



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

RODRIGO SIMÕES MACIEL

**ESTUDO DA ADESÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO
NO CONTEXTO DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO POR TÉCNICA
EXPERIMENTAL E NUMÉRICA**

Vitória - ES
Dezembro de 2025



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

Rodrigo Simões Maciel

**ESTUDO DA ADESÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO
NO CONTEXTO DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO POR TÉCNICA
EXPERIMENTAL E NUMÉRICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre/Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

Coorientador: Prof. Dr. Fábio de Assis Ressel
Pereira

Vitória, ES
Dezembro de 2025

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

S593e Simoes Maciel, Rodrigo, 1990-
ESTUDO DA ADESÃO E INCRUSTAÇÃO DE
CARBONATO DE CÁLCIO NO CONTEXTO DA INDÚSTRIA
DO PETRÓLEO POR TÉCNICA EXPERIMENTAL E NUMÉRICA
/ Rodrigo Simoes Maciel. - 2025.
178 p.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares.
Coorientador: Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira.
Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Incrustação carbonática. 2. Efeito do escoamento. 3.
Reator em batelada. 4. Abordagem experimental. 5. Dinâmica dos
Fluidos Computacional. I. José Soares, Prof. Dr. Edson. II. de
Assis Ressel Pereira, Prof. Dr. Fabio. III. Universidade Federal
do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

ESTUDO DA ADESÃO E INCRUSTAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NO CONTEXTO DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO POR TÉCNICA EXPERIMENTAL E NUMÉRICA

RODRIGO SIMÕES MACIEL

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson José Soares
Orientador – PPGEM/UFES

Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel Pereira
Coorientador – PGEN/UFES

Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Examinador Interno – PPGEM/UFES

Dr. André Leibshon Martins
Examinador Externo – CENPES/Petrobras

Dr^a Helga Elisabeth Pinheiro Schluter
Examinadora Externa – CENPES/Petrobras

Prof. Dr. Silvio Luiz de Mello Junqueira
Examinador Externo – UTFPR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Vitória/ES, 19 de dezembro de 2025.





Folha aprovação TESE Rodrigo Simões Maciel - 2/3

Data e Hora de Criação: 27/01/2026 às 14:45:02

Documentos que originaram esse envelope:

- Folha aprovação TESE Rodrigo Simões Maciel (1).pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 8c3a76a8061762da86c3812b56b41a1a1e846091dd960343a411bbcb409fd2e

[SHA512]: 45ec560f5f44fb161ae235ceaf8c4421adaf942e6eb1b10a25eecab7bdb961979ab50cbf7abd59c7ba7479bc85956119522b34720b8c46fd086fcd4244b8510f

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - André Leibshon Martins (aleibsohn@petrobras.com.br)

Data/Hora: 28/01/2026 - 06:49:36, IP: 200.192.19.34

[SHA256]: de28b374b43c5092e93b13ff332c4753ea3ffe95019818393b9807802c9e23e1

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Edson José Soares (edson.soares@ufes.br)

Data/Hora: 27/01/2026 - 14:53:41, IP: 179.234.238.74

[SHA256]: 6551a9cef118bfc345e9b70f1da686922df8a662a39f807d60a44ec7f2d746d4

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Fabio de Assis Ressel Pereira (fabio.a.pereira@ufes.br)

Data/Hora: 27/01/2026 - 14:57:10, IP: 143.105.25.235

[SHA256]: 486c458f749ee7387ddfc9a6d933ef02e299cf1d737bfa5508e60331a8633269

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Helga Elisabeth Pinheiro Schluter (helga@petrobras.com.br)

Data/Hora: 28/01/2026 - 20:17:28, IP: 191.57.27.178

[SHA256]: b5768dccee664730a6919a6c7d9e7b6cb3e5f1e4da7f4dc39cf434bd81304567e

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Renato do Nascimento Siqueira (renatons.ifes@gmail.com)

Data/Hora: 28/01/2026 - 10:56:59, IP: 200.137.77.2, Geolocalização: [-18.678365, -39.860613]

[SHA256]: c0db0612b5c93efc5bd6f9b5f2e260871e4b9283e89fb89d589ac4273b221ff

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)



ASSINADO - Silvio Luiz de Mello Junqueira (silvio@utfpr.edu.br)

Data/Hora: 30/01/2026 - 15:56:18, IP: 200.134.26.12

[SHA256]: 2bf433493eaffe5c1f3a4922d107e58c8ebb811c2be8fa2b8bd42eb2d46eefd7

Assinatura Eletrônica Avançada (Conforme Lei nº 14.063/20, art. 4º, II)

Histórico de eventos registrados neste envelope

30/01/2026 15:56:18 - Envelope finalizado por silvio@utfpr.edu.br, IP 200.134.26.12
30/01/2026 15:56:18 - Assinatura realizada por silvio@utfpr.edu.br, IP 200.134.26.12
30/01/2026 15:55:48 - Envelope visualizado por silvio@utfpr.edu.br, IP 200.134.26.12
28/01/2026 20:17:28 - Assinatura realizada por helga@petrobras.com.br, IP 191.57.27.178
28/01/2026 20:17:12 - Envelope visualizado por helga@petrobras.com.br, IP 191.57.27.178
28/01/2026 10:56:59 - Assinatura realizada por renatons.ifes@gmail.com, IP 200.137.77.2
28/01/2026 10:56:47 - Envelope visualizado por renatons.ifes@gmail.com, IP 200.137.77.2
28/01/2026 06:49:36 - Assinatura realizada por aleibsohn@petrobras.com.br, IP 200.192.19.34
28/01/2026 06:48:57 - Envelope visualizado por aleibsohn@petrobras.com.br, IP 200.192.19.34
27/01/2026 14:57:10 - Assinatura realizada por fabio.a.pereira@ufes.br, IP 143.105.25.235
27/01/2026 14:56:51 - Envelope visualizado por fabio.a.pereira@ufes.br, IP 143.105.25.235
27/01/2026 14:53:41 - Assinatura realizada por edson.soares@ufes.br, IP 179.234.238.74
27/01/2026 14:46:22 - Envelope registrado na Blockchain por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106
27/01/2026 14:46:21 - Envelope encaminhado para assinaturas por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106



Folha aprovação TESE Rodrigo Simões Maciel - 2/3

Data e Hora de Criação: 27/01/2026 às 14:45:02

Documentos que originaram esse envelope:

- Folha aprovação TESE Rodrigo Simões Maciel (1).pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 8c3a76a8061762da86c3812b56b41a1a1e846091dd960343a411bbcb409fd2e

[SHA512]: 45ec560f5f44fb161ae235ceaf8c4421adaf942e6eb1b10a25eecab7bdb961979ab50cbf7abd59c7ba7479bc85956119522b34720b8c46fd086fcd4244b8510f

Histórico de eventos registrados neste envelope

27/01/2026 14:45:02 - Envelope criado por andreia.eyng@ufes.br, IP 200.137.65.106

Agradecimentos

Agradeço a Deus por Sua constante proteção e guia; à minha família, pelo apoio e amor incondicional; e, em especial, à minha esposa, Samyle Mansur, pelo amor, carinho e compreensão durante todo o processo de pesquisa. Agradeço também à equipe do grupo de pesquisa — Rômulo Fieni Fejoli, Rafael de Paula e Edson de Jesus Segantine — pelo trabalho dedicado e pela colaboração. Registro minha gratidão ao Professor Dr. Fábio de Assis Ressel e ao Professor Dr. Edson José Soares, pelas orientações, apoio e valiosas contribuições ao longo desta jornada. Sou grato, ainda, ao Professor Dr. Cherlio Scandian, por disponibilizar o laboratório TRICORMAT para a realização dos ensaios, bem como ao auxílio de Renan Valter Magnol, Carlos Alberto Rosa Neto e Leonardo Medeiro Xavier. Agradeço à Petrobras pelo apoio financeiro e técnico, em especial ao Dr. Andre Leibsohn Martins, ao Dr. Bruno Barbosa Castro e à Dra. Helga Elisabeth Pinheiro Schluter, pela disponibilidade e pelas relevantes contribuições técnicas.

Dedico esta tese aos meus pais, Pedro e Josefa, por todo o amor e apoio incondicional ao longo da minha vida. Sem eles, esta jornada não teria sido possível. Aos meus irmãos, por serem uma constante fonte de inspiração e incentivo. Aos meus amigos, por todas as risadas e memórias inesquecíveis. Ao meu orientador, por sua orientação e paciência inestimáveis durante este processo. E, finalmente, à minha esposa, Samyle, pelo seu amor, suporte e incentivo incondicionais ao longo desta caminhada, e ao meu amado filho Benjamin. Esta tese é dedicada a vocês, com todo o meu amor e gratidão.

"Buscai a sabedoria como se fosse prata, e como tesouros escondidos, pesquisai-a."

"Porque a sabedoria pode ser encontrada e há uma recompensa para aquele que a busca."

(Provérbios 2:4 e Eclesiastes 7:25)

Resumo

A incrustação carbonática nos sistemas de produção do pré-sal brasileiro constitui um desafio relevante para a garantia de escoamento, podendo ocasionar restrições de fluxo e elevação dos custos operacionais. A redução de pressão ao longo do escoamento promove a desgaseificação de CO_2 , eleva o pH da salmoura e favorece a precipitação de CaCO_3 . Os reservatórios carbonáticos do pré-sal naturalmente apresentam águas supersaturadas em cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}), que, ao reagirem com ânions carbonato (CO_3^{2-}), formam precipitados sólidos. Dessa forma, variáveis como pressão, temperatura, composição da salmoura, fração molar de CO_2 , propriedades dos fluidos, hidrodinâmica e características das superfícies são reconhecidas como determinantes para o processo de incrustação. Apesar de sua relevância para a modelagem e mitigação do fenômeno, ainda há escassez de estudos que avaliem o efeito do escoamento em condições representativas de poço, bem como ausência de metodologias consolidadas que incorporem simultaneamente variáveis como CO_2 dissolvido, altas temperaturas e regimes turbulentos. Pesquisas recentes indicam aumento das taxas de incrustação com a turbulência; contudo, o comportamento em condições próximas às de produção — incluindo possíveis alterações de polimorfismo — permanece pouco elucidado. Este trabalho objetiva investigar o efeito do escoamento na incrustação carbonática em condições análogas às de poço. Para isso, empregou-se um reator batelada com gaiola rotativa (ASTM G184) para avaliar a influência da hidrodinâmica a 60 °C e 80 °C, sob diferentes intensidades de turbulência e na presença da desgaseificação de CO_2 . As análises incluíram perfilometria 3D, gravimetria, fotomicroscopia, MEV, DRX e ensaios de riscamento Rockwell C. Adicionalmente, realizaram-se simulações numéricas monofásicas para caracterizar o escoamento e correlacionar parâmetros hidrodinâmicos com os resultados experimentais. Os resultados demonstram que, em condições representativas de poço (cisalhamento elevado, alta temperatura e presença de CO_2), a hidrodinâmica exerce influência significativa sobre a incrustação. Observou-se, ainda, a reversão da tendência de aumento das taxas de deposição em níveis elevados de turbulência, comportamento associado às mudanças no polimorfismo do carbonato de cálcio, conforme evidenciado pelos ensaios experimentais.

Palavras-chave: Incrustação carbonática; Efeito do escoamento; Reator em batelada; Gaiola de cupons; CFD.

Abstract

Carbonate scaling in Brazilian pre-salt production systems represents a significant challenge for flow assurance, as these deposits can partially or completely restrict flow, increasing operational and maintenance costs. During production, pressure reduction promotes CO_2 degassing, raises the pH, and consequently favors $CaCO_3$ precipitation. Pre-salt reservoirs consist of carbonate rocks, naturally enhancing the supersaturation of formation water with cations such as Ca^{2+} and Mg^{2+} , which combine with carbonate ions (CO_3^{2-}) to form precipitates. Thus, variables such as pressure, temperature, brine composition, CO_2 molar fraction, fluid properties, flow conditions, and surface characteristics are recognized in the literature as influential to the scaling process. Understanding the mechanisms of scale formation under well conditions is essential for developing prediction and mitigation technologies, as well as for defining production windows. Flow-induced scaling models require guidance and validation through experimental data and field observations. However, specific studies addressing the effect of flow on scale formation under well-like conditions remain limited, and no consolidated methodology exists for such investigations. Parameters such as pressure, temperature, flow intensity, and the presence of dissolved CO_2 can substantially influence carbonate scaling and model accuracy but are still often neglected in laboratory studies. Recent works suggest that scaling rates increase with turbulence, but this phenomenon has not been thoroughly examined under conditions representative of production systems, and the combined effects of turbulence and temperature-dependent polymorphism remain unclear. Therefore, this study investigates the influence of flow on carbonate scaling under well-representative conditions. A batch reactor equipped with a rotating cage system (ASTM G184) was used to evaluate the effect of fluid dynamics on scaling at 60 °C and 80 °C, under different turbulence levels and considering CO_2 degassing. Analyses included 3D profilometry, gravimetry, optical photomicroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Rockwell C scratch tests. Single-phase numerical simulations of the reactor were performed to characterize flow behavior across rotation levels and to correlate hydrodynamic variables with the experimentally observed scaling features. These simulations also enabled comparison of the reactor flow with other geometries. The results demonstrate that, under conditions representative of oil wells (shear, temperature, and presence of CO_2), fluid dynamics significantly influences carbonate scaling when compared to experiments performed at ambient temperature, atmospheric pressure, and without dissolved CO_2 . Unlike previous studies that do not consider these variables, a reversal point in the scaling rate was identified: beyond sufficiently high turbulence levels, scaling rates begin to decrease, even within the operational range of pre-salt wells. Analysis of the deposits adhered to the rotating cage coupons revealed that the calcium carbonate polymorphs play a critical role in this reversal behavior, as evidenced by experimental trials.

