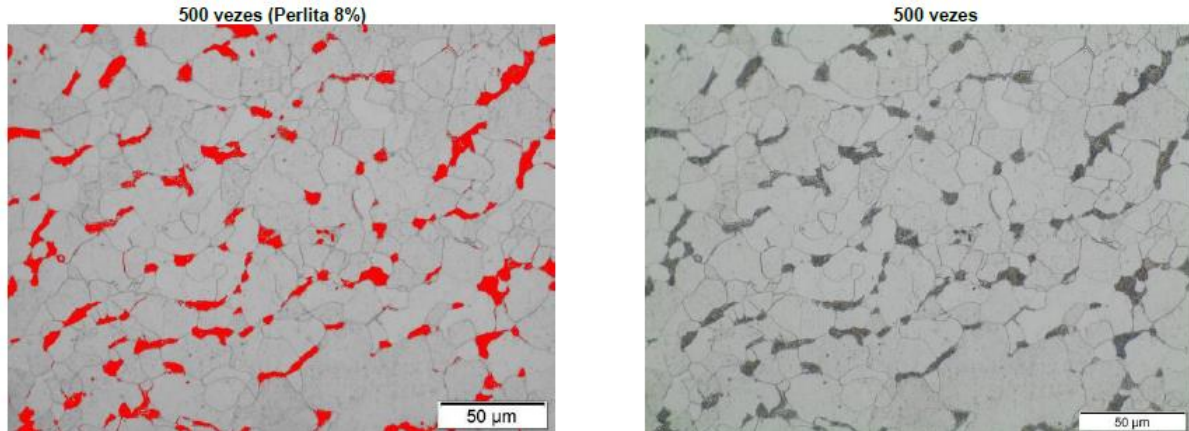
Tabela 3.2. Composição química do aço-carbono AISI 1010 utilizado nos experimentos (Ensaio realizado em temperatura ambiente de 21°C e umidade relativa de ~50%, através do aparelho Espectrômetro de emissão Ótica Marca ARL Modelo 3460, utilizando-se da instrução Proaq^t N° LB 10257 – Revisão 8 conforme normas ASTM E 415/2017 e/ou ASTM A 751/2014a e/ou ASTM E 1086/2014).

Elementos	Valores obtidos em %	
	Média dos Resultados	Desvio Padrão
Carbono (C)	0,126	0,004
Manganês (Mn)	0,548	0,010
Silício (Si)	0,214	0,002
Fósforo (P)	<0,002	0,000
Enxofre (S)	0,018	0,002
Cromo (Cr)	0,009	0,009
Níquel (Ni)	0,001	0,000
Molibdênio (Mo)	0,001	0,000
Alumínio (Al)	0,021	0,001
Cobre (Cu)	0,023	0,001
Titânio (Ti)	Não detectado	-
Vanádio (V)	0,002	0,000
Nióbio (Nb)	0,002	0,000

Fonte: Próprio autor

A microestrutura ferrita é o principal constituinte dos aços-carbono. É essencialmente ferro, contendo menos de 0,005% de carbono à temperatura ambiente. Qualquer carbono que exceda o limite de solubilidade na fase ferrita precipita sob a forma de carboneto de ferro (Fe_3C) (cementita). A fase perlita é outro constituinte comum no aço-carbono. A perlita consiste em fases alternadas de ferrita e cementita (PAPAVINASAM, 2013). A figura 3.7 mostra o resultado do ensaio micrográfico da microestrutura do substrato de aço-carbono utilizado neste estudo, realizado em microscópio Olympus GX 41 – MOM 002, com ataque com Nital 2%. Este trabalho não teve como objetivo estudar o efeito da microestrutura do material sob a incrustação. Entretanto, este ensaio de caracterização mostrou uma microestrutura esperada para o aço-carbono adotado, com uma matriz de grãos de Ferrita ($\pm 92\%$) e áreas de perlita lamelar fina ($\pm 8\%$) (áreas vermelhas ou cinza mais escuro da parte esquerda e direita da figura 3.7, respectivamente).

Figura 3.7. Ensaio micrográfico da microestrutura do substrato aço-carbono utilizado neste estudo. As áreas destacadas referem-se a fase perlita.



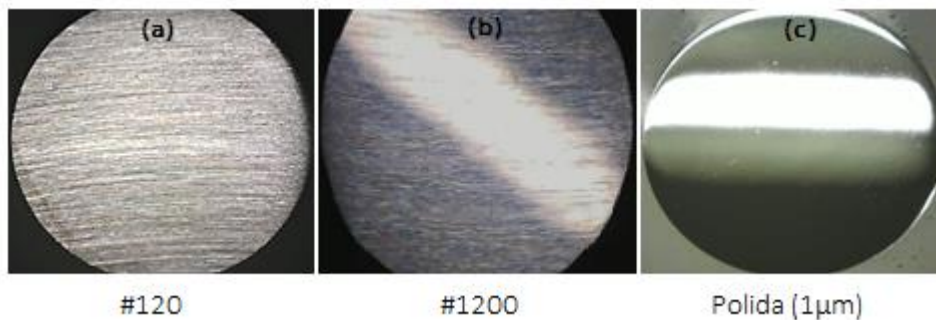
Fonte: Próprio autor

Para estudar a incrustação em diversas rugosidades, as amostras de aço-carbono receberam lixamento na superfície por meio de lixas d'água de SiC com granulações subsequentemente menores, cujos números foram: #120, #220, #320, #400, #600 e #1200 do padrão ANSI/CAMI e polidas com pasta de diamante de 3 µm e 1 µm. Isto significa, por exemplo, que para a amostra analisada polida, a preparação da amostra consiste em lixar a peça na seguinte ordem: primeiramente com a lixa #120, depois com as lixas #220, #320, #400, #600, #1200, seguido do polimento com pasta diamante. As amostras analisadas neste trabalho são as amostras que tiveram o último lixamento pelas lixas #120, #1200 e, as polidas com pasta de diamante de 1 µm.

Após o preparo de superfície, as mesmas eram colocadas em um recipiente contendo acetona para desengraxe e depois em álcool e secas em ar comprimido para obter uma secagem eficiente da peça. As análises e experimentos eram realizadas imediatamente após este procedimento.

A figura 3.8 representa as imagens obtidas com lupa digital da marca Rohs, das amostras lixadas, utilizando como última lixa as de granulometria #120, #1200 e polida com pasta de diamante de 1µm, respectivamente. É possível observar as diferenças de rugosidade nas amostras que são feitas com cada lixa específica, com maiores rugosidades para a lixa #120 e menores para a polida (acabamento espelhado).

Figura 3.8. Registro fotográfico em lupa digital das amostras lixadas e polida. (a) Amostra lixada com a lixa #120, (b) Amostra lixada com a lixa #1200 e (c) Amostra polida (1 μ m).



Fonte: Próprio autor.

3.3. Descrição do equipamento e do experimento para realização do estudo da incrustação

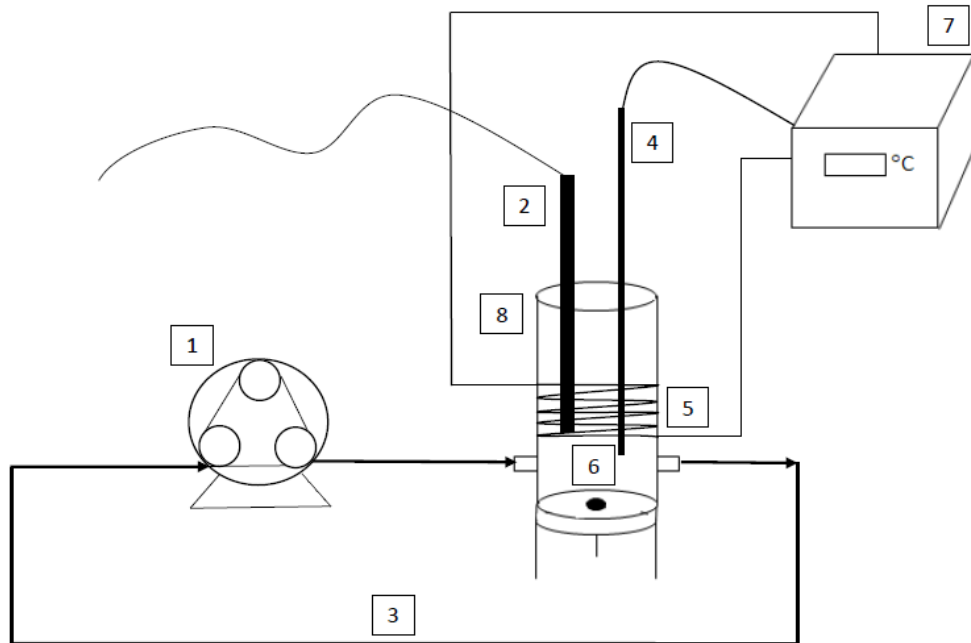
As figuras 3.9 e 3.10 mostram um desenho esquemático do equipamento desenvolvido para os testes de incrustação e a foto deste equipamento, respectivamente. O projeto do equipamento fez parte deste estudo. Este equipamento é basicamente composto por uma bomba peristáltica da marca SEKO, modelo PR-120 (que pode operar com uma vazão de até 120 L/h), uma célula de vidro borossilicato na qual também é possível realizar ensaios eletroquímicos e por um controlador de temperatura ligado em uma resistência elétrica flexível em silicone e um termopar.

O equipamento consiste em recircular a solução de teste (incrustante) através da célula, com uma vazão determinada, controlando a temperatura através de um controlador acoplado ao termopar e a resistência elétrica flexível de silicone. Uma amostra do aço-carbono 1010 embutida em resina do tipo epoxídica ou baquelite foi colocada dentro da célula na posição horizontal, como mostrado no item 6 da legenda da figura 3.10, que ficou em contato com o fluxo recirculado pela bomba.

A solução foi adicionada ao equipamento logo após a mistura das três soluções de NaHCO_3 , NaCl e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a 25°C , conforme mencionado no item 3.1.1. No momento de adição da solução, ela ainda estava transparente e foi se tornando turva já quando estava circulando pelo equipamento. Um aquecedor elétrico de imersão, de 200 W de potência, ajudou a temperatura da solução inicial atingir 60°C em aproximadamente 5 a 8 minutos e a partir deste momento este

aquecedor foi retirado de dentro da célula e a temperatura foi mantida pelo controlador.

Figura 3.9. Desenho esquemático do equipamento utilizado para a realização dos experimentos de incrustação.



Fonte: Próprio autor.

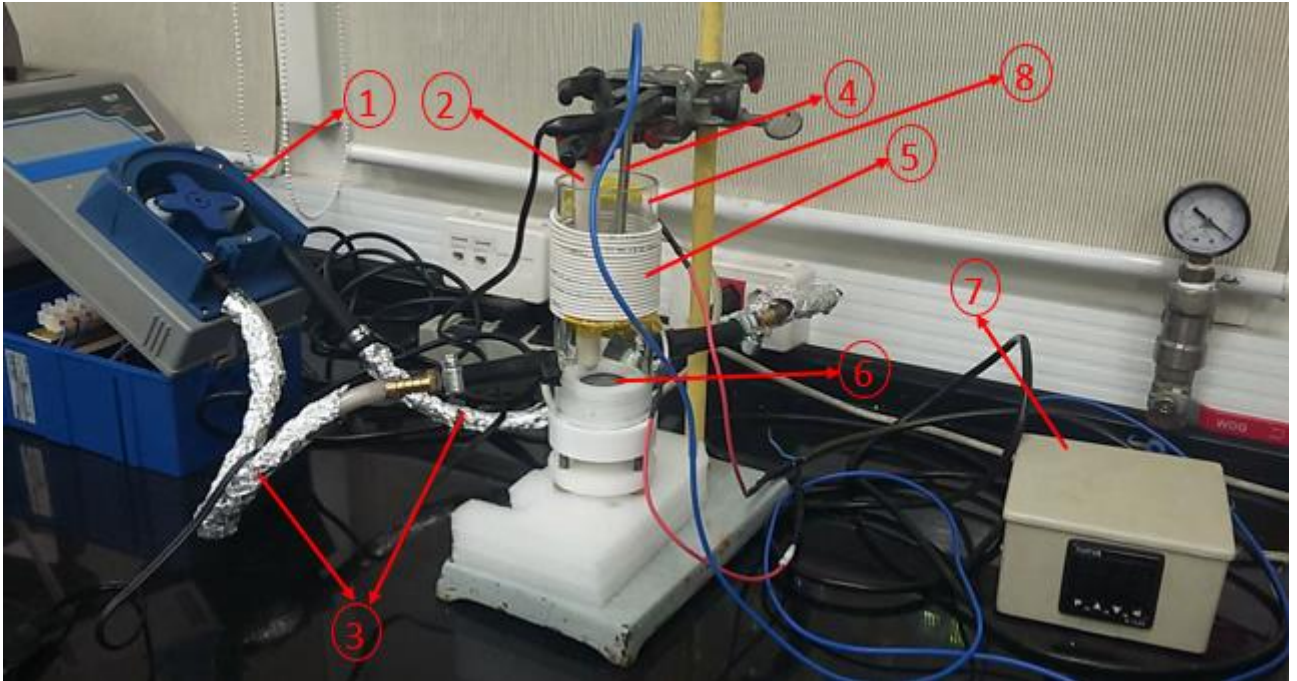
Legenda:

- 1- Bomba peristáltica
- 2- Aquecedor elétrico de imersão de 200W
- 3- Mangueiras de sucção e descarga da bomba
- 4- Termopar
- 5- Resistência elétrica flexível em silicone
- 6- Amostra de aço-carbono embutida
- 7- Controlador de temperatura
- 8- Célula eletroquímica de vidro

Considerando a configuração da amostra na posição horizontal no fundo da célula eletroquímica, quando a solução foi inserida na célula e carbonato de cálcio foi sendo formado, já se iniciou o depósito de incrustação sobre a superfície do substrato por nucleação homogênea. Ao decorrer do experimento, devido ao fluxo proporcionado pela bomba peristáltica, existiu também a aderência de incrustação na superfície do substrato por nucleação heterogênea.

Por questões de preservação da bomba, ela operou por 20 minutos e foi desligada por 5 minutos para que seus componentes não fossem superaquecidos. O experimento foi conduzido pelo tempo pré-fixado e ao final deste tempo, a amostra embutida foi retirada da célula, lavada com água destilada e seca com ar comprimido.

Figura 3.10. Equipamento utilizado para a realização dos experimentos de incrustação.



Fonte: Próprio autor.

Legenda:

- 1- Bomba peristáltica
- 2- Aquecedor elétrico de imersão de 200W
- 3- Mangueiras de sucção e descarga da bomba
- 4- Termopar
- 5- Resistência elétrica flexível em silicone
- 6- Amostra de aço-carbono embutida
- 7- Controlador de temperatura
- 8- Célula eletroquímica de vidro

Para que o carbonato de cálcio não incrustasse na parte do material de embutimento da amostra e resultasse em interferência nos resultados de ganho de massa e análise química da camada por ICP por exemplo, parafilme foi colocado sobre a superfície da amostra, deixando apenas a superfície do aço-carbono exposta à solução, como pode ser visto na figura 3.11. Após o experimento, o

parafilme foi retirado juntamente com o carbonato de cálcio depositado sobre ele e a região de contato foi limpa com algodão embebido em álcool.

Figura 3.11. Amostra encaixada na célula eletroquímica, material embutido coberto com parafilme, permitindo apenas que a peça de aço-carbono fique em contato com a solução.



Fonte: Próprio autor.

3.3.1. Experimentos de incrustação

Como descrito anteriormente, os experimentos foram realizados em duas etapas (**Etapa 1** e **Etapa 2**). Anteriormente à **Etapa 1**, foram feitos **testes preliminares** para avaliar diferentes concentrações de NaHCO_3 nas soluções, como já descrito no item 3.1. A **Etapa 1** foi realizada para testar o equipamento desenvolvido para este estudo e determinar as melhores condições de experimento, foram experimentos exploratórios. Na **Etapa 2** as camadas de incrustação formadas nas amostras de aço-carbono foram avaliadas por análises e medidas eletroquímicas citadas mais adiante.

Os experimentos da **Etapa 1** estão descritos nas tabelas 3.3 e 3.4 e por um fluxograma representativo na figura 3.12. Nesta etapa, os experimentos foram realizados com e sem fluxo, utilizando amostras lixadas com as lixas #120 e #1200, sempre observando a formação de incrustação nos substratos de aço-carbono.

A figura 3.13 mostra os problemas identificados na **Etapa 1** e os parâmetros experimentais que foram adotados para a **Etapa 2** para minimizar os efeitos gerados na continuidade do trabalho.

Tabela 3.3. Experimentos da **Etapa 1**. Realizados a 60°C. Solução de teste: 1,68 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O.

Teste	Lixa #	Fluxo/ vazão	Análises	Procedimento pós teste de incrustação
01	120	Não*	Difração de raios X	Secagem com ar comprimido
02	120	Não*	Difração de raios X Ganho de massa	Lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido
03	120	Sim (90 L/h)**	-	Lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido
04	120	Sim (90 L/h)**	Difração de raios X	Lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido

*experimentos realizados em béquer, e não na célula de fluxo, por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C

**experimentos realizados na célula de fluxo, por 3 horas

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.4. Experimentos da **Etapa 1**. Realizados com vazão de 90L/h, a 60°C por 3 horas. Solução de teste: 3,36 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O. Após o teste de incrustação, as peças foram lavadas com água destilada e secagem com ar comprimido.

Teste	Lixa #	Fluxo/ vazão	Análises
05	120	Sim	Ganho de massa Microscopia Eletrônica de Varredura
06	120	Não	Ganho de massa Microscopia Eletrônica de Varredura
07	1200	Sim	Ganho de massa Microscopia Eletrônica de Varredura
08	1200	Não	Ganho de massa Microscopia Eletrônica de Varredura

Fonte: Próprio autor.

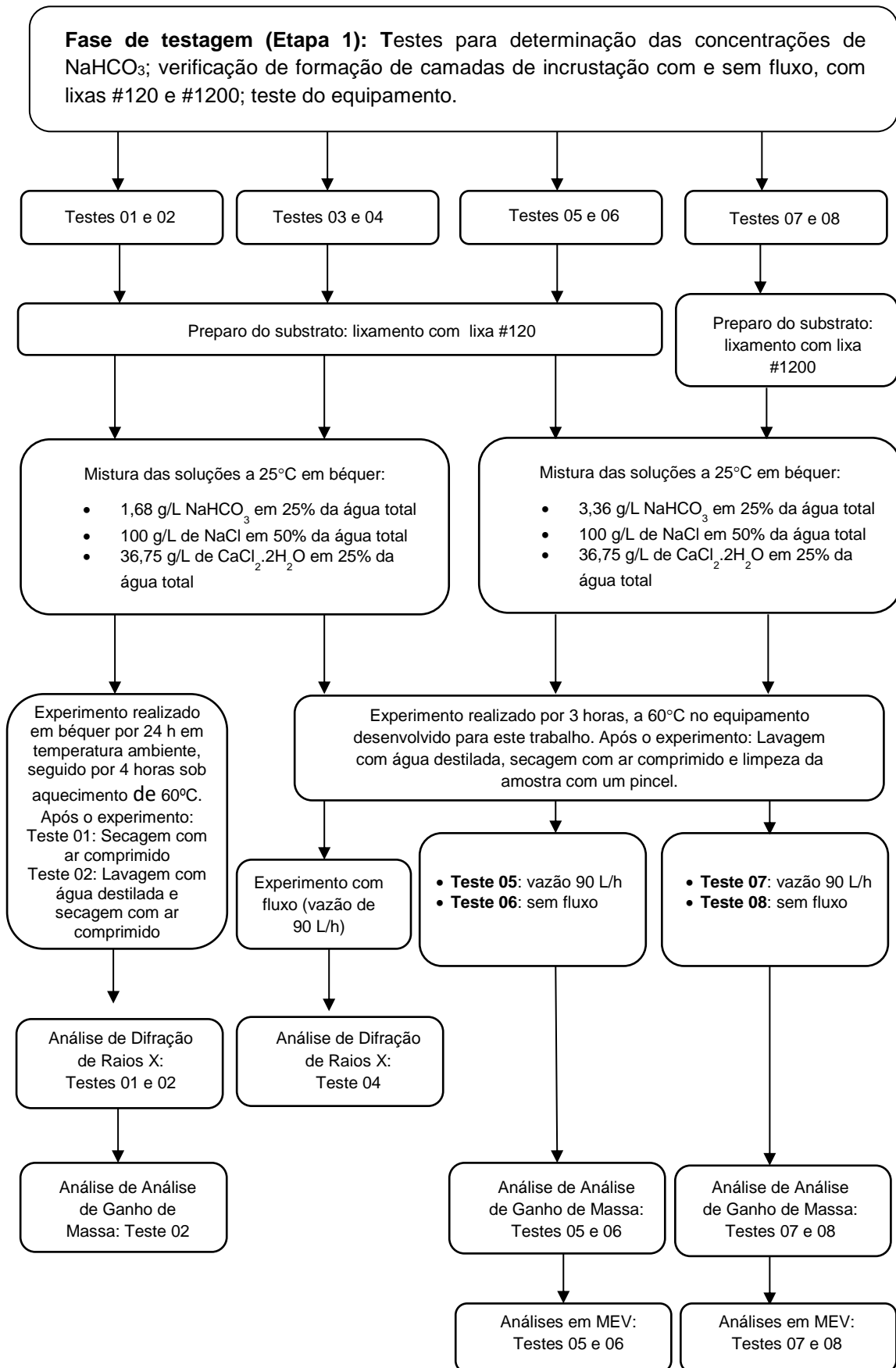
Entre os Testes 01 e 02 foi testada a necessidade da lavagem das peças com água destilada após os experimentos para verificar se este procedimento traria algum impacto no resultado final, pois nem sempre os produtos depositados no substrato estavam fortemente aderidos na superfície. O procedimento de lavagem consistiu na imersão das peças em um béquer contendo água com auxílio de uma pinça, também utilizada para agitar levemente as peças.

Como o interesse deste estudo era avaliar a incrustação, produtos formados que apresentavam baixa aderência não eram de interesse, a lavagem com água destilada foi adicionada ao procedimento de testes posteriores.

Foi observado no Teste 03, que para os experimentos realizados com a presença de fluxo, mesmo após a lavagem com água destilada ainda existia

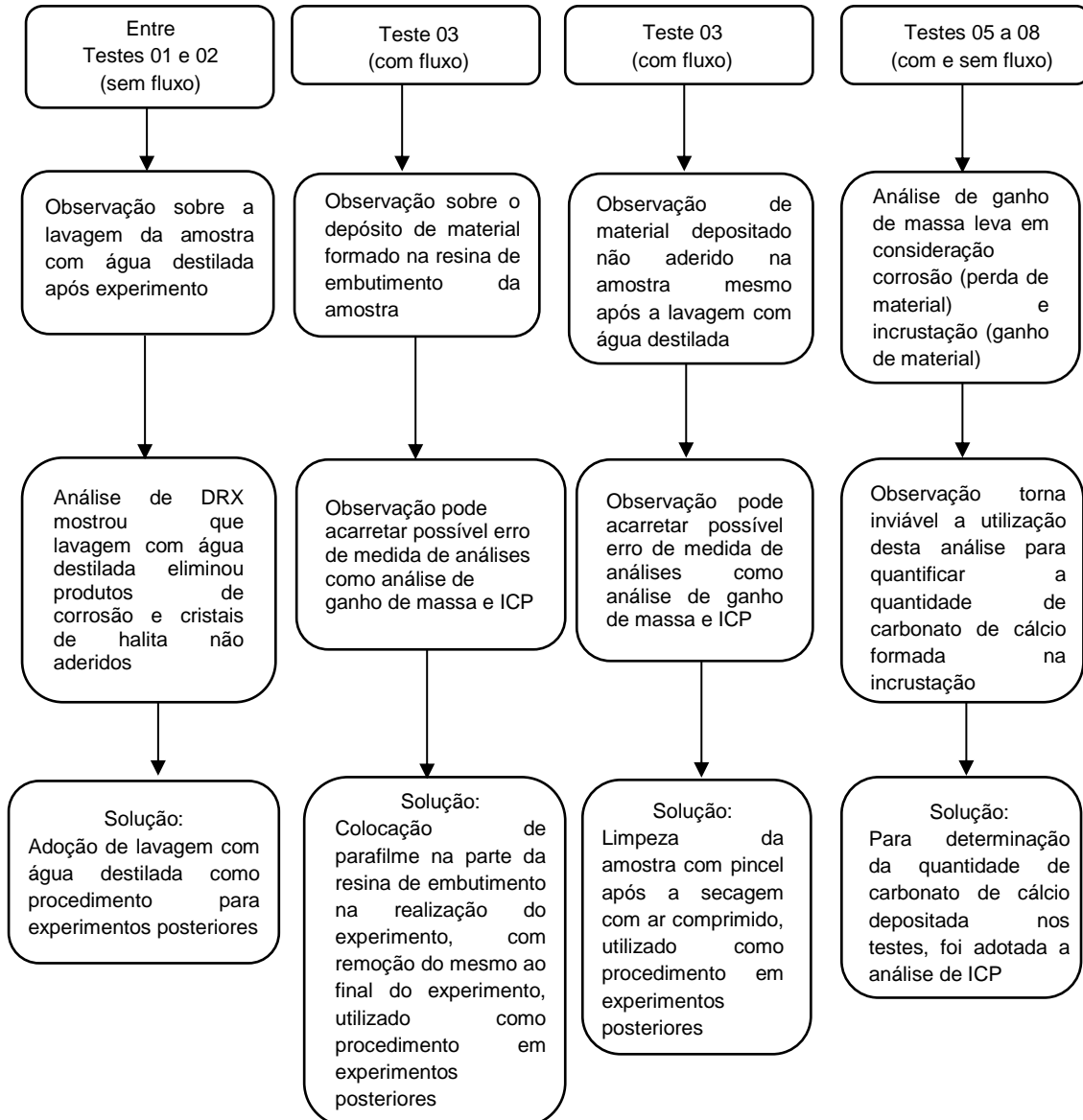
produtos não aderidos na camada após a secagem, que puderam ser removidos com o auxílio de um pincel. Após esta verificação, a limpeza com pincel após a secagem da peça com ar comprimido foi adicionada ao procedimento. Além desta observação, foi visto também neste teste que o material formado na reação foi depositado na resina embutida da amostra e isso poderia gerar erros em resultados de análise como análise de ganho de massa e ICP. Portanto foi adotado o procedimento de colocar parafilme na resina durante os experimentos e retirá-lo após a conclusão do experimento.

Figura 3.12. Fluxograma dos experimentos e análises realizados na **Etapa 1**.



Fonte: Próprio autor.

Figura 3.13. Fluxograma dos problemas identificados na Etapa 1 e definição dos parâmetros experimentais para Etapa 2.



Fonte: Próprio autor.

Na **Etapa 1** também foi verificado que analisar a camada de incrustação deste tipo de experimento por análise de ganho de massa é bem complexo, pois ao mesmo tempo que o substrato ganha massa proveniente da incrustação, perde massa devido à corrosão. Para eliminar o efeito do processo corrosivo sobre a resposta do ganho de massa de carbonato de cálcio, foi utilizada como procedimento da **Etapa 2**, a análise de cálcio da camada formada por ICP.

Após análise das condições experimentais realizadas na **Etapa 1**, foram definidos os parâmetros de experimentos para a **Etapa 2**, todos executados com fluxo. A tabela 3.5 e figura 3.14 mostram os experimentos realizados nesta etapa.

Visando o objetivo de utilizar uma solução em que a precipitação de carbonato de cálcio ocorresse quando a solução estivesse em contato com a amostra de aço-carbono, foi escolhida a concentração de 3,36 g/L de NaHCO_3 . Apesar das duas soluções testadas na **Etapa 1** (concentrações 1,68 g/L e 3,36 g/L de NaHCO_3) atenderem este objetivo, a solução contendo 3,36 g/L de NaHCO_3 , visualmente a olho desarmado aparentava apresentar uma maior quantidade de precipitados formados. Este comportamento, também foi verificado pela análise dos resultados de medidas turbidez, a serem apresentados posteriormente.

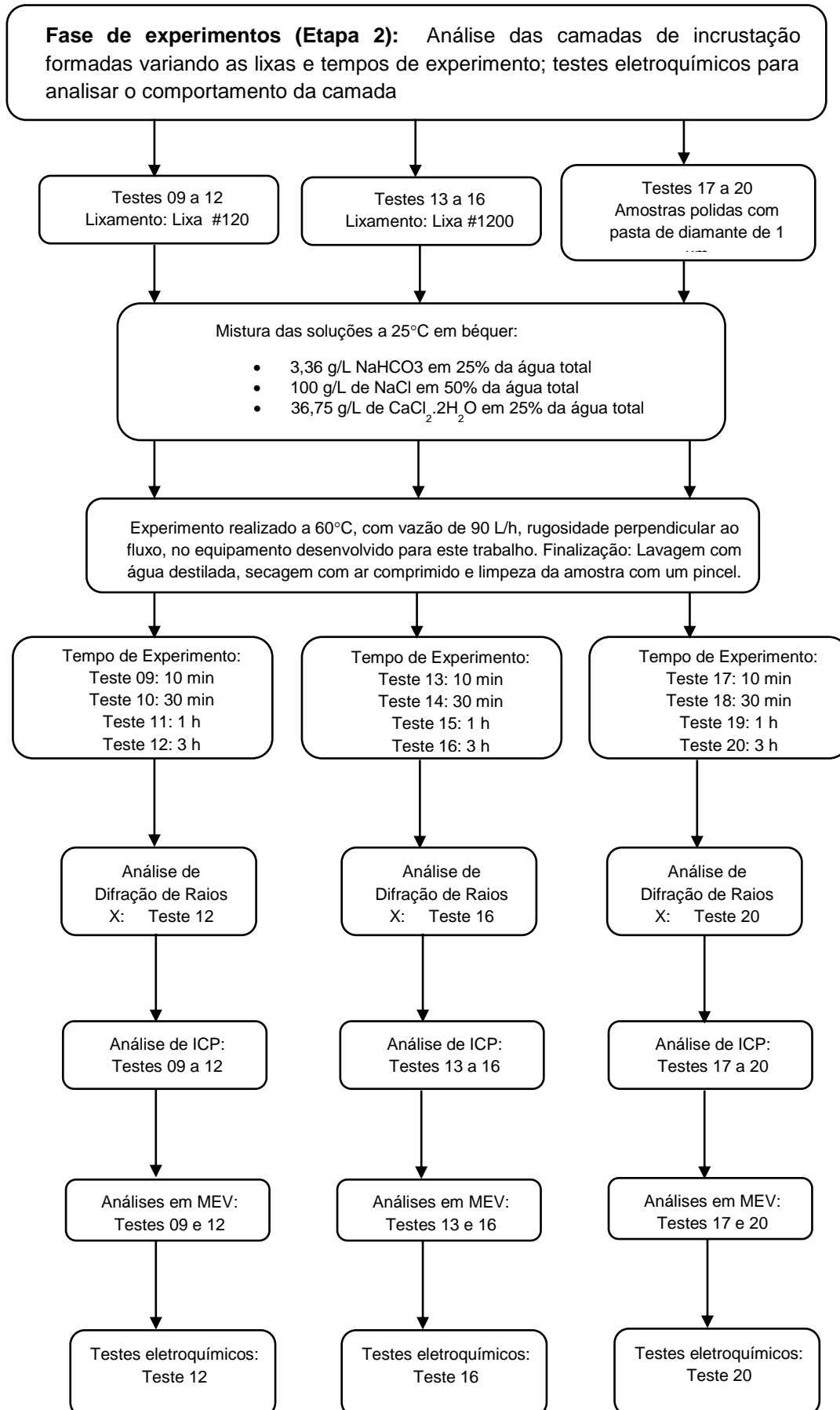
Outra necessidade observada após a realização dos experimentos da **Etapa 1** foi a análise da camada de incrustação formada ao longo do tempo. Por esta razão foram escolhidos tempos de experimento de 10 minutos, 30 minutos, 1 hora e 3 horas para a execução dos testes. Na **Etapa 2** também foram adicionados experimentos feitos com substratos polidos fornecendo deste modo, um maior contraste em termos do tratamento de superfície para verificar este efeito sobre a incrustação. Os experimentos da **Etapa 2** foram realizados em triplicata.

Tabela 3.5. Experimentos da **Etapa 2**. Realizados com vazão de 90L/h, a 60°C. Solução de teste: 3,36 g/L de NaHCO_3 , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Finalização com lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido.

Teste	Lixa #	Tempo de experimento	Análises
09	120	10 minutos	ICP, MEV
10	120	30 minutos	ICP
11	120	1 hora	ICP
12	120	3 horas	ICP, MEV, DRX, eletroquímicos
13	1200	10 minutos	ICP, MEV
14	1200	30 minutos	ICP
15	1200	1 hora	ICP
16	1200	3 horas	ICP, MEV, DRX, eletroquímicos
17	Polido (1 μm)	10 minutos	ICP, MEV
18	Polido (1 μm)	30 minutos	ICP
19	Polido (1 μm)	1 hora	ICP
20	Polido (1 μm)	3 horas	ICP, MEV, DRX, eletroquímicos

Fonte: Próprio autor.

Figura 3.14. Fluxograma dos experimentos e análises realizados na **Etapa 2**.



Fonte: Próprio autor.

3.4. Análises

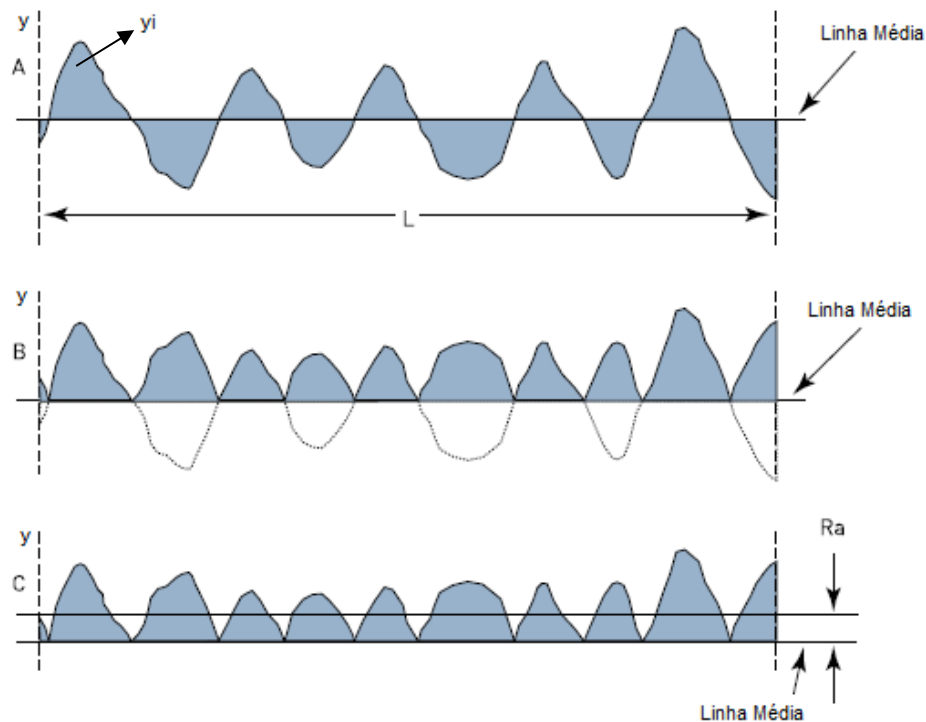
3.4.1. Rugosidade (R_a)

A rugosidade da superfície refere-se à irregularidade da textura da superfície, formada por picos e vales. O parâmetro de rugosidade que será utilizado para avaliar a textura da superfície de aço-carbono após o processo de lixamento é a rugosidade média (R_a).