Keywords: Carbonate Scaling; Flow Effects; Batch Reactor; Rotating Cage; CFD.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Modelo geológico e localização do polígono do pré-sal. (A) Modelo geológico do pré-sal obtido a partir de um perfil sísmico. (B) Mapa da margem continental brasileira com a delimitação das bacias sedimentares e do polígono do pré-sal Modificado de ANP (2018).	1
Figura 2 – Perfis de índice de saturação e pressão em um cenário típico de produção de petróleo (adaptado de Graham et al. (2014)).	9
Figura 3 – Solubilidade do cálcio em relação à temperatura para várias pressões (DOUBRA et al., 2017).	10
Figura 4 – Influência simultânea da pressão e da temperatura na solubilidade do $CaCO_3$ (COTO et al., 2012).	11
Figura 5 – Diagrama de distribuição do ácido carbônico (COSMO et al., 2022a).	12
Figura 6 – Solubilidade do $CaCO_3$ em relação ao pH e a concentração de $NaCl$ (à 293,15 K) (CHEN et al., 2022).	14
Figura 7 – Solubilidade do $CaCO_3$ em água em função da concentração de $NaCl$, da pressão parcial de CO_2 e da temperatura (CHEN et al., 2022).	14
Figura 8 – Variedades polimórficas do carbonato de cálcio. Fonte: (Adaptado de 1 – Brečević e Kralj (2007), 2 – Lipus e Dobersek (2007) e 3 – Slack (1980)).	15
Figura 9 – Solubilidade do carbonato de cálcio em água para um intervalo de temperatura (JAMIALAHMADI; MÜLLER-STEINHAGEN, 2012).	16
Figura 10 – Variação da energia livre ΔG em função do raio do núcleo R , mostrando as contribuições da energia superficial ($4\pi R^2\gamma$), da energia volumétrica ($\frac{4}{3}\pi R^3\Delta g$), o raio crítico R^* , a barreira energética ΔG^* e o raio estável R_{est}	18
Figura 11 – Esquema dos fenômenos presentes no processo de incrustação de carbonato de cálcio em um escoamento multifásico em um tubo (COSMO et al., 2022a).	19
Figura 12 – Representação da tensão interfacial em um ponto localizado entre a substrato (s), o líquido (l), e o cristal (c).	21
Figura 13 – Ganho de massa de $CaCO_3$ por unidade de tempo em relação ao ângulo de contato da água, para $IS \approx 2, 3$, 1800 rpm e temperaturas e pressão ambientes (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).	24
Figura 14 – A) Incrustação de $CaCO_3$ na superfície e no orifício da válvula testada. B) Influência do número de <i>Reynolds</i> na evolução temporal da queda de pressão na válvula (modificado de Martins et al. (2020)).	25

Figura 15 – Imagens da incrustação de $BaSO_4$ em superfícies lisa e endentada, obtidas por tomografia computadorizada em regimes laminar e turbulento. Os tempos de ensaio são 30 min (a,d,g,j), 90 min (b,e,h,k) e 180 min (c,f,i,l). Adaptado de Løge et al. (2022).	26
Figura 16 – Diagrama de operação de um sistema contínuo de um circuito de baixa pressão para ensaios de incrustação em válvulas de completção de poços de petróleo (MARTINS et al., 2020).	30
Figura 17 – Esquema representativo de sistema de agitação (baseado em Junior et al. (2012)).	32
Figura 18 – A: Representação do reator conforme ASTM G185-06 (2020) e reator em acrílico conforme Alvarado et al. (2019). B: Representação e detalhamento da gaiola de cupons para testes de corrosão, conforme ASTM G185-06 (2020).	34
Figura 19 – Imagem da unidade experimental: reator e seus sistemas auxiliares (R.C: sistema de controle; S.R: sistema de resfriamento; S.P: Sistema de pressurização; e S.A.A: sistema de agitação e acesso ao reator (COSMO, 2023)).	39
Figura 20 – Representação esquemática da unidade experimental.	40
Figura 21 – Representação do reator e do volume de controle. As duas imagens à esquerda especificam alguns detalhes construtivos de projeto do reator. Em vermelho está o volume de controle. A imagem mais a direita corresponde ao sistema motor-acoplamento-reator.	41
Figura 22 – Modelo geométrico, compreendendo A: Vista 3D do vaso; B: Partes rotativas; C: Gaiola de cupons; e D: Rotor.	42
Figura 23 – Representação de um par de cupons bipartidos montados na gaiola, com dimensões de 61,1 mm de comprimento, 14,5 mm de largura e 1,5 mm de espessura.	43
Figura 24 – Equipamento tamboreador e chips abrasivos utilizados no processo de tratamento superficial dos cupons.	45
Figura 25 – A: equipamento SENSOFAR, modelo S neox 090. B: análise da superfície do cupom.	45
Figura 26 – Representação dos nove pontos de análise na superfície dos cupons.	46
Figura 27 – Representação esquemática da sonda de pH utilizada nos ensaios (Corr Instruments, LLC, 2023).	48
Figura 28 – A: Ensaio com soluções desbalanceadas estequiometricamente (IS de 3, conforme Martins et al. (2020)). B: Ensaio com soluções balanceadas estequiometricamente.	49
Figura 29 – Bolhas formadas na superfície interna do reator em consequência do aquecimento da solução de uma solução de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e $NaHCO_2$, pressurizada com 50 bar de CO_2	52

Figura 30 – Registros obtidos pela janela de visualização frontal do reator em diferentes instantes após o processo de <i>flash</i>	53
Figura 31 – Esquema do ensaio de riscamento (modificado de Konopka et al. (2019)).	58
Figura 32 – Representação gráfica típica dos dados obtidos no ensaio de esclerometria. (KALIDINDI; SUBASRI, 2015)	59
Figura 33 – Microtribômetro APEX, da CETR/Bruker.	59
Figura 34 – Detalhamento interno do volume de controle do reator.	63
Figura 35 – Modelo geométrico, compreendendo A: projeto assistido por computador do reator; B: sistema de rotação; C: Gaiola de cupons; e D: Rotor.	64
Figura 36 – Malha hexaédrica do volume de controle estacionário, volume internos e detalhes internos da malha.	65
Figura 37 – Superfície obtida por perfilometria óptica 3D e perfis de amostragem bidimensionais para quantificação da métrica R_a	71
Figura 38 – Comportamento médio de parâmetros de rugosidade no tempo de tamboreamento.	72
Figura 39 – Rugosidade média aritmética superficial (S_a) e rugosidade média aritmética de perfil, na direção horizontal (R_a), dos cupons C1 a C30.	74
Figura 40 – Comportamento dinâmico do pH ao longo das fases operacionais para os testes de 50, 125 e 200 rpm, frente a variação de pressão e temperatura.	76
Figura 41 – Incrustação nos cupons internos e externos, para diferentes intervalos de tempo, nas condições de 80 °C e 125 rpm.	77
Figura 42 – Massa média de material incrustado nas superfícies interna e externa dos cupons, com barras de erro representando o desvio padrão, para diferentes tempos de ensaio, a 80 °C e 125 rpm.	78
Figura 43 – Imagens microscópicas evidenciando as variedades polimórficas do carbonato de cálcio para diferentes intervalos de tempo de ensaio, nas condições de 80 °C e 125 rpm (C: Calcita, V: vaterita e A: aragorinta.)	79
Figura 44 – Coeficiente de atrito ao risco (COF) na rampa de carga normal, normalizada pela carga máxima, para os cupons internos e externos com incrustação, nos tempos de 4 h e 8 h, em ensaio realizado a 80 °C, e do COF medido no cupom de aço inoxidável sem incrustação.	80
Figura 45 – Média dos coeficientes de atrito ao riscamento na rampa de carga normal para os cupons internos e externos com incrustação, nos tempos de ensaio de 4 h e 8 h, em ensaio a 80 °C, além do COF medido no cupom de aço inoxidável sem incrustação.	81
Figura 46 – Aspecto qualitativo e quantitativo das incrustações nos cupons nos ensaios com desgaseificação de CO ₂ (50 bar-g e 15 bar-g) e no ensaio sem desgaseificação de CO ₂ (0 bar-g). Cupons internos: branco. Cupons externos: preto.	83

Figura 47 – Taxa de incrustação estimada para os experimentos R1, R2 e R3, conduzidos em triplicata a 80 °C, 125 rpm e com pressurização inicial de 50 bar-g de CO_2	85
Figura 48 – Tempo de secagem para os cupons internos e externos para temperatura de 80°C e a rotação de 125 rpm.	86
Figura 49 – Representação das regiões de pós-processamento no volume de controle do reator.	87
Figura 50 – Magnitude da velocidade na linha 1 para as malhas 1, 2 e 3.	88
Figura 51 – Distribuição de velocidade no plano vertical para temperaturas de 60 °C e 80 °C, e rotações de 50 rpm e 300 rpm.	90
Figura 52 – Contornos de intensidade de turbulência e pressão estática no plano horizontal, na região central da gaiola de cupons, a 80 °C e 300 rpm. . .	91
Figura 53 – Tensão de cisalhamento na superfície da gaiola de cupons e nos cupons internos e externos com incrustação, em ensaio a 300 rpm e 80 °C. . . .	92
Figura 54 – Tensão de cisalhamento obtida por CFD (círculos) e pela Equação 2.2 (barras), conforme a norma (ASTM, 2006), na superfície de cupons internos e externos a 60 e 80 °C, para diferentes velocidades de rotação (diâmetro interno: 50,70 mm; externo: 57,15 mm).	93
Figura 55 – Número de Reynolds no reator e em tubulações equivalentes, para diferentes diâmetros, mantendo a tensão de cisalhamento na parede, nas temperaturas de 60 e 80 °C.	95
Figura 56 – Representação da geometria e malha dos cubos.	97
Figura 57 – Comparação da tensão de cisalhamento no reator e em tubos de diferentes diâmetros para as velocidades de rotação de ensaio nas temperaturas de 60 e 80 °C.	98
Figura 58 – Incrustação superficial na gaiola e nos cupons.	100
Figura 59 – Incrustações de carbonato de cálcio sobre os cupons internos e externos para os testes de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm a 60 °C e 80 °C.	101
Figura 60 – Taxa de incrustação com a rotação para os ensaios a 60 e 80 °C.	102
Figura 61 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ilustrando polimorfos de carbonato de cálcio sob diferentes condições rotacionais, destacando os polimorfos: calcita (c), vaterita (v) e aragonita (a) nas superfícies externas, para uma pressão inicial de CO_2 de 50 bar-g em testes a 60 °C.	106
Figura 62 – Imagem de microscopia óptica da superfície de um cupom externa para um ensaio a 80°C e 125 rpm.	108
Figura 63 – Imagens de microscopia óptica dos polimorfos de carbonato de cálcio (calcita (c) e aragonita (a)) em amostras em massa testadas a 125 e 200 rpm, com temperaturas da solução em massa de 60 °C e 80 °C.	109