O parâmetro R_a , é um parâmetro de análise 2D e corresponde à média aritmética dos valores absolutos do perfil no comprimento da amostragem. Este parâmetro é o mais utilizado para controle de qualidade em geral e pode ser representado pela eq. 19 (GADELMAWLA et al., 2002).

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (19)$$

Figura 3.15. Definição de Rugosidade (R_a)



Fonte: Adaptado de Gadelmawla et al. (2002) e Taylor Hobson (2011).

A figura 3.15, mostra a ilustração para determinação de R_a , onde (A) representa o perfil real, adicionada uma linha média dos picos; (B) os perfis abaixo

da linha média são invertidos para que fiquem acima da linha e (C) representa o parâmetro R_a , que é uma altura média do perfil resultante (TAYLOR HOBSON, 2011).

3.4.1.1. Perfilometria 3D CCI

A perfilometria foi realizada para avaliar as topografias das superfícies no intuito de identificar as influências que a rugosidade pode exercer no mecanismo de formação de incrustações de carbonato de cálcio. As leituras foram realizadas em triplicata.

A análise foi realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo.

O equipamento utilizado foi um perfilômetro óptico sem contato 3D CCI (*Coherent Correlation Interferometry*) da marca Taylor Hobson. com uma lente de 10X, campo de visão de 1,678 mm, com resolução de 1,6 μm no modo xy.

Este equipamento realiza medidas por meio de um avançado tipo de medida interferométrica e utiliza um algoritmo de correlação para obter a coerência do pico e da posição de fase de uma interferência padrão produzida por uma largura de banda selecionada por meio de uma fonte de luz.

3.4.2. Ângulo de contato

A análise de ângulo de contato tem sido utilizada em estudos de incrustação para caracterizar a afinidade da superfície com a solução aquosa, avaliando a molhabilidade das superfícies, uma vez que a tendência à incrustação da superfície é dependente da energia da superfície do substrato (EROINI et al., 2011). Conforme já descrito no item 2.5.1, Vazirian et al. (2016) realizaram experimentos com fluxo em regime laminar, justificando que em regime não turbulento, a propriedade menos hidrofílica (maior ângulo de contato), de uma superfície mais rugosa, tende a diminuir a formação da incrustação na superfície, porém, esta propriedade de superfície torna-se desprezível para o regime turbulento.

A análise foi realizada no Laboratório de Fenômenos de Transporte e Químicas de Interfaces Aplicados à Engenharia Mineral (LFQI) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo.

O método utilizado para esta análise foi o da gota séssil. O equipamento utilizado para esta análise foi o *Drop Shape Analyzer* (DSA-25) da marca Kruss, que possui uma seringa que possibilita depositar uma gota de solução no substrato e medir o ângulo de contato entre ambos. A agulha utilizada foi de 0,510 mm. A análise foi feita em dois grupos de medidas: um com gotejamento da solução contendo 3,36 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, descrita no item 3.1 e outro com gotejamento de água destilada (BARGIR et al., 2009; CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013; VAZIRIAN et al., 2016).

A análise foi realizada em ambiente com temperatura de 20°C. Os substratos utilizados foram as amostras de aço-carbono lixadas com as lixas #120, #1200 e polida (1 µm), limpas com acetona e álcool e secas com ar comprimido e as medidas foram realizadas ao ar atmosférico.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em triplicata e para padronizar a leitura das amostras, foram medidas após dois minutos da colocação da gota.

3.5.3. Turbidez

Durante a **Etapa 1**, a turbidez foi medida em amostras de soluções para verificar o efeito do aquecimento na precipitação do carbonato de cálcio e a irreversibilidade do processo de precipitação, conforme será discutido nos resultados. Para este fim, todas as amostras de soluções foram preparadas a 25°C e as amostras que representam as soluções que passaram por aquecimento, permaneceram por uma hora em chapa de aquecimento e a temperatura foi controlada em 60°C. Após este período as amostras foram deixadas em temperatura ambiente para resfriamento, previamente à leitura. As medidas foram realizadas em triplicata em temperatura ambiente no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo. Para esta análise foi utilizado o medidor de turbidez HI93703 da marca Hanna *Instruments*, que utiliza raios infravermelhos e tem escala de 0 a 1000 FTU. O medidor de turbidez é baseado no índice de desvio da luz, causado pelas partículas presentes na solução.

As soluções analisadas foram:

Solução 1: solução de NaCl (100 g/L), utilizada como referência, mantida em temperatura de 25°C.

Solução 2: solução contendo 1,68 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, mantida em temperatura de 25°C.

Solução 3: solução contendo 1,68 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, submetida a aquecimento de 60°C.

Solução 4: solução contendo 3,36 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, mantida em temperatura de 25°C.

Solução 5: solução contendo 3,36 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, submetida a aquecimento de 60°C.

Para o preparo das soluções 3 e 5, foram utilizadas as mesmas soluções preparadas para solução 2 e solução 4, respectivamente, com adicional etapa de aquecimento a 60°C por uma hora.

3.5.4. Difratomia de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para a análise química dos cristais presentes nos materiais depositados nas amostras após a realização dos experimentos de incrustação de carbonato de cálcio.

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo.

O difratômetro utilizado foi o X'Pert PRO da marca *Panalytical* com tubo de Cu e detector sensível à posição X' *Celerator*. As condições de análise foram (radiação CuK α , 45 kV, 40 mA, passo de 0,02°/s) mantidas constante no intervalo de 2-70°, 2 θ , para todas as amostras.

Os depósitos foram analisados diretamente nos substratos metálicos. A análise foi realizada em um menor tempo possível do término de realização dos experimentos, mantidas em dessecador durante este período, a fim de obter como resultado apenas produtos de corrosão provenientes do ensaio de imersão e não da corrosão da amostra pelo ar.

3.5.5. Microscopia eletrônica da varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia dos cristais formados após os experimentos de incrustação. A espectroscopia de energia dispersiva foi utilizada para analisar os elementos químicos presentes na superfície da amostra (análise semi-qualitativa).

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo.

As imagens de MEV, obtidas no modo de elétrons retroespalhados, foram feitas no Microscópio Quanta 650FEG, da marca FEI, acoplado com sistema de microanálise por EDS Quantax, da marca Bruker, com aceleração de 10 keV para imagens de elétrons retroespalhados.

3.5.6. Ensaio de ganho de massa

Para a determinação da quantidade de incrustação depositada nas amostras que foram submetidas aos testes de incrustação da **Etapa 1**, as massas foram obtidas antes e após os experimentos em balança analítica digital da marca Shimadzu, modelo ATX224 com precisão de 0,1 mg. A variação de massa pode ser o resultado tanto do depósito de incrustação quanto de processos corrosivos da amostra de aço-carbono.

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo.

3.5.7. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A análise de ICP-OES é uma maneira indireta de determinar a quantidade de carbonato de cálcio depositada sobre a amostra de aço-carbono a partir da determinação do teor de cálcio. Foi utilizado este procedimento ao invés da análise de ganho de massa, pois o resultado da quantidade de carbonato de cálcio formado nesta última, pode sofrer influência de outros fenômenos que ocorrem simultaneamente, como por exemplo, a corrosão. O teor de ferro também foi

analisado para observação do processo de corrosão nos experimentos e que poderia estar presente na camada formada.

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo.

A preparação da amostra para a análise de ICP-OES consiste na solubilização da camada de incrustação formada no substrato em uma solução para a realização da leitura no equipamento. Harouaka et al. (2018) utilizou uma solução de 1% de ácido nítrico (HNO_3) para solubilizar a incrustação depositada no substrato e Chen, Neville e Yuan (2005) utilizaram uma solução contendo 10 mL de EDTA e 10 mL de hidróxido de sódio (NaOH) em um litro de solução.

Neste trabalho, a solubilização da camada de incrustação formada no substrato foi feita por solução de Clarke, preparada de acordo com a norma ASTM G1-03 utilizando 1L de ácido clorídrico concentrado (HCl), 20g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e 50 g de cloreto estanhoso (SnCl_2) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017). A amostra foi imersa em 10 mL de solução de Clarke por 30 minutos e após este período, o volume da solução foi completado para 50 mL, com água destilada, para a realização da leitura em um ICP-OES Ultima Expert, da marca Horiba. O cálcio é analisado no comprimento de onda 317.933 nm e o ferro é analisado em 259.940 nm.

Os experimentos realizados para esta análise foram realizados em triplicata e o resultado apresentado é a média dos pontos obtidos.

Testes brancos também foram realizados nas amostras de aço-carbono lixadas e polidas. Estes testes foram feitos pois as amostras de aço-carbono eram reutilizadas de um experimento para outro e foi uma maneira de identificar se algum material depositado do experimento anterior ainda permanecia na amostra. Para este teste, as amostras de aço-carbono, após serem lixadas e polidas, foram diretamente imersas em 10 mL de solução de Clarke por 30 minutos, sem passarem pelo experimento de incrustação. Após a imersão de 30 minutos, o volume foi completado para 50 mL, com água destilada, e realizada a leitura no mesmo equipamento ICP-OES para os teores de cálcio e ferro. Deste modo, valores de referência foram obtidos para análise e discussão dos resultados.

3.5.8. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas são muito utilizadas para o estudo da corrosão de metais em diferentes meios. Neste estudo, a utilização destas medidas teve o objetivo de analisar qual seria o comportamento eletroquímico do substrato de aço-carbono quando existia uma camada de incrustação de carbonato de cálcio, que de forma indireta, estaria relacionada com a camada formada. Como a incrustação de carbonato de cálcio forma uma camada sobre o substrato, esta pode se comportar como um material protetor do substrato contra a corrosão.

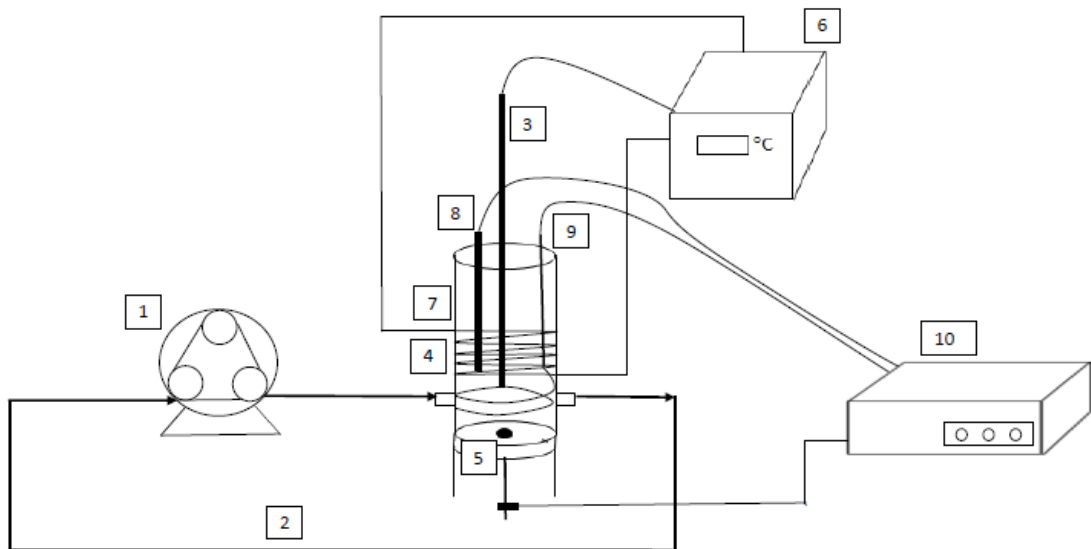
Para avaliação do comportamento protetor da camada de incrustação no substrato, foram confrontados os resultados das medidas eletroquímicas realizadas utilizando uma solução de NaCl como eletrólito (**identificada como solução NaCl**), considerada como teste branco, com os resultados das medidas eletroquímicas utilizando a solução teste desta pesquisa (100 g/L de NaCl, 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3,36 g/L de NaHCO_3 , **identificada como solução teste**) como eletrólito. A solução contendo somente NaCl teve a mesma concentração de cloreto de sódio da solução teste (100 g/L), também preparada com água destilada. As medidas foram realizadas em triplicata.

Para todas as medidas eletroquímicas, foi utilizada a célula eletroquímica desenvolvida para este estudo (figura 3.10). A figura 3.16 mostra o desenho esquemático da utilização do equipamento desenvolvido na realização dos testes eletroquímicos, no qual foi possível encaixar o eletrodo de trabalho, que foi a amostra de aço-carbono embutida em resina epoxídica e com contato elétrico de fio de cobre. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata – cloreto de prata (Ag – AgCl) 3M e o contra eletrodo foi um espiral de fio de platina. As medidas foram realizadas em um potenciostato da marca Gamry, modelo 1010E, com interface que também permite realização de medidas espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), conectado a um computador. O *software* utilizado para registro das medidas foi o *Gamry Instruments Framework*, versão 7.8.6. A análise foi realizada no laboratório pertencente ao *Integrated Technology for Rock and Fluid Analysis* (InTRA) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP-Santos.

A preparação das amostras de aço-carbono, da solução teste e do experimento de incrustação para a realização das medidas eletroquímicas foram os mesmos dos experimentos anteriores, com as metodologias descritas nos itens 3.3, 3.1.1 e 3.4, respectivamente.

As medidas eletroquímicas realizadas foram: potencial de circuito aberto (PCA), resistência à polarização (R_p), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curva de polarização potenciodinâmica.

Figura 3.16. Desenho esquemático do equipamento utilizado para a realização das medidas eletroquímicas dos experimentos de incrustação.



Fonte: Próprio autor.

Legenda:

- 1- Bomba peristáltica
- 2- Mangueiras de sucção e descarga da bomba
- 3- Termopar
- 4- Resistência elétrica flexível em silicone
- 5- Amostra de aço-carbono embutida com contato elétrico
- 6- Controlador de temperatura
- 7- Célula eletroquímica de vidro
- 8- Eletrodo de referência
- 9- Eletrodo de platina
- 10- Potenciostato

No *software Gamry Instruments Framework* foi configurada uma rotina de execução das medidas. A rotina foi criada para realizar as medidas eletroquímicas em aproximadamente 3 horas, seguindo a mesma metodologia utilizada para os experimentos anteriores. O tempo pré-determinado foi dividido em 3 ciclos (aproximadamente 1 hora por ciclo) e ao término de execução dos 3 ciclos, foi

levantada a curva de polarização potenciodinâmica. Cada ciclo teve a seguinte ordem de medidas eletroquímicas:

- a) Medida de potencial de circuito aberto (PCA) por 30 minutos com leituras a cada 60 segundos;
- b) Medida da resistência de polarização linear (R_p), com varredura potenciodinâmica de ± 15 mV com relação ao PCA e, com velocidade de varredura de 0,167 mV/s. Para o cálculo de R_p , a regressão linear foi feita a partir de aproximadamente ± 10 mV centrada no PCA (corrente zero), no qual a curva de PCA versus corrente foi linear e o valor da tangente foi obtido.
- c) Medida da PCA por 5 minutos com leituras a cada 60 segundos;
- d) Medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), na faixa de frequência de 100 kHz até 0,013 Hz, com amplitude de perturbação de 10 mv rms, com oito pontos por década logarítmica.
- e) Levantamento da curva de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 1 mV/s. As varreduras foram obtidas do ramo catódico em -200 mV (do PCA) para o anódico, até 50 mV (do PCA) para avaliar o efeito da camada de CaCO_3 formada sobre a cinética dos processos catódicos, como as reações de redução de oxigênio.

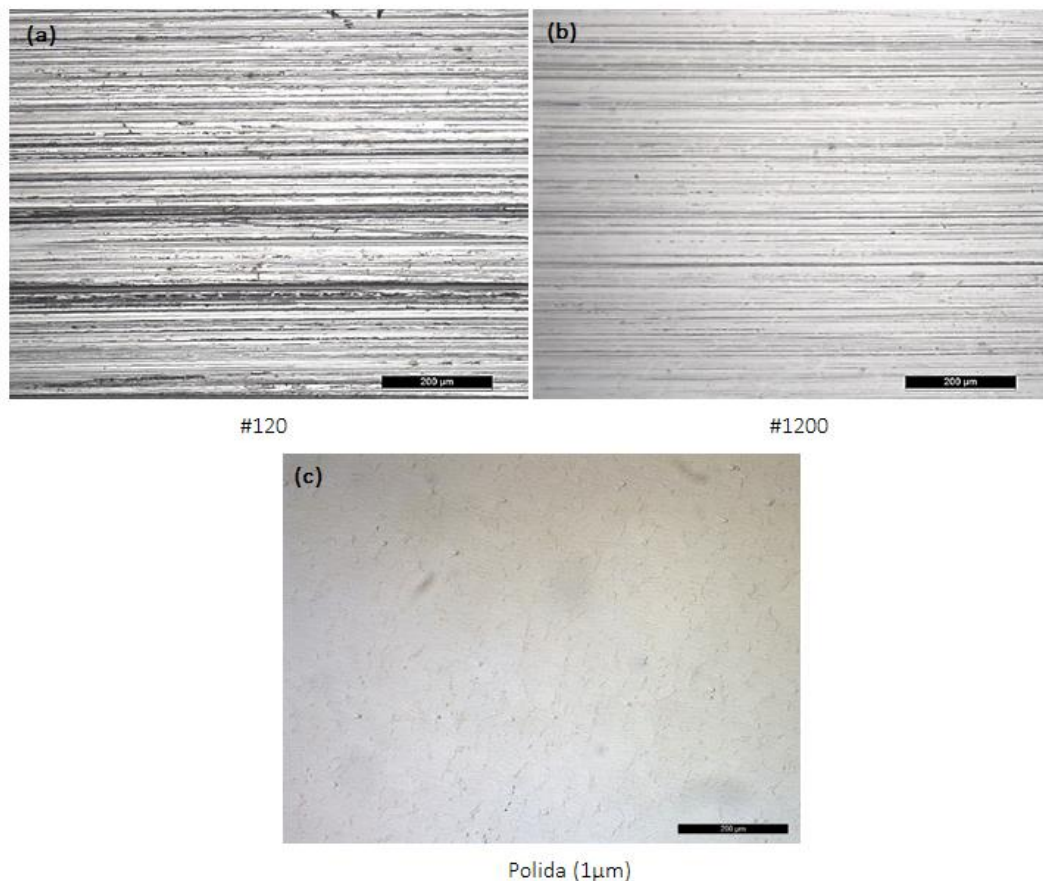
Para as medidas de potencial de circuito aberto, a bomba foi mantida ligada. Porém para as medidas de R_p , EIE e no levantamento da curva de polarização potenciodinâmica a bomba foi mantida desligada pois foi verificado em testes anteriores que havia uma grande interferência nas curvas obtidas, impossibilitando a obtenção de resultados reprodutíveis.

4. Resultados e discussões

4.1. Rugosidade das amostras de aço-carbono

A figura 4.1 mostra as fotos obtidas em microscópio óptico, com aumento de 100X e representam as amostras lixadas pelas lixas #120, #1200 e polida (1 μ m). Pela análise das imagens, conforme esperado, quanto maior a granulometria da lixa, maior a rugosidade da amostra.

Figura 4.1. Registro fotográfico em microscópio óptico das amostras lixadas e polida. (a) Amostra lixada com a lixa #120, (b) Amostra lixada com a lixa #1200 e (c) Amostra polida (1 μ m).



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros de rugosidade das amostras de aço-carbono foram medidos em triplicata. Cada amostra foi analisada em dois pontos distintos e o resultado apresentado na tabela 4.1 é uma média das leituras. A tabela 4.1 mostra os resultados de rugosidade obtidas para as amostras de aço-carbono, lixadas consecutivamente da lixa de maior granulometria (#120) até a de menor

granulometria (polida com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$). Eyu et al. (2015) em seu estudo, obtiveram rugosidades (R_a) de $0,658\mu\text{m}$ e $0,045\mu\text{m}$ para amostras de aço-carbono lixadas com lixa #220 e #1200, respectivamente. Osorio-Celestino et al. (2020) obtiveram rugosidades (R_a) de $0,030$ a $0,038\mu\text{m}$ para amostras de aço-carbono polidas com mistura de alumina com partículas de $3\mu\text{m}$.

Tabela 4.1. Resultados das médias de rugosidades para as amostras de aço-carbono 1010.

Amostras	R_a (μm)	Desvio padrão
#120	0,6821	0,0004
#1200	0,0210	0,0019
Polido ($1\mu\text{m}$)	0,0015	0,0002

Fonte: Próprio autor.

Pela tabela 4.1, conforme esperado, pode ser observado que quanto mais grossa era a lixa utilizada no processo de lixamento da amostra, maior era a rugosidade da superfície, que já tinha sido observado pela figura 4.1. Para este estudo, realizado sob regime de fluxo turbulento - verificação feita através do cálculo do número de Reynolds - o esperado era que uma maior quantidade de incrustação de carbonato de cálcio fosse formada em superfícies mais rugosas em relação às superfícies mais lisas.

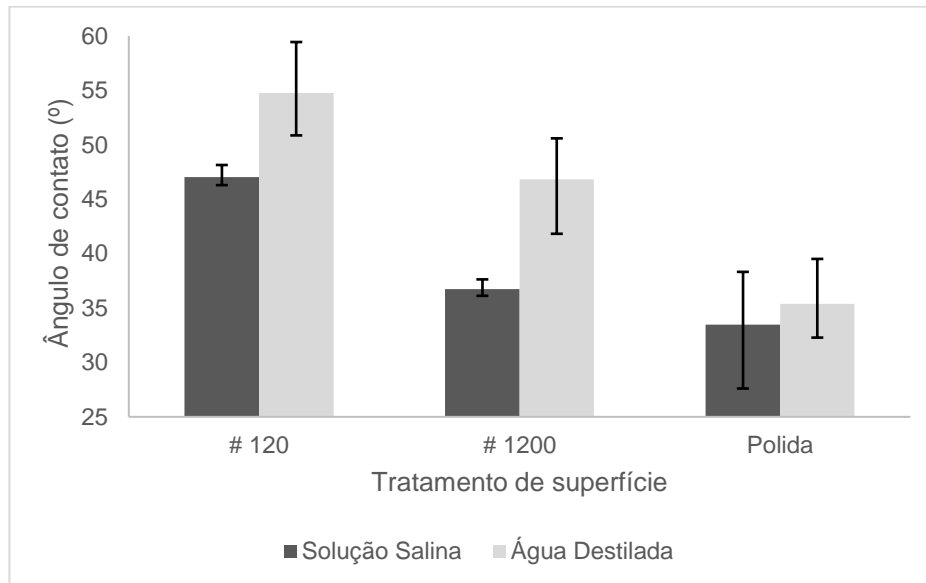
4.2. Ângulo de contato da solução

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com a solução com concentração de $3,36\text{ g/L}$ de NaHCO_3 , 100 g/L de NaCl e $36,75\text{ g/L}$ de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em triplicata. A solução foi deixada em repouso por 5 minutos para decantar e não entupir a agulha do equipamento, que é utilizada para fazer o gotejamento. Os resultados da figura 4.2 mostram as médias destas medidas, realizadas 2 minutos da colocação da gota e foram indicados os pontos de máximo e mínimo obtidos para a triplicata.

Conforme definido no item 2.5, todas as superfícies citadas na figura 4.2 podem ser classificadas como hidrofílicas, pois seus ângulos de contato em relação à água foram menores que 90°C (KOCK-YEE LAW, 2014). Além disso, é possível

considerar que a interface nucleação/substrato é favorável à incrustação pelo ângulo de contato ter sido menor que 180°C (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

Figura 4.2 – Resultados das médias das medidas de ângulo de contato (ao ar) sobre substrato de aço-carbono, medidas registradas após 2 minutos da colocação da gota de água destilada e solução salina (3,36 g/L de NaHCO_3 , 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na figura 4.2, as amostras lixadas com a lixa #120 tenderam a ser menos molháveis (maior ângulo de contato) tanto em relação à solução salina, quanto em relação à água destilada do que as amostras lixadas com a lixa #1200 e as polidas. Conforme descrito no item 2.5, maiores valores de ângulo de contato são associados a uma baixa energia de superfície, que resulta em forças de adesão menores permitindo que a incrustação seja removida pelo fluxo (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013). Vazirian et al. (2016) realizaram experimentos com fluxo em regime laminar e foi verificado que neste regime de fluxo, a propriedade menos hidrofílica (maior ângulo de contato) de uma superfície mais rugosa, tende a diminuir a formação de incrustações na superfície, porém em regime turbulento esta propriedade de superfície torna-se desprezível. Para este estudo, o regime de fluxo foi o turbulento, e como será verificado nos resultados das análises a seguir, como análise de ICP (item 4.4.2.2), análise de MEV (item 4.4.2.3) e medidas eletroquímicas (item 4.4.2.4), a maior formação de camada de carbonato de cálcio foi observada para as superfícies mais rugosas. Estas medidas de ângulo

de contato apresentadas neste item são importantes para confirmar a observação feita por Vazirian et al. (2016), pois neste estudo, a propriedade de energia de superfície do substrato tornou-se desprezível por ser um regime de fluxo turbulento.

Balan et al. (2016) obtiveram um ângulo de contato de 44° com água destilada para uma amostra de aço-carbono finalizado com polimento de $1 \mu\text{m}$. Marcolin et al. (2017) obtiveram um ângulo de contato de 37°C com água destilada para um aço-carbono lixado até a lixa #1000.

Já Bargir et al. (2009) obtiveram ângulo de contato de 65° com água para uma amostra de aço inoxidável lixada com rugosidade resultante (R_a) de $0,165 \mu\text{m}$ e Cheong, Gaskell e Neville (2013) obtiveram ângulo de contato de 84° com água para uma amostra de aço inoxidável com rugosidade (R_a) de $0,126 \mu\text{m}$. Conforme já apresentado no item 4.1, as rugosidades obtidas para o substrato de aço-carbono utilizadas neste trabalho, encontram-se na mesma ordem de grandeza dos trabalhos mencionados anteriormente. Porém, no geral, os ângulos de contato obtidos para o aço-carbono em água destilada, foram menores do que os obtidos por estes autores, que utilizaram materiais mais resistentes contra a corrosão. Neste sentido, é possível que a natureza do substrato também influencie nas medidas de ângulo de contato, visto que os aços inoxidáveis possuem uma camada de óxido mais protetora em sua superfície.

Comparando as medidas feitas com a solução salina e com água destilada, as medidas feitas com a primeira apresentaram menores ângulos de contato. Este resultado pode estar associado com a presença dos íons na solução salina, que podem aumentar a interação da gota com o substrato metálico, assumindo que este último não possui carga nula em sua superfície, favorecendo um maior espalhamento da gota, resultando em um ângulo de contato menor. Neuwald (2018) determinou o ângulo de contato numa superfície de aço-carbono – com uma rugosidade R_a igual a $1,34 \mu\text{m}$ – e obteve um ângulo de contato de 61° com uma gota de água destilada e um valor ligeiramente menor, de $58,8^\circ$, com uma gota de solução de NaCl $0,5 \text{ M}$, apresentando a mesma tendência da observada neste trabalho, mesmo sendo utilizada uma solução com salinidade menor.

4.3. Turbidez das soluções

Na **Etapa 1**, a análise de turbidez da solução foi realizada para verificar a formação de carbonato de cálcio a 25°C e 60°C.

As leituras foram feitas em triplicata, em temperatura ambiente, inclusive as das soluções que foram submetidas a aquecimento de 60°C. Conforme descrito no item 3.5.3, as soluções nas quais foram analisadas a turbidez foram: solução utilizada como referência, contendo 100 g/L de NaCl (Solução 1), soluções contendo 1,68 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, mantida a 25°C (Solução 2) e submetida a aquecimento de 60°C (Solução 3), soluções contendo 3,36 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, mantida a 25°C (Solução 4) e submetida a aquecimento de 60°C (Solução 5).

As médias dos resultados de turbidez estão indicados na tabela 4.2.

É possível observar pela tabela 4.2 que a solução contendo apenas NaCl (solução 1) não apresentou nenhuma turbidez e as soluções 2, 3, 4 e 5 apresentaram maior turbidez devido a presença da precipitação do carbonato de cálcio.

Comparando as soluções contendo a mesma concentração de bicarbonato de sódio, antes e após o aquecimento, verificou-se maiores valores de turbidez para as soluções que foram aquecidas, confirmando que com o aumento de temperatura existe um aumento da precipitação do carbonato de cálcio.

Comparando as soluções preparadas em mesma temperatura (solução 2 com a solução 4 e solução 3 com a solução 5), verificou-se maiores valores de turbidez para as soluções que continham maior quantidade de bicarbonato de sódio e, portanto, maior quantidade de CaCO₃.

Para as soluções que foram preparadas sob aquecimento de 60°C pode ser observado que o processo de precipitação é irreversível. As soluções foram primeiramente aquecidas a 60°C, o que induziu a uma maior precipitação de carbonato de cálcio, depois foram resfriadas a temperatura ambiente e assim mantida para a leitura de turbidez. A maior turbidez se manteve, mesmo após o resfriamento, confirmando que esta precipitação é irreversível, como também encontrado nos estudos de Wang et al. (2013).

Tabela 4.2. Resultados da análise de turbidez (**Etapa 1**). Solução utilizada como referência, contendo 100 g/L de NaCl (Solução 1); Soluções contendo 1,68 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, mantida a 25°C (Solução 2) e submetida a aquecimento de 60°C (Solução 3); Soluções contendo 3,36 g/L de NaHCO₃, 100 g/L de NaCl e 36,75 g/L de CaCl₂.2H₂O, mantida a 25°C (Solução 4) e submetida a aquecimento de 60°C (Solução 5).

Solução	Concentração de NaHCO ₃ (g/L)	Temperatura da solução (°C)	Turbidez Média (FTU)	Desvio Padrão
1	0	25	0	0
2	1,68	25	432	5
3	1,68	60	910	18
4	3,36	25	865	6
5	3,36	60	960	19

Fonte: Próprio autor.

4.4. Resultados da simulação de incrustação de aço-carbono

Conforme descrito na metodologia, no item 3.4.1, testes preliminares aos experimentos com o substrato de aço-carbono foram executados para testar as misturas de diversas soluções, contendo, além do cloreto de sódio e cloreto de cálcio em concentrações fixas, bicarbonato de sódio em concentrações variadas, a partir de uma concentração de 42 g/L e suas diluições. A concentração de 1,68 g/L de bicarbonato de sódio foi a primeira concentração que permitiu obter uma solução salina final sem a precipitação instantânea do carbonato de cálcio. Esta foi a concentração utilizada nos primeiros experimentos (Testes 01 a 04) da **Etapa 1**. Após a realização desses experimentos, foi testada a solução com concentração de 3,36 g/L de bicarbonato de sódio e verificado que esta solução reproduzia o mesmo efeito de não precipitar instantaneamente o carbonato de cálcio, porém foi analisado visualmente e, pela análise dos resultados de turbidez já apresentados, que a quantidade de incrustação formada nas amostras durante os experimentos era maior, permitindo uma melhor avaliação das camadas de incrustação. Por este motivo, a partir do Teste 05 da **Etapa 1** foi utilizada a solução com concentração de 3,36 g/L de bicarbonato de sódio.

4.4.1. Experimentos da Etapa 1

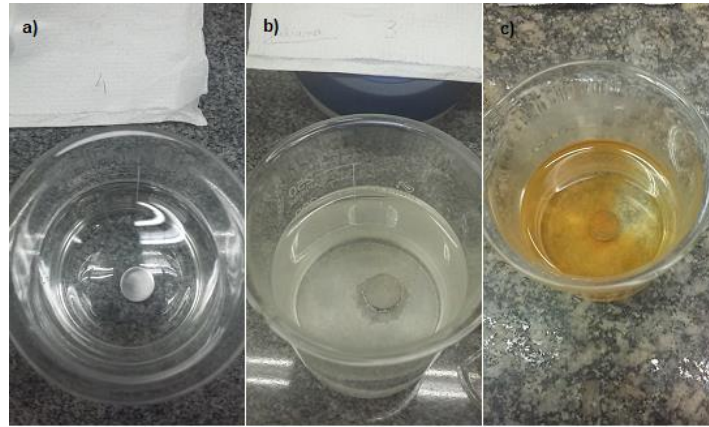
4.4.1.1. Experimentos sem fluxo com solução contendo 1,68 g/L de NaHCO_3

Os primeiros experimentos utilizando o substrato na solução salina foram feitos com uma solução contendo 100 g/L de NaCl , 1,68 g/L de NaHCO_3 e 36,75 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como descrito no item 3.1. A princípio, estes experimentos foram conduzidos sem fluxo, colocando a amostra de aço-carbono lixada com a lixa #120, na posição horizontal, dentro de um béquer com a solução que ainda estava transparente, mantida por 24 h em temperatura ambiente, seguida de aquecimento a 60°C por 4 horas em uma chapa de aquecimento. Estes experimentos foram descritos como Teste 01 e Teste 02, conforme tabela 3.3. Para estes testes é importante mencionar que no Teste 01, após a finalização do experimento, a peça foi apenas seca com ar comprimido e no Teste 02 foi lavada com água destilada e seca com ar comprimido, para verificar se a lavagem com água destilada poderia interferir nos resultados finais, retirando os produtos que não estariam aderidos na superfície do substrato, que não seriam interessantes para este estudo, já que o objetivo foi estudar a incrustação aderida no substrato.

Para o Teste 01, como pode ser observado na figura 4.3b, houve a formação de carbonato de cálcio na solução, que é o precipitado branco. Após 24 h, durante o aquecimento, além do aumento da quantidade de carbonato de cálcio formado, também existiu a corrosão da peça de aço-carbono, como pode ser visto na figura 4.3c. A figura 4.4 mostra o registro fotográfico da peça do Teste 01 após a retirada da solução e secagem. Nesta é possível notar uma camada de depósitos mais densa. Este depósito foi analisado por difração de raios X para identificar os compostos que ficaram incrustados na peça.

O resultado da análise de difração de raios X do Teste 01 pode ser observado na figura 4.5. Os componentes encontrados nesta análise, foram calcita (CaCO_3), halita (NaCl), lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e ferro, representados na figura 4.5 pelas letras C, H, L e F, respectivamente.

Figura 4.3. Experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C. a) Imersão da peça do Teste 01 logo após a mistura das soluções, quando a solução ainda está transparente. b) Registro após 24 h de imersão em temperatura ambiente e (c) Registro após aquecimento a 60°C por 4 horas.



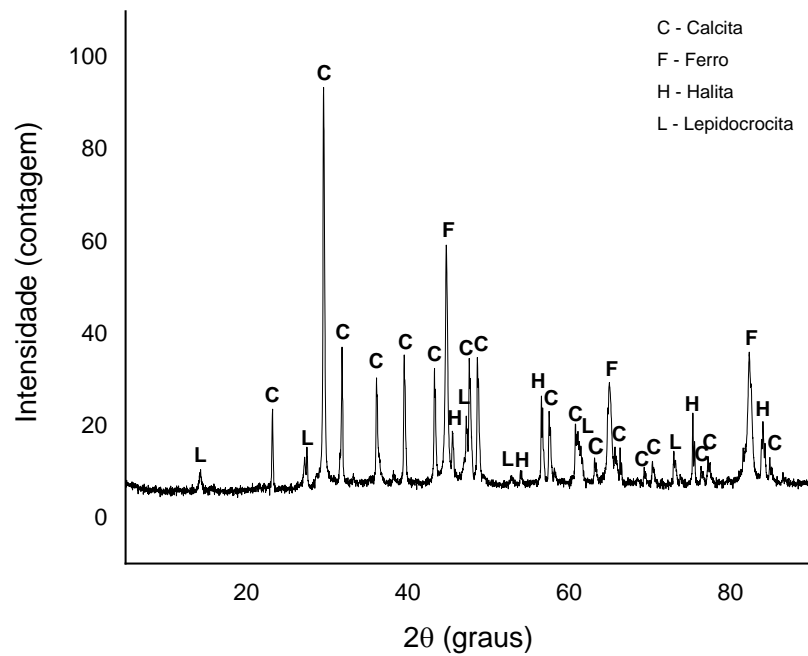
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.4. Registro fotográfico do Teste 01 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (secagem com ar comprimido).



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.5. Resultado da análise de difração de raios X da peça do Teste 01 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (secagem com ar comprimido).

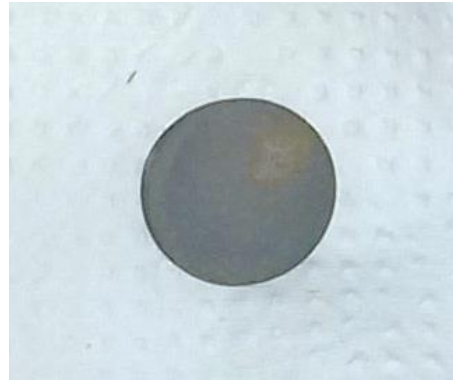


Fonte: Próprio autor.

Para o Teste 02, foram verificadas as mesmas observações do Teste 01 com relação à incrustação e corrosão. A peça que ao final deste teste foi lavada com água destilada e seca com ar comprimido tem o registro fotográfico mostrado na figura 4.6. Esta peça, mesmo após o processo de lavagem também apresentou uma cobertura que ficou depositada. Porém é possível notar que houve parcial remoção de produtos de corrosão (material alaranjado), quando comparando a figura 4.6 com a figura 4.4. A camada que permaneceu foi analisada por difração de raios X para identificar os compostos que ficaram incrustados na peça.

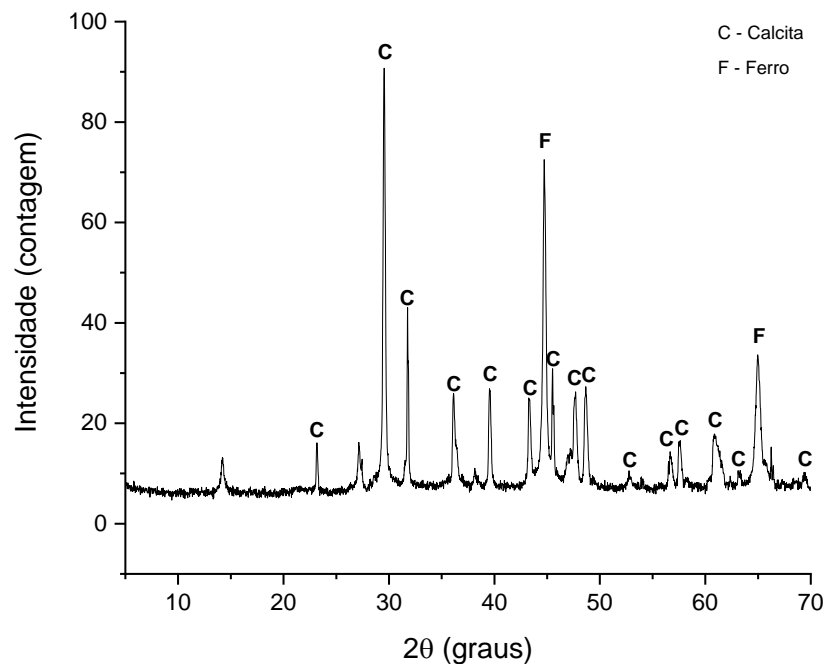
O resultado da análise de difração de raios X do Teste 02 pode ser observado na figura 4.7. Os componentes encontrados nesta análise, foram calcita (CaCO_3) e ferro, representados na figura 4.7 pelas letras C e F, respectivamente.

Figura 4.6. Registro fotográfico do Teste 02 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido).



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.7. Resultado da análise de difração de raios X da peça do Teste 02 após experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C (lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido).



Fonte: Próprio autor.

A tabela 4.3 mostra uma comparação das análises de difração de raios X dos Testes 01 e 02. Nesta tabela, pode ser observado que a lavagem efetuada no Teste 02 com água destilada ao final do experimento pode ter removido os cristais de

halita e de lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$) encontrados apenas no Teste 01, portanto, foi decidido acrescentar a etapa de lavagem ao final dos experimentos.

Tabela 4.3. Comparação dos resultados da análise de difração de raios X dos Teste 01 e Teste 02. Experimentos realizados em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C . Após o experimento: Teste 01: Secagem com ar comprimido; Teste 02: Lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido.

Teste 01	Teste 02
Calcita (CaCO_3)	Calcita (CaCO_3)
Ferro (Fe)	Ferro (Fe)
Halita (NaCl)	
Lepidocrocita $\text{FeO}(\text{OH})$	

Fonte: Próprio autor.

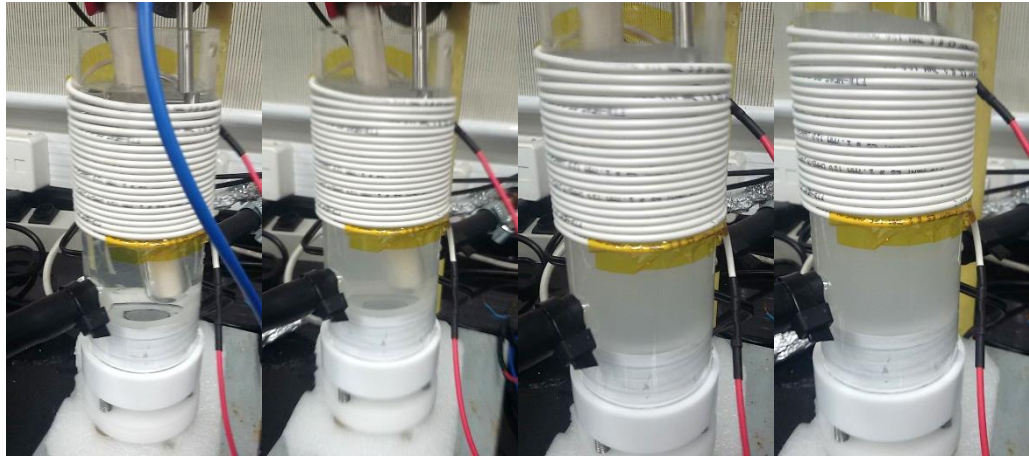
Para avaliar a quantidade de carbonato de cálcio incrustado, a massa da peça do Teste 02 foi obtida antes e após a realização do experimento. O aumento de massa da amostra após o experimento foi de 0,0020 g, podendo representar a massa de carbonato de cálcio incrustada na peça de aço-carbono.

4.4.1.2. Experimentos com fluxo com solução contendo 1,68 g/L de NaHCO_3

Dando início aos experimentos com fluxo, foi realizado o Teste 03, utilizando o equipamento descrito no item 3.4 (figura 3.10). O experimento consistiu em utilizar a peça de aço-carbono lixada com a lixa #120 e a solução utilizada foi a mesma dos Testes 01 e 02, conforme tabela 3.3.

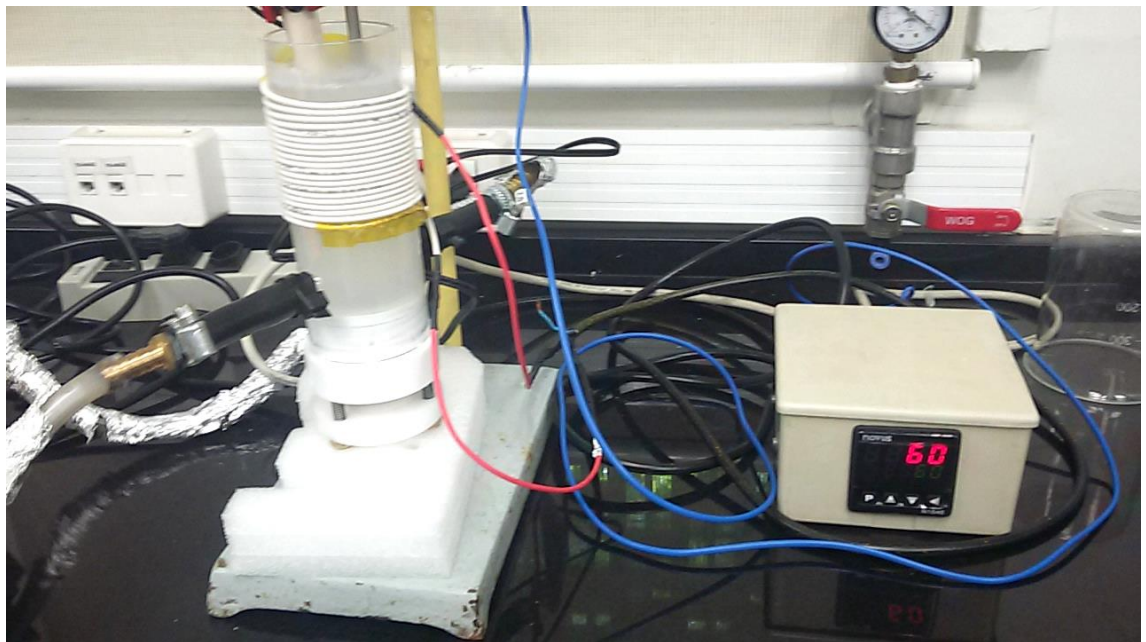
Como é possível observar na figura 4.8, a solução foi adicionada no equipamento ainda transparente, com aquecimento da solução desde o tempo inicial. A solução tornou-se turva gradativamente devido à formação do carbonato de cálcio, ficando com o aspecto bem turvo quando a temperatura atingiu 60°C (aproximadamente 5 a 8 minutos após ser adicionada ao equipamento), como indicado na figura 4.9. Outra observação, baseada na eq. 18 (item 3.1.1), é a formação de bolhas, principalmente na fase inicial do experimento, indicando a formação de dióxido de carbono (CO_2), como pode ser observado na figura 4.10.

Figura 4.8. Comportamento da solução ao longo do tempo no equipamento utilizado para execução dos experimentos de incrustação do carbonato de cálcio. A primeira foto da esquerda refere-se ao momento em que a solução é adicionada ao equipamento.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.9. Aparência da solução quando atingida a temperatura de 60°C, após 8 minutos.



Fonte: Próprio autor.

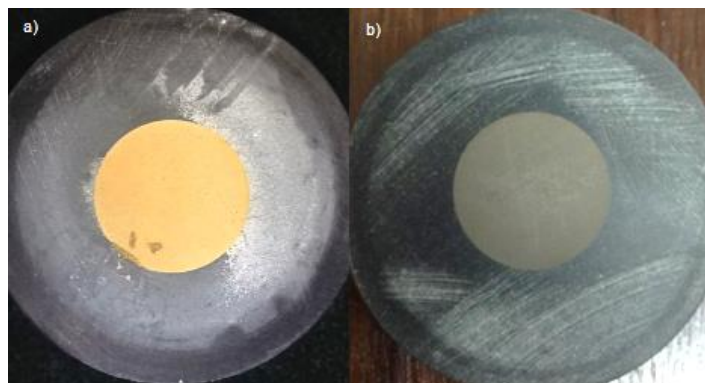
Figura 4.10. Formação de dióxido de carbono, principalmente na fase inicial do experimento



Fonte: Próprio autor.

A vazão utilizada no Teste 03 foi de 90 L/h, por 3 horas, a 60°C. Assim como no Teste 02, ao término do experimento, a peça de aço-carbono embutida foi lavada com água destilada e seca com ar comprimido. Como resultado, foi obtida uma camada alaranjada, como pode ser observado na figura 4.11a e para verificar se a camada estava realmente aderida, foi passado um pincel por cima, retirando o material alaranjado e permanecendo aderida na peça uma camada acinzentada bem compacta, como pode ser observado na figura 4.11b. Este procedimento de limpeza com pincel, após a lavagem da amostra com água destilada e secagem com ar comprimido, também foi adotado nos testes posteriores, para os experimentos com fluxo.

Figura 4.11. a) Registro fotográfico da peça após execução do Teste 03. b) Após limpeza com pincel. Experimento realizado por 3 horas, a 60°C no equipamento desenvolvido para este trabalho.



Fonte: Próprio autor.

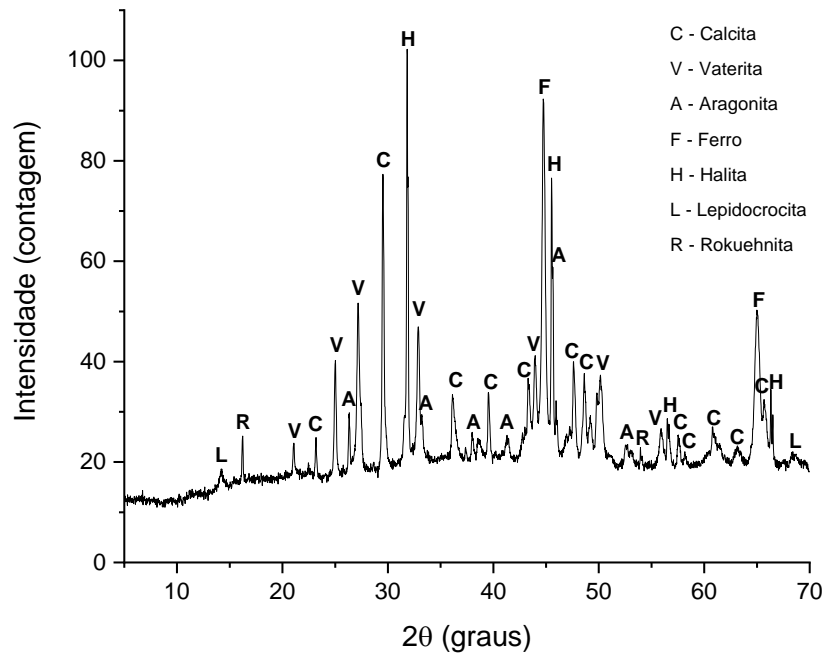
Visando a execução de análises de quantificação de material depositado por ganho de massa e análise de ICP, foi observado um problema no teste, que seria a adesão de depósitos sobre a resina de embutimento. Portanto, houve a tentativa de revestir a resina com parafilme nos testes posteriores para que não prejudicasse os resultados, visto que o interesse destas medidas deveria estar associado somente ao substrato metálico.

O Teste 04 foi conduzido nas mesmas condições do Teste 03, porém a resina de embutimento foi coberta com parafilme como mostrado na figura 3.11. Neste teste foi realizado a análise de difração de raios x para verificar quais compostos foram depositados no experimento com fluxo. É importante destacar que o procedimento final de limpeza do Teste 04 com o uso de pincel, não removeu a camada acinzentada compacta de incrustação (assim como demonstrado na figura 4.11b para o Teste 03). Neste sentido, uma análise de difração de raios X foi feita na peça do Teste 04 contendo esta camada para identificar os compostos presentes. Os componentes encontrados foram: Calcita (CaCO_3), vaterita (CaCO_3), aragonita (CaCO_3), halita (NaCl), lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$), rokuehnita ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e ferro, representados na figura 4.12 pelas letras C, V, A, H, L, R e F, respectivamente.

A tabela 4.4 mostra a comparação dos resultados da análise de difração de raios X feitos para o Teste 02 (experimento sem fluxo) e para o Teste 04 (experimento com fluxo). É possível deduzir que o fluxo induziu a formação de outros tipos de cristais de carbonato de cálcio além da calcita, que são a vaterita e aragonita, também encontrados por Sanni et al. (2017), em estudo realizado sob condição de fluxo, utilizando bomba peristáltica. Além destes cristais, também é possível observar que para o experimento com fluxo houve a formação de lepidocrocita e rokuehnita que são produtos de corrosão.

Como descrito anteriormente, a aragonita é formada quando também são formados produtos de corrosão (LIU et al., 2011) e este foi um dos compostos encontrados na análise de difração de raios X para o experimento com fluxo. A presença de fluxo, aumenta o processo corrosivo de substâncias metálicas e esta é uma possível explicação para a presença da aragonita no teste 04.

Figura 4.12. Resultado da análise de difração de raios X da peça do Teste 04. Experimento realizado por 3 horas, a 60°C no equipamento desenvolvido para este trabalho. Resina de embutimento foi coberta com parafilme como mostrado na figura 3.11. Lavagem com água destilada, secagem com ar comprimido e limpeza com pincel.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.4. Comparação dos resultados da análise de difração de raios X dos Teste 02 (sem fluxo); experimento realizado em béquer por 24 h em temperatura ambiente, seguido por 4 horas sob aquecimento de 60°C; lavagem com água destilada e secagem com ar comprimido) e Teste 04 (com fluxo; durante 3 horas; a 60°C no equipamento desenvolvido para este trabalho; lavagem com água destilada, secagem com ar comprimido e limpeza com pincel).

Teste 02 (sem fluxo)	Teste 04 (com fluxo)
Calcita (CaCO_3)	Calcita (CaCO_3)
Ferro (Fe)	Vaterita (CaCO_3)
	Aragonita (CaCO_3)
	Ferro (Fe)
	Halita (NaCl)
	Lepidocrocita FeO(OH)
	Rokuehnita ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Fonte: Próprio autor.

4.4.1.3. Experimentos com a solução contendo 3,36 g/L de NaHCO₃

Após a execução do Teste 04, com o objetivo de verificar o efeito do aumento da concentração de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na camada de incrustação obtida com a célula de fluxo, os testes posteriores foram executados com o dobro da concentração deste sal, mantendo fixas as concentrações de cloreto de sódio e cloreto de cálcio. Neste sentido, o teor de bicarbonato de sódio foi elevado para 3,36g/L, que em termos estequiométricos ainda está em muito menor concentração em relação ao teor de cálcio no meio. Ainda, é importante mencionar que esta nova solução salina contendo 3,36g/L de bicarbonato de sódio também não causou a formação instantânea de carbonato de cálcio, permitindo que a solução fosse adicionada ao equipamento sem precipitação (figura 3.5). Os resultados das medidas de turbidez mostraram que, para esta nova concentração, houve um aumento da precipitação (tabela 4.2). Estes testes estão apresentados na tabela 3.4 e figura 3.12.




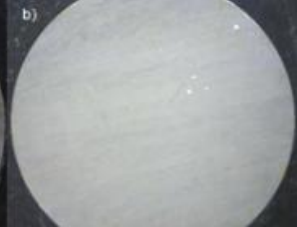



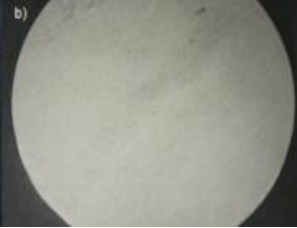
Nesta fase, os testes foram realizados com as peças lixadas com as lixas #120 e #1200, com e sem fluxo, ambos utilizando a célula desenvolvida, por 3 horas e a 60°C. Da mesma forma que nos testes anteriores, as peças embutidas foram lavadas com água destilada, secas com ar comprimido e limpas com um pincel para retirar o material precipitado que não estava aderido. Para os testes de ganho de massa, as massas das peças embutidas foram obtidas antes e após o experimento (após a retirada de resíduo não aderido com o pincel).

Comparando visualmente as imagens das peças do Teste 05 com o Teste 07 na tabela 4.5, que foram os testes lixados com lixas de granulometria #120 e #1200, respectivamente, e ambos com fluxo (o sentido do fluxo na tabela 4.5 é da direita para a esquerda), verifica-se que seguiram comportamentos semelhantes com relação aos depósitos formados. Ainda em relação a estes testes, nota-se uma camada de depósitos contendo um precipitado alaranjado à direita da amostra (lado atingido primeiramente pelo fluxo). Após a limpeza com pincel, o precipitado alaranjado foi quase removido por completo.

A comparação visual das imagens das peças do Teste 06 com o Teste 08 na tabela 4.5, que foram os testes lixados com lixas com granulometria #120 e #1200, respectivamente, sem a presença de fluxo, mostra que estas apresentaram maior quantidade de precipitado esbranquiçado por toda a peça e, precipitado alaranjado

como pontos espalhados. Após a limpeza com pincel, o precipitado alaranjado foi quase removido por completo.

Tabela 4.5. Comparação visual dos Teste 05 a Teste 08. Registro fotográfico das peças por testes. a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada. Testes utilizando a célula desenvolvida, por 3 horas e a 60°C.

Teste	Lixa	Fluxo (90 L/h)	Registro fotográfico	
			(a)	(b)
05	120	Sim		
06	120	Não		
07	1200	Sim		
08	1200	Não		

Fonte: Próprio autor.

4.4.1.3.1. Análise de ganho de massa

A análise de ganho de massa foi feita para os Testes 05 a 08. Como descrito anteriormente, as massas das peças foram obtidas antes e após o experimento (depois da limpeza com o pincel). Conforme será mencionado, neste trabalho, as

análises de ganho de massa foram exploratórias e foram substituídas pela análise de ICP nos testes posteriores.

Tabela 4.6. Medidas de massa (g) das peças dos testes de 05 a 08. Testes utilizando a célula desenvolvida, por 3 horas e a 60°C.

Teste	Lixa	Fluxo (90 L/h)	Massa depositada após limpeza com pincel (g)
05	120	Sim	-0,0021
06	120	Não	0,0002
07	1200	Sim	0,0014
08	1200	Não	0,0026

Fonte: Próprio autor.

Comparando a tabela 4.6 com a tabela 4.5, já é possível observar que a análise de ganho de massa não é a metodologia mais adequada para determinar a quantidade de camada de incrustação formada no substrato de aço-carbono. No teste 05 da tabela 4.5 é possível visualizar a camada de incrustação aderida na amostra de aço-carbono e o resultado da análise de ganho de massa, apresentada na tabela 4.6, para o mesmo teste, mostra uma perda de massa de 2,1 mg, não permitindo a quantificação de incrustação no substrato de aço-carbono. Pelos resultados obtidos, a análise de ganho de massa da amostra de aço-carbono com formação de camada de incrustação de carbonato de cálcio torna-se mais complexa, pois ao mesmo tempo que o substrato ganha massa proveniente da incrustação, perde massa devido à corrosão. Para estes resultados, o processo corrosivo pode ter sido predominante em relação ao processo de incrustação, impossibilitando a quantificação da camada de carbonato de cálcio formada.

Comparando o Teste 05 com Teste 06 (lixados com lixa #120) e Teste 07 com Teste 08 (lixados com lixa #1200), é possível observar que os testes realizados na presença de fluxo tiveram massas menores em relação aos testes realizados sem fluxo. Estudos indicam que os processos de incrustação e corrosão são mais intensos sob condições de fluxos mais turbulentos (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013; EYU et al., 2015; QUDDUS; AL-HADHRAMI, 2009). Por estes resultados, também pode ser observado que o processo corrosivo pode ter sido predominante em relação ao processo de incrustação, fazendo com que o resultado da análise de

ganho de massa fique incompatível com resultados verificados na literatura em relação à formação de incrustações.

Considerando o processo de lixamento, as peças apresentam picos e vales, que são mais acentuados nas lixadas com lixa #120. Na presença de fluxo, os vales podem oferecer um abrigo contra a remoção da incrustação por tensão por cisalhamento e os picos agem como locais favoráveis à nucleação (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013). Neste sentido, o efeito do abrigo contra a remoção da incrustação pelo fluxo, não pôde ser observado nesta análise, pois considerando este fato, o resultado obtido deveria ser um maior depósito para o Teste 05, em comparação com o Teste 07. Isto também pode significar que o processo corrosivo pode ter sido maior do que a incrustação para o Teste 05, pelo fato de os picos mais elevados da superfície sofrerem maior desgaste pelo fluxo.

Na literatura, os autores que quantificam a camada de incrustação por análise de ganho de massa também utilizam materiais menos suscetíveis à corrosão como substrato (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013; QUDDUS; AL-HADHRAMI, 2009; VAZIRIAN et al., 2016), como os aços inoxidáveis, o que minimiza a perda de massa por corrosão deixando um maior destaque ao ganho de massa por incrustação.

A eliminação do efeito do processo corrosivo do aço-carbono sobre a resposta do ganho de massa de carbonato de cálcio pode ser obtida utilizando uma técnica para determinar a quantidade de cálcio aderida na superfície. Chen, Neville e Yuan (2005) usaram a análise de ICP para determinar a concentração de cálcio em depósitos, pela dissolução do material incrustado na superfície utilizando uma solução contendo EDTA/NaOH. Com o mesmo objetivo, Harouaka et al. (2018) também utilizou a análise de ICP, porém dissolvendo o material incrustado em uma solução de 1% de HNO₃.

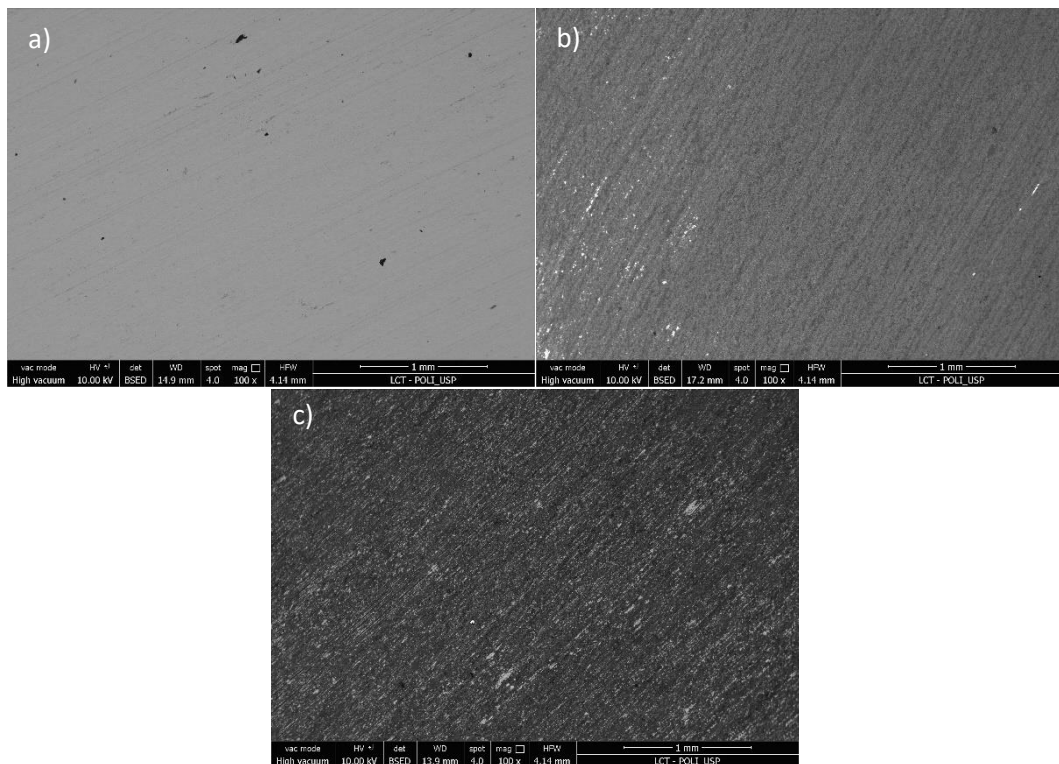
4.4.1.3.2. Análise de microscopia eletrônica de varredura acoplado a EDS (MEV/EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) foram utilizadas para a análise de morfologia e distribuição dos cristais formados.

As imagens obtidas correspondem aos testes realizados nas mesmas condições dos Testes 05, 06, 07 e 08 (tabela 3.4). Serão relacionadas as condições com e sem a presença de fluxo.

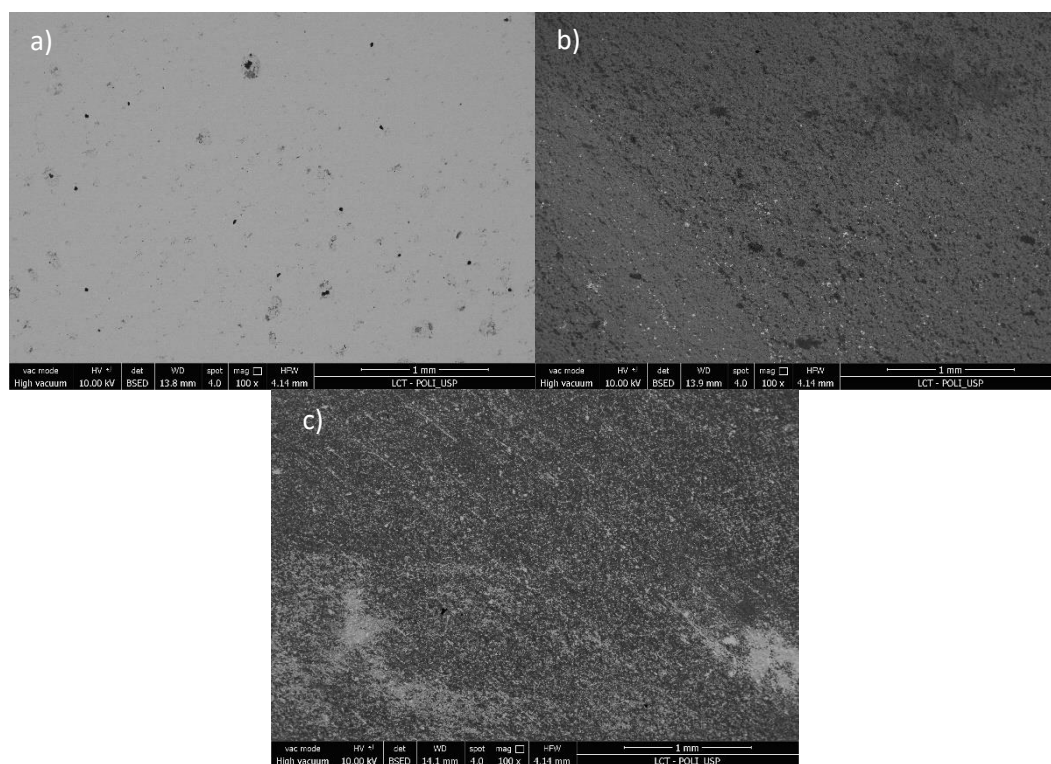
As figuras 4.13a e 4.14a mostram imagens das amostras antes da realização dos experimentos de incrustação para as lixas #120 e #1200, respectivamente. As figuras 4.13b e 4.14b mostram as imagens das amostras cujos experimentos foram feitos com fluxo e as figuras 4.13c e 4.14c mostram as imagens das amostras cujos experimentos foram feitos sem fluxo. Inicialmente, comparando as imagens com aumento de 100x, antes e após os experimentos, pode ser observado que existe uma camada aderida à superfície, porém, com os riscos das lixas ainda visíveis, principalmente na condição sem fluxo.

Figura 4.13. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #120. (a) antes do experimento de incrustação; (b) após experimento com fluxo – Teste 05; (c) após experimento sem fluxo – Teste 06.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.14. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #1200. (a) antes do experimento de incrustação; (b) após experimento com fluxo Teste 07; (c) após experimento sem fluxo Teste 08.



Fonte: Próprio autor.

A tabela 4.7 (resultados de microanálise EDS) mostra os resultados obtidos para os pontos indicados na figura 4.15, que apresenta as imagens do MEV de elétrons retroespalhados dos cristais formados nas superfícies após os experimentos de incrustação das amostras: lixada com a lixa #120 e experimento com fluxo (Teste 05); lixada com a lixa #120 e experimento sem fluxo (Teste 06); lixada com a lixa #1200 e experimento com fluxo (Teste 07) e lixada com a lixa #1200 e experimento sem fluxo (Teste 08).

Pelos resultados das microanálises EDS pode-se verificar que, no geral, nestes depósitos existe a presença dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e cálcio (Ca) o que pode estar associado ao carbonato de cálcio. As discussões a respeito da presença dos cristais de carbonato de cálcio pelas análises de MEV/EDS foram baseadas nos resultados da difração de raios X, que confirmou a presença deste sal.

Os pontos 2a e 7b, associados com as amostras lixadas com a lixa #120, podem representar uma falha na cobertura de incrustação, devido ao elevado teor de ferro encontrado (substrato de aço-carbono). Os pontos 1b, 3b, 5b, 1c, 1d, 2d, 3d, 4d, 5d e 6d possuem sódio (Na) e/ou cloro (Cl), podendo representar a presença de

halita. Além disto, os pontos que possuem ferro (Fe) podem representar a presença de produtos de corrosão como visto anteriormente na análise de difração de raios X ou até mesmo do substrato, com a amostra da figura 4.15a (lixada com a lixa #120 e experimento com fluxo) apresentando, no geral, os maiores teores de ferro.

Tabela 4.7. Resultados da análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Elementos (m/m %)	C	O	Na	Al	Si	Cl	Ca	Fe
1a	2,9254	53,9662	-	-	-	-	31,7504	11,3581
2a	0,6859	5,3587	-	-	0,5772	-	4,7198	88,6585
3a	1,2485	21,2242	-	-	0,7936	-	17,2997	59,4340
4a	1,4674	23,0839	-	-	1,6647	-	17,1108	56,6732
1b	6,4731	61,6846	0,6843	-	0,3033	-	28,0821	2,7726
2b	6,1117	59,9920	-	-	0,4233	-	28,7002	4,7728
3b	8,2256	60,3059	0,8167	-	0,4225	-	25,2146	5,0147
4b	6,1109	42,4329	-	-	1,0545	-	34,5987	15,8030
5b	6,0028	40,7869	1,3623	0,9384	2,3681	-	19,1418	29,3996
6b	4,9362	58,2530	-	-	0,5155	-	28,1225	8,1728
7b	0,3430	-	-	-	0,4878	-	1,2097	97,9595
1c	5,3197	34,4716	-	-	-	0,0782	44,5925	15,5380
2c	1,8111	32,5693	-	-	0,6817	-	33,6107	31,3272
3c	4,2759	22,1097	-	-	-	-	55,2891	18,3253
1d	6,8024	66,5473	0,8479	-	-	21,0430	4,7594	21,0430
2d	6,3839	62,9164	-	-	-	26,4736	4,2261	26,4736
3d	-	-	-	-	-	0,9585	99,0415	0,9585
4d	4,3648	13,9485	-	-	0,8707	13,7987	67,0173	13,7987
5d	5,7134	38,9396	-	-	0,8706	19,4179	35,0585	19,4179
6d	5,8090	46,5302	0,9462	-	0,9370	18,8859	26,8917	18,8859

Fonte: Próprio autor.