Figura 64 – Gráficos de Difração de Raios-x mostrando os polimorfos de carbonato de cálcio (calcita e aragonita) formados sob diferentes condições experimentais.	110
Figura 65 – Imagem de Microscopia óptica dos polimorfos de carbonato de cálcio para a rotação de 0, 125, 200 e 300 rpm a 80 °C, destacando os polimorfos: calcita (C), vaterita (V) e aragonita (A).	111
Figura 66 – Imagens obtidas por MEV dos riscos realizados nos cupons externos para as rotações de 0, 125 e 300 rpm, para os testes realizados à 60 °C, para a rampa de carga normal de 0,5 a 10,5 N.	113
Figura 67 – Coeficiente de atrito ao risco (COF) na rampa de carga normal, normalizado pela carga máxima, para os cupons internos e externos nos ensaios realizados a 60 °C, considerando as rotações de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm, além do COF obtido para o cupom de referência em aço inoxidável 316 L.	114
Figura 68 – Coeficiente de atrito ao risco (COF) na rampa de carga normal normalizada pela carga máxima para os cupons internos e externos, no ensaio a 80 °C, para as rotações de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm, além do COF obtido para o cupom de referência em aço inoxidável 316 L	115
Figura 69 – Coeficiente de atrito ao deslizar (COF) na rampa de carga normal, normalizado pela carga máxima, para cupons internos e externos nos testes a 60 °C (acima) e 80 °C (abaixo), testes de 4 horas, para rotações de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm.	116
Figura 70 – Imagens microscópicas de perfilometria óptica, MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e microscopia óptica de riscos em cupons externos nas rotações de 0, 125 e 300 rpm (60 °C) e 125 rpm (80 °C).	117
Figura 71 – Ajustes dos modelos para a taxa de deposição e para o COF em função da tensão de cisalhamento, considerando as propriedades da água a 60 e 80°C.	120
Figura 72 – Incrustação nos cupons externos e internos, nas condições de 60 °C e 125 rpm, com 150 ppm de goma diutana e sem goma diutana.	122
Figura 73 – Taxa de incrustação nos cupons externos e internos nas condições de 60 °C e 125 rpm, com 150 ppm de goma diutana e 0 ppm de goma diutana.	123
Figura 74 – Carga normal normalizada de média do COF para os cupons externos e internos nas condições de 60 °C e 125 rpm, com 150 ppm de goma diutana, sem goma diutana, para o aço inoxidável 316 L, de referência, ensaios de 4 horas.	124
Figura 75 – Médias dos valores de COF nos cupons externos e internos, nas condições de 60°C e 125rpm, com 150 ppm de goma diutana, sem adição de goma diutana e para o aço inoxidável 316L de referência.	125

Figura 76 – Microscopia óptica das amostras dos ensaios com e sem 150 ppm de goma diutana, realizados a 125 rpm e 60 °C, destacando os polimorfos: calcita (C) e aragonita (A).	126
Figura 77 – Microscopia óptica da superfície de um cupom externo; ensaio com adição de 150 ppm de goma diutana a 125 rpm a 60°C.	126
Figura 78 – Fluxograma representativo da unidade experimental multipropósito (Adaptado de Cosmo (2023)).	152

Lista de tabelas

Tabela 1 – Efeitos de parâmetros que influenciam a precipitação de carbonato de cálcio em um sistema aquoso. 1 - Cosmo et al. (2022a), 2 - Martins et al. (2020), 3 - Nergaard e Grimholt (2010), 4 - Moghadasi et al. (2004), 5 - Smith et al. (2004), 6 - Chen et al. (2022)	6
Tabela 2 – Números adimensionais na agitação (JUNIOR et al., 2012).	32
Tabela 3 – Ensaio para avaliação o efeito da rotação (ensaio 1 a 5 a 80 °C e 10 a 14 a 60 °C) e do tempo de ensaio (ensaio 7, 8 e 9).	55
Tabela 4 – Ensaio complementar para avaliar o efeito da goma diutana na incrustação.	55
Tabela 5 – Parâmetros, hipóteses e modelos considerados na configuração da simulação monofásica do reator no software Ansys Fluent@versão 2020R2.	68
Tabela 6 – Malhas testadas.	68
Tabela 7 – Tabela ANOVA da média dos cupons internos e externos para os grupos R1, R2 e R3.	85
Tabela 8 – Tabela ANOVA de uma via para as magnitudes da velocidade na linha 1 para as malhas 1, 2 e 3.	88
Tabela 9 – Velocidade média no tubo (u) em função da rotação e do diâmetro. Valores em m s^{-1}	97
Tabela 10 – Evolução temporal dos parâmetros de rugosidade superficial em cupons metálicos para diferentes intervalos de tempo durante o processo de tamboreamento: medidas de Ra horizontal, Ra vertical e Sa	141
Tabela 11 – Eemporal dos parâmetros de rugosidade superficial em cupons metálicos para diferentes intervalos de tempo durante o processo de tamboreamento: medidas de Ra horizontal, Ra vertical e Sa	142
Tabela 12 – Dados de Ra na horizontal para os nove pontos, definido da metodologia, na superfície dos cupons, para trinta cupons	143
Tabela 13 – Dados de Ra na vertical para os nove pontos, definido da metodologia, na superfície dos cupons, para trinta cupons	144
Tabela 14 – Dados de Sa para os nove pontos, definido da metodologia, na superfície dos cupons, para trinta cupons	145
Tabela 15 – Massa aderida nas superfícies dos oito cupons internos para os ensaios realizados a 80°C, nas rotações de 0, 50, 125 e 200 rpm	146
Tabela 16 – Dados de massa correspondentes ao ensaio realizado a 300 rpm. Além disso, inclui os ensaios com durações de uma e oito horas, todos conduzidos à temperatura de 80°C	147
Tabela 17 – Dados de massa dos ensaios a 80°C e 60°C; e replicas e trélicas dos ensaios realizados a 125 rpm a 80°C	148

Tabela 18 – Dados de massa dos ensaios a 60°C, dos ensaios de secagem e dos ensaios com goma diutana	149
Tabela 19 – Rugosidade média, Ra , para os dois grupos de cupons (com e sem tratamento)	149
Tabela 20 – Rugosidade média, Ra , para o filme de carbonato de cálcio correspondente aos dois grupos de cupons (com e se tratamento)	150
Tabela 21 – Massa de carbonato de cálcio aderida na superfície dos cupons para os dois grupos de cupons (sem e com tratamento)	150
Tabela 22 – Parâmetros ajustados dos modelos físicos — 60°C e 80°C.	150

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

ANOVA: *Analysis of Variance*

CAD: *Computer-Aided Design*

COF: *Coefficient of friction*

CFD: *Computational Fluid Dynamics*

LES: *Large Eddy Simulation*

DPM: *Discrete Phase Modeling*

DRX: Difractometria de Raios X

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

IS: Índice de Saturação

RS: Razão de Saturação

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

RANS: *Reynolds-Averaged Navier-Stokes*

RS: Razão de Saturação

PIV: *Particle Image Velocimetry*

CNTP: Condições Normais de Temperatura e Pressão

TCN: Teoria Clássica de Nucleação

PPGEM: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

QCM: *Quartz Crystal Microbalance*

QUICK: *Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinematics*

SIMPLE: *Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations*

SIMPLEC: *Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations - Consistent*

Lista de símbolos

- A_f : Área de uma face [m²]
- B_i : Força de corpo por unidade de massa [m s⁻²]
- C_c : Fator de correção de *Cunningham* [-]
- $C_{1\epsilon}, C_{2\epsilon}, C_{3\epsilon}$: Constantes [-]
- C_{3+} : Hidrocarbonetos com três ou mais carbonos [-]
- C_ω : Constante do modelo turbulento [-]
- C_T : Concentração total [mol m⁻³]
- $CaCO_{3(s)}$: Carbonato de cálcio sólido [-]
- $CO_{3(aq)}^{2-}$: Carbonato aquoso [mol m⁻³]
- $CO_{2(aq)}$: Dióxido de carbono aquoso [mol m⁻³]
- D : Diâmetro característico [m]
- DIC : Carbono inorgânico dissolvido total [mol m⁻³]
- d_p : Diâmetro da partícula [m]
- ΔG_r^0 : Variação da energia livre de Gibbs padrão [J mol⁻¹]
- ΔG : Variação da energia livre superficial [J]
- Δg : Força motriz da precipitação por volume [J m⁻³]
- ΔG_{Total} : Energia livre de Gibbs superficial total [J]
- $\Delta G^{LW}, \Delta G^{Br}, \Delta G^{EL}, \Delta G^{AB}$: Componentes da energia de interação [J]
- δ_{ij} : Delta de Kronecker [-]
- F_D : Força de arrasto por unidade de massa [m s⁻²]
- $E_{cin}, E_{el}, E_{col}, E_{vdW}$: Energias [J]
- e : Coeficiente de restituição [-]
- $E_{cin1}, E_{cin2}, E_{el1}, E_{el2}$: Energias [J]
- Γ, Γ_Φ : Coeficientes de difusão [m² s⁻¹]

γ : Energia interfacial específica [J m^{-2}]

g_i, \vec{g}_i : Aceleração da gravidade [m s^{-2}]

$\vec{\nabla}$: Operador gradiente [m^{-1}]

$H_{(aq)}^+, HCO_{3(aq)}^-, CO_3^{2-}$: Espécies químicas [mol m^{-3}]

$[H_2CO_3], [HCO_3^-], [CO_3^{2-}]$: Concentrações [mol m^{-3}]

i, j, k : Índices [-]

J : Taxa de nucleação [$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$]

J_y : Fluxo de partículas [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

l_m : Comprimento de mistura [m]

L_0 : Comprimento característico [m]

IS : Índice de saturação [-]

K_{eq} : Constante de equilíbrio [-]

k_B : Constante de Boltzmann [J K^{-1}]

K : Difusividade turbulenta [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

m : Massa [kg]

μ e μ_t : viscosidades dinâmica e turbulenta [Pa s]

N_{faces} : Número de faces [-]

Φ : Fração volumétrica [-]

pH : Potencial hidrogeniônico [-]

π : Constante matemática [-]

rpm : Rotações por minuto [min^{-1}]

R : Raio da partícula [m]

R : constante universal dos gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

R^* : Raio crítico [m]

Re : Número de Reynolds [-]

ρ, ρ_p : Densidades [kg m^{-3}]

$SrCO_{3(s)}, SrSO_{4(s)}$: Sólidos [-]

$S_k, S_\epsilon, S_\Phi, S_\omega, S_\alpha$: Termos fonte [variável/s]
 $\sigma_k, \sigma_\epsilon$: Números de Prandtl turbulento [-]
 s : Distância ao centro da partícula [m]
 t : Tempo [s]
 T_K, T : Temperatura [K]
 T_{ij} : Tensor de tensões [Pa]
 τ_{ij} : Tensor de tensões viscosas [Pa]
 τ : Tempo de relaxação da partícula [s]
 U_i, \vec{U}_i : Velocidade [m s^{-1}]
 \vec{F}, \vec{F}_D : Forças por unidade de massa [m s^{-2}]
 $\vec{u}, \vec{u}_p, \vec{v}, \vec{v}_f$: Velocidades [m s^{-1}]
 \vec{x}, x_i, x_j, y : Posições [m]
 V_{cel} : Volume da célula [m^3]
 V_f : Área da face [m^2]
 $\partial/\partial t$: Derivada temporal [s^{-1}]
 $\partial/\partial x_i, \partial/\partial x_j$: Derivadas espaciais [m^{-1}]
 $\partial n/\partial t$: Variação temporal da densidade numérica [$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
 $\partial n/\partial L$: Variação por tamanho [m^{-4}]
 G : Constante de transporte [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
 $\gamma_{cl}, \gamma_{sl}, \gamma_{sc}$: Tensões interfaciais [J m^{-2}]
 θ : Ângulo de contato [rad]
 $\dot{B}_{aglm}, \dot{B}_{pertb}, \dot{D}_{aglm}, \dot{D}_{pertb}$: Taxas de geração/destruição [$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
 N_{Stk} : Número de Stokes [-]
 n_y : Número de partículas por área [m^{-2}]
 ω : Velocidade angular [rad s^{-1}]
 t_s : Tempo de resposta [s]
 $|\vec{u} - \vec{u}_p|$: velocidade relativa [m s^{-1}]