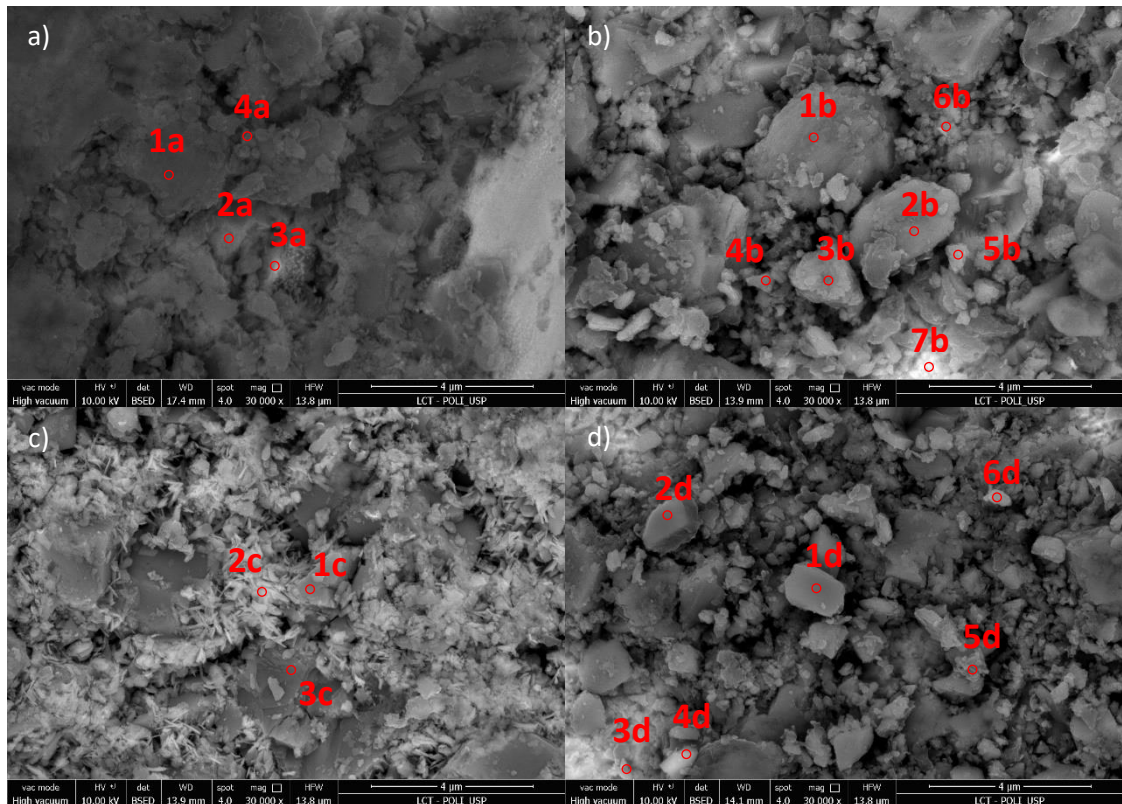
As imagens da figura 4.15 também mostram a morfologia dos cristais aderidos nas superfícies após os experimentos.

Com relação aos depósitos formados, pode-se observar cristais com morfologia mais cúbica, de bastão ou amorfa. Algumas destas morfologias também foram encontradas em estudos feitos por Eroini et al. (2011), Liu et al. (2011) e Wang et al. (2013). Nestes estudos, menciona-se que a morfologia do carbonato de cálcio, associada à calcita tem a forma cúbica e à aragonita tem a forma de bastão, além da forma amorfa. A aragonita (bastão) foi encontrada nos experimentos com fluxo (figura 4.15a e figura 4.15c), o que já tinha sido observado anteriormente pela análise de difração de raios X. Como descrito anteriormente, a aragonita é formada quando também são formados produtos de corrosão (LIU et al., 2011). Processo corrosivos podem ser intensificados pela presença de fluxo.

Comparando a figura 4.15a com a figura 4.15c (com fluxo) e a figura 4.15b com a figura 4.15d (sem fluxo), ainda é possível observar que os cristais formados

nas superfícies das amostras lixadas com a lixa #120 parecem maiores do que os formados nas superfícies das amostras lixadas com a lixa #1200.

Figura 4.15. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 30000x dos cristais formados nas superfícies após os experimentos de incrustação. (a) Amostra lixada com a lixa #120 e experimento com fluxo (Teste 05); (b) Amostra lixada com a lixa #120 e experimento sem fluxo (Teste 06); (c) Amostra lixada com a lixa #1200 e experimento com fluxo (Teste 07); (d) Amostra lixada com a lixa #1200 e experimento sem fluxo (Teste 08).



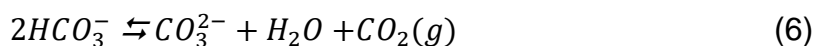
Fonte: Próprio autor.

4.4.2. Experimentos da Etapa 2

Como já descrito anteriormente, após análise das condições experimentais realizadas na **Etapa 1**, foram definidos os parâmetros de experimentos para a **Etapa 2**, agora todos executados com fluxo. A tabela 3.5 e figura 3.14 mostram os experimentos realizados nesta etapa.

Nesta etapa foi utilizada a concentração de 3,36 g/L de NaHCO_3 e os experimentos foram realizados com variação de tempos de 10 minutos, 30 minutos, 1 hora e 3 horas. Além disto, foram adicionados experimentos com substratos polidos com pasta de diamante de 1 µm. Os experimentos da **Etapa 2** foram realizados em triplicata.

O pH foi acompanhado em alguns experimentos de 3 horas com fluxo desta etapa. A faixa de pH obtida durante este período foi entre 6,1 – 5,2. O valor do pH até 30 minutos foi caindo (de 6,1 para 5,2) devido à formação de dióxido de carbono, observado pela formação de bolhas, acompanhada pela precipitação de CaCO_3 (ver equações 6 e 10). Na sequência, o valor do pH tendeu a aumentar, estabilizando em 5,8.

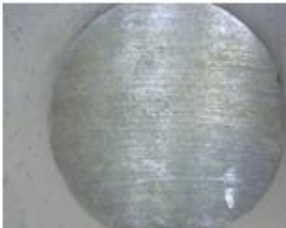

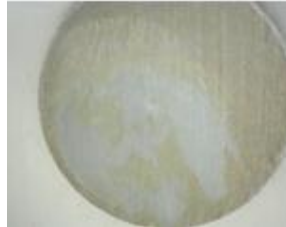


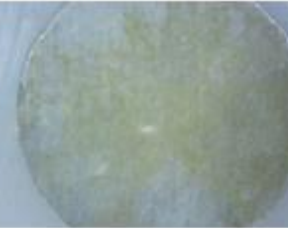

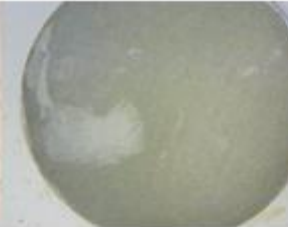


A tabela 4.8 mostra os registros fotográficos dos Testes 09 a 12, feitos com o substrato lixado com a lixa #120. A tabela 4.9 mostra os registros fotográficos dos Testes 13 a 16, testes feitos com o substrato lixado com a lixa #1200. A tabela 4.10 mostra os registros fotográficos dos Testes 17 a 20, testes feitos com o substrato polido com pasta de diamante de 1 μm . Todos os testes desta etapa foram feitos com fluxo (nas imagens das tabelas, o sentido do fluxo é da direita para a esquerda).

Observando as imagens dos Testes 09 a 20, nas tabelas 4.8 a 4.10, verifica-se que seguiram comportamentos semelhantes com relação aos depósitos formados nos Testes 05 e 07 (tabela 4.5). Houve a formação de camada de incrustação contendo um material alaranjado e após a limpeza com pincel, boa parte do material alaranjado foi removido.

Comparando visualmente as imagens das peças dos Testes 09 a 12 na tabela 4.8 (experimentos com lixa #120), é possível verificar que a incrustação formada foi aumentando ao longo do tempo. Apesar de já existir camada de incrustação no Teste 09 (10 minutos), ainda pode-se observar parte do substrato que ainda não estava coberto pela camada. Para os Testes 10 a 12, já não é possível observar partes do substrato sem cobertura, indicando formação de uma camada mais compacta. Porém é nítido nas imagens, que quanto maior o tempo de experimento, mais densa é a camada formada.

Tabela 4.8. Registro fotográfico das peças dos testes - Teste 09 a Teste 12, lixados com a lixa #120. a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada.









Teste	Tempo de experimento	Registro fotográfico	
		(a)	(b)
09	10 minutos		
10	30 minutos		
11	1 hora		
12	3 horas		

Fonte: Próprio autor.

Comparando visualmente as imagens das peças dos Testes 13 a 16 na tabela 4.9 (experimentos com lixa #1200), também é possível verificar que a incrustação formada foi aumentando ao longo do tempo. Porém, para este caso, os experimentos representando 10 e 30 minutos, Testes 13 e 14 respectivamente, apresentam imagens que mostram que o substrato não estava totalmente coberto pela camada. Para os Testes 13 e 14, as imagens parecem bem similares, diferente do que ocorreu para os experimentos de 10 e 30 minutos com a lixa #120, que já apresentavam diferenças em relação à formação de camada para estes tempos de

experimento. Para os Testes 15 e 16, já não é possível observar partes do substrato sem cobertura, indicando maior formação de camada.









Tabela 4.9. Registro fotográfico das peças dos testes - Teste 13 a Teste 16, lixados com a lixa #1200. a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada.

Teste	Tempo de experimento	Registro fotográfico	
		(a)	(b)
13	10 minutos		
14	30 minutos		
15	1 hora		
16	3 horas		

Fonte: Próprio autor.

Comparando visualmente as imagens das peças dos Testes 17 a 20 na tabela 4.10 (experimentos com substrato polido), também é possível verificar que a incrustação formada foi aumentando ao longo do tempo. A princípio, as imagens mostram que as camadas formadas no substrato polido (tabela 4.10) foram menos compactas do que as formadas nos substratos lixados com as lixas #120 (tabela 4.8) e #1200 (tabela 4.9).

Tabela 4.10. Registro fotográfico das peças dos testes - Teste 17 a Teste 20, substratos polidos com pasta de diamante 1 μm . a) Após execução do experimento. b) Após limpeza com pincel da camada formada.

Teste	Tempo de experimento	Registro fotográfico	
		(a)	(b)
17	10 minutos		
18	30 minutos		
19	1 hora		
20	3 horas		

Fonte: Próprio autor.

4.4.2.1. Análise de difração de raios X

Foram realizadas análises de difração de raios X nos Testes 12, 16 e 20 (experimentos de 3 horas com as lixas #120, #1200 e polido, respectivamente) para identificar os compostos que foram depositados nas peças. Os resultados podem ser observados nas figuras 4.16, 4.17, 4.18, respectivamente.

Pode ser verificado nas figuras 4.16, 4.17 e tabela 4.11, que os compostos encontrados para o Testes 12 e 16 foram: calcita (CaCO_3), aragonita (CaCO_3), halita (NaCl), ferro, lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e rokuehnita ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), representados nas figuras 4.16 e 4.17 pelas letras C, A, H, F, L e R, respectivamente. Para o Teste 20,

os compostos encontrados foram calcita (CaCO_3), halita (NaCl) e ferro (figura 4.18 e tabela 4.11) representados na figura 4.18 pelas letras C, H e F, respectivamente. Wang et al. (2013) realizaram experimentos de incrustação em superfícies de aço inoxidável e observaram que para os experimentos com temperatura de 55°C , os cristais de carbonato de cálcio formados e identificados na difração de raios X foram a calcita e a aragonita.

Na figura 4.18, é possível observar que lepidocrocita e rokuehnita, que são produtos de corrosão, não foram encontradas no Teste 20, com o substrato polido. Toloei, Stoilov e Northwood (2013), ao estudar a influência da rugosidade na corrosão de superfícies de níquel em ácido sulfúrico diluído mostraram que quanto menor o valor de rugosidade, maior a resistência à corrosão. Os autores afirmam que a introdução da rugosidade unidirecional aumentou efetivamente a área de contato entre o eletrólito e a superfície metálica, o que levou ao aumento das taxas de corrosão.

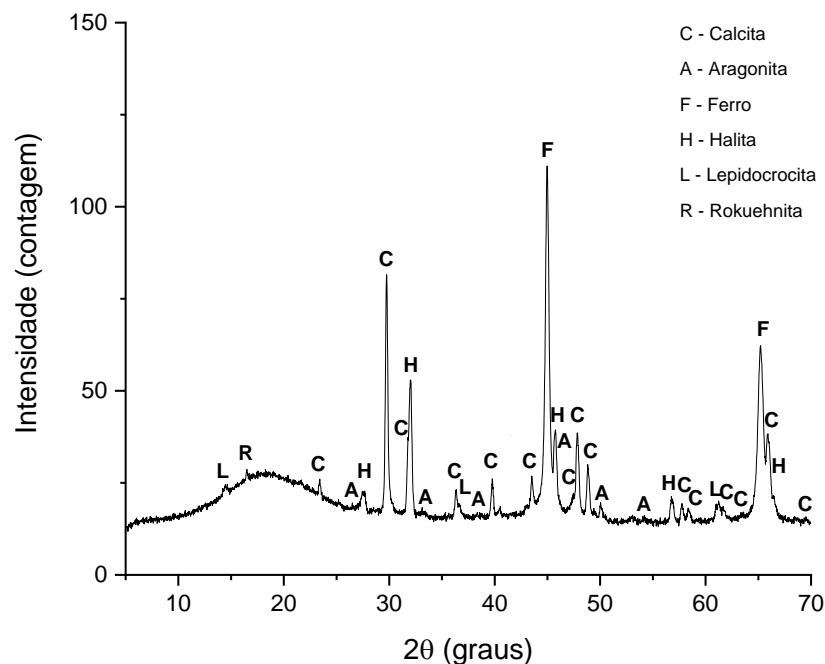
Da mesma forma, Abosrra et al. (2009) demonstraram que em uma solução salina contendo 1 e 3% (m/m) de NaCl , para um aço inoxidável austenítico 316L, o comportamento foi o mesmo: a superfície mais rugosa, com acabamento de superfície por lixamento com uma lixa de #200 apresentou quebra de passividade precoce na mais alta taxa de corrosão e menor potencial de ruptura, em comparação com as superfícies preparadas com lixas #600 ou polidas com pasta de diamante. Por outro lado, outro resultado interessante, obtido no trabalho destes autores, foi que um substrato de aço-carbono com a superfície polida apresentou a maior taxa de corrosão em comparação com os acabamentos de granulação #600 e #200. Desta forma, a ausência de produtos de corrosão no substrato polido (figura 4.18) pode ser atribuída a um efeito de confinamento mais fraco da camada de carbonato de cálcio que, como será mostrado mais adiante nos resultados de MEV/EDS, não proporcionou a precipitação de produtos de corrosão, possivelmente por não favorecer o aumento da concentração de íons de ferro sob a camada.

Além disto, no item 4.4.2, foram comparadas as tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 e identificado a formação de camadas menos compactas para as amostras polidas em relação às outras lixadas com as lixas #120 e #1200. Segundo Cheong, Gaskell e Neville (2013), a adesão da camada de incrustação formada é fortemente influenciada pela rugosidade da superfície e que a tensão de cisalhamento para a remoção da camada aderida deve ser muito maior em uma superfície mais rugosa. Isto se deve à superfície mais rugosa ter uma maior área de contato, promovendo

uma maior adesão da incrustação na superfície. Além disto, é sugerido que superfícies mais rugosas possuem mais locais de nucleação (picos) e mais abrigos para incrustação (vales). A amostra polida tem menos locais de nucleação (picos) e menos abrigos para incrustação (vales) em relação às superfícies mais rugosas. Como consequência, a camada formada de incrustação pode ser mais facilmente removida pelo fluxo e o mesmo pode ocorrer para os produtos de corrosão formados.

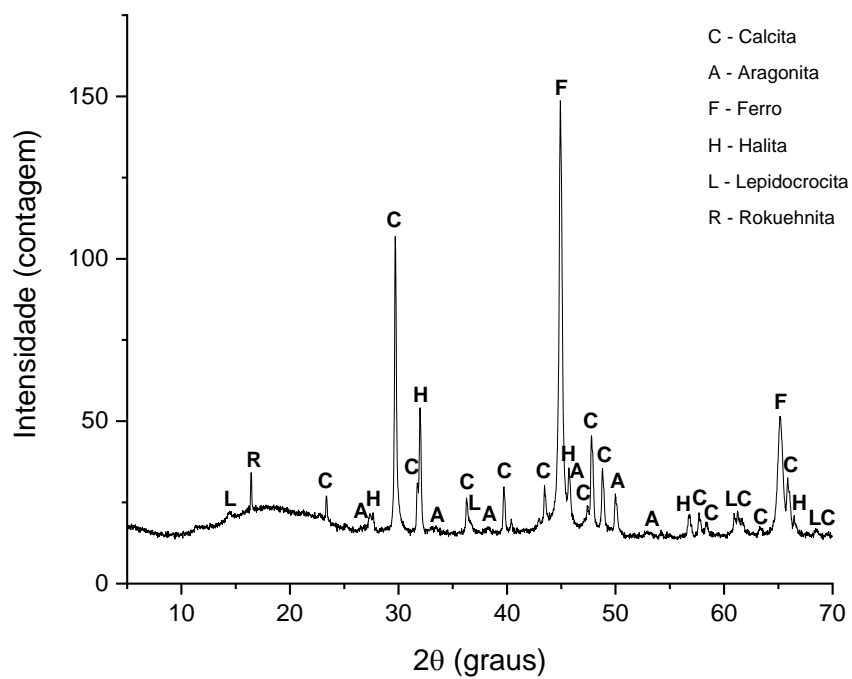
Liu et al. (2011) relaciona a formação de aragonita com a formação de produtos de corrosão, pois íons metálicos migram para a solução podendo induzir a formação de aragonita, o que foi observado para os Testes 12 (lixa #120) e 16 (lixa #1200). Para o Teste 20 (polido), também é possível que tanto os produtos de corrosão como os cristais de aragonita tenham sido desprendidos da superfície pelo fluxo, não permitindo a identificação destes compostos pela difração de raios X.

Figura 4.16. Análise de difração de raios X do Teste 12 (lixa #120, experimento de 3 horas).



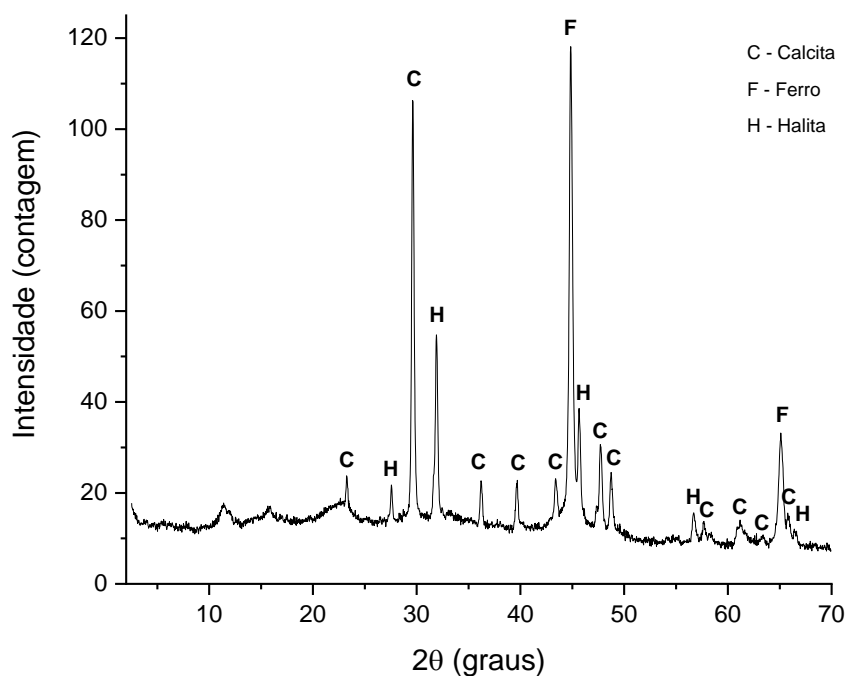
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.17. Análise de difração de raios X do Teste 16 (lixa #1200, experimento de 3 horas).



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.18. Análise de difração de raios X do Teste 20 (polido, experimento de 3 horas).



Fonte: Próprio autor.

Comparando os resultados da tabela 4.11, que apresenta o resumo dos resultados da análise de difração de raios X dos Teste 12 (lixa #120), 16 (lixa #1200) e 20 (polido) dos experimentos de 3 horas, com o resultado de difração de raios X do Teste 04 (tabela 4.4), nestes três primeiros não foi encontrada a vaterita (uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio), como foi encontrada no Teste 04 (com fluxo, mas com menor teor de NaHCO_3 de 1,68 g/L). Este fato pode ter ocorrido pois a concentração de bicarbonato de sódio dos Testes 12, 16 e 20 foi maior do que a concentração do Teste 04. Altay, Shahwan e Tanoğlu (2007) e Ševčík et al. (2015) citam que o grau de saturação e a concentração dos reagentes são parâmetros que podem afetar a formação das formas de cristais do carbonato de cálcio. Neste sentido, uma maior concentração do NaHCO_3 não deve ter favorecido a formação da vaterita.

Tabela 4.11. Comparação dos resultados da análise de difração de raios X dos Teste 12 (lixa #120), 16 (lixa#1200) e 20 (polido).

Teste 12 (lixa #120)	Teste 16 (lixa #1200)	Teste 20 (polido)
Calcita (CaCO_3)	Calcita (CaCO_3)	Calcita (CaCO_3)
Aragonita (CaCO_3)	Aragonita (CaCO_3)	Ferro (Fe)
Ferro (Fe)	Ferro (Fe)	Halita (NaCl)
Halita (NaCl)	Halita (NaCl)	
Lepidocrocita FeO(OH)	Lepidocrocita FeO(OH)	
Rokuehnita ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Rokuehnita ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	

Fonte: Próprio autor.

4.4.2.2. Análise de cálcio e ferro espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A quantidade de carbonato de cálcio incrustada na superfície do aço-carbono foi analisada utilizando o ICP-OES após diluição da camada de incrustação em 10 mL de solução de Clarke por 30 minutos e posterior ajuste do volume para 50 mL com água destilada.

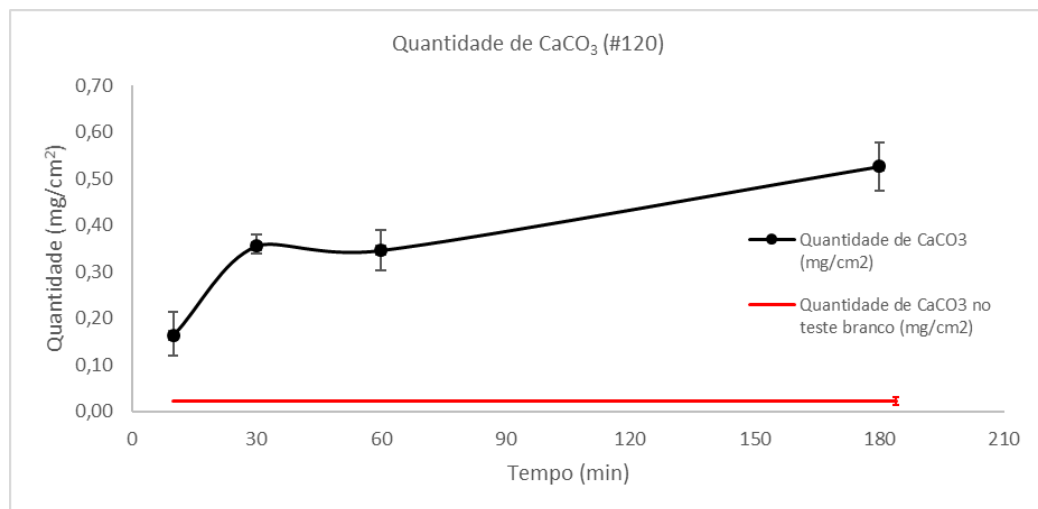
Para esta análise, foram realizados testes brancos para cada tratamento de superfície (#120, #1200 e polida), nos quais as amostras de aço-carbono, sem camada de incrustação, também foram submetidas à imersão de 30 minutos em solução de Clarke. Este teste foi realizado pois as amostras de aço-carbono embutidas eram reaproveitadas de um experimento para o outro, sendo preciso confirmar se não haveria cálcio presente na resina de embutimento, proveniente do experimento anterior, que pudesse interferir na medida realizada. Para tanto, os testes brancos foram feitos em triplicata e as médias destes testes foram subtraídas dos resultados das análises dos experimentos.

As figuras 4.19 (testes 09 a 12), 4.20 (testes 13 a 16) e 4.21 (testes 17 a 20) mostram os resultados obtidos para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, respectivamente, representando os experimentos com duração de 10, 30, 60 e 180 minutos. Os dados que foram mostrados nas figuras são os resultados da diferença entre a média dos dados obtidos na análise dos experimentos e a média dos dados obtidos para o teste branco. A média de resultados dos testes brancos foi de 0,040, 0,064 e 0,067 mg de CaCO_3 para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, respectivamente, e foram representadas nas figuras 4.19, 4.20 e

4.21 pelas retas na cor vermelha. Além disto, foram mostrados os pontos de máximo e mínimo obtidos para as triplicatas dos experimentos realizadas.

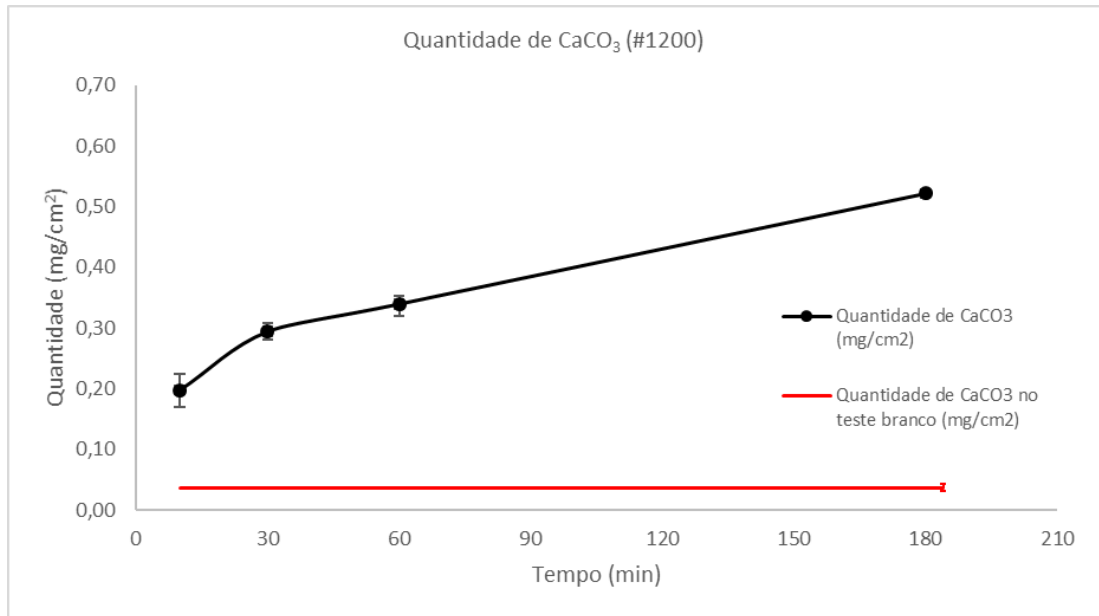
Observando as figuras 4.19, 4.20 e 4.21 é possível verificar que a quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aumentou ao longo do tempo para todas as superfícies analisadas, como já observado anteriormente por Chen, Neville e Yuan (2005).

Figura 4.19. Quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aderida nas superfícies de aço-carbono lixadas com a lixa #120 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos (testes 09 a 12).



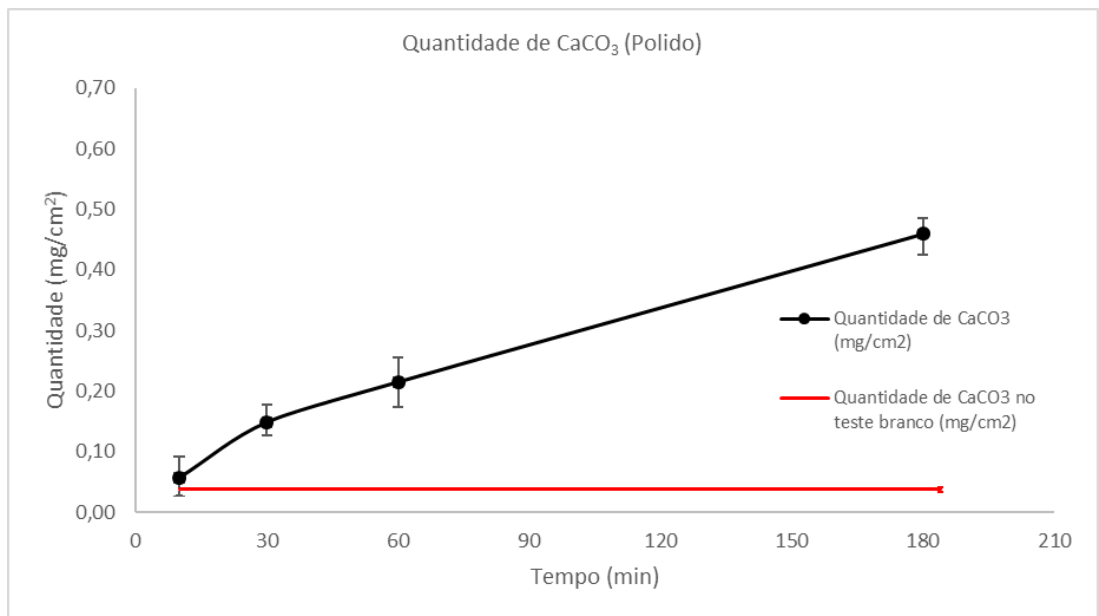
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.20. Quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aderida nas superfícies de aço-carbono lixadas com a lixa #1200 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos (testes 13 a 16).



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.21. Quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aderida nas superfícies de aço-carbono polidas com pasta de diamante de 1 μm após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos (testes 17 a 20).

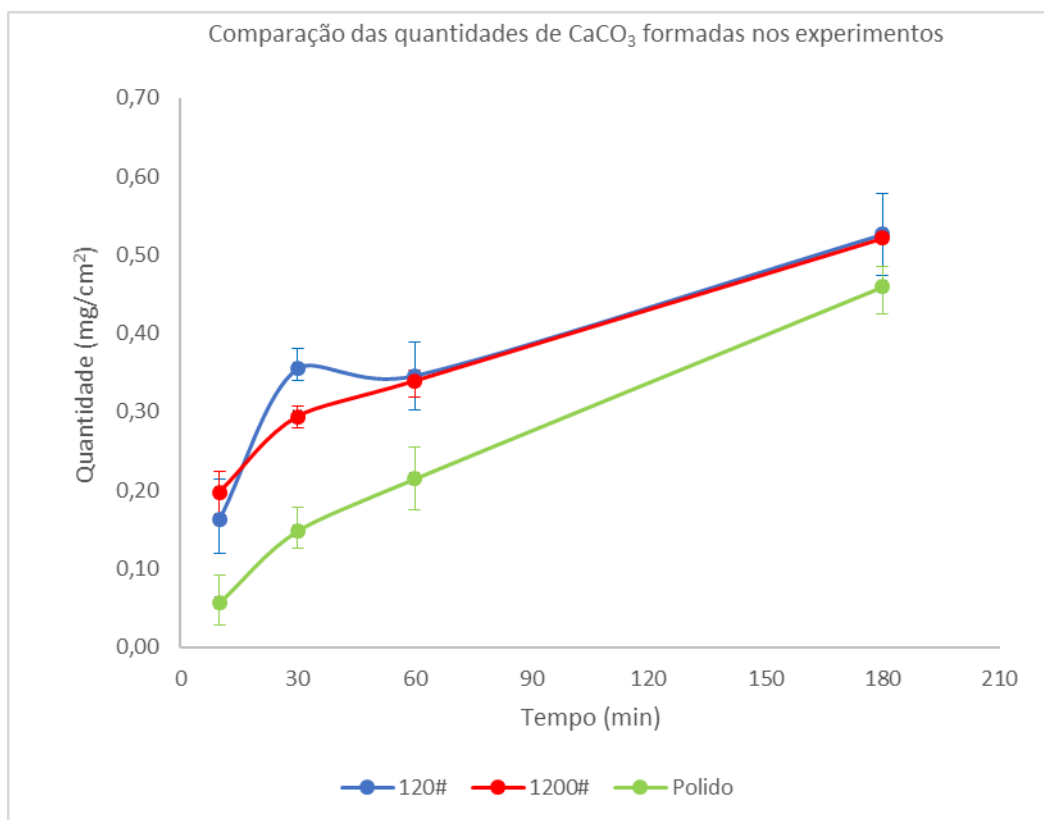


Fonte: Próprio autor.

Comparando os resultados obtidos para as diferentes amostras na análise de ICP-OES, é possível observar pela figura 4.22 que a diferença entre as quantidades de carbonato de cálcio aderidas nas amostras de aço-carbono lixadas com as lixas

#120 e #1200 não foi muito significativa. Entretanto, a quantidade de incrustação aderida na superfície polida foi menor em relação às primeiras, indicando que substratos com rugosidade bem menor (superfície mais lisa), possuem menor tendência de incrustação de carbonato de cálcio, como já observado em estudos como o de Eroini et al. (2011), Keysar et al. (1994) e Alahmad (2008). Como já descrito anteriormente, a amostra polida além de ter menos áreas de nucleação e pontos de abrigo para a incrustação também pode apresentar uma camada de incrustação menos aderida e mais fácil de ser removida através do fluxo (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

Figura 4.22. Comparação das quantidades de incrustação de carbonato de cálcio aderidas nas superfícies de aço-carbono lixadas com as lixas #120, #1200 e polida após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.



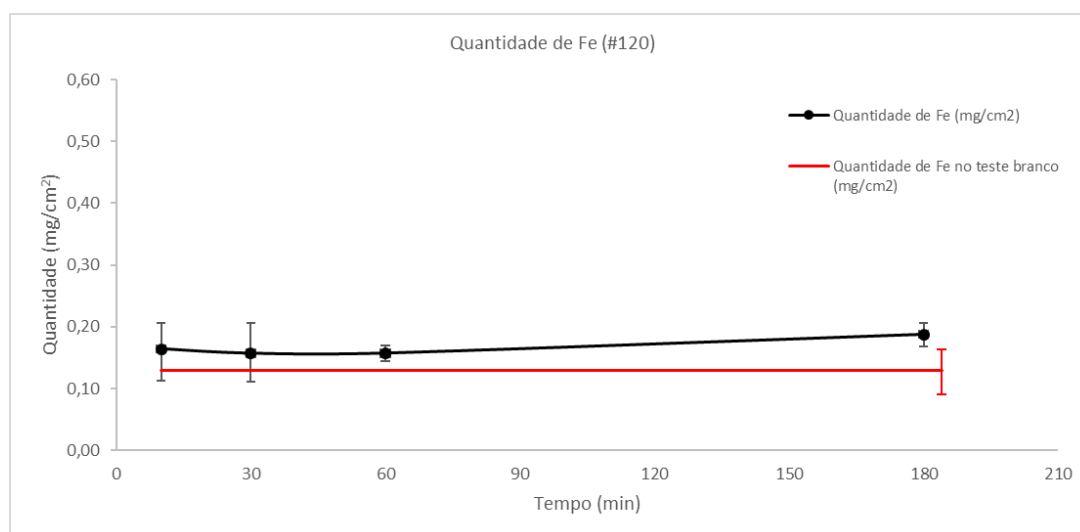
Fonte: Próprio autor.