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Estado da Arte	3
1.3	O Carbonato de Cálcio	5
1.3.1	Solubilidade do Carbonato de Cálcio	7
1.3.2	Efeito da Pressão e Temperatura do Sistema na Solubilidade do Carbonato de Cálcio	9
1.3.3	Solubilidade do Carbonato de Cálcio e o pH	11
1.3.4	Solubilidade do Carbonato de Cálcio e a Salinidade	12
1.3.5	Características Microestruturais	14
1.3.6	Precipitação e Adesão	16
1.4	Adesão de Carbonato de Cálcio em Superfícies	19
1.5	Objetivos	28
1.5.1	Objetivo Geral	28
1.5.2	Objetivos Específicos	29
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	30
2.1	Conceitos Básicos de Agitação e Mistura	30
2.1.1	Sistema em Batelada	31
2.1.1.1	Análise do Processo de Agitação por Números Adimensionais	32
2.2	Fluidodinâmica Computacional e Modelagem	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Abordagem Metodológica em Perspectiva	37
3.2	Unidade Experimental	38
3.2.1	Descrição do Reator, do Sistema de Agitação, Da Gaiola de Cupons e Dos Cupons	38
3.2.1.1	Definição do Material para Fabricação dos Cupons	43
3.2.1.2	Montagem do Conjunto: Eixo, Gaiola de Cupons, Cupons e Impelidor	44
3.2.2	Detalhes dos Processos de Condicionamento e Pré-Análise dos Cupons	44
3.2.3	Sistema de Monitoração do pH da Solução	47
3.2.4	Métodos Experimentais	48
3.2.4.1	Preparação das Soluções	48
3.2.4.2	Calibração do Medidor de pH	50
3.2.4.3	Procedimentos Gerais dos Ensaios de Incrustação	50
3.2.5	Procedimento de Limpeza do Reator e da Janela de Visualização	53
3.3	Ensaios de Incrustação	54

3.4	Procedimento de Análise da Massa Aderida aos Cupons	56
3.5	Ensaio de Riscamento ou Esclerometria (<i>Scratch Test</i>)	56
3.6	Simulação Numérica Computacional	61
3.6.1	Modelagem do Volume de Controle	63
3.6.2	Malha	64
3.6.3	Hipóteses Consideradas no Solver	66
3.6.4	Análise da Independência de Malha	68
3.6.5	Pós-Processamento dos Resultados Simulados	69
3.6.6	Análise dos Resultados Experimentais e Simulados	69
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	70
4.1	Síntese dos Resultados	70
4.1.1	Resultados Preliminares	70
4.1.2	Resultados Principais: Análise do Efeito do Escoamento na Incrustação	70
4.2	Resultados Preliminares	71
4.2.1	Caracterização Superficial dos Cupons	71
4.2.1.1	Análise do Intervalo de Tempo de Tamboreamento	72
4.2.1.2	Caracterização e Análise Estatística da Rugosidade Superficial dos Cupons	73
4.2.2	Avaliação Multimétrica do Intervalo de Ensaio: pH, Massa Aderida e Coeficiente de Fricção	75
4.2.3	Ensaio Complementares para Definição da Pressão de Injeção de CO ₂	82
4.2.4	Análise da Reprodutibilidade do Procedimento Experimental	84
4.2.5	Análise do Tempo de Secagem dos Cupons Após os Ensaio	85
4.2.6	Análise do Escoamento no Reator	86
4.2.6.1	Análise do Escoamento no Reator por Simulação Numérica Computacional	86
4.2.6.2	Teste de Independência de Malha	87
4.2.6.3	Análise Fluidodinâmica do Reator	89
4.2.6.4	Análise da Tensão de Cisalhamento e Número de Reynolds em Sistemas Reatores e Dutos	93
4.3	Resultados Principais	99
4.3.1	Análise do Efeito do Escoamento na Incrustação em Cupons	99
4.3.1.1	Análise Fenomenológica da Incrustação: Microestrutura, Composição e Efeito do Escoamento	105
4.3.1.2	Análise de Atrito e Comportamento de Incrustação em Superfícies de Cupons	111
4.3.1.3	Resultados em Função da Tensão de Cisalhamento e Ajuste de Curvas	118
4.3.2	Efeito da Redução da Turbulência na Incrustação	121
5	CONCLUSÕES	128
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
	REFERÊNCIAS	132

APÊNDICE A – DADOS APRESENTADOS CAPÍTULO 4	141
ANEXO A – UNIDADE EXPERIMENTAL	151

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

As rochas que constituem os reservatórios do pré-sal brasileiro são predominantemente carbonáticas, compostas, em sua maior parte, por carbonato de cálcio e magnésio. Mohriak, Bizzi e Schobbenhaus (2003) atribuem a gênese desse sistema petrolífero às fases rift e drift relacionadas à ruptura do supercontinente Gondwana, ocorrida há aproximadamente 110 milhões de anos. Esse processo tectônico resultou na formação de rochas carbonáticas e evaporíticas ao longo da margem continental leste do Brasil. Durante a fragmentação do supercontinente, desenvolveu-se um proto-oceano raso e de elevada temperatura, ambiente favorável ao crescimento de organismos dotados de exoesqueleto carbonático. A acumulação e diagênese desses materiais biogênicos contribuíram posteriormente para a formação de rochas sedimentares altamente porosas e permeáveis, que originaram os atuais reservatórios do pré-sal.

A Figura 1 representa um sistema petrolífero associado à região do pré-sal brasileiro. Esses reservatórios podem atingir profundidades de até 7000 metros, sendo envoltos por uma camada de sal com espessura de até 2000 metros em certos locais (MARIANO; SOUZA; FILHO, 2018). Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), a produção de óleo equivalente proveniente dos reservatórios do pré-sal brasileiro corresponde atualmente a cerca de 74,11% da produção nacional. Atualmente, dos poços de produção em atividade no país, 133 (ou 2,41 % do total) estão localizados no pré-sal. A alta produtividade desses reservatórios aumenta significativamente o interesse exploratório, tornando críticos diversos aspectos relacionados à exploração, produção, armazenamento e transporte de petróleo e gás nessa região (ANP, 2022).

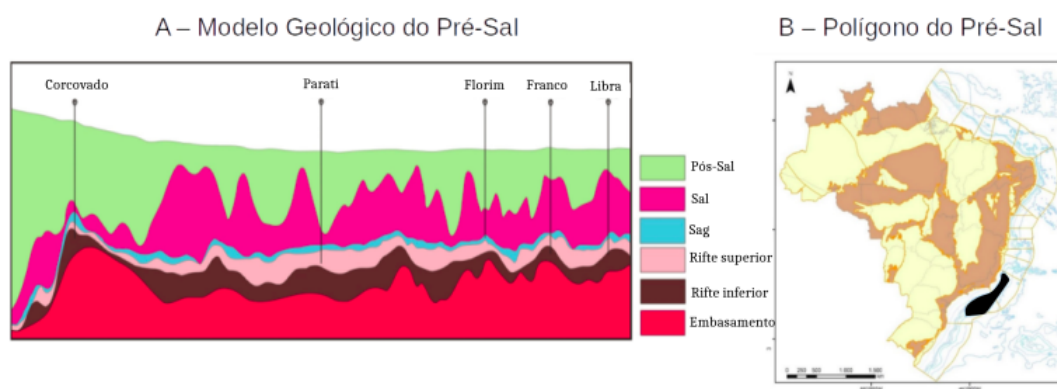


Figura 1 – Modelo geológico e localização do polígono do pré-sal. (A) Modelo geológico do pré-sal obtido a partir de um perfil sísmico. (B) Mapa da margem continental brasileira com a delimitação das bacias sedimentares e do polígono do pré-sal Modificado de ANP (2018).

O poço de petróleo é uma estrutura que conecta as instalações de superfícies ao reservatório e permite a produção ou a injeção de fluidos. No caso da produção, a drenagem do reservatório se dá pelo gradiente de pressão estabelecido entre o interior do poço e seu exterior, o reservatório. É desejável que a pressão de fundo do poço, fornecida pelo reservatório, seja suficiente para garantir a elevação dos fluidos à superfície; em outras palavras, seja maior que a pressão requerida para a elevação (ROCHA; AZEVEDO, 2009). A precipitação e a adesão de sólidos, de origem orgânica ou inorgânica, nas tubulações e válvulas instaladas no poço dificultam o escoamento dos fluidos à superfície.

A incrustação inorgânica de carbonato tornou-se um desafio operacional significativo na produção de petróleo a partir dos reservatórios do pré-sal brasileiro. Notadamente, o carbonato de cálcio (CaCO_3) é a espécie mais comum nesses ativos (BEZERRA; ROSARIO; ROSA, 2013). A composição dos reservatórios carbonáticos do pré-sal naturalmente fornece abundância de íons, como Ca^{2+} e HCO_3^- , sendo os principais elementos do problema de incrustação. Os fluidos desses reservatórios também costumam conter altas concentrações de CO_2 , com frações molares que podem chegar a 79% em alguns casos (SOUZA et al., 2024). Os reservatórios do pré-sal geralmente apresentam pressões em torno de 500 bar ou mais (FRAGA et al., 2015), e as temperaturas podem atingir 120 °C ou mais (GESSNER; JR, 2022). Ao longo do tempo geológico, esses sistemas atingem um equilíbrio termodinâmico no qual as altas pressões promovem a dissolução de CO_2 , mantendo as espécies químicas em solução aquosa. Com a produção, esse equilíbrio pode ser perturbado devido à redução da pressão e da temperatura ao longo do perfil de escoamento (reservatório, poço, *flowlines*, *risers*, e instalações de superfície). A desgaseificação do CO_2 desloca o equilíbrio químico pré-existente, acarretando a precipitação de carbonatos (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008; SEGEV; HASSON; SEMIAT, 2012; COSMO et al., 2022a). O material precipitado pode se aderir ao espaço poroso, às tubulações ou aos elementos de completação, comprometendo a eficiência do escoamento. Esse mecanismo será detalhado nas seções seguintes.

A perda de carga provocada pela incrustação resulta de complexos efeitos hidrostáticos e dinâmicos. Entre os efeitos dinâmicos, destacam-se aqueles relacionados a alterações na fluidodinâmica, como a obstrução de válvulas e a diminuição da área de escoamento devido ao acúmulo e a adesão de partículas sólidas nas superfícies internas. Essas incrustações afetam diretamente a eficiência produtiva do poço, demandando o aumento da potência requerida pelos sistemas de elevação artificial. Tal cenário leva a um maior consumo de aditivos químicos e a uma necessidade crescente de intervenções nos poços para manutenção e desobstrução, o que, conseqüentemente, eleva os custos operacionais e de manutenção (TEIXEIRA et al., 2018; SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004).

Na produção de petróleo, a incrustação reduz o diâmetro disponível para escoamento, levando à redução ou inviabilização da produção devido ao aumento da perda de carga. Ilustrativamente, para um escoamento laminar e desenvolvido em um tubo, a perda de carga é representada pela Equação 1.1:

$$\Delta P = \frac{128q\mu}{\pi D^4}, \quad (1.1)$$

em que q é a vazão, μ a viscosidade, L o comprimento do tubo e D o diâmetro do tubo.

Na equação acima, o termo ΔP aumenta proporcionalmente a D^{-4} . Ou seja, qualquer redução no diâmetro do tubo, devido à incrustação, por exemplo, seria significativa no incremento do diferencial de pressão (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008).

A incrustação inorgânica não é exclusividade da indústria do petróleo, mas causa perdas em diversas áreas da indústria. Por exemplo, ela leva ao aumento do custo de tratamento e distribuição de águas, à redução do desempenho de trocadores de calor e à diminuição da eficiência de transferência de calor em sistemas de geração de energia geotérmica e nuclear (BARTON et al., 2022; BOCH et al., 2017; LIU et al., 2014; DUGGIRALA, 2005; BOTT, 1995).

Procedimentos de engenharia — tais como o dimensionamento de equipamentos de completação e de elevação de poço, bem como operações de manutenção e intervenções destinadas à limpeza ou substituição de componentes — demandam estimativas confiáveis das taxas de incrustação. Contudo, observa-se uma escassez de estudos técnicos e científicos que ofereçam dados experimentais capazes de fundamentar tais análises, de modo a elucidar os mecanismos de adesão e permitir a estimativa dessas taxas em condições análogas às encontradas em poços de produção de petróleo, caracterizadas por elevadas temperaturas, intensidades de escoamento significativas e presença de CO_2 na fase aquosa.

1.2 Estado da Arte

A incrustação inorgânica constitui um fenômeno amplamente observado em diferentes setores industriais, incluindo as indústrias farmacêutica, química, mecânica, elétrica e de energia, entre outras. No contexto da indústria do petróleo, esse processo decorre tanto da presença de impurezas no óleo quanto de componentes químicos presentes na água de formação. Diversos materiais podem atuar como incrustantes ao longo das etapas de recuperação, elevação, coleta, processamento, refino e distribuição do petróleo, destacando-se o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, carbonato de ferro, sulfeto de ferro, óxido de ferro, cloreto de sódio, hidróxido de magnésio e silicatos, entre outros (GUERRA et al., 2011; BAI; BAI, 2010; DAVIES; SCOTT, 2006; SUGUIO, 2003).