A quantidade de ferro das amostras também foi analisada através de ICP-OES pela detecção deste elemento presente na camada de incrustação, que poderia dar uma visão do processo corrosivo que ocorreu nestes experimentos e permaneceram depositados junto com a camada de CaCO₃.

Também foram realizados testes brancos para cada tratamento de superfície (#120, #1200 e polida), devido ao reaproveitamento das amostras de aço-carbono embutidas e confirmação se não haveria ferro presente na resina de embutimento proveniente do experimento anterior. Porém, neste caso, as médias dos resultados dos testes brancos, realizados em triplicata, não foram descontadas dos valores dos resultados da quantidade de ferro dos experimentos, pois os valores entre testes brancos e experimentos foram muito próximos, como pode ser observado a seguir, e não seria possível observar nem mesmo uma tendência da quantidade de ferro presente entre as amostras.

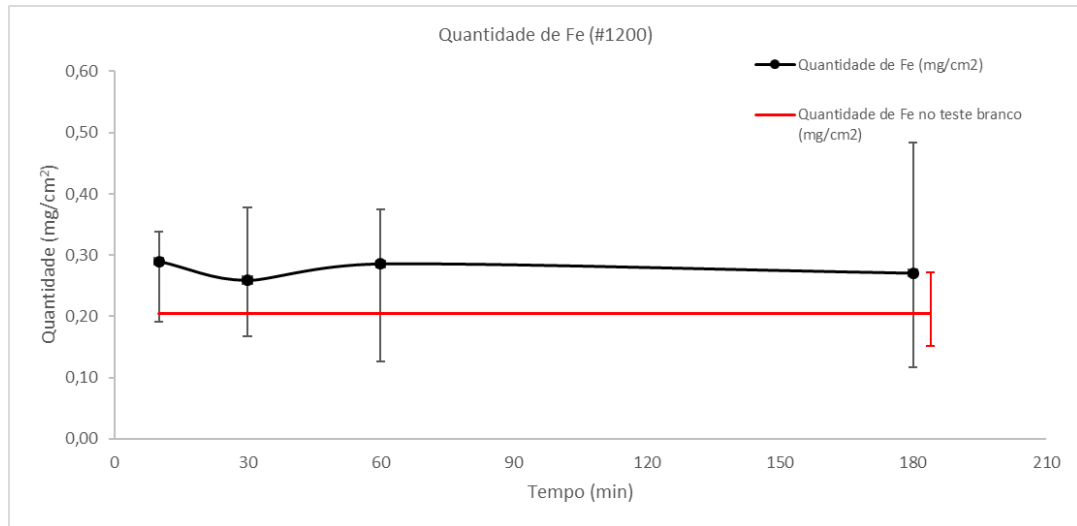
As figuras 4.23, 4.24 e 4.25 mostram os resultados obtidos para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, respectivamente, representando os experimentos com duração de 10, 30, 60 e 180 minutos. Os dados que foram mostrados nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25 na cor preta, indicam a média dos dados obtidos para os experimentos de incrustação sem descontar a média dos dados obtidos para o teste branco. As médias dos resultados dos testes brancos foram representados nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25 pelas retas na cor vermelha. Além disto, foram mostrados os pontos de máximo e mínimo obtidos para as triplicatas realizadas, tanto para os pontos experimentais quanto para os pontos dos testes brancos.

Figura 4.23. Quantidade de ferro encontrada na camada de incrustação nas amostras de aço-carbono lixadas com a lixa #120 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.



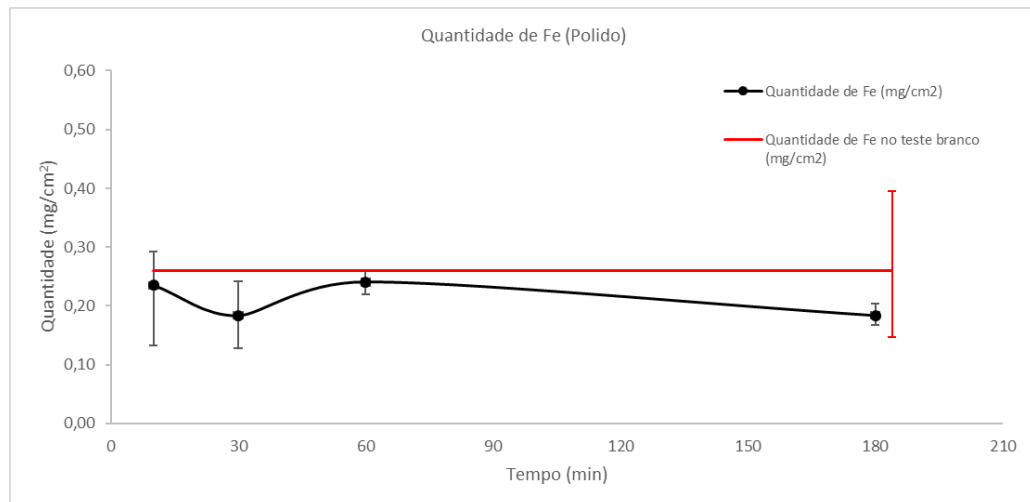
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.24. Quantidade de ferro encontrada na camada de incrustação nas amostras de aço-carbono lixadas com a lixa #1200 após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.25. Quantidade de ferro encontrada na camada de incrustação nas amostras de aço-carbono polidas com pasta de diamante de 1 μm após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos.



Fonte: Próprio autor.

As figuras 4.26a-b são duas representações do mesmo gráfico e apresentam uma compilação dos dados das figuras 4.23, 4.24 e 4.25. Para uma melhor visualização, na figura 4.26a tem apenas indicação dos pontos de máximo e mínimo para os testes brancos e não para os resultados dos experimentos. Já na figura 4.26b foram representados todos os pontos de máximo e mínimo, para os experimentos e os testes brancos.

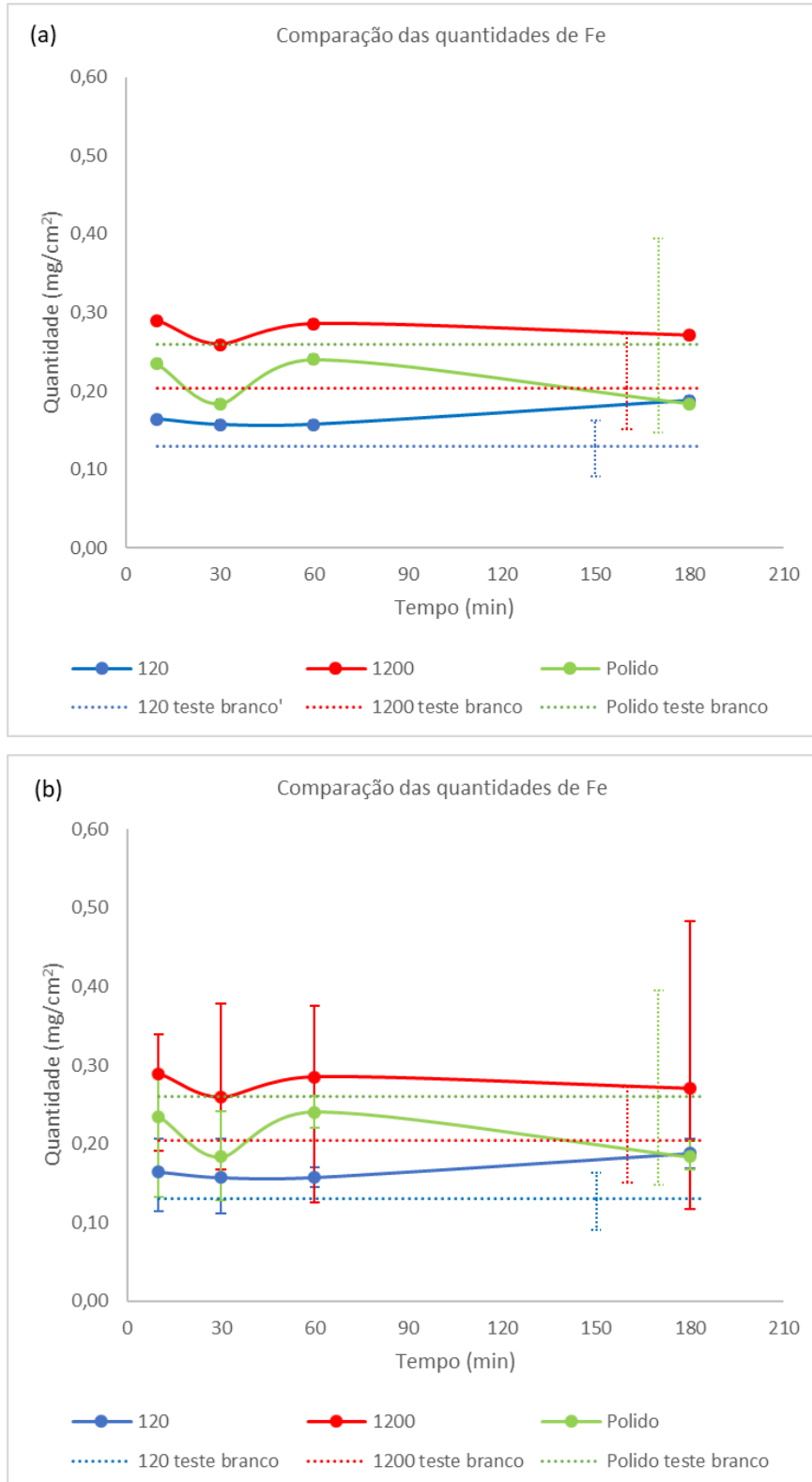
Pela figura 4.26a, é possível verificar que no geral, as médias das quantidades de ferro encontradas na análise de ICP-OES apresentaram-se estáveis ao longo do tempo para todas as lixas, todos os pontos estão dentro da faixa que compreende 0,3 e 0,5 mg, e foram similares aos valores obtidos para os testes brancos.

Considerando-se somente o efeito do preparo de superfície dos testes brancos, é possível verificar um ataque da solução de Clarke ao substrato durante os 30 minutos de imersão.

A solução de Clarke normalmente é utilizada para a limpeza/remoção de produtos de corrosão de materiais ferrosos como ferro e aço-carbono, sem que ocorra o ataque intenso ao material em questão. Esta característica é devido à adição do trióxido de antimônio (Sb_2O_3) ao HCl, que serve como um inibidor de ataque, e o cloreto estanhoso ($SnCl_2$), que é utilizado para reduzir o cloreto férrico produzido (suposto em aumentar a corrosão) a cloreto ferroso (que parece não afetar o material) (WADE; LIZAMA, 2015). Sam et al. (2015), realizaram um teste para determinar a eficiência da inibição de corrosão desta solução, deixando um aço-carbono imerso em solução de Clarke por 5 minutos e obtiveram 93,22% de eficiência.

O ataque da solução de Clarke das amostras do teste branco foi menor para a amostra mais rugosa (lixa #120), e tendeu a ser maior para as outras amostras. No caso do teste branco da amostra polida, que apresentou o maior teor de ferro em relação às outras amostras, uma possível explicação é que ao se realizar o polimento, existe uma maior remoção da camada de óxidos na superfície e isto favorece um maior ataque ao substrato. O metal exposto ao ar pode ser combinado com o oxigênio e formar uma camada protetora de óxido (GENTIL, 1996).

Figura 4.26. Comparação das quantidades de Fe obtidas na análise de ICP-OES para amostras de aço-carbono lixadas com as lixas #120, #1200 e polida após experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos. (a) Pontos de máximo e mínimo indicados apenas para testes brancos; (b) Indicação de pontos de máximo e mínimo para testes brancos e para experimentos



Fonte: Próprio autor.

Considerando as características da solução de Clarke e observação dos pontos de experimento de incrustação e testes brancos similares dos gráficos, na camada de incrustação existe a presença do ferro proveniente de processo corrosivo, que tendeu a ser menor para a amostra mais rugosa (lixa #120). Neste sentido, possivelmente, a camada de incrustação de carbonato de cálcio criou uma proteção contra corrosão nas amostras lixadas com a lixa #120, durante os experimentos, minimizando a corrosão das amostras de aço-carbono. Porém, como a corrosão encontrada não foi nula, é possível deduzir que a camada de incrustação formada era porosa, como exemplificado por Cheong, Gaskell e Neville (2013), deixando pontos do substrato em contato com a solução de teste e assim facilitando o processo corrosivo no meio contendo NaCl nestes pontos. Além disso, é suposto que as quantidades de ferro encontradas na análise de ICP-OES foram parte provenientes do experimento de incrustação e parte da imersão das amostras na solução de Clarke.

Em uma análise geral, a determinação do teor de ferro pela análise de ICP-OES não trouxe resultados muito conclusivos em relação à ocorrência de corrosão nos experimentos de incrustação. Os substratos já sofreram ataque pela solução de Clarke e os valores da quantidade de ferro obtidos para as amostras destes testes brancos foram próximos aos valores obtidos para as amostras nas quais os experimentos foram realizados. O foco do procedimento de preparo da análise de ICP-OES com a solução de Clarke foi dissolver a camada de incrustação formada nas amostras para determinação da quantidade de carbonato de cálcio, porém o tempo de imersão de 30 minutos pode ter sido elevado. Este fato não permitiu uma avaliação mais concreta da quantidade de ferro relacionada apenas às amostras nas quais houve a realização de experimentos. Para uma melhor avaliação da corrosão relacionada com o processo de incrustação foram realizadas medidas eletroquímicas, cujos resultados ainda serão discutidos neste trabalho no item 4.4.2.4.

4.4.2.3. Análises de microscopia eletrônica de varredura acoplado a EDS (MEV/EDS)

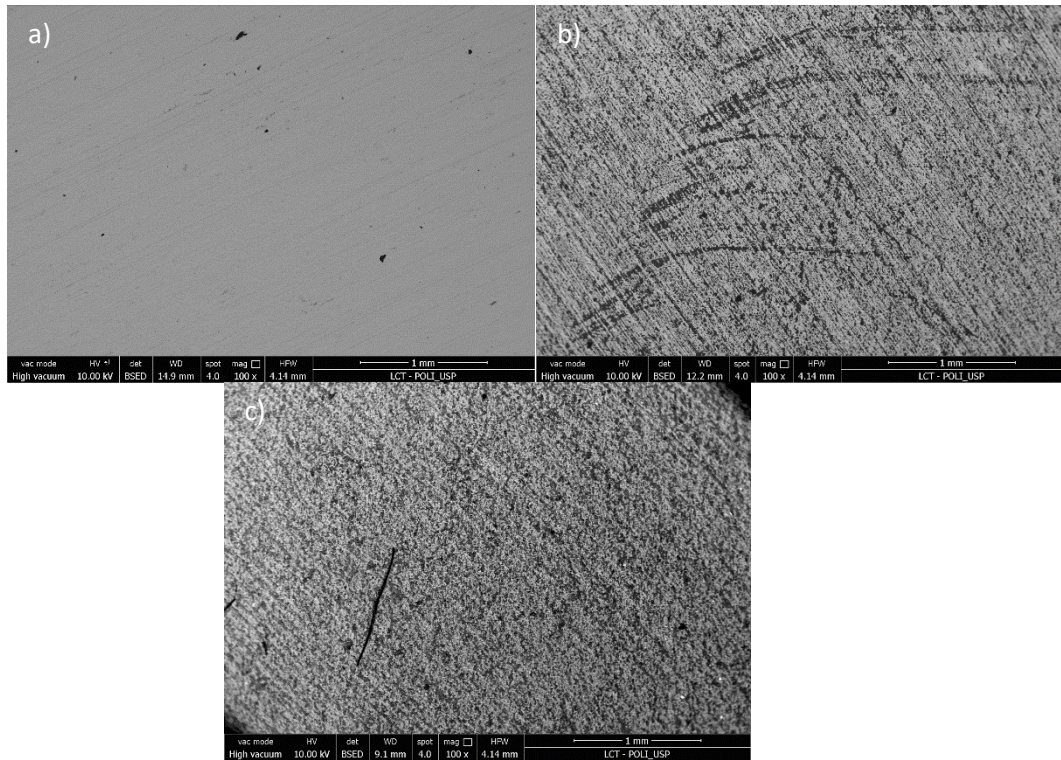
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) foram utilizadas para a análise de morfologia e distribuição dos cristais formados. Nesta etapa de testes foi verificada e comparada a formação de cristais de carbonato de

cálcio nos substratos lixados com as lixas #120, #1200 e polidas, em tempos de experimento de 10 minutos e 3 horas, todos na presença de fluxo.

As imagens obtidas nesta análise correspondem aos testes realizados nas mesmas condições dos Testes 09 e 12 (lixa #120, tempo de 10 minutos e 3 horas, respectivamente), Testes 13 e 16 (lixa #1200, tempo de 10 minutos e 3 horas, respectivamente) e Testes 17 e 20 (polidos, tempo de 10 minutos e 3 horas, respectivamente), estes testes estão descritos na tabela 3.5 e figura 3.14.

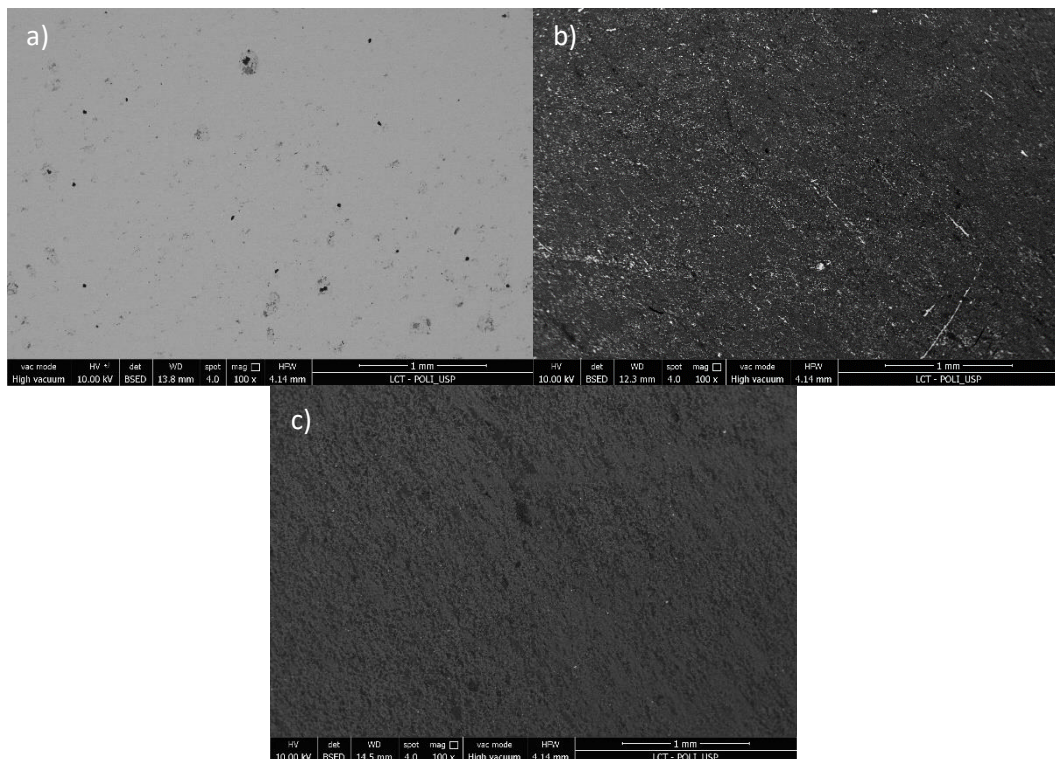
As imagens de MEV de elétrons retroespalhados mostradas nas figuras 4.27, 4.28 e 4.29 correspondem a imagens, com magnificação de 100x, das amostras antes da realização dos experimentos de incrustação e após experimentos de 10 minutos e 3 horas, em que as amostras foram lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, respectivamente. Inicialmente, comparando as imagens relacionadas às amostras antes dos experimentos (figuras 4.27a, 4.28a e 4.29a) e após (figuras 4.27b-c, 4.28b-c e 4.29b-c), pode ser observado que existe uma camada aderida à superfície, indicando a formação de incrustação. No entanto, é possível verificar que nos experimentos de 3 horas (figuras 4.27c, 4.28c e 4.29c), a camada de incrustação formada é mais compacta em relação aos experimentos de 10 minutos (figuras 4.27b, 4.28b e 4.29b), mostrando que a formação de incrustação de carbonato de cálcio já foi iniciada desde o contato entre a amostra de aço-carbono e a solução de teste, aumentando a quantidade de depósito ao longo do tempo. Também é possível observar ranhuras do substrato nas imagens dos experimentos de 10 minutos (figuras 4.27b, 4.28b e 4.29b), indicando que a camada de incrustação formada neste período não é compacta. Adicionalmente, em 10 minutos, nota-se que uma quantidade de material depositado pode ter sido desprendida do substrato por causa do fluxo, o que não é possível observar nas imagens que representam os experimentos de 3 horas (figuras 4.27c, 4.28c e 4.29c).

Figura 4.27. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #120. Testes 09 e 12 - (a) antes do experimento de incrustação; (b) experimento com vazão 10 min; (c) experimento com vazão 3 horas.



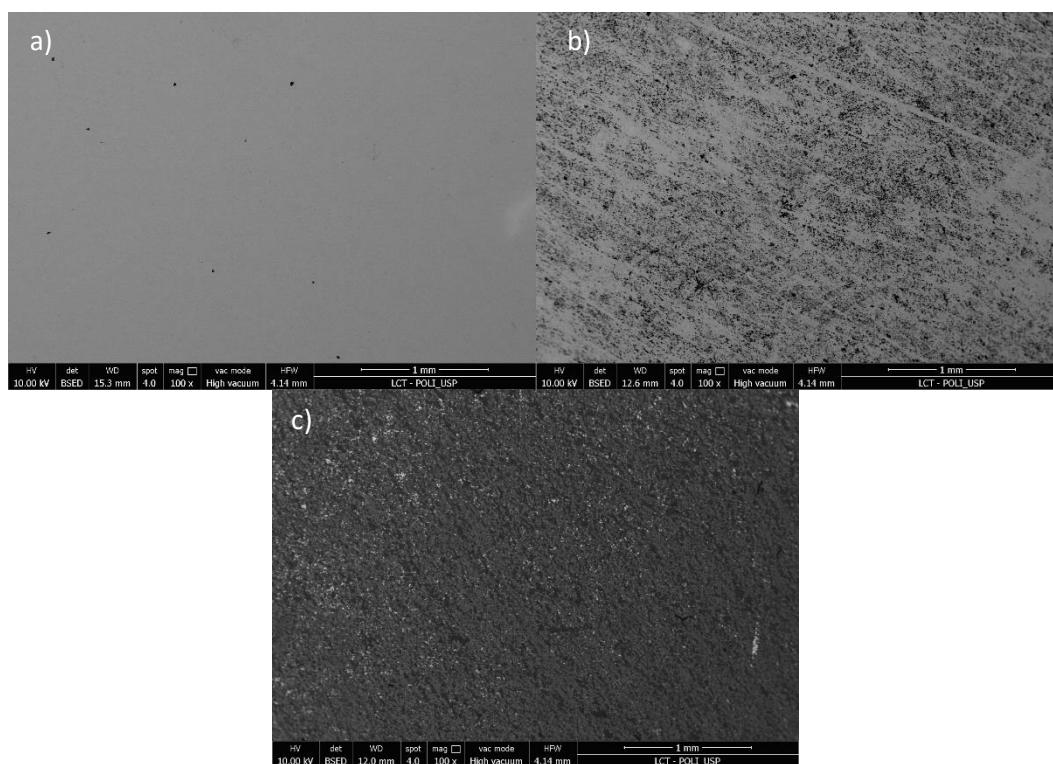
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.28. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras lixadas com lixa #1200. Testes 13 e 16 - (a) antes do experimento de incrustação; (b) experimento com vazão 10 min; (c) experimento com vazão 3 horas.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.29. Imagens do MEV de elétrons retroespalhados com magnificação de 100x para as amostras polidas. Testes 17 e 20 - (a) antes do experimento de incrustação; (b) experimento com vazão 10 min; (c) experimento com vazão 3 horas.



Fonte: Próprio autor.

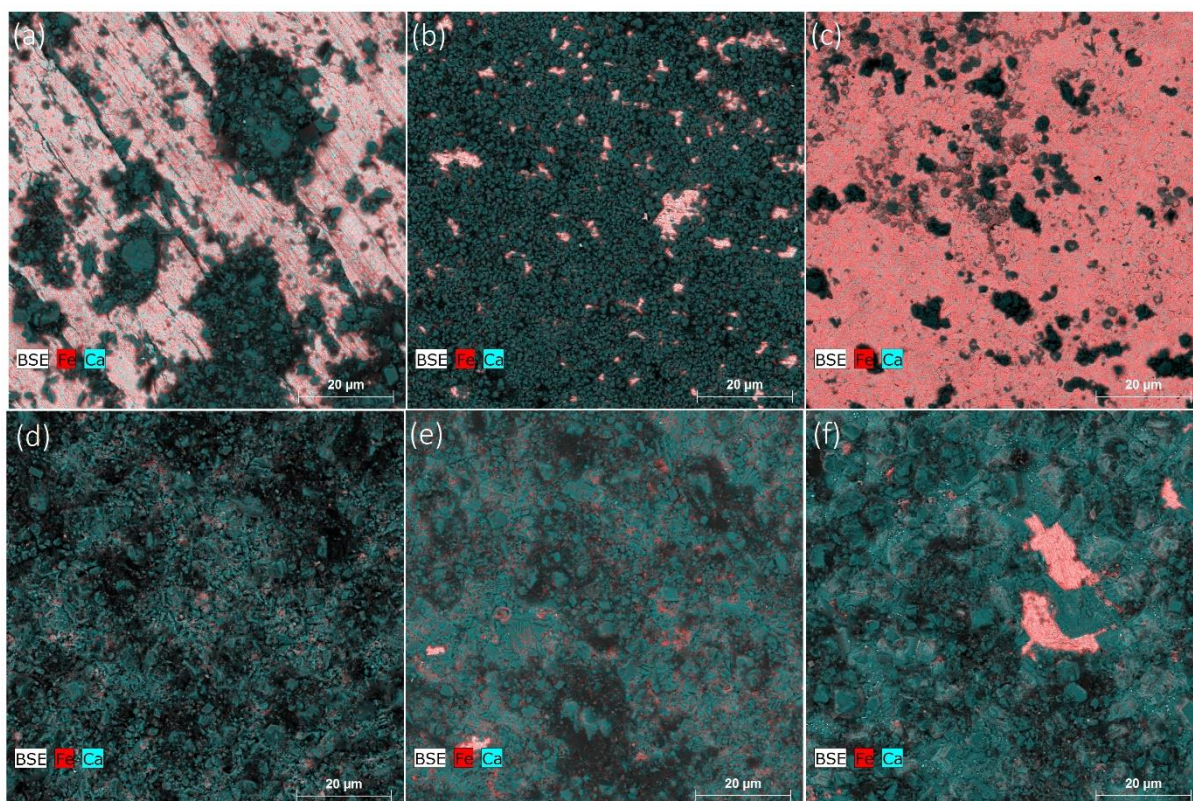
A figura 4.30 mostra a análise de EDS de mapeamento para os elementos ferro e cálcio depositados na superfície das amostras após a realização dos experimentos, cujas imagens de elétrons retroespalhados foram apresentadas nas figuras 4.27, 4.28 e 4.29. O elemento ferro pode estar associado ao substrato ou à sua presença na camada de incrustação e foi representado pela cor vermelha. Já o elemento cálcio pode estar presente na incrustação de carbonato de cálcio e foi representado pela cor azul.

As figuras 4.30a-c mostram imagens que representam os experimentos com duração de 10 minutos e as figuras 4.30d-f, imagens dos experimentos com duração de 3 horas, para todos os pré-tratamentos.

Como já observado anteriormente, as imagens que representam os experimentos de 10 minutos mostram menor quantidade de incrustação, com uma parte do substrato exposto (cor vermelha), ao contrário do que ocorre com os experimentos de 3 horas, onde predominou a presença de cálcio (cor azul). Comparando as imagens dos experimentos com duração de 10 minutos, é possível observar que a amostra lixada com a lixa #120 apresentou cristais de tamanho maior em relação às outras duas amostras e que a amostra polida obteve menor adesão de cristais em relação às demais. Comparando as imagens dos experimentos com

duração de 3 horas também é possível observar que a amostra polida teve menor adesão de cristais em relação às outras duas e que, a amostra lixada com a lixa #1200 teve menor adesão de cristais em relação a amostra lixada com a lixa #120.

Figura 4.30. Imagens de EDS *mapping*. (a) experimento com a lixa #120 por 10 minutos; (b) experimento com a lixa #1200 por 10 minutos; (c) experimento com a amostra polida por 10 minutos; (d) experimento com a lixa #120 por 3 horas; (e) experimento com a lixa #1200 por 3 horas; (f) experimento com a amostra polida por 3 horas.



Fonte: Próprio autor.

Para os experimentos já descritos neste item, também foram executadas microanálises elementares por EDS e os resultados estão apresentados nas figuras 4.31 a 4.36 com o objetivo de caracterizar os depósitos e a uniformidade da camada.

Pode-se verificar que, no geral, nestes depósitos existe a presença dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e cálcio (Ca) o que pode estar associado ao carbonato de cálcio. As discussões a respeito da presença dos cristais de carbonato de cálcio pelas análises de MEV/EDS foram baseadas nos resultados da difração de raios X, que confirmou a presença deste sal.

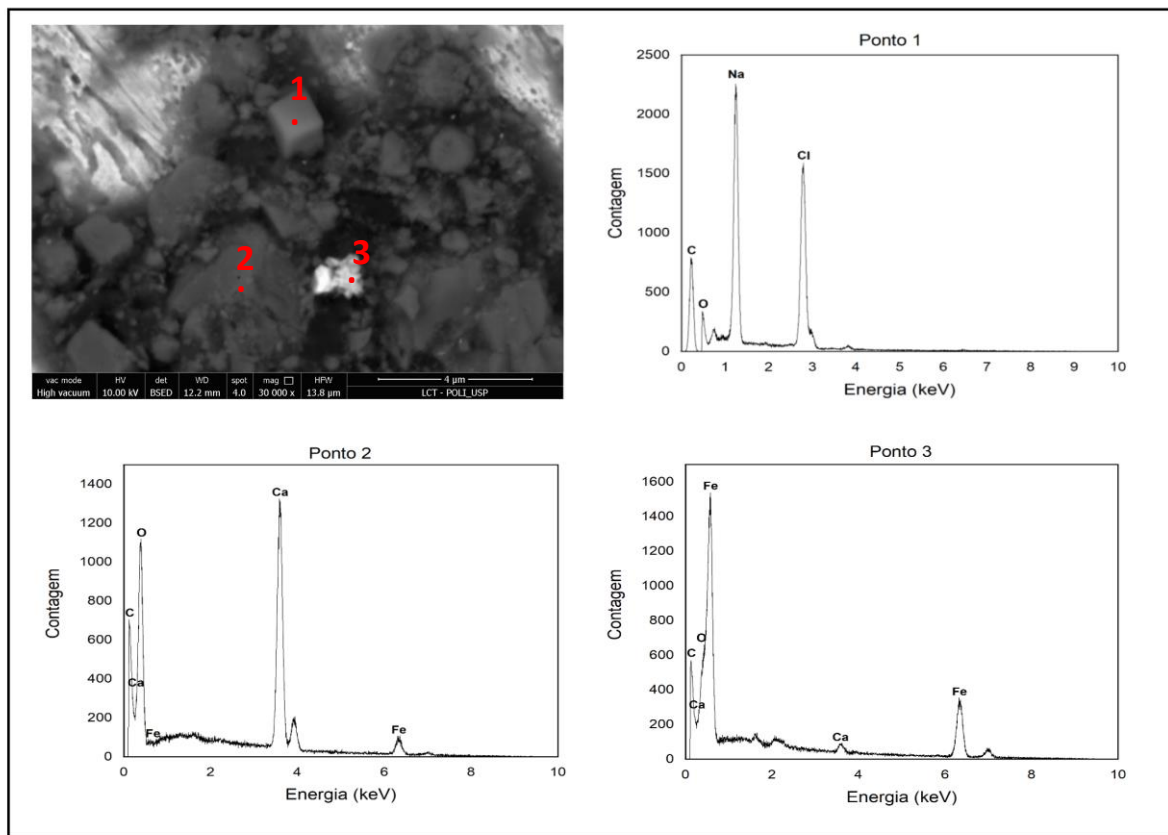
O ponto 3 da figura 4.31 (amostra lixada com lixa #120, experimento de 10min), ponto 1 da figura 4.33 (amostra lixada com lixa #1200, experimento de

10min), ponto 3 da figura 4.35 (amostra polida, experimento de 10min) e ponto 5 da figura 4.36 (amostra polida, experimento de 3 horas), podem representar uma falha na cobertura de incrustação, devido ao elevado teor de ferro encontrado (substrato de aço-carbono). É importante observar que as amostras que apresentaram esta possível falha de cobertura são as dos experimentos realizados por 10 minutos, nos quais ainda existiu menor quantidade de incrustação formada. Além destes é possível observar que esta falha também pode estar presente na amostra polida com experimento de 3 horas, indicando que existiu uma menor formação de incrustação ou menor adesão de incrustação neste tipo de superfície.

Além disso, o elemento ferro (Fe) também estava associado com elemento cálcio, da camada de incrustação, podendo representar produtos de corrosão como visto anteriormente na análise de difração de raios X. Como exemplos tem-se o ponto 2 da figura 4.31 (amostra lixada com lixa #120, experimento de 10min), ponto 1 da figura 4.32 (amostra lixada com lixa #120, experimento de 3 horas), ponto 2 da figura 4.33 (amostra lixada com lixa #1200, experimento de 10 min) e ponto 3 da figura 4.34 (amostra lixada com lixa #1200, experimento de 3 horas).

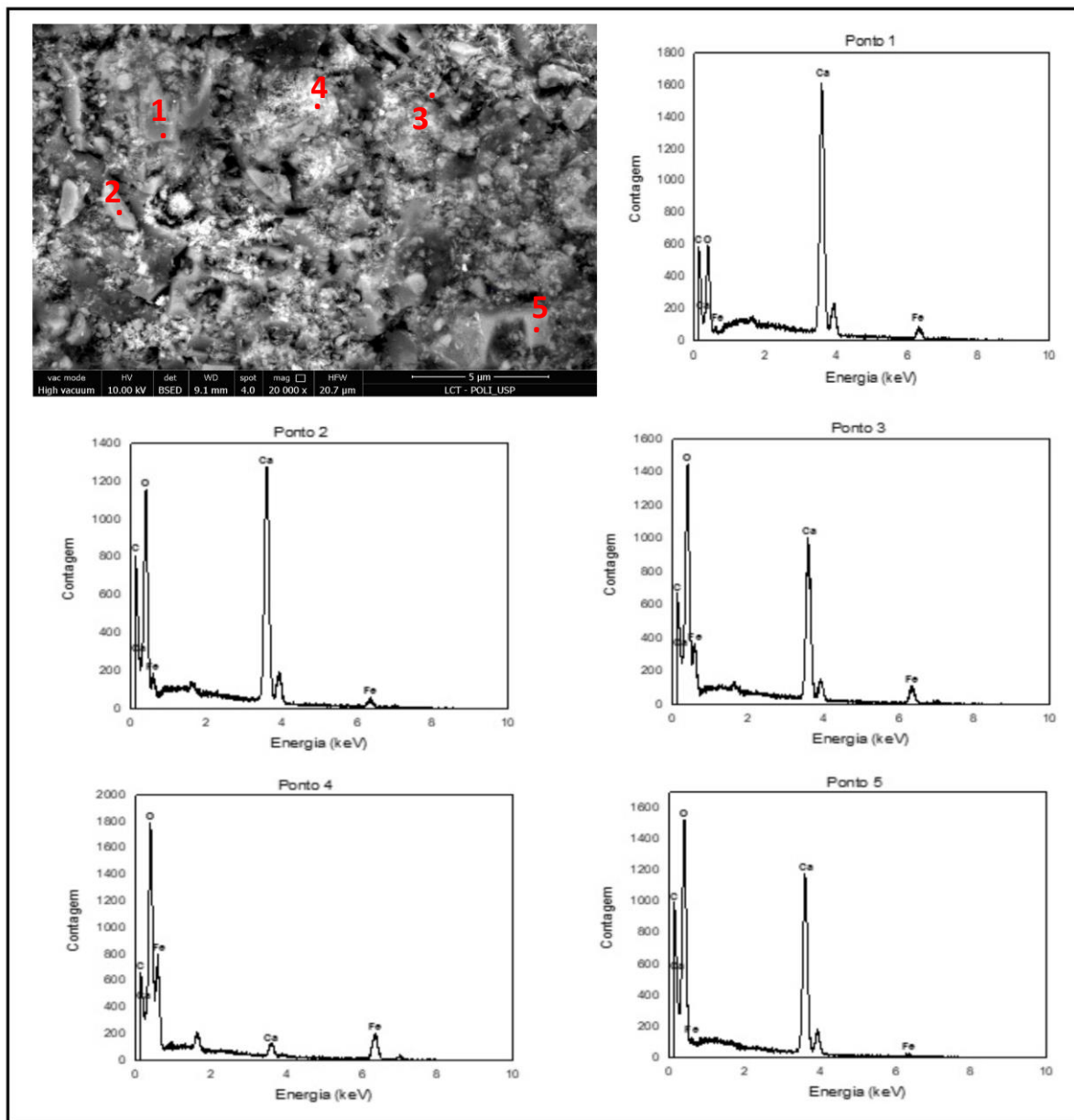
Nos pontos de experimentos realizados por 10 minutos – ponto 1 da figura 4.31 (amostra lixada com lixa #120, experimento de 10min), ponto 3 da figura 4.33 (amostra lixada com lixa #1200, experimento de 10min) e ponto 1 da figura 4.35 (amostra polida, experimento de 10min) – foi possível observar os elementos sódio (Na) e/ou cloro (Cl), podendo representar a presença de halita.

Figura 4.31. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #120, com experimento de duração de 10 minutos.



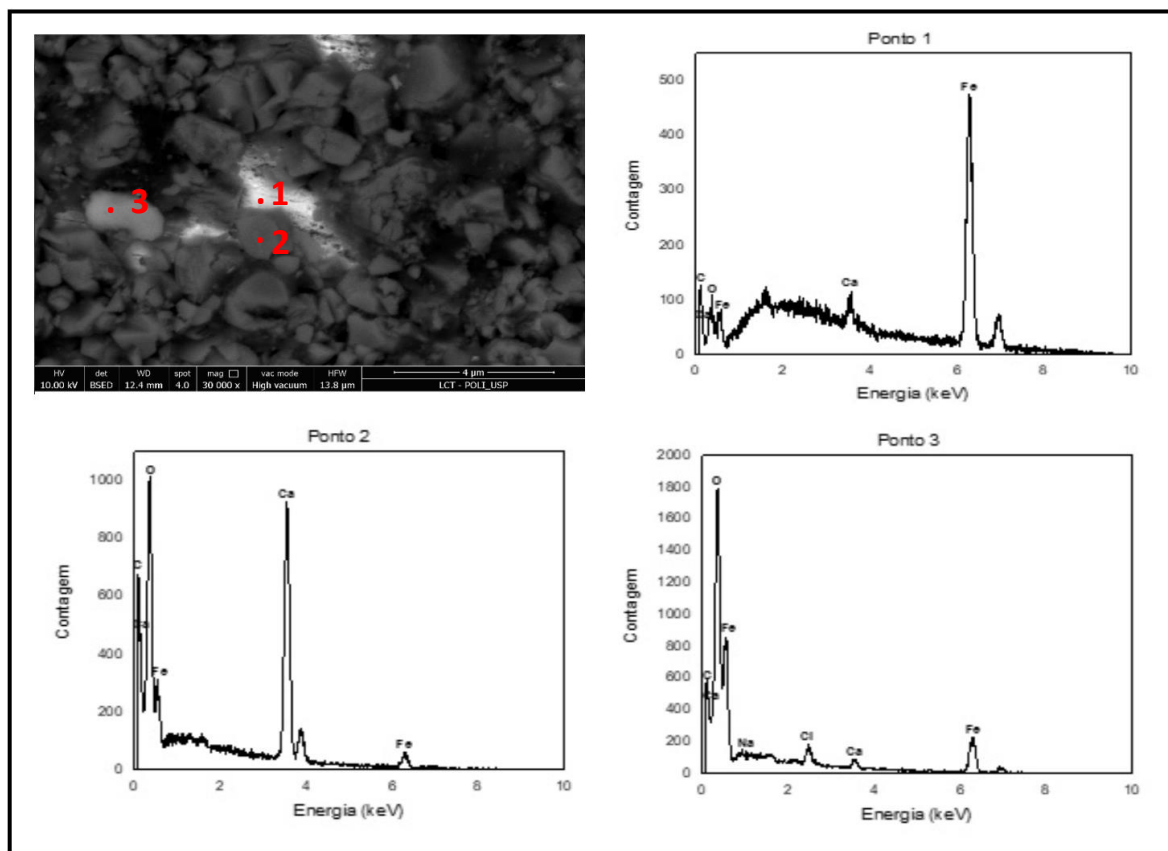
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.32. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #120, com experimento de duração de 3 horas.



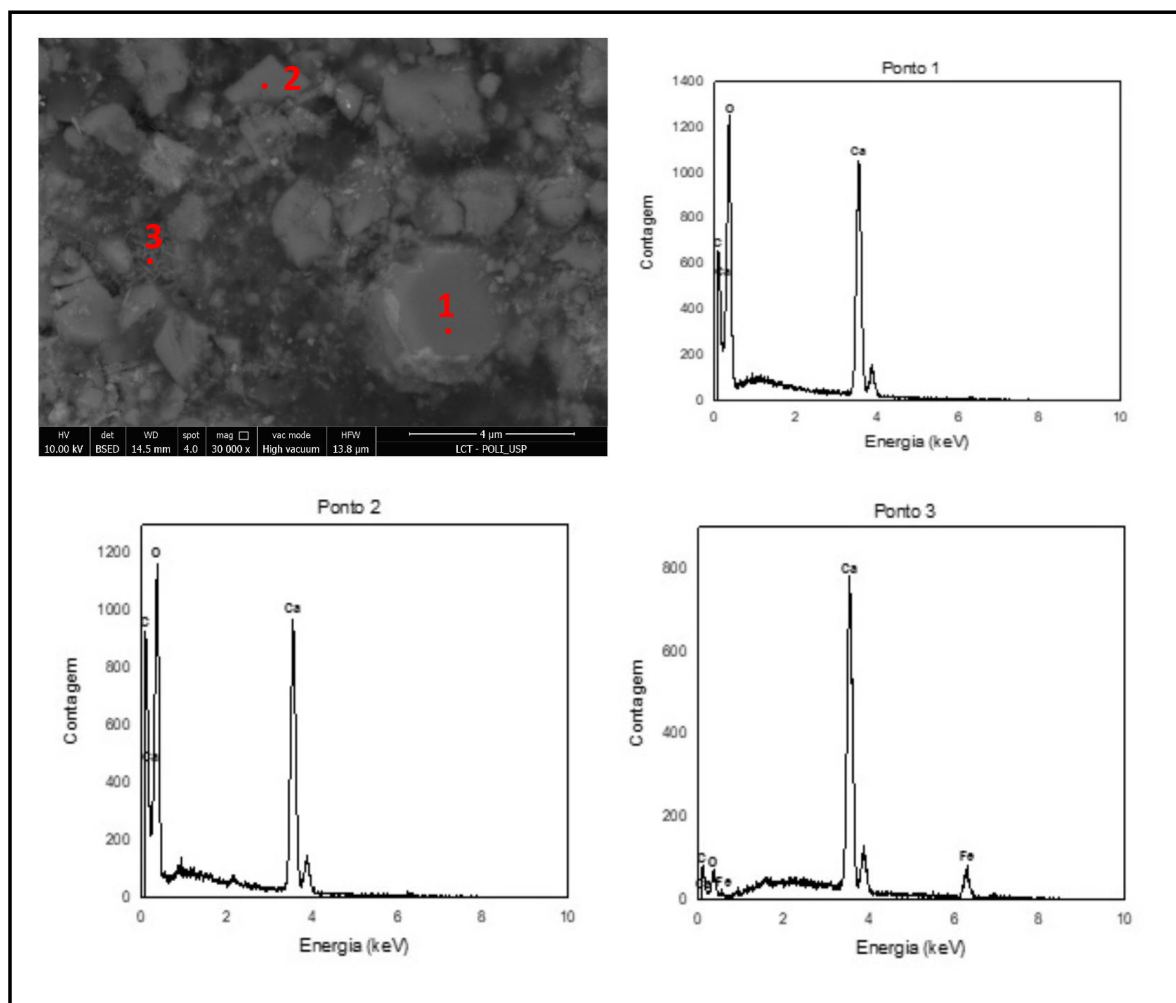
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.33. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #1200, com experimento de duração de 10 minutos.



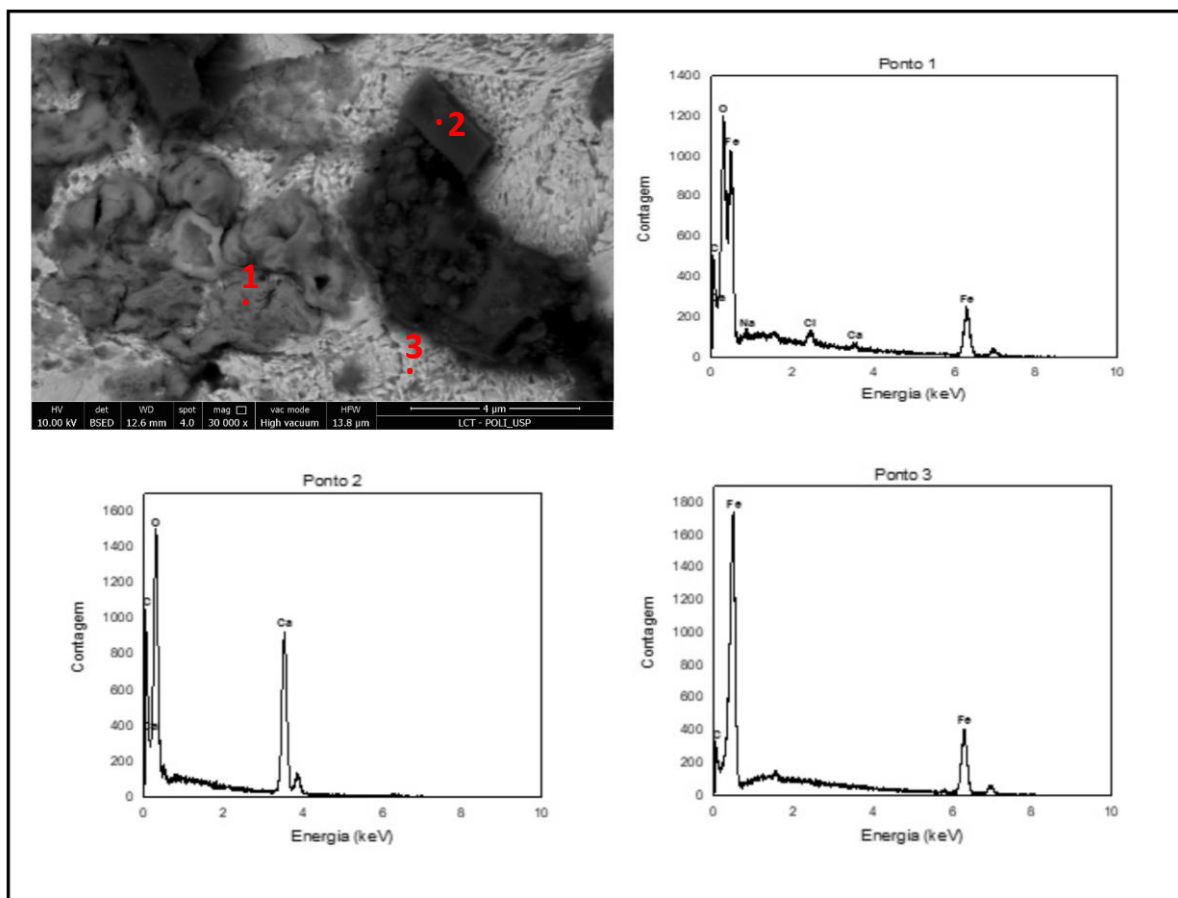
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.34. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra lixada com a lixa #1200, com experimento de duração de 3 horas.



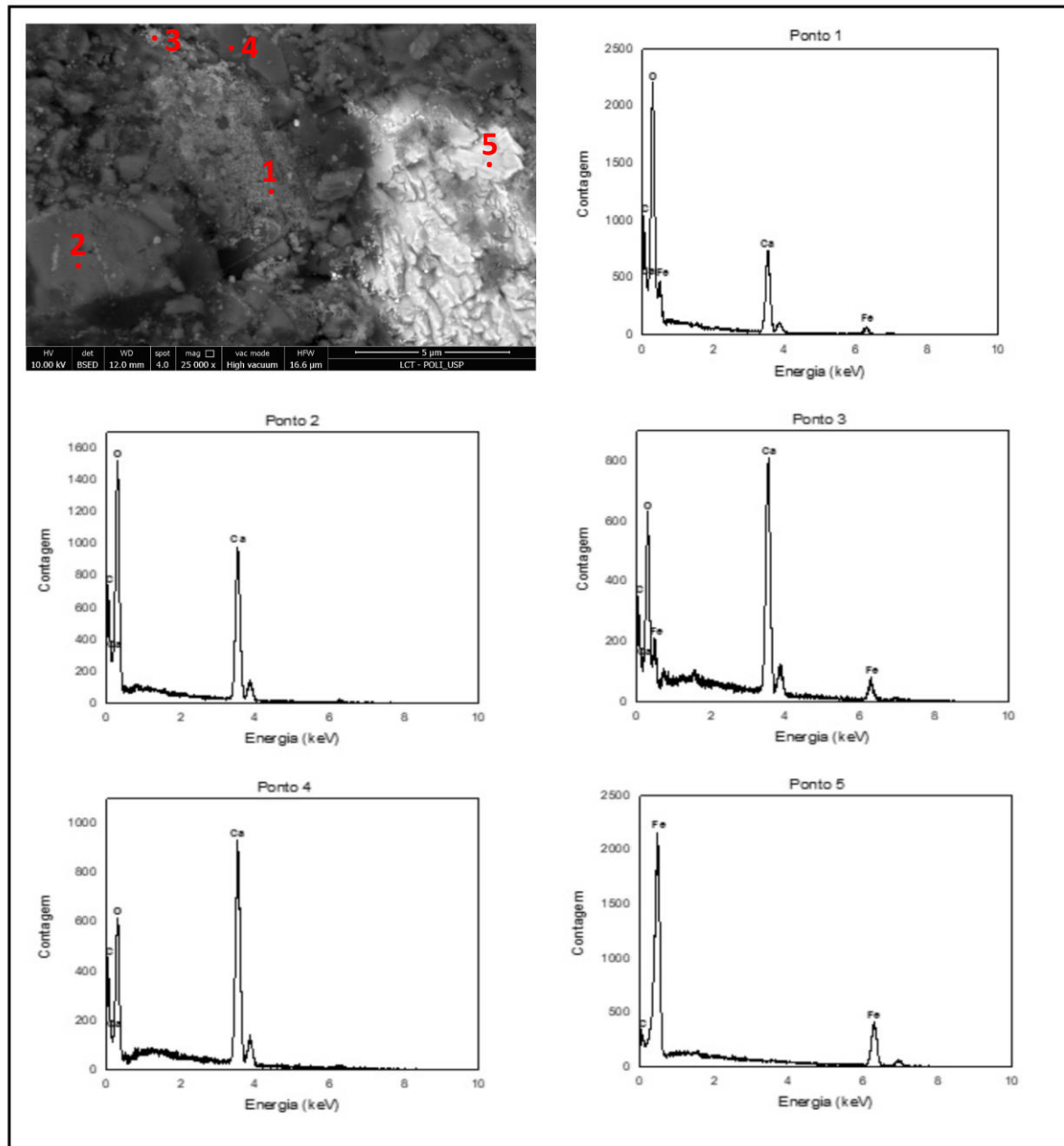
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.35. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra polida, com experimento de duração de 10 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.36. Imagens de MEV em elétrons retroespalhados com análise semi-qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das regiões selecionadas da amostra polida, com experimento de duração de 3 horas.



Fonte: Próprio autor.

As imagens de MEV de elétrons retroespalhados com magnificação 30000x, também foram obtidas para os mesmos experimentos e estão apresentadas na figura 4.37, mostrando que os cristais foram depositados e/ou formados randomicamente nas superfícies. Com relação aos depósitos formados, pode-se observar cristais com morfologia mais cúbica, bastão ou mais amorfa. Algumas destas morfologias também foram encontradas em estudos feitos por Eroini et al.

(2011), Liu et al. (2011) e Wang et al. (2013). Nestes estudos, menciona-se que a morfologia do carbonato de cálcio, associada à calcita tem a forma cúbica e à aragonita tem a forma de bastão, além da forma amorfa.

A aragonita (bastão) foi encontrada apenas nos experimentos com duração de 3 horas das amostras lixadas com as lixas #120 e #1200 (figura 4.37d-e). No experimento de 3 horas com a amostra polida (figura 4.37f), parece ter pouca ou nenhuma presença desta forma de carbonato de cálcio. Como já tinha sido observado anteriormente pela análise de difração de raios X (item 4.4.2.1), houve formação de aragonita nos experimentos de 3 horas das amostras lixadas com a lixa #120 (figura 4.16) e #1200 (figura 4.17), porém não foi encontrada no experimento com a amostra polida (figura 4.18). Como descrito anteriormente, na amostra polida, a aragonita pode ter sido removida pelo fluxo juntamente com produtos de corrosão, já que a camada formada neste tipo de superfície fica menos aderida.

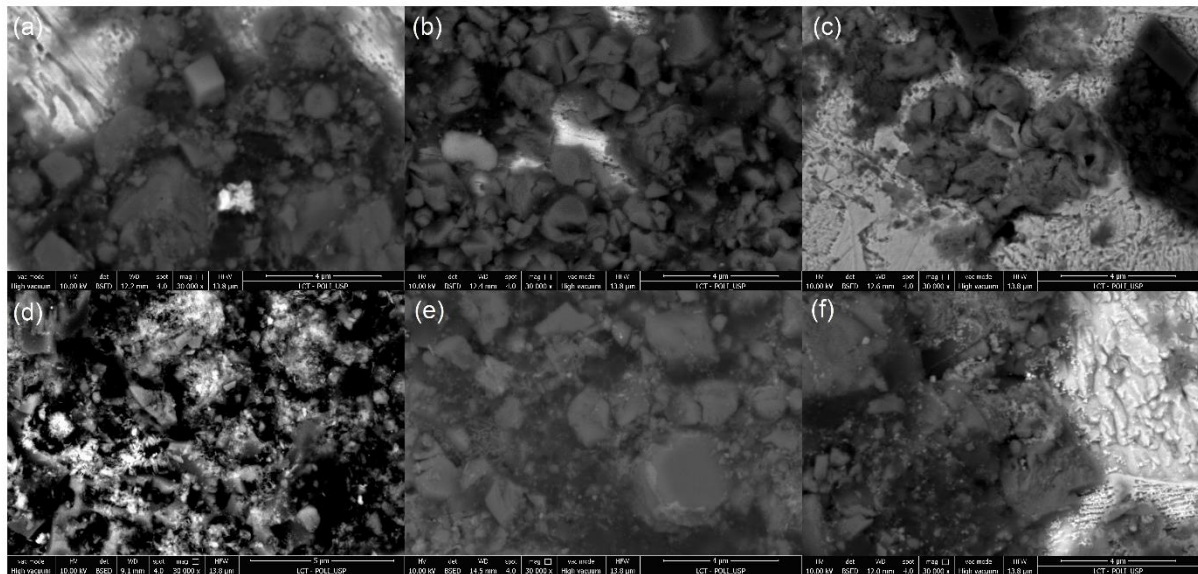
Analisando as imagens dos experimentos com duração de 10 minutos (figura 4.37a-c) é possível observar que com 10 minutos já existiu a formação de incrustação de carbonato de cálcio no substrato para todas as superfícies testadas.

Comparando as imagens dos experimentos com duração de 10 minutos (figura 4.37a-c) com as imagens dos experimentos com duração de 3 horas (figura 4.37d-f), é possível observar que o tamanho e a quantidade de cristais foram maiores para os experimentos realizados por 3 horas, mostrando que a quantidade de incrustação e tamanho dos cristais de carbonato de cálcio foi aumentando ao longo do tempo.

Comparando as imagens que representam os experimentos com duração de 3 horas nos quais as amostras foram lixadas com a lixa #120 (figura 4.37d) com as imagens dos experimentos em que as amostras foram lixadas com a lixa #1200 (figura 4.37e) e polidas (figura 4.37f), ainda é possível verificar que, no geral, os cristais formados nas superfícies das amostras lixadas com a lixa #120 parecem ser maiores e em maior quantidade (parecendo até um grande aglomerado), do que os formados nas superfícies das amostras lixadas com a lixa #1200 e polidas. A mesma comparação pode ser feita apenas entre as imagens dos experimentos em que as amostras foram lixadas com a lixa #1200 (figura 4.37e) e polida (figura 4.37f), verificando que, no geral, os cristais formados nas superfícies das amostras lixadas com a lixa #1200 aparecem em maior quantidade do que os formados nas superfícies das amostras polidas. Com estas observações, é possível deduzir que as amostras lixadas com a lixa #120, podem ser mais suscetíveis à formação de

incrustação, seguida pelas amostras lixadas com a lixa #1200 e polidas, nesta ordem.

Figura 4.37. Imagens do MEV em elétrons retroespalhados com magnificação de 30000x (a) experimento com a lixa #120 por 10 minutos; (b) experimento com a lixa #1200 por 10 minutos; (c) experimento com a amostra polida por 10 minutos; (d) experimento com a lixa #120 por 3 horas; (e) experimento com a lixa #1200 por 3 horas; (f) experimento com a amostra polida por 3 horas.



Fonte: Próprio autor.

4.4.2.4. Medidas eletroquímicas

4.4.2.4.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA)

A curva de potencial de circuito aberto fornece a variação do potencial com o tempo na interface metal/eletrólito do sistema em relação a um eletrodo de referência. É de grande importância para acompanhar processos corrosivos e sistemas de proteção anticorrosão (WOLYNEC, 2013) porque é influenciada pela cinética tanto das reações catódicas (neste estudo, a redução de oxigênio) e anódicas (oxidação do ferro) ocorrendo na superfície do eletrodo (metal) (LIU et al., 2017). Neste estudo, o potencial de corrosão do substrato aço-carbono foi medido em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl KCl 3M.

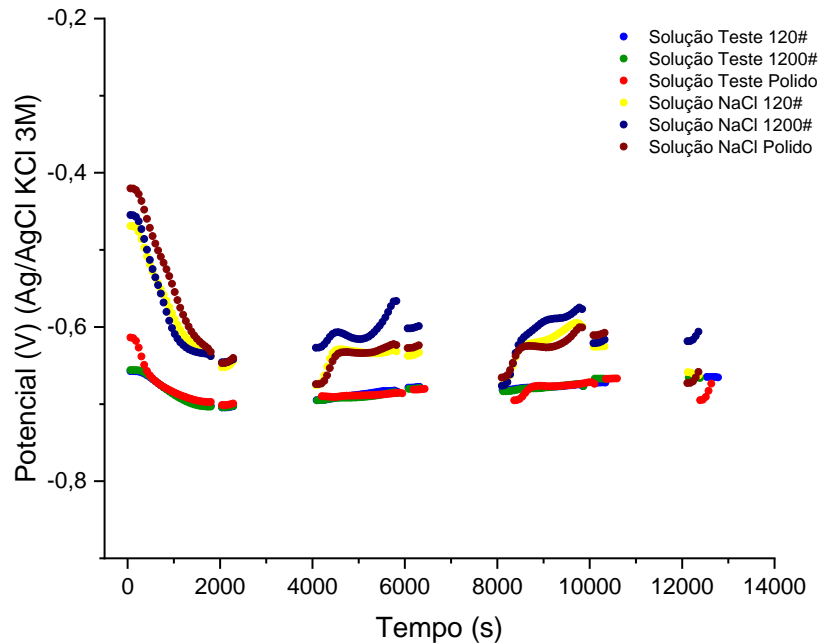
A figura 4.38 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto (PCA) em relação ao tempo, obtidas com a bomba peristáltica ligada, para as amostras lixadas com as lixas #120 e #1200 e polidas utilizando como eletrólitos a solução de NaCl e a solução teste deste estudo. As interrupções de medidas indicadas na figura 4.38 estão associadas aos ensaios de Rp e EIE.

Para todas as curvas indicadas na figura 4.38 é possível observar uma queda mais acentuada do potencial na primeira meia hora do teste (1800s), seguida por uma maior estabilização, com valores de potencial que ficaram entre -0,7 V/Ag/AgCl 3M e -0,63 V Ag/AgCl 3M.

A Figura 4.38 também mostra que as medidas realizadas com a solução teste tiveram potenciais mais negativos, que pode ser explicado pela solução teste ter um teor de íons cloreto adicional provenientes do cloreto de cálcio, do que a solução contendo apenas NaCl. De fato, quanto mais íons cloreto potencialmente adsorvidos na superfície do eletrodo, mais negativo tende a ser o potencial, pelo maior acúmulo de cargas negativas no metal (TEMSAMANI; LU CHENG, 2001). Ainda, os valores mais negativos dos potenciais com a solução teste podem estar relacionados com a formação de uma barreira mais efetiva em relação à difusão do oxigênio (conforme será demonstrado mais adiante nas curvas de polarização potenciodinâmica) considerando que, neste sistema, a reação catódica predominante seja a de redução deste gás e que, a camada de carbonato de cálcio reduza seu acesso mais do que a camada de produtos de corrosão do meio contendo somente NaCl (solução NaCl).

Do mesmo modo, verifica-se que, com o tempo, os valores de potenciais foram mais estáveis com a solução teste, o que pode estar relacionado com a formação de camada de carbonato de cálcio, que pode contribuir numa proteção e estabilização das reações eletroquímicas sobre o substrato de aço-carbono mesmo em condições de fluxo.

Figura 4.38. Curva de Potencial de Circuito Aberto ao longo do tempo e com a bomba peristáltica ligada, para experimentos de 3 horas das amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, utilizando como meio solução de NaCl e a solução teste de formação de carbonato de cálcio. As interrupções de medida indicadas são associadas aos ensaios de Rp e EIE.



Fonte: Próprio autor.

4.4.2.4.2. Resistência à Polarização (R_p)

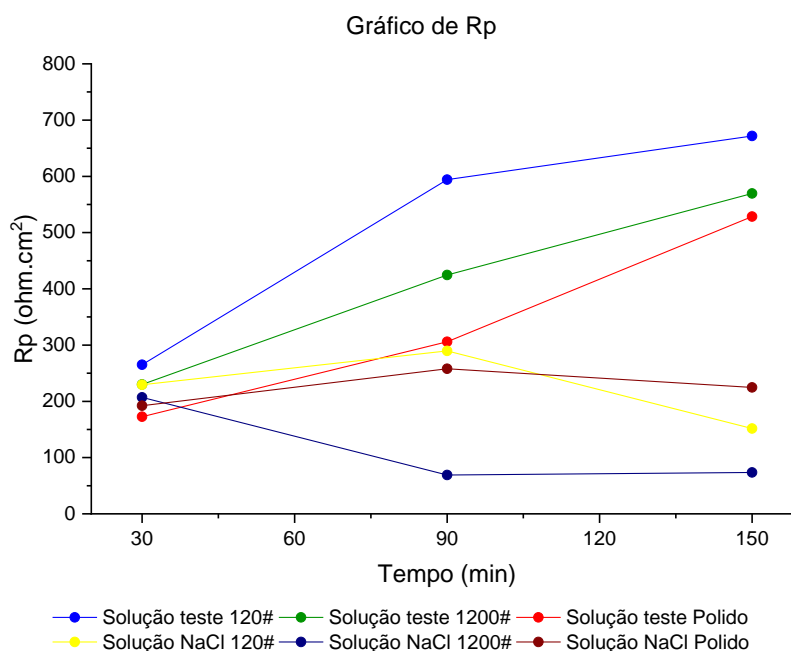
A figura 4.39 apresenta os valores de resistência à polarização com o tempo para os experimentos de 3 horas das amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, utilizando como meio solução de NaCl e a solução teste. Os valores de resistência à polarização indicados na figura 4.39 foram calculados e um exemplo do cálculo está apresentado no Anexo B. Pode ser observado que as curvas que indicam os experimentos com formação de camada de carbonato de cálcio apresentaram maiores valores de R_p em relação aos experimentos feitos com solução de NaCl, o que indica que a camada de incrustação depositada pode mitigar o processo corrosivo no metal (TAVARES et al., 2015). Adicionalmente, as variações dos valores de R_p ao longo do tempo foram menores para o meio contendo somente o NaCl, corroborando esta afirmação do efeito da camada de CaCO_3 sobre os valores de R_p obtidos.

Para as curvas que representam os experimentos com formação de carbonato de cálcio, é possível observar que os valores de R_p foram aumentando ao longo do tempo, podendo representar a evolução da formação da camada, protegendo cada vez mais o substrato.

Comparando apenas os testes realizados com a solução teste, é possível verificar que os valores de R_p foram maiores para o experimento realizado com a amostra lixada com a lixa #120, seguido pelo experimento com a amostra lixada com a lixa #1200 e por fim o experimento com a amostra polida. Neste sentido, pode-se considerar que a camada de incrustação formada quando a amostra utilizada foi a lixada com a lixa #120 era mais compacta e densa, por estar protegendo mais contra corrosão do que a amostra lixada com a lixa #1200 e esta, conseqüentemente, mais protetora do que a amostra polida. Como já observado anteriormente nas análises de ICP no item 4.4.2.2, o experimento com a amostra polida formou uma camada menor em relação às amostras lixadas com a lixa #120 e #1200.

Os resultados de R_p dos testes realizados com a solução de NaCl não apresentaram uma tendência clara, sequencial, do efeito do lixamento sobre a corrosão do substrato, como observado anteriormente na presença de CaCO_3 .

Figura 4.39. Variação da resistência à polarização (R_p) com o tempo para experimentos de 3 horas das amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, utilizando como meio solução de NaCl e a solução teste de formação de carbonato de cálcio.



Fonte: Próprio autor.

4.4.2.4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As figuras 4.40, 4.41 e 4.42 apresentam uma comparação dos diagramas de Nyquist e Bode, em solução teste e solução de NaCl, em função do tratamento superficial das amostras: lixa #120, lixa #1200 e polida, respectivamente.

O depósito de carbonato de cálcio promove uma barreira física contra a difusão de oxigênio (BELARBI et al., 2016), o que poderia ser revelado em baixas frequências, por ser um fenômeno mais lento, no diagrama de Nyquist das figuras 4.40, 4.41 e 4.42, na solução teste.

Nestas figuras 4.40, 4.41 e 4.42, os diagramas foram apresentados até a varredura de 0,1 Hz (100 mHz). Isto porque, na varredura de até 0,01 Hz (10 mHz), os diagramas de Nyquist apresentaram uma “cauda” levemente paralela ao eixo real, não característica de difusão, nas mais baixas frequências, que pode ter sido originada por mudanças na superfície do eletrodo causada pela deposição de CaCO_3 da solução para a superfície com o tempo, levando a uma instabilidade nas medidas nas baixas frequências. Em processos com controle misto (controle por cinética e transferência de massa), mudanças na superfície do eletrodo se manifestam principalmente nos dados EIE em baixa frequência, levando a uma instabilidade das medidas nesta região (PACHIMATLA et al., 2019).

Por este motivo, uma avaliação qualitativa do arco capacitivo de alta para as médias frequências foi feita, associada com a camada de incrustação e as reações faradaicas na superfície do eletrodo.