Nesses ambientes, a formação de incrustações é influenciada por uma ampla variedade de variáveis operacionais, tais como intensidade de escoamento, pressões, temperaturas, concentrações das espécies químicas, composições das fases (óleo, gás e água) e padrões de escoamento — incluindo bolhas dispersas, bolhas isoladas, regime golfado, anular, entre outros (THOMAS et al., 2004). Além desses fatores, a formação de depósitos depende também das características das superfícies em contato com o fluido, como composição metalúrgica, presença de revestimentos, molhabilidade, tensão superficial e rugosidade

(VAZIRIAN et al., 2016; CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013), bem como do tempo de residência do escoamento e da geometria do volume de controle considerado (PEREZ; DUMONT; ACEVEDO-REYES, 2008; ABDEL-AAL; SATOH; SAWADA, 2002).

A multiplicidade dessas variáveis e a complexidade dos mecanismos envolvidos dificultam o isolamento de cada efeito, especialmente diante das condições extremas encontradas na produção de petróleo. Tal complexidade compromete a execução de experimentos controlados, elevando significativamente os custos e as dificuldades associadas ao estudo do fenômeno. Conforme destacado por Frenier e Ziauddin (2008), a severidade do problema tende a aumentar com o envelhecimento do reservatório, uma vez que a fração de água produzida tende a se elevar ao longo do tempo, aumentando o influxo de espécies químicas passíveis de precipitação e subsequente deposição sobre as superfícies.

Em síntese, a incrustação inorgânica está associada à adesão química de compostos inorgânicos — tais como carbonatos e sulfatos de metais, incluindo cálcio, estrôncio e bário — às superfícies sólidas. Os sólidos precipitados a partir do fluido tendem a aderir às superfícies de diversas estruturas ao longo do sistema de produção, desde o reservatório geológico e o interior do poço até os equipamentos das instalações de superfície. Conforme destacado por Bai e Bai (2018) e Davies e Scott (2006), de modo geral, a precipitação ocorre em função dos seguintes fatores:

- Variações termodinâmicas (pressão e temperatura) associadas ao escoamento, as quais alteram o estado e o equilíbrio químico do sistema, reduzindo a solubilidade de determinados constituintes inorgânicos e, conseqüentemente, favorecendo sua precipitação;
- Mistura de soluções quimicamente incompatíveis, como a água de formação — tipicamente rica em íons cálcio, estrôncio e bário — com a água do mar, caracterizada por elevadas concentrações de sulfatos. Esse mecanismo explica, por exemplo, a precipitação de sulfato de bário.

O carbonato de cálcio ($CaCO_3$) — assim como outros sais inorgânicos, tais como sulfato de cálcio ($CaSO_4$), sulfato de bário ($BaSO_4$) e sulfato de estrôncio ($SrSO_4$) — é amplamente encontrado em bacias sedimentares (BAI; BAI, 2018). Integra a composição do cimento que ocupa os poros de rochas sedimentares clásticas, como os arenitos (SUGUIO, 2003), e é um componente fundamental de rochas carbonáticas, como o calcário. Além disso, constitui a estrutura esquelética de diversos organismos, incluindo crustáceos e corais.

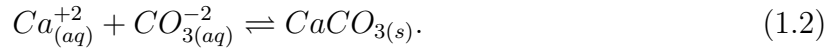
As seções seguintes apresentam e examinam aspectos relacionados a esse composto, com foco nas condições que regem seu equilíbrio químico em ambiente de poço, nas variáveis que influenciam sua solubilidade, em suas características microestruturais e nas principais teorias de precipitação e incrustação, elementos essenciais para a compreensão do problema.

1.3 O Carbonato de Cálcio

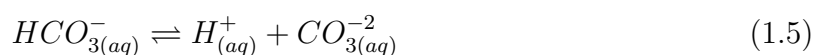
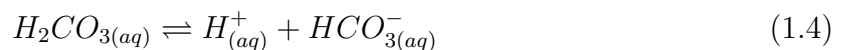
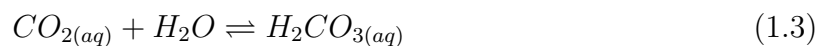
O carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é um sólido constituído pelos íons cálcio (Ca^{2+}) e carbonato (CO_3^{2-}). Sua estrutura cristalina decorre da ligação eletrostática entre o cátion cálcio e o ânion carbonato. Composto por carbono, oxigênio e cálcio, ocorre naturalmente em rochas sedimentares, como o calcário, e em estruturas biogênicas marinhas, como conchas e exoesqueletos (OMARI et al., 2016).

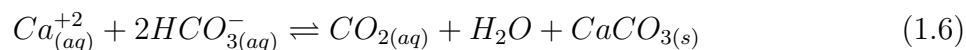
Esse material possui ampla aplicação em diversos setores, incluindo agricultura, medicina, indústria química e construção civil. Entretanto, no âmbito da indústria do petróleo, sua ocorrência é considerada indesejável quando aderido aos equipamentos, podendo provocar a obstrução de tubulações e válvulas, bem como comprometer o desempenho de trocadores de calor devido à deposição nas superfícies responsáveis pela transferência térmica (SUGUIO, 2003).

Em reservatórios de petróleo constituídos por rochas clásticas ou por rochas de origem química, como as rochas carbonáticas, os constituintes químicos Ca^{2+} , CO_2 e H_2O estão naturalmente presentes e, em geral, dissolvidos na água de formação. Conforme discutido por Cosmo et al. (2022a) e Doubra et al. (2017), esses constituintes participam das reações que controlam a precipitação de $CaCO_3$, conforme apresentado na Equação 1.2:



Conforme Davies e Scott (2006), das condições de equilíbrio químico, decorrente do estado de pressão e temperatura, o dióxido de carbono se dissocia na água e forma ácido carbônico (Equação 1.3). O ácido carbônico é ionizado e resulta no equilíbrio químico cujo bicarbonato é um dos produtos (Equação 1.4). Subsequentemente, o bicarbonato na solução aquosa estabelece um equilíbrio no qual um dos produtos é o íon carbonato (Equação 1.5). O carbonato (CO_3^{2-}) se torna disponível como reagente na Equação 1.2. Uma proporção de dois íons bicarbonatos, da Equação 1.4, interage com um íon Ca^{+2} e estabelece o equilíbrio descrito pela Equação 1.6. Conforme esse modelo, o carbonato de cálcio precipita ou dissocia na presença de água e dióxido de carbono. Por outro lado, o aumento da concentração de dióxido de carbono na solução aquosa eleva a concentração do bicarbonato na solução, pois o equilíbrio é deslocado para esquerda.





A Equação 1.6 descreve, para um sistema ideal, o equilíbrio químico que regula a precipitação e dissolução do $CaCO_3$ em solução aquosa. Em condições subsaturadas — com concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- abaixo de um valor crítico — a precipitação é desfavorecida devido à maior estabilização iônica promovida pelo solvente. Quando ocorre excesso de solutos, reduzindo a capacidade de estabilização pela água, a precipitação e a formação de incrustações tornam-se termodinamicamente favorecidas, conforme discutido por Vedantam e Ranade (2013).

Considerando o equilíbrio químico definido pela Equação 1.6, sob a perspectiva termodinâmica, observa-se um mecanismo fundamental: a liberação de dióxido de carbono (CO_2) da solução aquosa é determinante no controle da precipitação do carbonato de cálcio da solução.

Pelo princípio de Le Chatelier, aplicado à Equação 1.6, a liberação de $CO_{2(aq)}$ desloca o equilíbrio químico no sentido da precipitação de $CaCO_{3(s)}$, reduzindo a solubilidade dos íons Ca^{2+} e HCO_3^- . Em contraste, a pressurização do sistema aumenta a dissociação do dióxido de carbono na fase aquosa e desloca o equilíbrio no sentido da dissolução do carbonato de cálcio. Esse processo eleva a formação de ácido carbônico (H_2CO_3), reduzindo o pH da solução, favorecendo a dissolução ou dificultando a precipitação do $CaCO_3$.

A Tabela 1 sintetiza essas conclusões, apresentando estudos que demonstraram tais efeitos por meio de evidências experimentais ou simulações com modelos validados.

Tabela 1 – Efeitos de parâmetros que influenciam a precipitação de carbonato de cálcio em um sistema aquoso. 1 - Cosmo et al. (2022a), 2 - Martins et al. (2020), 3 - Nergaard e Grimholt (2010), 4 - Moghadasi et al. (2004), 5 - Smith et al. (2004), 6 - Chen et al. (2022)

Causa	Efeito na precipitação de $CaCO_{3(s)}$	Referência
$\uparrow Ca_{(aq)}^{+2}$	\uparrow	1 e 2
$\uparrow 2HCO_{3(aq)}^{-}$	\uparrow	1 e 2
$\uparrow H_2O_{(l)}$	\downarrow	1 e 2
\uparrow pH da água	\uparrow	1, 3, 4 e 5
\uparrow Temperatura	\uparrow	3, 5 e 6
\uparrow Pressão parcial do $CO_{2(aq)}$	\downarrow	3, 4 e 6

Assim, sucintamente, a precipitação de $CaCO_{3(s)}$ em sistemas aquosos decorre de variáveis como as concentrações iônicas das espécies químicas, o pH, a temperatura e a pressão parcial de CO_2 , as quais promovem o deslocamento do equilíbrio químico e, conseqüentemente, modificam as condições que favorecem ou inibem a precipitação.

1.3.1 Solubilidade do Carbonato de Cálcio

Os fatores que governam a precipitação ou dissolução do carbonato de cálcio variam conforme as condições ambientais do sistema. Em reservatórios de petróleo, que configuram sistemas fechados em equilíbrio termodinâmico, a água de formação — saturada com diversos íons e gases, como CO_2 e N_2 — compartilha o espaço poroso com o óleo e o gás. Durante a produção, o escoamento induzido pelo gradiente de pressão entre o reservatório e a superfície altera as condições originais de pressão e temperatura, deslocando o estado de equilíbrio. Conforme Martins et al. (2020), Cosmo et al. (2019), Davies e Scott (2006) e Weyl (1959), a queda de pressão ao longo do escoamento favorece a precipitação de $CaCO_3$, sobretudo devido à redução da pressão parcial de CO_2 , que promove sua liberação da fase aquosa e, conseqüentemente, a formação do precipitado (Equação 1.6). Esse mecanismo — central para a compreensão da incrustação carbonática em sistemas de produção ricos em CO_2 — é discutido em detalhe por Frenier e Ziauddin (2008), Cosmo et al. (2019) e Davies e Scott (2006).

Conforme Bakr, Hay e Hamdy (2012) e Graham et al. (2014), o principal pré-requisito para a precipitação e incrustação inorgânica, no contexto da exploração e produção de petróleo e água, é a ocorrência de um estado de supersaturação iônica na água de formação ou de injeção. Esse estado ocorre quando a concentração das espécies químicas que precipitam excede a concentração de equilíbrio.

O grau de supersaturação afeta a taxa de precipitação em função da disponibilidade excedente dessas espécies em relação ao estado de saturação. Nesse caso, a taxa de precipitação torna-se maior que a taxa de dissolução, aumentando a tendência à formação de precipitados e favorecendo o desenvolvimento de incrustações.

No caso do carbonato de cálcio, a precipitação e a dissolução são limitadas pelas concentrações dos constituintes químicos descritos na Equação 1.5. Essas tendências são correlacionadas, entre outros indicadores, principalmente pelo índice de saturação (IS) ou pela razão de saturação (RS), parâmetros que indicam a propensão global do sistema termodinâmico a favorecer a precipitação ou a dissolução e, portanto, estão associados à força motriz termodinâmica para a formação ou a dissolução do sólido. O índice de saturação é definido como o logaritmo da razão de saturação, conforme a Equação 1.7.

$$IS = \log_{10}(RS), \quad (1.7)$$

enquanto a razão de saturação é definida na Equação 1.8 (BERNER, 1965; MOEL et al., 2013):

$$RS = \frac{\{Ca^{2+}\} \{HCO_3^-\}^2}{K_{so} \{CO_{2(aq)}\}}. \quad (1.8)$$

onde RS é a razão de saturação; $\{Ca^{2+}\}$ representa a atividade do íon cálcio em solução; $\{HCO_3^-\}$ corresponde à atividade do íon bicarbonato em solução; $\{CO_{2(aq)}\}$ é a atividade do dióxido de carbono dissolvido na fase aquosa; e K_{so} é a constante de solubilidade do mineral considerado, à temperatura do sistema.

A razão de saturação é dada pelas atividades das espécies envolvidas (indicadas entre parênteses) e pela constante de equilíbrio, que define a condição de equilíbrio da reação. De acordo com a relação termodinâmica entre energia livre de Gibbs, constante de equilíbrio e temperatura, expressa na Equação 1.9, essa constante — no caso de dissolução de sólidos pouco solúveis, também denominada produto de solubilidade — vincula o estado químico do sistema às condições térmicas. Para um determinado estado termodinâmico, quando o numerador é maior do que o denominador, a solução encontra-se supersaturada em relação ao equilíbrio; nessa condição, ocorre a precipitação estável do carbonato de cálcio, conforme a Equação 1.6.

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT_K}\right), \quad (1.9)$$

em que ΔG_r^0 corresponde à variação da energia livre de *Gibbs* padrão [cal/mol] para a reação, R à constante do gás [cal/mol K] e T_K à temperatura absoluta do sistema [K].

Conforme Cosmo et al. (2022a), Doubra et al. (2017), Graham et al. (2014) e Davies e Scott (2006), o índice de saturação indica o nível de saturação do sistema termodinâmico bem como sua tendência de dissolução ou precipitação do carbonato de cálcio, da seguinte forma:

- Se $IS < 0$, o sistema está subsaturado e a dissolução das espécies é favorecida;
- Se $IS = 0$, o sistema está saturado e a precipitação é possível;
- Se $IS > 0$, o sistema está supersaturado e a precipitação se torna termodinamicamente favorável.

Esse indicador é empregado, na prática, para quantificar a tendência termodinâmica à precipitação. A Figura 2 esquematiza um perfil típico do índice de saturação em função da pressão em um cenário típico de produção de petróleo rico em CO_2 . As perdas de carga ao longo da trajetória reservatório-poço — na interface rocha-poço, nos intervalos canhoneados, em dispositivos de controle de influxo e na coluna de produção — fazem o índice de saturação ultrapassar zero, evidenciando a desgaseificação de CO_2 provocada pelas despressurizações e o conseqüente aumento do potencial de precipitação de carbonato de cálcio.

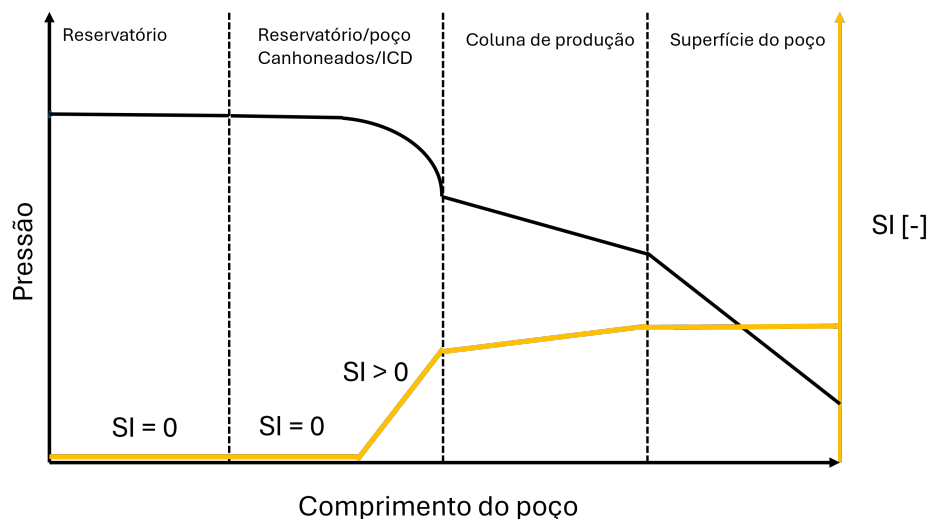


Figura 2 – Perfis de índice de saturação e pressão em um cenário típico de produção de petróleo (adaptado de Graham et al. (2014)).

Durante a despressurização, a liberação de CO_2 altera o equilíbrio carbonático, podendo aumentar ou reduzir o índice de saturação. Em sistemas fechados, o empobrecimento progressivo da solução devido à precipitação conduz o IS a zero, caracterizando o estabelecimento de um novo estado de equilíbrio e resultando em uma solução em condição de saturação. Por outro lado, em sistemas com alimentação contínua, nos quais a condição de supersaturação é preservada, a renovação constante das concentrações faz com que a despressurização tenda a elevar o potencial de precipitação, refletido pelo aumento do IS.

Na seção seguinte, apresentam-se e discutem-se brevemente os efeitos da temperatura, pressão, pH e salinidade — fatores que variam ao longo do perfil do poço e influenciam tanto a tendência à precipitação quanto a formação de incrustações.

1.3.2 Efeito da Pressão e Temperatura do Sistema na Solubilidade do Carbonato de Cálcio

Weyl (1959) avaliou experimentalmente a solubilidade do carbonato em água por meio de uma abordagem experimental, a fim de mapear os efeitos da temperatura e da pressão parcial do CO_2 na solubilidade de $CaCO_3$ em poços de produção de água e petróleo. O autor relaciona a solubilidade da espécie química Ca^{+2} à condutividade da solução, permitindo mostrar que a solubilidade do cálcio varia com a pressão parcial do CO_2 e com a temperatura do sistema. Com relação à temperatura, a solubilidade mostrou-se decrescente. Já com relação à pressão, ocorreu o oposto, ou seja, o aumento da pressão implica no aumento da solubilidade do Ca^{+2} na solução aquosa e, conseqüentemente, reduz a precipitação.

Doubra et al. (2017) estudaram as condições que favorecem a precipitação e a dissolução da barita ($BaSO_4$), calcita ($CaCO_3$), anidrita ($CaSO_4$) e gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

para diferentes concentrações de salmoura, abrangendo uma ampla faixa de pressão e temperatura. Eles aplicaram a teoria de *Pitzer*[®] para modelar os coeficientes de atividade dos sistemas termodinâmicos. Seus resultados mostram que a pressão e a temperatura do sistema influenciam na solubilidade dos íons de cálcio para intervalos de pressão e temperatura mais amplos quando comparados aos experimentos de Weyl (1959). Conforme a Figura 3, a solubilidade do Ca^{+2} decresce com a temperatura e aumenta com a pressão. Observa-se também que o efeito da pressão é mais significativo em temperaturas mais baixas.

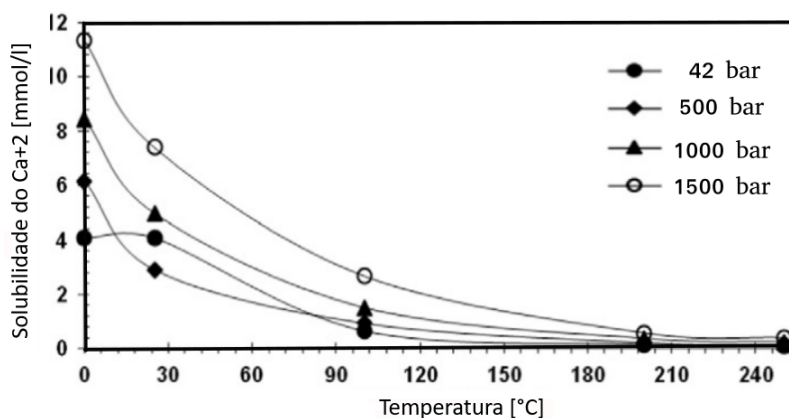


Figura 3 – Solubilidade do cálcio em relação à temperatura para várias pressões (DOUBRA et al., 2017).

Segundo Cosmo et al. (2022a), Cosmo et al. (2019), Davies e Scott (2006) e Segev, Hasson e Semiat (2012) a pressão parcial¹ do dióxido de carbono na solução aquosa está intimamente relacionada ao mecanismo de precipitação do carbonato de cálcio. Esses estudos evidenciam que a solubilização do $CO_{2(aq)}$ depende diretamente da pressão e da temperatura do sistema termodinâmico, os quais controlam o equilíbrio das espécies químicas em solução. Para uma fração molar de CO_2 constante, uma redução da pressão total reduz a pressão parcial do dióxido de carbono, favorecendo o deslocamento do equilíbrio químico, representado na Equação 1.10, no sentido da precipitação. Isso ocorre porque uma quantidade menor de CO_2 permanece dissolvida na solução, fazendo com que o pH da solução aumente. Em contrapartida, o aumento da pressão do sistema eleva a pressão parcial de $CO_{2(vap)}$, promovendo uma maior solubilização desse constituinte no meio aquoso.



Coto et al. (2012) aplicam o código comercial *ASPEN PLUS*[®], versão 7.1, para modelar e simular o efeito da pressão, temperatura e pH na solubilidade do carbonato de

¹ Pressão parcial: A Lei de Henry estabelece que a pressão parcial de um gás é proporcional à sua concentração na solução. Representa a pressão que o gás exerceria se estivesse sozinho no recipiente, nas mesmas condições de temperatura e volume. A pressão total do sistema é a soma das pressões parciais dos gases presentes.

cálcio em sistemas aquosos. A metodologia utilizada foi validada comparando os resultados simulados com os experimentais obtidos na literatura, mostrando uma boa concordância entre as simulações e os experimentos. Os resultados obtidos estão conforme as observações de Doubra et al. (2017), ou seja, a solubilidade do carbonato de cálcio aumenta com a pressão e diminui com a temperatura. Essa tendência pode ser observada na Figura 4: à medida que a temperatura aumenta, aproximando-se de 100°C, o efeito da pressão na solubilidade diminui. Por outro lado, quando a temperatura diminui, aproximando-se de 30°C, o efeito da pressão na solubilidade aumenta, resultando na maximização da solubilidade do íon cálcio (região vermelha no gráfico).

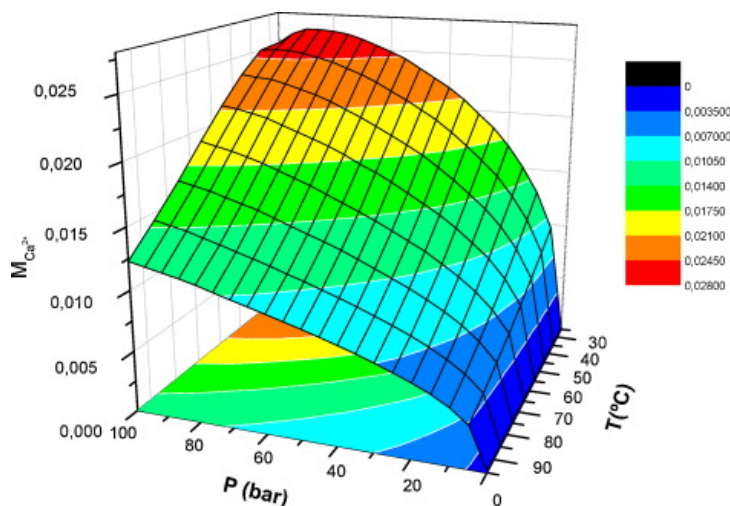


Figura 4 – Influência simultânea da pressão e da temperatura na solubilidade do $CaCO_3$ (COTO et al., 2012).

1.3.3 Solubilidade do Carbonato de Cálcio e o pH

Cosmo et al. (2022a), Lower (2014) e Lower (1999) avaliam o efeito do pH da solução aquosa na precipitação do carbonato de cálcio. Nesses estudos, destaca-se que a precipitação é favorecida em ambientes predominantemente de pH básico e a dissolução é favorecida em ambientes com maior acidez.

Conforme Davies e Scott (2006), medir o pH da água é uma prática padrão na maioria das análises químicas. O pH da solução é um parâmetro de cálculo do teor de dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e na estimativa da tendência de incrustação. Esse indicador é representado pela Equação 1.11, que quantifica a intensidade do caráter ácido ou básico através da concentração do íon $H_{(aq)}^+$ e está associado à disponibilidade de prótons, $H_{(aq)}^+$, em uma solução (LOWER, 2014). Se o pH for menor que 7, considera-se que a solução é ácida; se for igual a 7, a solução é neutra; caso contrário, a solução é básica.

$$pH = -\log([H^+]). \quad (1.11)$$

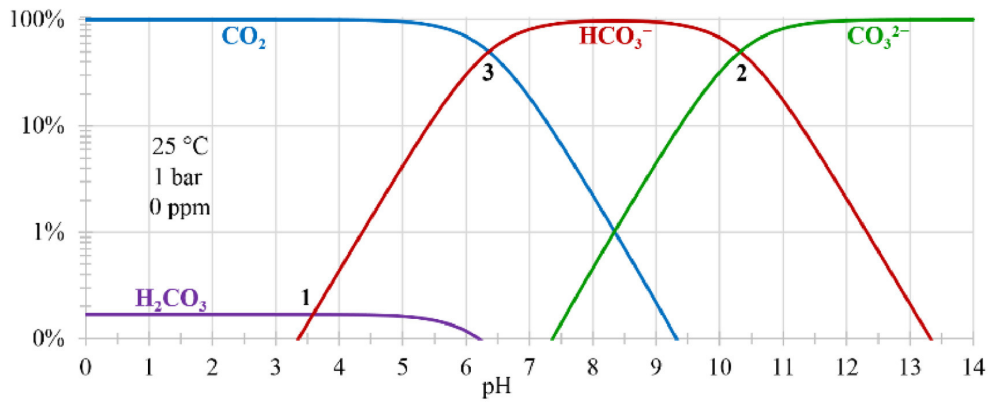


Figura 5 – Diagrama de distribuição do ácido carbônico (COSMO et al., 2022a).