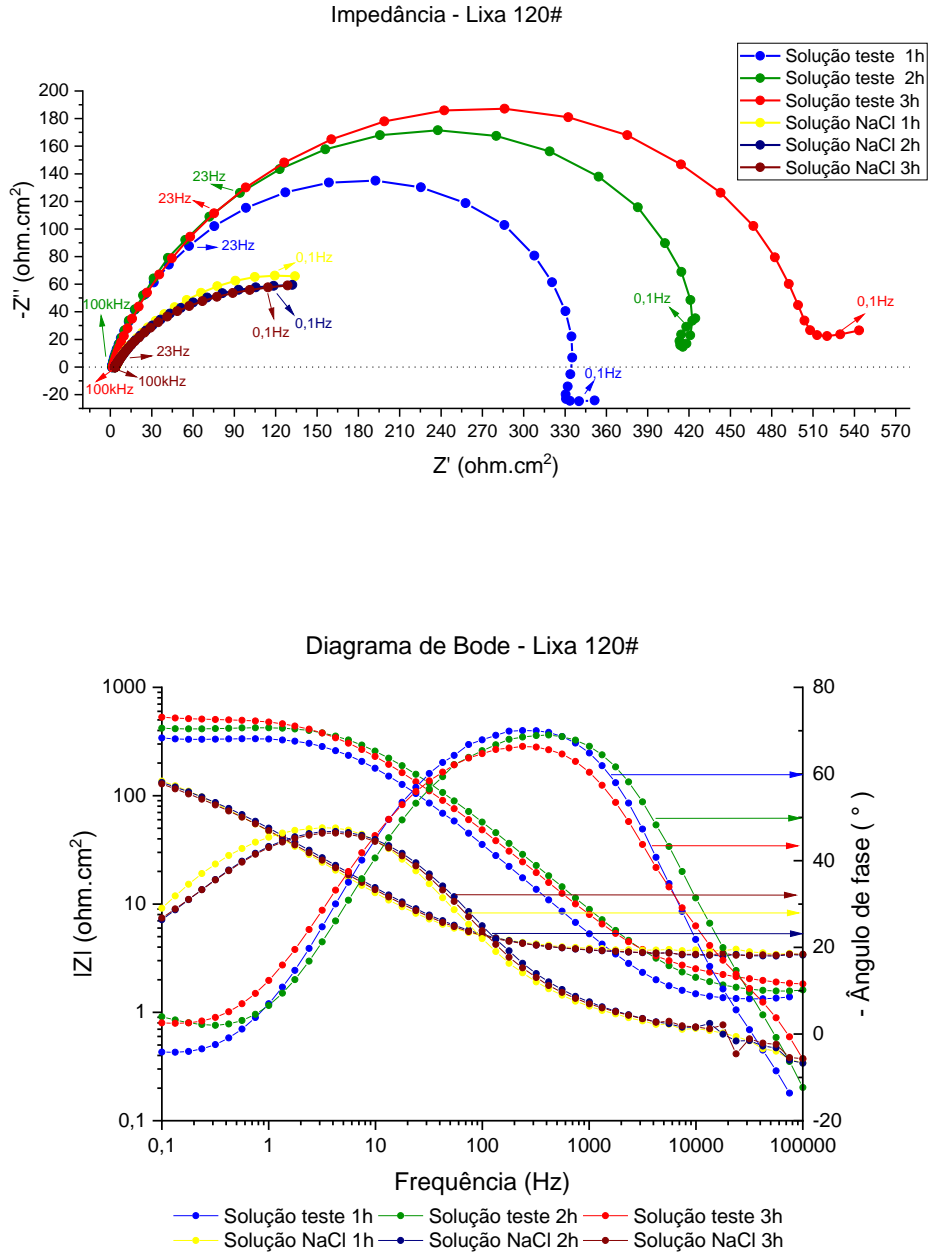
Assim, é possível observar nos diagramas de Nyquist para as três figuras citadas que as amostras imersas na solução teste tiveram maiores arcos capacitivos comparados com as amostras imersas em solução de NaCl, indicando menor efeito da corrosão devido à formação da camada de carbonato de cálcio sobre a amostra imersas na solução teste (IZADI et al., 2019). Além disto, as magnitudes dos arcos capacitivos aumentam em função do tempo para as amostras imersas na solução teste, assim como observado no diagrama de Bode-módulo de impedância, indicando que a camada de carbonato de cálcio formada aumenta suas características protetoras ao longo do tempo. A partir destas observações, é possível concluir que ao longo do tempo de experimento, a camada de carbonato de cálcio vai sendo formada e tornando-se cada vez mais densa e protetiva no substrato, como já foi observado na figura 4.36, na análise de MEV. Com relação ao diagrama de Bode-ângulo de fase, observam-se maiores valores dos ângulos para

as amostras da solução de teste, além da constante de tempo deslocada para maiores frequências, em relação às amostras da solução de NaCl pelo efeito da camada de incrustação.

Para todas as amostras (lixa #120, lixa #1200 e polida) em meio contendo somente a solução de NaCl, é possível observar nos diagramas de Nyquist, arcos capacitivos mais achatados em relação às amostras em meio contendo a solução teste. Arcos capacitivos achatados são característicos de eletrodos sólidos e muitas vezes tem sido atribuído à rugosidade e outras inomogeneidades em superfície sólida (BENTISS; LEBRINI; LAGRENÉE, 2005). Neste sentido, as amostras da solução teste, que tiveram deposição da camada de carbonato de cálcio, apresentaram arcos capacitivos menos achatados.

Ainda com relação às amostras (lixa #120, lixa #1200 e polida) em meio contendo somente solução de NaCl e pelo diagrama de Bode-ângulo de fase, verifica-se uma constante de tempo alongada de média para baixas frequências, podendo indicar processos de transferência de carga controlando a corrosão do aço-carbono e a adsorção de produtos intermediários provenientes da corrosão do aço-carbono (USMAN et al., 2019) ou de íons cloretos, apesar de que nenhum arco indutivo ficou completamente caracterizado até a menor faixa de frequência adotada nas medidas de EIE, assim como um arco associado com fenômenos de difusão.

Figura 4.40. Diagramas de Nyquist e Bode dos experimentos de 3 horas com as amostras lixadas com a lixa #120 imersas em solução teste e solução de NaCl.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.41. Diagramas de Nyquist e Bode dos experimentos de 3 horas com as amostras lixadas com a lixa #1200 imersas em solução teste e solução de NaCl.

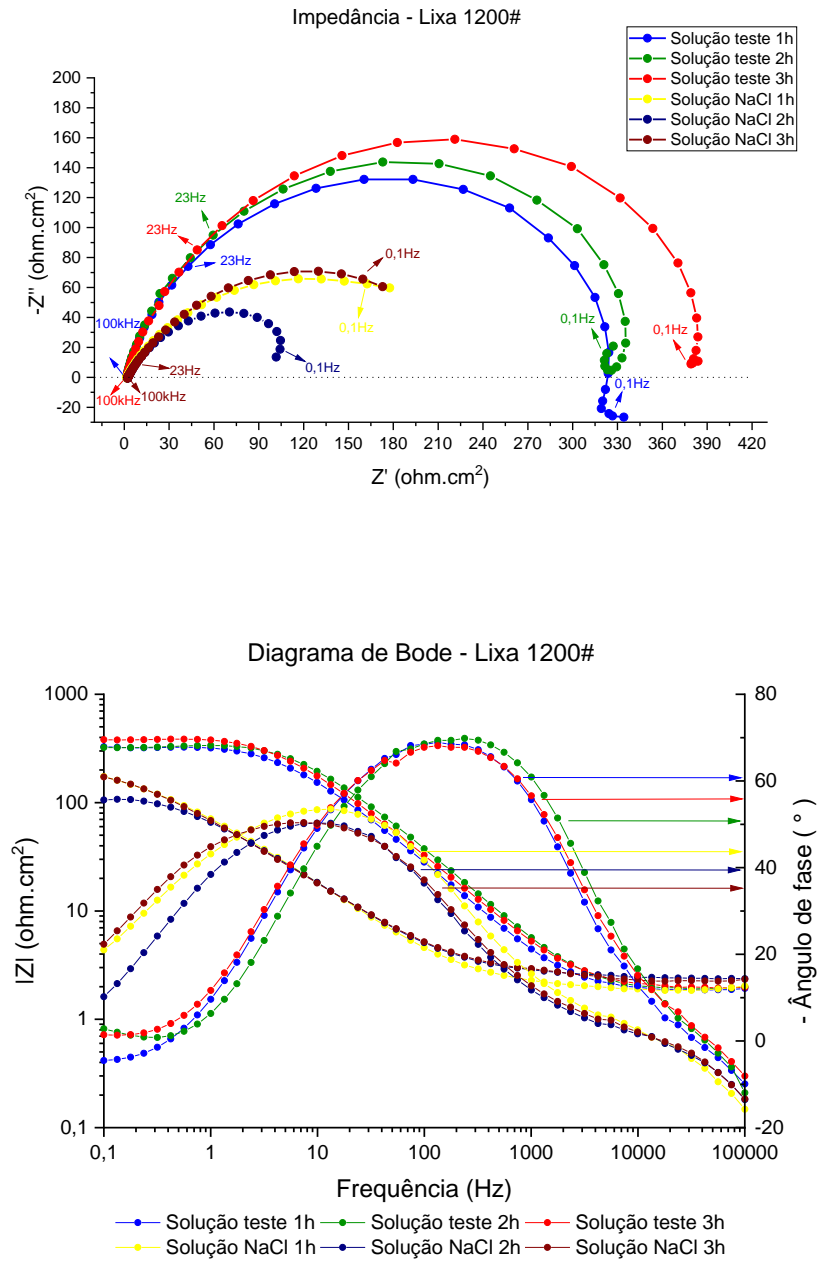
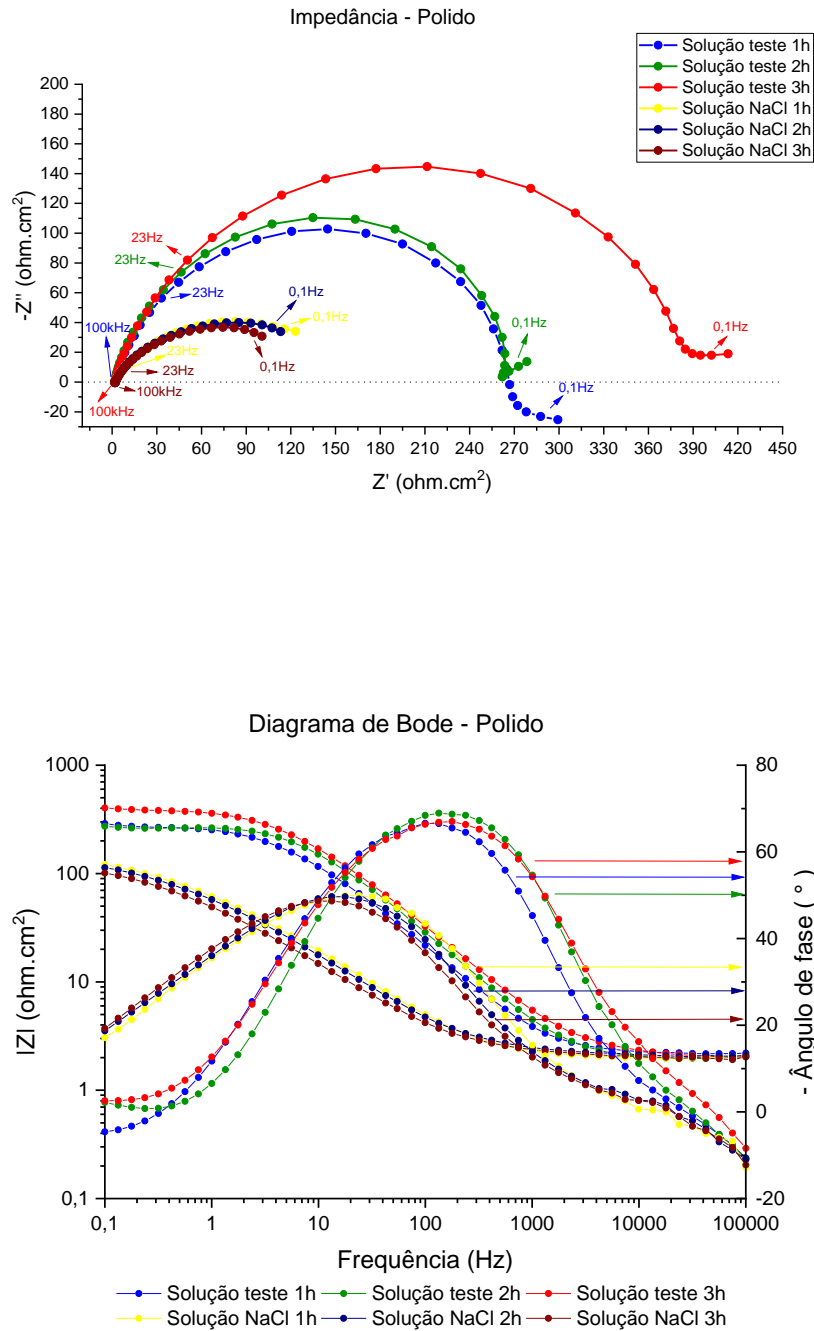


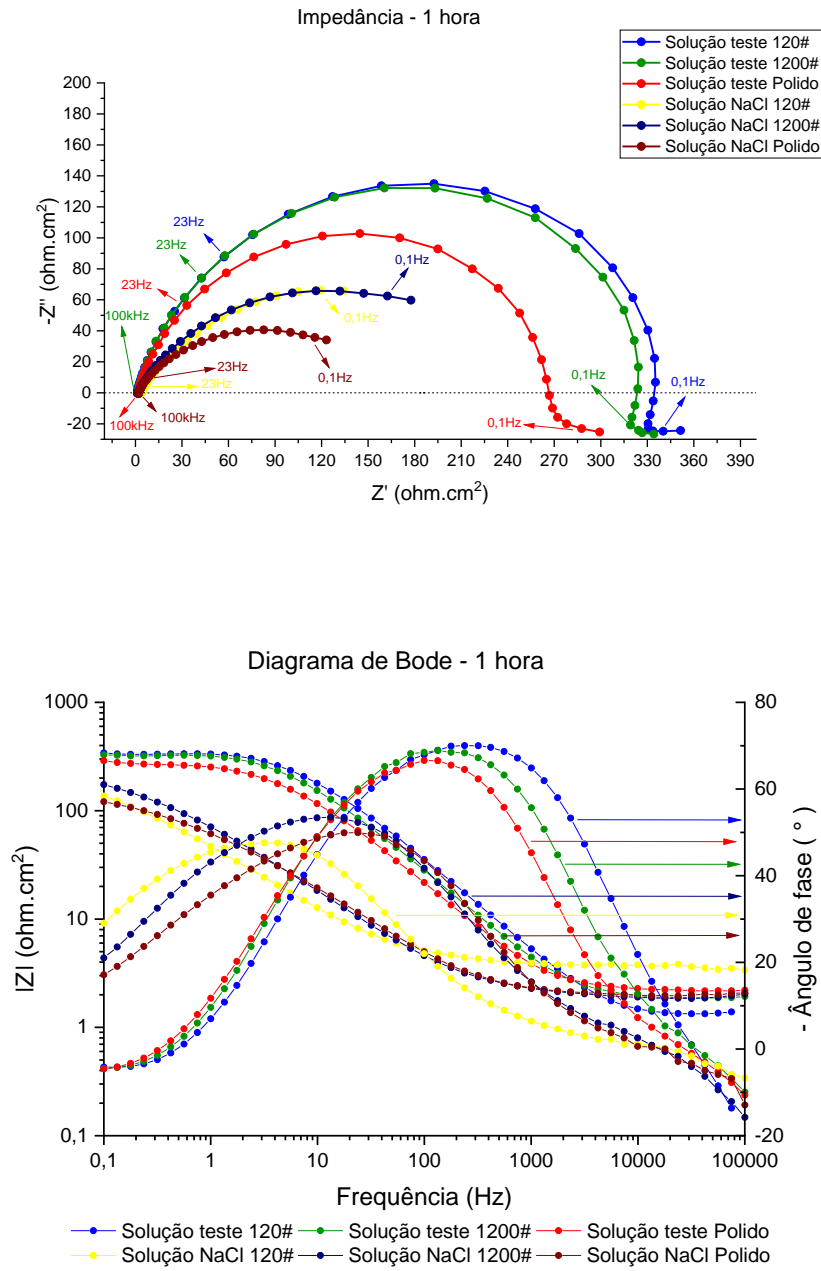
Figura 4.42. Diagramas de Nyquist e Bode dos experimentos de 3 horas com as amostras polidas, imersas em solução teste e solução de NaCl.



As figuras 4.43, 4.44 e 4.45 apresentam uma comparação dos diagramas de Nyquist e Bode, em solução teste e solução de NaCl, em função do tempo da medida: 1 h, 2 h e 3 h, respectivamente. Nestas figuras também é possível observar que os diagramas de Nyquist para as amostras imersas na solução teste tiveram

maiores arcos capacitivos comparados com as amostras imersas em solução de NaCl, indicando menor efeito da corrosão devido à formação da camada de carbonato de cálcio nas amostras imersas na solução teste. As figuras também mostram que, comparando os tratamentos superficiais das amostras imersas na solução teste, os arcos capacitivos foram maiores para as amostras lixadas com a lixa #120 e #1200 em relação às amostras polidas. Isto indica que as amostras lixadas com a lixa #120 e #1200 tiveram maiores depósitos de camada de carbonato de cálcio do que a amostra polida, como já observado anteriormente nas análises de ICP no item 4.4.2.2.

Figura 4.43. Diagramas de Nyquist e Bode da medida de 1 hora para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.44. Diagramas de Nyquist e Bode da medida de 2 horas para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.

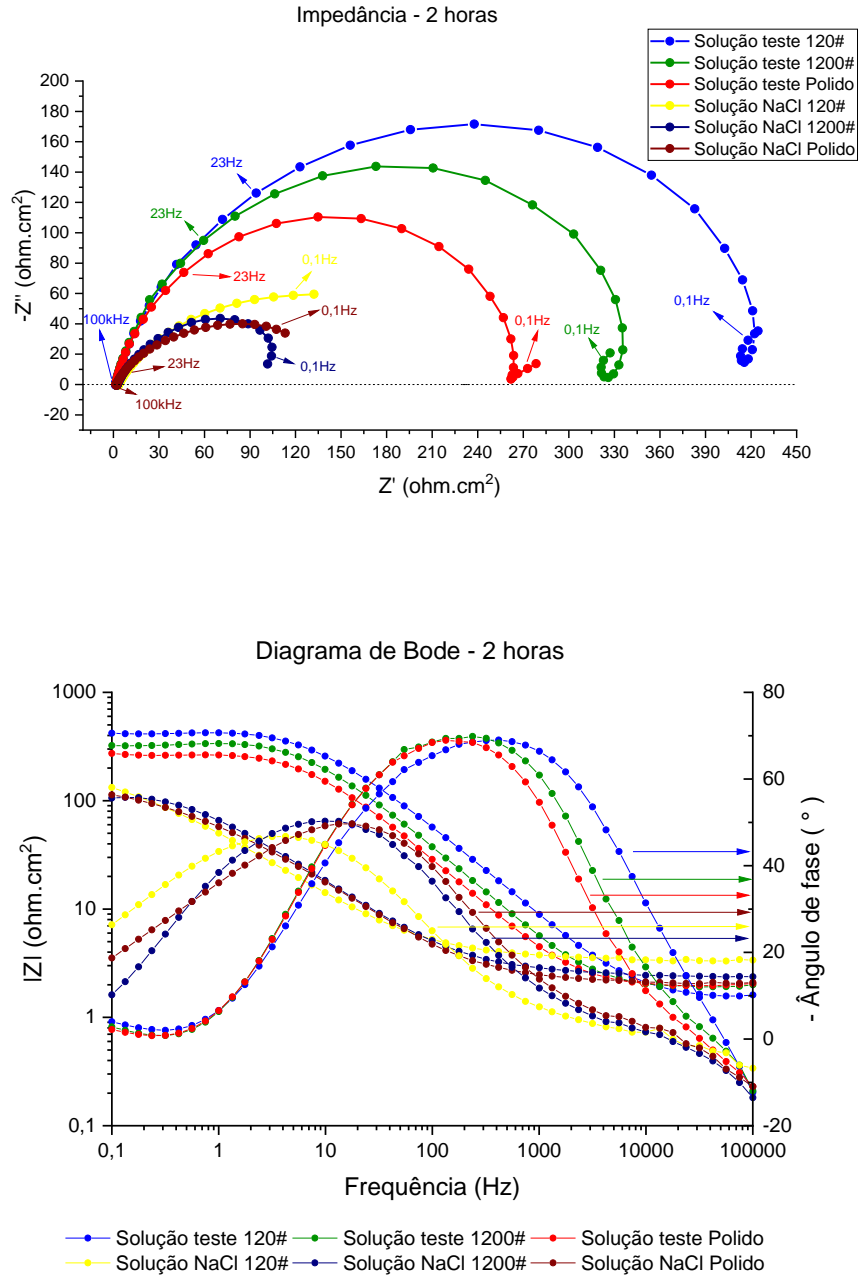
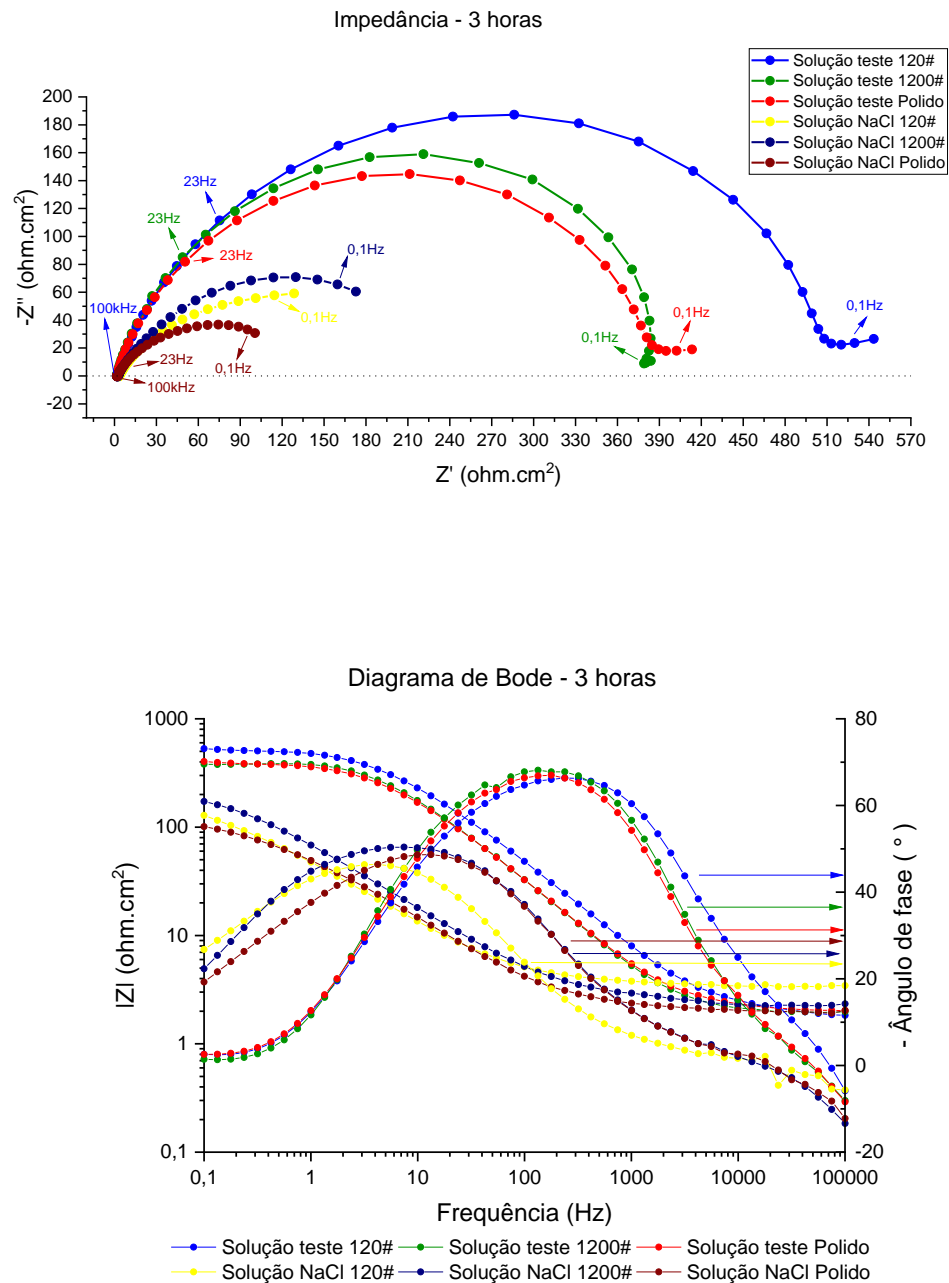


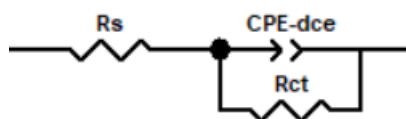
Figura 4.45. Diagramas de Nyquist e Bode da medida de 3 horas para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.



Os diagramas de EIE também foram ajustados até o limite de frequência de 0,1 Hz, com o circuito equivalente apresentado na figura 4.46 utilizando o *software* ZView 4.0g, composto pela resistência da solução (R_s), por um elemento de fase constante (CPE), em paralelo com a resistência de transferência de carga (R_{ct}).

Associado ao CPE, tem-se os parâmetros α (adimensional) e CPE-T (unidade $F \cdot cm^{-2} \cdot s^{(\alpha-1)}$). Quando α é igual a 1, CPE-T tem unidade de capacitância, isto é, F/cm^2 e representa uma dupla camada elétrica (capacitor) ideal. Em estudos de corrosão metálica envolvendo circuitos equivalentes, quanto maior este valor do coeficiente α , menos imperfeições (mais homogêneo) tende a ser o substrato. Na maioria dos casos, α é diferente de 1, devido a, por exemplo, as heterogeneidades presentes na maioria das superfícies dos eletrodos (ORAZEM; PÉBÈRE; TRIBOLLET, 2006). Por isso, o CPE é bastante utilizado nos ajustes de amostras reais em análises dos dados obtidos pela EIE.

Figura 4.46. Circuito equivalente adotado para ajuste dos dados de EIE.



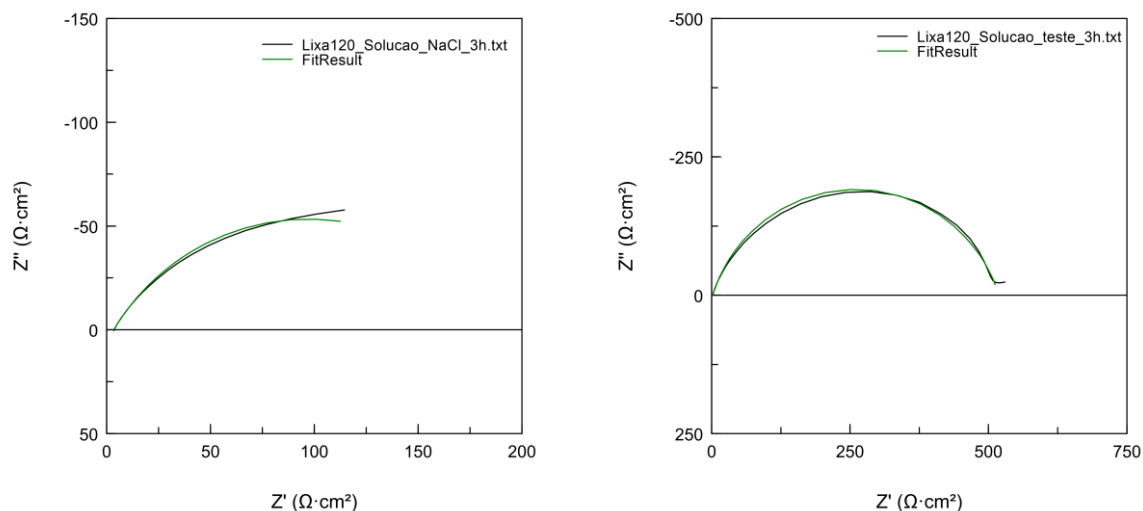
Fonte: ZView Software – Versão 4.0g.

A justificativa para adoção deste modelo simples é que somente arco capacitivo, embora achatado foi observado. Os diagramas de Nyquist e Bode-Módulo de impedância apresentaram maiores valores para as amostras em meio da solução de teste. Entretanto, estes valores não chegaram a ser nem uma ordem de grandeza superiores em relação às amostras expostas no meio de solução de NaCl. Pelo diagrama de Bode-ângulo de fase é possível verificar um deslocamento da constante de tempo alongada para maiores frequências e com maiores valores de ângulos para as amostras da solução teste, comportamento associado à camada de incrustação. No entanto, supõe-se que as camadas formadas não foram suficientemente densas ou isenta de defeitos, devido à ausência de uma constante de tempo suplementar ou mais bem definida em alta frequência (BARRETO et al., 2017).

A figura 4.47 apresenta a comparação entres os diagramas experimentais no tempo de 3 horas e os ajustados para a amostra lixa #120, na solução de NaCl (esquerda), na solução teste (direita) (ver figura 4.45 para os dados experimentais). As qualidades dos ajustes (Qui-quadrado) obtidos para todas as amostras foram

semelhantes, com valores da ordem de grandeza de 10^{-4} a 10^{-3} , assim como erros, que foram menores do que 7% para todos os parâmetros em todas as amostras.

Figura 4.47. Diagramas experimentais no tempo de 3 horas e os ajustados para a amostra lixa #120, na solução de NaCl (esquerda), na solução teste (direita) (dados experimentais na figura 4.45). Os dados experimentais e ajustados estão em até 0,1 Hz.



Fonte: Próprio autor.

As tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os parâmetros obtidos com o ajuste do circuito equivalente para as amostras na solução NaCl e na solução teste, respectivamente. Na tabela 4.13 (solução teste), também foram adicionados os valores médios de CaCO_3 obtidos da análise ICP, já descontando-se os valores obtidos dos testes em branco.

Comparando-se as duas tabelas, verifica-se que, no geral, a resistência da solução (R_s) da solução teste (tabela 4.13) foi menor devido ao fato desta ter uma quantidade adicional de sais de cálcio e bicarbonato, além do NaCl.

Os valores do parâmetro CPE-T foram mais elevados para as amostras da solução NaCl (tabela 4.12) indicando uma menor proteção contra a corrosão nesta condição, devido à ausência da camada de CaCO_3 . Possivelmente, o meio adotado de elevada salinidade, da ordem de 14% (m/m) de salinidade, torne o substrato de aço-carbono mais ativo, aumentando o valor deste parâmetro em relação à condição mais favorável de formação de camada de CaCO_3 . Hoomehr, Pakshir e Rahsepar (2022), obtiveram um valor de capacitância de cerca de $110 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$ para o aço API N80 em meio de elevada salinidade (salmoura) saturado com CO_2 ($p\text{CO}_2$ 1 bar,

55°C e cerca de 90 min de exposição), favorável a depósitos protetores de FeCO_3 . Os valores de CPE-T apresentados na tabela 4.13 para a condição das amostras na solução teste foram da mesma ordem de grandeza deste último trabalho.

Tabela 4.12. Parâmetros eletroquímicos ajustados das medições de EIE para as amostras na solução NaCl. Parâmetros estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados nas figuras 4.43 a 4.45.

Tempo (h)	Amostra	Parâmetro			
		R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE-T $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$	α	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	#120	3,62	5800	0,67	216,7
	#1200	1,87	3100	0,70	211,5
	Polida	1,92	3100	0,69	132,6
2	#120	3,37	5300	0,66	195,1
	#1200	2,44	3000	0,71	129,5
	Polida	2,04	3600	0,67	131,2
3	#120	3,41	5600	0,65	187,3
	#1200	2,31	3600	0,67	242,7
	Polida	1,97	4500	0,67	122,3

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.13. Parâmetros eletroquímicos ajustados das medições de EIE e quantidade de CaCO_3 depositados da análise ICP para as amostras na solução teste. Parâmetros eletroquímicos estimados a partir dos diagramas experimentais apresentados nas figuras 4.43 a 4.45.

Tempo (h)	Amostra	Parâmetro				
		R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE-T $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$	α	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CaCO_3 (mg/cm^2)
1	#120	1,30	100	0,87	333,5	0,35
	#1200	1,83	130	0,86	325,9	0,34
	Polida	2,16	190	0,85	267,4	0,21
2	#120	1,55	73	0,84	426,3	Dados não obtidos
	#1200	1,88	92	0,87	336,1	
	Polida	1,96	120	0,88	265,7	
3	#120	1,88	110	0,81	516,9	0,53
	#1200	1,92	120	0,85	392,4	0,52
	Polida	2,05	140	0,83	388,1	0,46

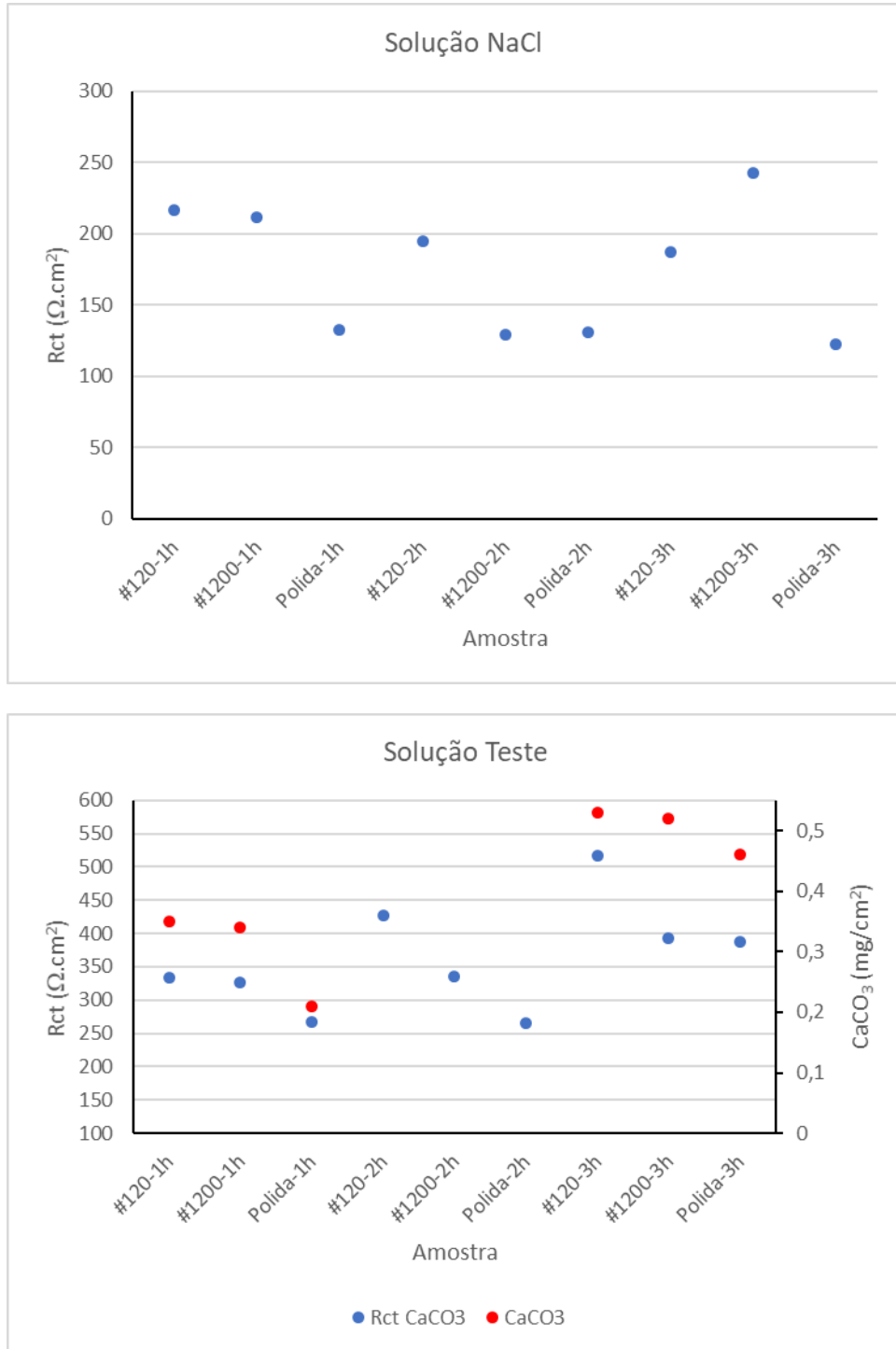
Fonte: Próprio autor.

A parte superior da figura 4.48 apresenta graficamente os valores de R_{ct} para todas as amostras, em todos os tempos de exposição, no teste em solução de NaCl. Já na parte inferior da Figura 4.48, os mesmos tipos de dados são apresentados, porém para a solução teste, acrescidos dos valores médios de CaCO_3 obtidos da análise ICP, já descontando-se os valores obtidos dos testes em branco.