Conforme a Equação 1.4 ($H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons H_{(aq)}^+ + HCO_{3(aq)}^-$), tendo em mente o princípio de *Le Chantelier*, o aumento da concentração do íon $H_{(aq)}^+$, que corresponde à redução do pH da solução, favorece a formação de ácido carbônico e a redução da disponibilidade de bicarbonato. Ademais, conclui-se através da Equação 1.6 que a redução da concentração do bicarbonato induz a dissolução do $CaCO_3$ em detrimento da precipitação e adesão.

A Figura 5, também conhecida como gráfico de *Bjerrum*, obtida por Cosmo et al. (2022a) através do cálculo da fração de carbono dissolvido para as espécies em relação ao carbono inorgânico dissolvido total (em inglês DIC), descreve o comportamento das frações mássicas de cada componente presente na estimativa do DIC para uma temperatura de $25^\circ C$, pressão de 1 bar e salinidade de 0 ppm, em função da variação do pH. O DIC é definido conforme a seguinte equação:

$$DIC = C_T = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]. \quad (1.12)$$

Esse diagrama evidencia que em baixos níveis de pH o incremento da concentração de $CO_{2(aq)}$ está relacionado ao aumento da concentração de ácido carbônico. Nessas condições, a dissolução do $CaCO_3$ é intensificada. Em contrapartida, o aumento do pH, ou seja, a redução da disponibilidade do H^+ , favorece o aumento da concentração do bicarbonato (HCO_3^-) na solução. Por fim, à medida que o pH da solução aumenta ainda mais, a concentração do íon carbonato (CO_3^{2-}) disponível para a precipitação também aumenta, tornando a precipitação e a incrustação prováveis.

1.3.4 Solubilidade do Carbonato de Cálcio e a Salinidade

Conforme demonstrado por Moghadasi et al. (2004), o aumento da concentração de sais dissolvidos (salinidade) eleva a solubilidade aparente do $CaCO_3$, uma vez que o incremento da força iônica do meio reduz os coeficientes de atividade dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} , diminuindo, assim, o produto de atividades iônicas e a tendência termodinâmica à precipitação. Em outras palavras, quando a concentração de sais dissolvidos aumenta, há

uma diminuição na tendência de formação de incrustações carbonáticas, devido à redução da precipitação desse material.

Segundo Guerra et al. (2011) e Davies e Scott (2006), os íons mais comuns encontrados na água de formação são os seguintes: Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Cl^- , SO_4^- , HCO_3^- e CO_3^{-2} . Segundo Guerra et al. (2011) e Lu e Fabuss (1968), o Na^+ e o Cl^- são as espécies iônicas mais abundantes na maioria das águas salinas naturais. Assim, a precipitação de $CaCO_3$ está geralmente associada às concentrações "traço" de íons carbonatos e cálcio. Para o reservatório esse padrão é repetido. Conforme mencionado por Davies e Scott (2006), os íons Na^+ e Cl^- constituem a parte predominante da fração salina na água de formação. Além disso, ao comparar a água de formação com a água do mar, a primeira geralmente apresenta concentrações menores de sulfatos e carbonatos, uma razão Mg/Ca inversa e uma concentração iônica total maior.

Alguns estudos mostram que o aumento da concentração de $NaCl$ facilita a solubilização do $CaCO_3$ e desfavorece sua precipitação (CHEN et al., 2022; COSMO et al., 2022a), esse efeito é observado na Figura 6. Moel et al. (2013) também mostraram que a solubilidade do carbonato de cálcio em água destilada, em comparação com uma solução salina, é a menor para todos os níveis de pH, favorecendo a precipitação em um sistema com maior alcalinidade.

Por meio de uma abordagem termodinâmica, Chen et al. (2022) estudaram o sistema $Na^+Cl^-HCO_3^-CO_3^{-2}CO_2$. Os resultados expressos na Figura 6 indicam que a solubilidade do $CaCO_3$ tende a aumentar com a concentração de $NaCl$. O modelo também prevê que esse efeito é intensificado para níveis maiores níveis de pH. Os resultados apresentados na Figura 7 mostram que a concentração do $NaCl$ na solução interfere na solubilidade do $CaCO_3$ para diferentes temperaturas e pressões parciais de CO_2 . Em baixas concentrações de $NaCl$, o aumento na salinidade implica em um aumento da solubilidade do carbonato de cálcio, como visto na Figura 6. Entretanto, para concentrações maiores de cloreto de sódio, a solubilidade do carbonato de cálcio tende a diminuir com a temperatura, invertendo a tendência anterior.

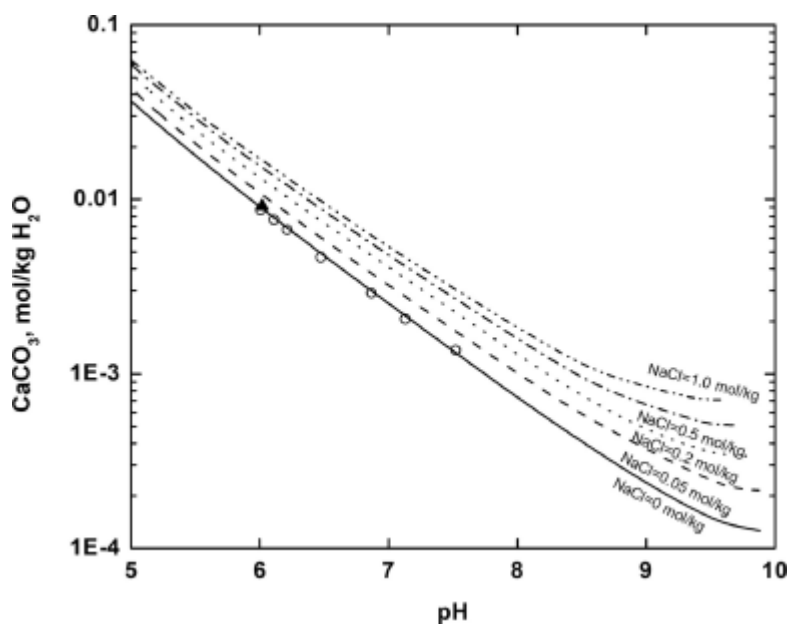


Figura 6 – Solubilidade do $CaCO_3$ em relação ao pH e a concentração de $NaCl$ (à 293,15 K) (CHEN et al., 2022).

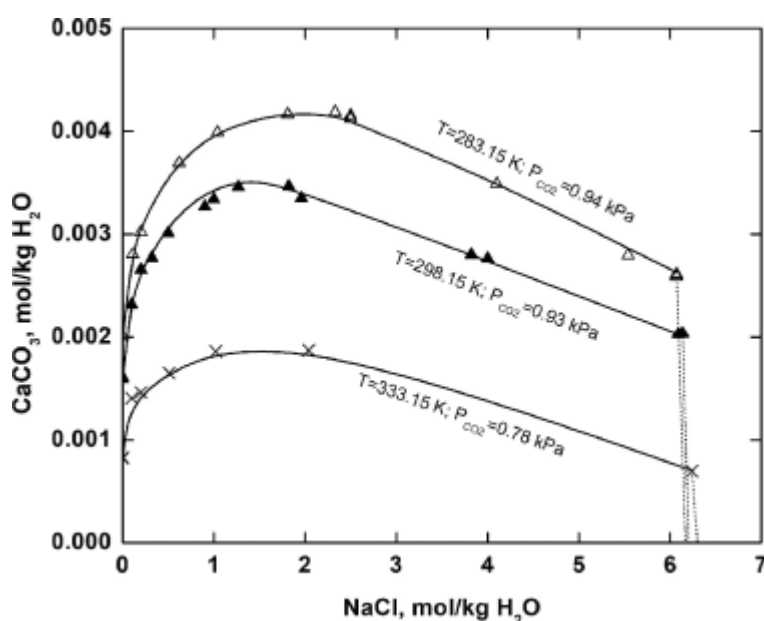


Figura 7 – Solubilidade do $CaCO_3$ em água em função da concentração de $NaCl$, da pressão parcial de CO_2 e da temperatura (CHEN et al., 2022).

1.3.5 Características Microestruturais

Quanto à morfologia microscópica dos cristais de $CaCO_{3(s)}$, há duas classes: amorfa e cristalina. A classe amorfa não segue uma regularidade bi ou tridimensional de células unitárias, característica essa que define uma rede cristalina. Já a classe cristalina apresenta esse padrão e forma um retículo cristalino bem definido.

O carbonato de cálcio precipita em seis formas distintas (hidratadas ou polimórficas) (BREČEVIĆ; KRALJ, 2007). As primeiras três são as hidratadas (carbonato de cálcio

monohidratado, carbonato de cálcio hexaidratado e carbonato de cálcio amorfo) e as demais correspondem às variedades não hidratadas e polimórfas (calcita, aragonita e vaterita). Conforme Merdhaq e Yassin (2007), as formas hidratadas tendem a precipitar inicialmente a partir de soluções supersaturadas, enquanto as formas não hidratadas (mais estáveis) precipitam-se posteriormente. Na Figura 8, são apresentadas micrografias que ilustram as características morfológicas das variedades polimórficas do carbonato de cálcio.

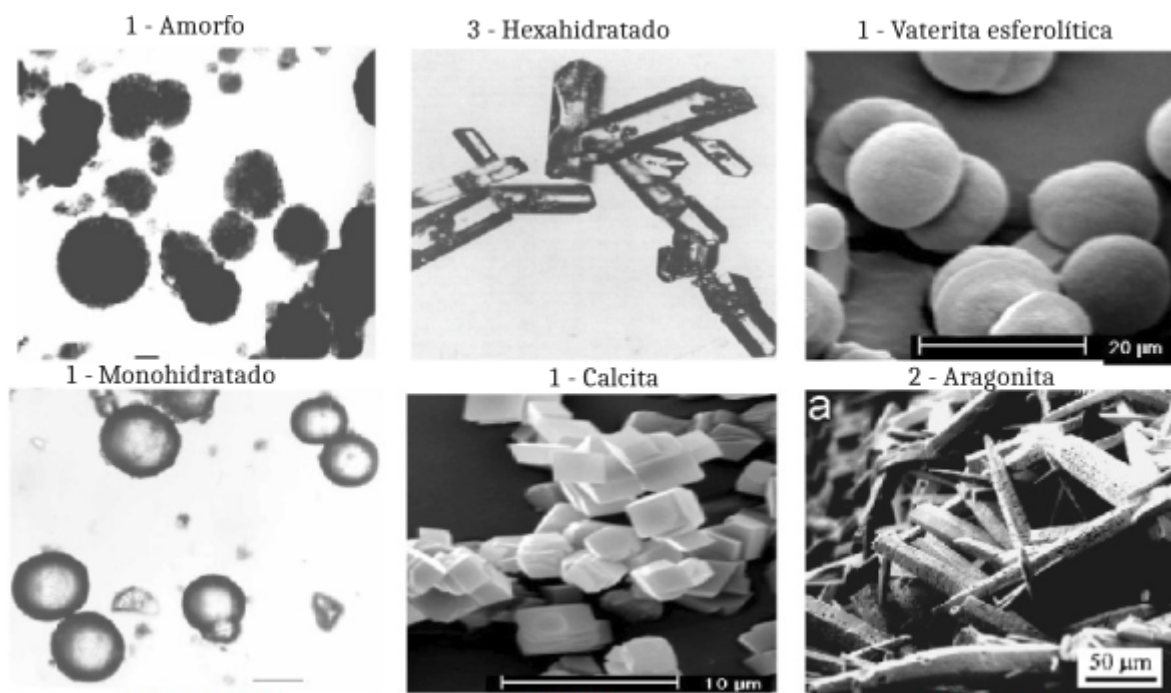


Figura 8 – Variedades polimórficas do carbonato de cálcio. Fonte: (Adaptado de 1 - Brečević e Kralj (2007), 2 - Lipus e Dobersek (2007) e 3 - Slack (1980).