O valor de R_{ct} é inversamente proporcional à corrosão. Os valores de R_{ct} , tanto no meio contendo somente a solução de NaCl, quanto no meio da solução teste, foram menores para o substrato polido e no geral maiores para as lixas #120 e #1200, sendo, portanto, mais ativo. Abosrra et al. (2009) verificaram que em meio contendo 1 e 3% (m/m) de NaCl, o aço-carbono com a superfície polida, apresentou maior taxa de corrosão, em comparação com os acabamentos com as lixas #600 e #200. Já Liu et al. (2011) sugerem que para amostras de aços inoxidáveis, a rugosidade tem um impacto indireto na aderência da incrustação, com a rugosidade favorecendo ou não a corrosão na superfície. Os produtos da corrosão formariam uma “interface de transição”, que funciona como uma ponte para conectar a matriz e a incrustação e podem intensificar a adesão da incrustação. Quanto mais a superfície for susceptível à corrosão, mais incrustação ficará aderida. Liu et al., (2011) também enfatizam que a aragonita é propensa a se formar quando há um processo corrosivo de um substrato ferroso. Porém neste trabalho de Liu et al., (2011), não foram utilizadas amostras polidas (a menor granulometria utilizada foi a 1000#) e os experimentos não foram executados sob regime de fluxo.

Neste trabalho sistemático, as amostras de aço-carbono polidas foram as mais ativas (susceptíveis a corrosão), porém tiveram os menores depósitos de CaCO_3 , sugerindo que em mecanismos de nucleação heterogênea de precipitação de CaCO_3 e, sob condição de fluxo, o efeito da rugosidade tende a ser maior do que o efeito da corrosão, influenciando tanto na ancoragem do CaCO_3 , quanto na incorporação de produtos de corrosão do substrato na camada formada, tendo também efeito sobre os polimorfos de CaCO_3 formados.

Figura 4.48. Valores de R_{ct} para todas as amostras, em todos os tempos de exposição, no teste em solução de NaCl (superior) e, mesmos tipos de dados para a solução teste, acrescidos dos valores médios de CaCO_3 obtidos da análise ICP (inferior).

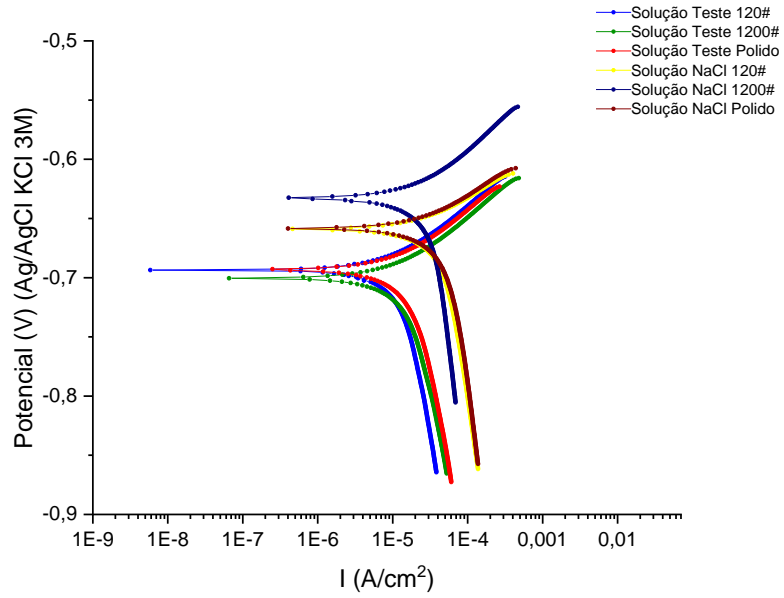


Fonte: Próprio autor.

4.4.2.4.4. Curva de Polarização Potenciodinâmica

A figura 4.49 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas para os experimentos de 3 horas, realizadas ao final do ciclo dos testes eletroquímicos, para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polidas, utilizando como meio solução de NaCl e a solução teste. As curvas das amostras imersas com a solução teste apresentam-se em potenciais mais negativos, cujos comentários já foram feitos na discussão das curvas de PCA no item 4.4.2.4.1. Nestas é possível verificar o efeito da camada de incrustação sobre a reação de redução de oxigênio. O ramo catódico está associado com a corrente limite de difusão da reação de redução do oxigênio. As menores correntes limites estão relacionadas com as amostras da solução teste, devido a camada de incrustação formada. O comportamento observado foi o mesmo dos testes anteriores, com a amostra lixada com a #120 apresentando a menor corrente, seguida das amostras #1200 e polidas. Neville e Morizot (2000) utilizaram técnicas eletroquímicas com um eletrodo de disco rotatório para avaliar a incrustação de carbonato de cálcio em superfície de aço inoxidável, na ausência e presença de inibidores de incrustação. Como resultado dos experimentos foi observado que quanto maior era a incrustação formada, menor era a área ativa para redução de oxigênio e por consequência menor era a corrente catódica.

Figura 4.49. Curvas potenciodinâmicas da medida de 3 horas para as amostras lixadas com as lixas #120, #1200 e polida, imersas em solução teste e solução de NaCl.



Fonte: Próprio autor.

5. Conclusões

Neste trabalho, uma célula de fluxo foi desenvolvida para execução de testes de incrustação de carbonato de cálcio sobre substrato de aço-carbono, em meio simulado de água produzida de petróleo de elevada salinidade. Ensaio de caracterização superficial, análises químicas e testes eletroquímicos foram utilizados para a caracterização das camadas de incrustação formadas, sendo correlacionados com o tratamento de superfície de lixa #120 até polimento.

A metodologia e equipamento desenvolvidos neste estudo permitiram um estudo aprofundado sobre a formação de incrustação de carbonato de cálcio sob regime de fluxo e também podem ser aplicados para outros tipos de estudos como avaliação de formação de outros tipos de incrustação como as formadas pela combinação dos íons sulfato com bário e estrôncio e estudos com inibidores de incrustação.

Os resultados obtidos mostraram que para o equipamento e o método propostos para este estudo, carbonato de cálcio foi formado em superfícies de amostras de aço-carbono de diferentes rugosidades. Em todos os experimentos de incrustação realizados neste estudo foi observada a sua formação.

A formação de carbonato de cálcio sobre o substrato já pode ser observada desde o contato da solução com a superfície da amostra e com o decorrer do tempo, a camada formada se tornou mais compacta e tenaz. A quantidade de carbonato de cálcio e o tamanho dos cristais aumentaram ao longo do tempo em todas as amostras analisadas. A variação da quantidade de carbonato de cálcio em relação ao tempo, foi observada pela análise de ICP e o resultado obtido para as amostras de aço-carbono polidas (1 μ m) foram 0,057, 0,148, 0,215, 0,459 mg/cm², para experimentos de 10, 30, 60 e 180 minutos, respectivamente.

Quanto mais rugoso o substrato de aço-carbono, maior a quantidade de incrustação de carbonato de cálcio aderida, podendo ser concluído que para substratos de aço-carbono, maior rugosidade pode ser mais suscetível à formação de incrustações de carbonato de cálcio. Pela análise de ICP foi observado que as quantidades de carbonato de cálcio aderidas às amostras de aço-carbono lixadas com as lixas #120 e #1200 e polida (1 μ m) em experimentos de 3 horas foram 0,526, 0,521 e 0,459 mg/cm², respectivamente.

Além da maior quantidade de cristais formados, o tamanho dos cristais também foi maior para substratos mais rugosos. A camada de incrustação formada

também foi mais aderente em superfícies mais rugosas do que em superfícies mais lisas.

A calcita foi o polimorfo de carbonato de cálcio encontrado em todas as amostras analisadas. Apenas para os substratos mais rugosos (#120 e #1200), foi verificada a presença de produtos de corrosão como lepidocrocita e roquehnita, o que promoveu a formação de aragonita, outro polimorfo de carbonato de cálcio.

De forma geral, foi observado que a camada de carbonato de cálcio protege o substrato contra a corrosão, porém a camada formada neste estudo possivelmente era porosa. Na avaliação da corrosão pelos testes eletroquímicos foi verificada uma mitigação do processo corrosivo quando existia uma camada de carbonato de cálcio em relação às amostras submetidas apenas à solução de NaCl. O substrato com camada de carbonato de cálcio foi protegido contra a corrosão, porém a corrosão não foi nula, considerando que a camada porosa permitiu contato da solução salina com o substrato através dos poros.

Portanto para o substrato de aço-carbono, a rugosidade superficial influencia nos processos de incrustação e de corrosão, na incorporação de produtos de corrosão, afetando os polimorfos de carbonato de cálcio formados na camada. Considerando o substrato de aço-carbono, em mecanismos de nucleação heterogênea de precipitação de CaCO_3 e, sob condição de fluxo, o efeito da rugosidade tende a ser maior do que o efeito da corrosão.

6. Recomendações para trabalhos futuros

A partir do desenvolvimento deste trabalho, surgiram alguns aspectos interessantes para sua ampliação, utilizando uma metodologia similar a aplicada neste estudo (equipamento e composição da solução teste). Seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar os experimentos com aço-carbono, com temperatura e tempo de experimento maiores do que os utilizados neste estudo, para análise da camada de incrustação formada contendo carbonato de ferro.

- Realizar os experimentos com aço-carbono, utilizando inibidores de corrosão e/ou incrustação para avaliação de formação de camada de incrustação e suas características.

- Realizar os experimentos utilizando outros tipos de substrato como o aço-inoxidável, aços contendo cromo ou baixa-ligas ou ainda materiais mais nobres,

obtendo menores efeitos da corrosão no substrato para comparação das características das camadas de incrustação formadas.

Referências

- ABDEL-AAL, N.; SATOH, K.; SAWADA, K. Study of the adhesion mechanism of CaCO_3 using a combined bulk chemistry/QCM technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 245, n. 1–2, p. 87–100, 2002.
- ABOSRRA, L. et al. Corrosion of mild steel and 316L austenitic stainless steel with different surface roughness in sodium chloride saline solutions. **WIT Transactions on Engineering Sciences**, v. 65, p. 161–172, 2009.
- ALAHMAD, M. Factors affecting scale formation in sea water environments - An experimental approach. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, n. 1, p. 149–156, 2008.
- ALAM, Z. et al. Impact of Ultrafiltration on Sulfate Removal Unit Recovery, Availability and Cleaning Frequency. In: Offshore Technology Conference, 2017, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: Offshore Technology Conference, 2017.
- ALTAY, E.; SHAHWAN, T.; TANOĞLU, M. Morphosynthesis of CaCO_3 at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability. **Powder Technology**, v. 178, n. 3, p. 194–202, 2007.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **ISO 11960:2010/API SPECIFICATION 5CT**: Petroleum and natural gas industries — steel pipes for use as casing or tubing for wells. Washington, DC: API, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM, 2017.
- ANTONY, A. et al. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 383, n. 1–2, p. 1–16, 2011.
- AQION. **Activity Coefficients (Activity Models)**. Disponível em: <<https://www.aqion.de/site/101>>. Acesso em: 29 dez. 2022.
- ARAI, A.; DUARTE, L. R. **Estudo da formação de incrustações carbonáticas**. 2010. Projeto de Graduação (Bacharelado em Engenharia de Petróleo): Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química v.1**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BALAN, P. et al. Effectiveness of lanthanum triflate activated silica nanoparticles as fillers in silane films for corrosion protection of low carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 222–234, 2016.
- BARGIR, S. et al. The use of contact angle measurements to estimate the adhesion propensity of calcium carbonate to solid substrates in water. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4873–4879, 2009.

BARKER, R. et al. A review of iron carbonate (FeCO_3) formation in the oil and gas industry. **Corrosion Science**, v. 142, p. 312–341, 2018.

BARRETO, L. S. et al. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for astm 1020 carbon steel in acidic solution. **Revista Materia**, v. 22, n. 3, e11852, 2017.

BELARBI, Z. et al. Modelling of delay effect of calcium carbonate deposition kinetics on rotating disk electrode in the presence of green inhibitor. **Electrochimica Acta**, v. 189, p. 118–127, 2016.

BELTRAO, R. L. et al. Challenges and new technologies for the development of the pre-salt cluster, Santos Basin, Brazil. In: Offshore Technology Conference, 2009, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: Offshore Technology Conference, 2009.

BENTISS, F.; LEBRINI, M.; LAGRENÉE, M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 2915–2931, 2005.

BEZERRA, M. C. M. et al. Scale Prediction and Remediation for Deep Water Fields. In: SPE International Symposium on Oilfield Scale, 2003, Aberdeen. **Proceedings [...]**. Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2003.

BEZERRA, M. C. M.; ROSÁRIO, F. F.; ROSA, K. R. S. A. Scale management in deep and ultradeep water fields. In: Offshore Technology Conference Brasil, 2013, Rio de Janeiro. **Proceedings [...]**. Rio de Janeiro: Offshore Technology Conference, 2013.

CEZAR, A. S. P. et al. Subsea solutions in the pre-salt development projects. In: Offshore Technology Conference, 2015, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: Offshore Technology Conference, 2015.

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

CHARPENTIER, J. C. The triplet “molecular processes-product-process” engineering: The future of chemical engineering? **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 22–23, p. 4667–4690, 2002.

CHARPENTIER, T. V. J. et al. Evaluation of Anti-fouling Surfaces for Prevention of Mineral Scaling in Sub-Surface Safety Valves. In: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 2014, Aberdeen. **Proceedings [...]**. Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2014.

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

CHEN, T.; NEVILLE, A.; YUAN, M. Calcium carbonate scale formation - Assessing the initial stages of precipitation and deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 46, n. 3, p. 185–194, 2005.

CHEONG, W. C.; GASKELL, P. H.; NEVILLE, A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate. **Journal of Crystal Growth**, v. 363, p. 7–21, 2013.

CRABTREE, M. et al. Fighting Scale — Removal and Prevention. **Oilfield Review**, v. 11, n. 3, p. 30–45, 1999.

DREXLER, S. et al. Effect of CO₂ on the dynamic and equilibrium interfacial tension between crude oil and formation brine for a deepwater Pre-salt field. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 190, 107095, 2020.

DROGUETT, E. L. et al. Variable selection and uncertainty analysis of scale growth rate under pre-salt oil wells conditions using support vector regression. **Journal of Risk and Reliability**, v. 229, n. 4, p. 319–326, 2015.

DUAN, Z.; LI, D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O-CO₂-NaCl-CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 20, p. 5128–5145, 2008.

EROINI, V. et al. Preventing Scale Formation Using Modified Surfaces. In: Corrosion, 2011, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: NACE International, 2011.

ESEOSA, A.; ATUBOKIKI, A. J. Prediction and monitoring of oilfield carbonate scales using scale check©. In: Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 2011, Abuja. **Proceedings [...]**. Abuja: Society of Petroleum Engineers, 2011.

ESMAEELY, S. N. et al. Effect of calcium on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO₂ corrosion. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 912–920, 2013.

EYU, G. D. et al. Effect of hydrodynamics and surface roughness on the electrochemical behaviour of carbon steel in CSG produced water. **Applied Surface Science**, v. 357–A, p. 506–515, 2015.

FLOREZ, J. J. A.; FERRARI, J. V. Fluid flow effects on CO₂ corrosion: a review of applications of rotating cage methodology. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 66, n. 4, p. 507–519, 2019.

FLOREZ, J. J. A.; RANGEL, C. A. D. **Efecto del uso combinado de inhibidores de corrosión e incrustación en acero al carbono en sistemas de producción offshore de hidrocarburos**. 2015. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia de Petróleo): Escuela de Ingeniería de Petróleo, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2015.

FURTADO, L. B. et al. Effects of temperature, concentration and synergism on green Schiff bases synthesized from vanillin in applications as corrosion inhibitors for carbon steel in well stimulation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 213, 110401, 2022.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GUEDES JR., G. A. **Estudo da injeção de água e gás de um reservatório com características do pré-sal brasileiro**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo): Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

HAROUAKA, K. et al. The Effect of Surface Material on the Mechanics of Calcium Carbonate Scale Deposition. In: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 2018, Aberdeen. **Proceedings [...]**. Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2018.

HASHIMOTO, R. et al. Effect of Ions Eluted from Metal Surface on Transformation and Growth of Calcium Carbonate Polymorphisms. **Journal of Japan Institute of Metals and Materials**, v. 81, n. 2, p. 89–96, 2017.

HEATHERLY, M. W.; HOWELL, M. E.; MCELHINEY, J. E. Sulfate Removal Technology for Seawater Waterflood Injection. In: Offshore Technology Conference, 1994, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: Offshore Technology Conference, 1994.

HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and corrosion control in oil and gas production**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.

HENRIQUES, C. et al. Material Selection for Brazilian Presalt Fields. In: Offshore Technology Conference, 2012, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: Offshore Technology Conference, 2012.

HIDEMA, R. et al. Adhesive behavior of a calcium carbonate particle to solid walls having different hydrophilic characteristics. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 92, p. 603–609, 2016.

HOOMEHR, B.; PAKSHIR, M.; RAHSEPAR, M. Investigation of individual and synergistic effects of salinity and temperature on CO₂ corrosion performance of low carbon API N80 steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2022. No prelo. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07439-3>.

IZADI, M. et al. Influence of temperature variation on the formation and corrosion protective performance of calcium carbonate deposits in artificial seawater. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 7, p. 4221–4233, 2019.

JORDAN, M. M. et al. Life Cycle Management of Scale Control within Subsea Fields and its Impact on Flow Assurance, Gulf of Mexico and the North Sea Basin. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2001, New Orleans. **Proceedings [...]**. New Orleans: Society of Petroleum Engineers, 2001.

KAMAL, M. S. et al. Oilfield scale formation and chemical removal: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 171, p. 127–139, 2018.

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

KERMANI, M. B. et al. Materials optimisation in hydrocarbon production. In: Corrosion, 2005, Houston. **Proceedings [...]**. Houston: NACE International, 2005.

KEYSAR, S. et al. Effect of Surface Roughness on the Morphology of Calcite Crystallizing on Mild Steel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 2, p. 311–319, 1994.

KOCK-YEE LAW. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 686–688, 2014.

LAKSHMI, D. S. et al. Application of ionic liquid polymeric microsphere in oil field scale control process. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 112, p. 69–77, 2013.

LIU, B. et al. The corrosion behaviour of machined AA7150-T651 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 126, p. 265–271, 2017.

LIU, Y. et al. Investigation of adhesion of CaCO_3 crystalline fouling on stainless steel surfaces with different roughness. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 38, n. 6, p. 730–733, 2011.

LIU, Y. et al. Interactions of common scale inhibitors and formation mineral (calcium carbonate): Sorption and transportability investigations under equilibrium and dynamic conditions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 215, 110696, 2022.

MACIEL, R. S. et al. On the Hydrodynamic Aspects of the Carbonate Scale Formation Process in High Flow Rate Wells. In: Offshore Technology Conference Brasil, 2017, Rio De Janeiro. **Proceedings [...]**. Rio de Janeiro: Offshore Technology Conference, 2017.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; HAGE JR, E. Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CD-CNT) à Cristalização de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, n. 1, p. 15–20, 1992.

MANSOORI, H. et al. Effect of CaCO_3 -saturated solution on CO_2 corrosion of mild steel explored in a system with controlled water chemistry and well-defined mass transfer conditions. **Corrosion Science**, v. 158, 108078, 2019.

MARCOLIN, P. et al. Influência De Três Pré-Tratamento De Superfície Com Posterior Aplicação De Tinta Poliéster Na Resistência a Corrosão Do Aço AISI 1008. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 14, n. 4, p. 340–348, 2017.

MARÍN-CRUZ, J. et al. Characterization of different allotropic forms of calcium carbonate scales on carbon steel by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 3, p. 337–343, 2004.

MARQUES, L. C. C. et al. How Petrobras Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin, Brazil. In: SPE International Symposium on Oilfield Scale, 2001, Aberdeen. **Proceedings [...]**. Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2001.

MOGHADASI, J. et al. Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection. In: International Symposium on Oilfield Scale, 2003, Aberdeen. **Proceedings [...]**. Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2003.

NAZARI, M. H.; ALLAHKARAM, S. R.; KERMANI, M. B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel. **Materials and Design**, v. 31, n. 7, p. 3559–3563, 2010.

NEUWALD, O. A. **Avaliação do comportamento da superfície do aço carbono e do aço galvanizado após aplicação de filmes de silano**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química): Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

NEVILLE, A.; MORIZOT, A. P. A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 20, p. 4737–4743, 2000.

NICHOLS, D. A. et al. Scale and Corrosion Inhibitor Evaluation under High Shear Flow Conditions. In: SPE International Conference on Oilfield Chemistry, 2017, Montgomery. **Proceedings [...]**. Montgomery: Society of Petroleum Engineers, 2017.

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

ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 4, p. B129–B136, 2006.

OSORIO-CELESTINO, G. R. et al. Influence of Calcium Scaling on Corrosion Behavior of Steel and Aluminum Alloys. **ACS Omega**, v. 5, n. 28, p. 17304–17313, 2020.

PACHIMATLA, R. et al. Analysis of instabilities in electrochemical systems using nonlinear electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 166, n. 8, p. H304–H312, 2019.

PALMER, A. C.; KING, R. A. **Subsea Pipeline Engineering**. 1. ed. Tulsa: PennWell Books, 2004.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas v.II**. 1. ed. São Paulo: IPT (Instituto de pesquisas tecnológicas), 1993.

PAPAVINASAM, S. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. 1. ed. Houston: Gulf Professional Publishing, 2013.

PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B. **Buffers for pH and Metal Ion Control**. 1. ed. Londres: Chapman and Hall, 1974.

POMINI, A. M. A **Química na Produção de Petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2013.

QAZVINI, S. et al. Experimental and modelling approach to investigate the mechanisms of formation damage due to calcium carbonate precipitation in carbonate reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 205, 108801, 2021.

QUDDUS, A.; AL-HADHRAMI, L. M. Hydrodynamically deposited CaCO₃ and CaSO₄ scales. **Desalination**, v. 246, n. 1–3, p. 526–533, 2009.

RAMSTAD, K. et al. Predicting Carbonate Scale in Oil Producers from High Temperature Reservoirs. **SPE Journal**, v. 10, n. 4, p. 363–373, 2005.

ROSLI, N. R.; CHOI, Y.-S.; YOUNG, D. Impact of Oxygen Ingress in CO₂ Corrosion of Mild Steel. In: Corrosion, 2014, San Antonio. **Proceedings [...]**. San Antonio: NACE International, 2014.

RUSSEL, J. B. **Química geral v.2**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

SAM, N. et al. A Green pickling solution for mild steel- An alternative to ASTM Std. pickling solution (Clarke solution). **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 6, n. 6, p. 1510–1518, 2015.

SANNI, O. et al. Development of a novel once-Through flow visualization technique for kinetic study of bulk and surface scaling. **Review of Scientific Instruments**, v. 88, n. 10, 103903, 2017.

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

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

SILVA, R. G. DA. **Modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas aquosos visando a recuperação dos íons cloreto e potássio de salmouras naturais**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SUN, J.; SUN, C.; WANG, Y. Effect of Cr content on the electrochemical behavior of low-chromium X65 steel in CO₂ environment. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 10, p. 8599–8611, 2016.

SUTHERLAND, L. et al. Enhancing Scale Inhibitor Squeeze Retention in Carbonate Reservoirs. In: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 2018, Aberdeen. **Proceedings [...]**. Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2018.

TAKAHASHI, T.; YOKOYAMA, S. Bioassay of Components Eluted from Electric Arc Furnace Steel Slag Using Microalgae *Chlorella*. **ISIJ International**, v. 56, n. 8, p. 1497–1505, 2016.

TAVARES, L. M. et al. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 143–152, 2015.

TAYLOR HOBSON. **Exploring Surface Texture**, 2011. Disponível em: <[https://www.taylor-hobson.com/-/media/ametektaylorhobson/files/learningzone/exploring surface texture 2014.pdf?la=en](https://www.taylor-hobson.com/-/media/ametektaylorhobson/files/learningzone/exploring%20surface%20texture%202014.pdf?la=en)>. Acesso em: 1 nov. 2018.

TELLES, P. C. S. **Tubulações Industriais - Materiais, Projeto, Montagem**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

TEMSAMANI, K. R.; LU CHENG, K. Studies of chloride adsorption on the Ag/AgCl electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 76, n. 1–3, p. 551–555, 2001.

TOLOEI, A.; STOILOV, V.; NORTHWOOD, D. The Relationship Between Surface Roughness and Corrosion. In: ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. **Proceedings [...]**. San Diego: ASME, 2013.

TUNGESVIK, M. **The scale problem, scale control and evaluation of wireline milling for scale removal**. 2013. Dissertação (Mestrado em Industrial Economics/Drilling & Project Management): Faculty of Science and Technology, University of Stavanger, Stavanger, 2013.

USMAN, B. J. et al. Eco-friendly 2-Thiobarbituric acid as a corrosion inhibitor for API 5L X60 steel in simulated sweet oilfield environment: Electrochemical and surface analysis studies. **Scientific Reports**, 9, 830, 2019.

VAZIRIAN, M. M. et al. Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 137, p. 22–32, 2016.

WADE, S. A.; LIZAMA, Y. Clarke's Solution Cleaning Used for Corrosion Product Removal: Effects on Carbon Steel Substrate. In: Corrosion & Prevention, 2015, Adelaide. **Proceedings [...]**. Adelaide: Australasian Corrosion Association, 2015.

WANG, H. et al. Formation of CaCO₃ deposits on hard surfaces - Effect of bulk solution conditions and surface properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 10, p. 4035–4045, 2013.

WANG, Z.; NEVILLE, A.; MEREDITH, A. W. "How And Why Does Scale Stick— Can the Surface Be Engineered To Decrease Scale Formation and Adhesion?." In: SPE International Symposium on Oilfield Scale, 2005, Aberdeen. **Proceedings [...]**. Aberdeen: Society of Petroleum Engineers, 2005.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2013.

YAMANAKA, S. et al. AFM Investigation for the Initial Growth Processes of Calcium Carbonate on Hydrophilic and Hydrophobic Substrate. **Cryst. Growth Des.**, v. 9, n. 7, p. 3245–3250, 2009.

ZETTLER, H. U. et al. Influence of surface properties and characteristics on fouling in plate heat exchangers. **Heat Transfer Engineering**, v. 26, n. 2, p. 3–17, 2005.

ANEXO A

a) Cálculo do Índice de Saturação 1 (IS₁)

As molaridades da solução são: 1,71 M de NaCl, 0,25 M de CaCl₂.2H₂O e 0,04 M de NaHCO₃.

1) Cálculo da força iônica (I):

Na⁺ (z=1): 1,71 M (do NaCl) + 0,04 M (do NaHCO₃) = 1,75 M

Ca²⁺(z=2): 0,25 M (do CaCl₂.2H₂O)

Cl⁻(z=1): 1,71 M (do NaCl) + 0,5 M (do CaCl₂.2H₂O) = 2,21 M

HCO₃⁻(z=1): 0,04 M (do NaHCO₃)

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} \{ [Na^+] \cdot (z_{Na^+})^2 + [Ca^{2+}] \cdot (z_{Ca^{2+}})^2 + [Cl^-] \cdot (z_{Cl^-})^2 + [HCO_3^-] \cdot (z_{HCO_3^-})^2 \}$$

$$I = \frac{1}{2} \{ [1,75] \cdot (1)^2 + [0,25] \cdot (2)^2 + [2,21] \cdot (1)^2 + [0,04] \cdot (1)^2 \}$$

$$I = 2,50 \text{ M}$$

2) Cálculo do coeficiente de atividade para os íons (f):

$$\log f_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 \cdot z_i^2 \cdot I$$

A = 0,512, constante para água como solvente a 25°C (FLOREZ; RANGEL, 2015).

$$\log f_{Ca^{2+}} = - \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{2,50}}{1 + \sqrt{2,50}} + 0,1 \cdot 2^2 \cdot 2,50$$

$$f_{Ca^{2+}} = 0,56$$

$$\log f_{CO_3^{2-}} = -\frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{2,50}}{1 + \sqrt{2,50}} + 0,1 \cdot 2^2 \cdot 2,50$$

$$f_{CO_3^{2-}} = 0,56$$

3) Cálculo da razão de saturação (RS)

$$RS = \frac{f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}} \cdot c_{Ca^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}}}{kps (CaCO_3)}$$

k_{ps} do $CaCO_3$ a $25^\circ C$: $4,7 \cdot 10^{-9}$ (RUSSEL, 1994; WANG et al., 2013)

$$RS = \frac{0,56 \cdot 0,56 \cdot 0,25 \cdot 0,04}{4,7 \cdot 10^{-9}}$$

$$RS = 659690$$

4) Cálculo do índice de saturação (IS):

$$IS_1 = \log (RS)$$

$$IS_1 = \log (659690)$$

$$IS_1 = 5,82$$

Como $5,82 > 0$, haverá precipitação de $CaCO_3$ nesta solução, conforme foi observado no item 3.1.1.

b) Cálculo do Índice de Saturação 2 (IS₂)

As molaridades da solução são: 0,25 M de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e 0,04 M de $NaHCO_3$.

5) Cálculo da força iônica (I):

Na^+ (z=1): 0,04 M (do $NaHCO_3$)

Ca^{2+} (z=2): 0,25 M (do $CaCl_2 \cdot 2H_2O$)

$\text{Cl}^- (z=1)$: 0,5 M (do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

$\text{HCO}_3^- (z=1)$: 0,04 M (do NaHCO_3)

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+] \cdot (z_{\text{Na}^+})^2 + [\text{Ca}^{2+}] \cdot (z_{\text{Ca}^{2+}})^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (z_{\text{Cl}^-})^2 + [\text{HCO}_3^-] \cdot (z_{\text{HCO}_3^-})^2 \}$$

$$I = \frac{1}{2} \{ [0,04] \cdot (1)^2 + [0,25] \cdot (2)^2 + [0,5] \cdot (1)^2 + [0,04] \cdot (1)^2 \}$$

$$I = 0,79 \text{ M}$$

6) Cálculo do coeficiente de atividade para os íons (f):

$$\log f_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 \cdot z_i^2 \cdot I$$

$A = 0,512$, constante para água como solvente a 25°C (FLOREZ; RANGEL, 2015).

$$\log f_{\text{Ca}^{2+}} = -\frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,79}}{1 + \sqrt{0,79}} + 0,1 \cdot 2^2 \cdot 0,79$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,23$$

$$\log f_{\text{CO}_3^{2-}} = -\frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,79}}{1 + \sqrt{0,79}} + 0,1 \cdot 2^2 \cdot 0,79$$

$$f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,23$$

7) Cálculo da razão de saturação (RS)

$$RS = \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}}{k_{ps}(\text{CaCO}_3)}$$

k_{ps} do CaCO_3 a 25°C : $4,7 \cdot 10^{-9}$ (RUSSEL, 1994; WANG et al., 2013)

$$RS = \frac{0,23 \cdot 0,23 \cdot 0,25 \cdot 0,04}{4,7 \cdot 10^{-9}}$$

$$RS = 107731$$

8) Cálculo do índice de saturação (IS):

$$IS_2 = \log (RS)$$

$$IS_2 = \log (107731)$$

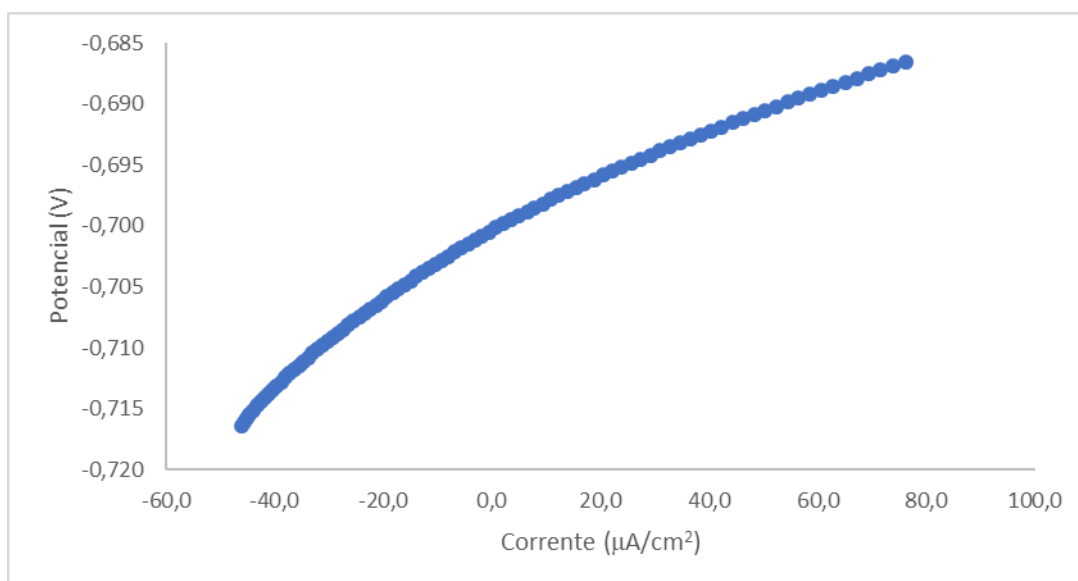
$$IS_2 = 5,03$$

Como $5,03 > 0$, haverá precipitação de CaCO_3 nesta solução.

ANEXO B

Exemplo de cálculo dos valores de resistência de polarização

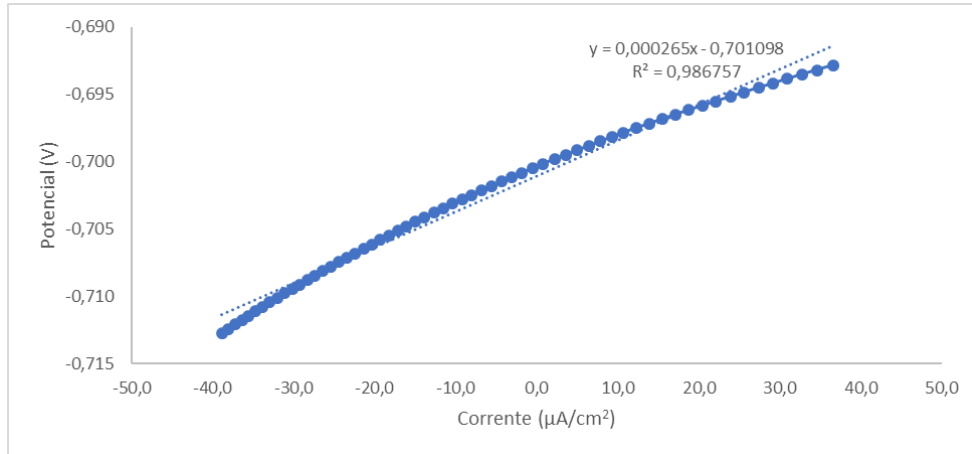
A seguir é mostrado como os pontos de resistência à polarização da figura 4.39 foram determinados. Como exemplo, foi utilizado o resultado de resistência à polarização da amostra lixada com a lixa #120, utilizando a solução teste como eletrólito e com tempo de experimento de 1 hora. O gráfico para obtenção da resistência à polarização, Potencial (V) x Corrente (A/cm²), é mostrado a seguir:



A resistência à polarização é a inclinação da reta obtida a partir da regressão linear do gráfico acima e é representada pela fórmula:

$$R_p = \frac{d(\Delta E)}{d(\Delta i)}$$

No gráfico a seguir foram selecionados os pontos que estavam em um range de ± 10 mV, passando pelo zero de corrente em relação ao PCA e aplicada a regressão linear.



A reta apresentada no gráfico acima é representada pela equação:

$$y = \beta_1 x + \beta_0$$

Onde a inclinação da reta, indicada por β_1 , é a resistência a polarização.

Portanto, o valor de R_p no gráfico acima é $0,000265 \text{ V} \cdot \mu\text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Sendo, $\Omega = \text{V} \cdot \text{A}^{-1}$ e convertendo para A/cm^2 , teremos um valor de R_p de $265 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ para esta amostra.