De acordo com Lipus e Dobersek (2007) e Kawano et al. (2009), a calcita é a forma de $CaCO_3$ mais estável termodinamicamente em condições de temperatura e pressão ambiente (CNTP), sendo assim comumente encontrada na natureza. Comparada a outros polimorfos do carbonato de cálcio, a calcita apresenta maior estabilidade. Segundo Brečević e Kralj (2007), sua célula unitária é trigonal², com cristais romboédricos. Conforme Slack (1980), ela geralmente se precipita de soluções supersaturadas ($SI > 0$) de $Ca(HCO_3)_2$. Além disso, formas metaestáveis como a vaterita tendem a se converter gradualmente em calcita ou aragonita (ABDEL-AAL; SATOH; SAWADA, 2002). A calcita, devido à sua maior estabilidade físico-química, é a variedade mais abundante no contexto da produção de petróleo (MERDHAQ; YASSIN, 2007).

O efeito da temperatura na solubilidade de diferentes espécies de carbonato de cálcio é ilustrado na Figura 9. Para o intervalo de temperaturas considerado, a calcita, por ser a mais estável que a aragonita e a vaterita, apresenta a menor solubilidade. Esse efeito

² A célula unitária trigonal é um tipo de célula cristalina com três eixos de igual comprimento formando ângulos de 120 graus entre si.

é mais intenso em menores temperaturas e se torna menos significativo à medida que a temperatura da solução se aproxima de 120 °C. Kawano et al. (2009) mostraram que a ocorrência das variedades polimórficas do carbonato de cálcio depende da concentração e da temperatura do sistema, estando associada à força motriz de nucleação. De forma geral, a calcita corresponde ao polimorfo termodinamicamente mais estável, enquanto a aragonita e a vaterita são fases metaestáveis, favorecidas em condições de maior supersaturação e/ou temperaturas elevadas, podendo posteriormente transformar-se em calcita.

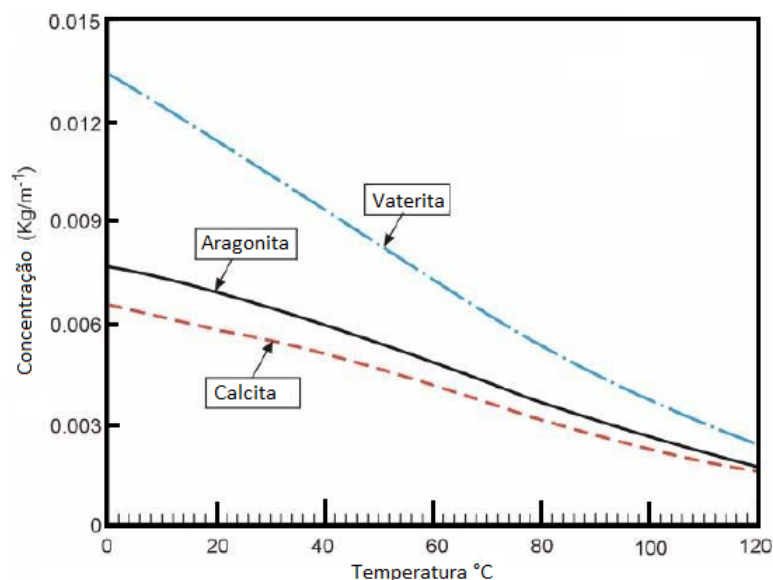


Figura 9 – Solubilidade do carbonato de cálcio em água para um intervalo de temperatura (JAMIALAHMADI; MÜLLER-STEINHAGEN, 2012).

1.3.6 Precipitação e Adesão

A incrustação de $CaCO_3$ é um processo que requer condições específicas. Em geral, a precipitação envolve a formação de partículas estáveis no interior do fluido ou diretamente em uma superfície sólida. Esse processo começa com a formação de embriões, pequenos núcleos instáveis de material precipitado que tendem a se dissolver na solução. Se cessar a condição de supersaturação que leva à precipitação, as partículas se dissolvem. Caso contrário, elas crescem até alcançar um raio crítico. A partir desse ponto, a tendência predominante é o crescimento e a aglomeração.

A teoria clássica de nucleação (TCN) divide a nucleação em nucleação homogênea e heterogênea (VAZIRIAN et al., 2016; NANEV, 2022; KAMPMANN, 1983; LIENDO et al., 2022). A nucleação homogênea ocorre diretamente no fluido e a nucleação heterogênea ocorre em uma superfície, ou em sítios de precipitação, que podem ser formados pelo mesmo material precipitado ou não. Nesse caso, a barreira de energia que se opõe à nucleação heterogênea é menos intensa do que a barreira de energia de oposição à nucleação homogênea. Esse efeito torna a precipitação em uma superfície preexistente energeticamente mais favorável. Ademais, a nucleação heterogênea depende da disponibilidade de íons

na superfície, de impurezas dispersas no fluido, ou da própria rugosidade superficial (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

A TCN é baseada em uma descrição termodinâmica da nucleação, sendo importante para prever a taxa de precipitação de partículas em soluções supersaturadas. De acordo com Perez, Dumont e Acevedo-Reyes (2008), esse modelo clássico relaciona a energia livre de *Gibbs* superficial da partícula (G) com a taxa de precipitação em uma solução. O potencial termodinâmico representa uma barreira energética que o sistema precisa ultrapassar para a precipitação ocorrer. A força motriz para o sistema superar essa barreira é geralmente a concentração da solução, portanto, para haver a possibilidade de precipitação de carbonato de cálcio, a solução deve estar suficientemente saturada. Considerando partículas esféricas de raio R , $\Delta G(R)$ relaciona a variação de energia livre superficial e volumétrica conforme a Equação 1.13:

$$\Delta G(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g + 4\pi R^2 \gamma, \quad (1.13)$$

onde Δg representa a força motriz da precipitação por unidade de volume e γ é a energia interfacial específica.

As contribuições das energias livres de volume, superfície e total são representadas em função de R . A energia livre volumétrica da fase cristalina é sempre menor do que a fase inicial, que neste caso são espécies químicas dissolvidas na solução aquosa. Assim, o termo Δg é sempre negativa e diminui proporcionalmente ao cubo de R , o que corresponde ao primeiro termo do lado direito da Equação 1.13. Enquanto isso, a energia livre superficial específica da interface é sempre positiva, pois a tensão superficial γ é sempre positiva, e o segundo termo do lado direito da mesma equação aumenta proporcionalmente ao quadrado de R .

A Figura 10 ilustra o processo de nucleação conforme TCN. Inicialmente, quando o raio do núcleo R , definido como o raio da partícula formada durante o processo de nucleação, é menor que o raio crítico de estabilidade R_{est} , correspondente ao valor mínimo para a estabilidade termodinâmica do núcleo, os núcleos são instáveis e tendem a se desagregar. À medida que o raio R se aproxima do raio crítico de nucleação R^* , representado da esquerda para a direita na figura, a barreira de energia livre de Gibbs associada à formação do núcleo atinge seu valor máximo em R^* .

Conforme o raio aumenta além de R^* , a barreira de energia livre começa a diminuir gradualmente, facilitando a formação das partículas mesmo em concentrações mais baixas. A estabilidade do núcleo é alcançada quando a variação de energia livre (ΔG) é igual a zero para um determinado valor de R_{est} . Por fim, para valores de R maiores que R_{est} , o potencial termodinâmico ΔG se torna negativo, indicando que a formação do núcleo é espontânea (NANEV, 2022). Portanto, a precipitação estável do $CaCO_3$ ocorre por meio de nucleação homogênea, onde as condições termodinâmicas e a concentração dos solutos são suficientes para permitir que o embrião supere o tamanho crítico R^* .

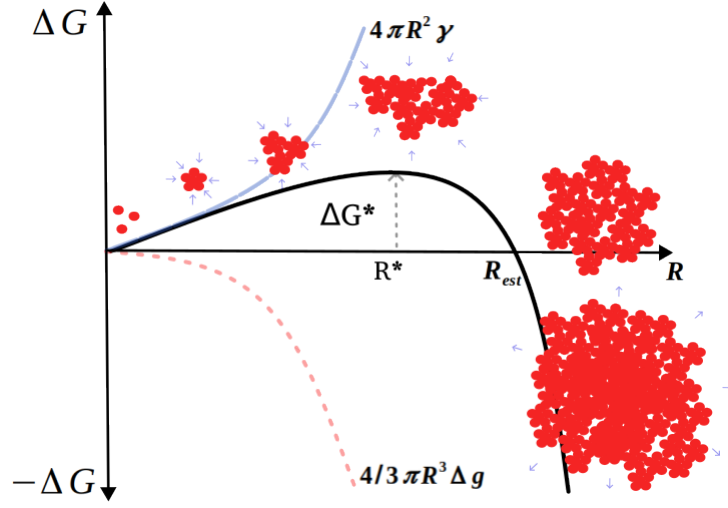


Figura 10 – Variação da energia livre ΔG em função do raio do núcleo R , mostrando as contribuições da energia superficial ($4\pi R^2\gamma$), da energia volumétrica ($\frac{4}{3}\pi R^3\Delta g$), o raio crítico R^* , a barreira energética ΔG^* e o raio estável R_{est} .

De acordo com Liendo et al. (2022), tanto a nucleação homogênea quanto a heterogênea podem ocorrer na mesma faixa de supersaturação. No entanto, a nucleação heterogênea é mais comum em baixas razões de supersaturação (próxima à saturação crítica), enquanto a homogênea é mais comum em maiores razões de supersaturação. O efeito da supersaturação dos íons que formam o carbonato de cálcio (Equação 1.14) na taxa de precipitação para a nucleação homogênea e heterogênea pode ser observado ao comparar as Equações 1.15 e 1.16, obtidas a partir da lei de *Arrhenius*, conforme as expressões abaixo:

$$S = \sqrt{\frac{\{Ca^{+2}\} \{CO_3^{-2}\}}{k_{ps}}}, \quad (1.14)$$

$$J_{homo} = A_{homo} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{homo}^3\nu^2}{3k_B^3 T^3 \ln(S)^2}\right), \quad (1.15)$$

$$J_{hetero} = A_{hetero} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{hetero}^3\nu^2}{3k_B^3 T^3 \ln(S)^2}\right). \quad (1.16)$$

Nas Equações 1.14–1.16, S é o índice de supersaturação do sistema; k_{ps} é o produto de solubilidade da fase $CaCO_3$; os termos $\{Ca^{+2}\}$ e $\{CO_3^{2-}\}$ representam as atividades químicas dos íons cálcio e carbonato, respectivamente. Os termos J_{homo} e J_{hetero} correspondem às taxas de nucleação homogênea e heterogênea; A_{homo} e A_{hetero} são os fatores pré-exponenciais associados a cada mecanismo de nucleação; γ e γ_{homo} representam a energia interfacial sólido-líquido para a nucleação homogênea e heterogênea, respectivamente; ν é o volume molecular do sólido precipitado; k_B é a constante de Boltzmann; e T é a temperatura absoluta do sistema.

O aumento da concentração S no termo $\ln(S)^2$ está associado ao aumento exponencial da taxa de precipitação. A tensão interfacial (γ) entre a partícula e o substrato também

é uma variável importante nesse processo. Mantendo os demais fatores constantes, como $\gamma_{hetero} < \gamma_{homo}$ a taxa de nucleação homogênea se torna menor que a taxa de nucleação heterogênea. Ou seja, do ponto de vista termodinâmico, a nucleação heterogênea tem maior probabilidade de ocorrer do que a nucleação homogênea. Portanto, a presença de superfícies atua como um agente facilitador desse processo.

1.4 Adesão de Carbonato de Cálcio em Superfícies

A incrustação de carbonato de cálcio em equipamentos da indústria do petróleo refere-se ao acúmulo e deposição desse mineral nos sistemas e equipamentos utilizados na exploração, produção e processamento de petróleo. O carbonato de cálcio, comumente encontrado na forma de calcita ou aragonita, pode precipitar a partir da água presente nos fluidos de produção e formar camadas sólidas nas superfícies internas dos equipamentos, como tubulações, tanques, trocadores de calor e outros dispositivos.

A Figura 11 ilustra de forma simplificada a incrustação em um tubo. Na presença do escoamento, no início do percurso, à esquerda, a condição termodinâmica do sistema é favorável à solubilização das espécies iônicas. No entanto, à medida que a pressão diminui, o dióxido de carbono é liberado da solução, ocorrendo um deslocamento no equilíbrio químico que favorece a precipitação do carbonato de cálcio no fluido ou diretamente nas superfícies. Esse processo desencadeia a formação de núcleos, o crescimento, a aglomeração e o transporte dos cristais, que eventualmente se depositam e incrustam na superfície interna da tubulação. Concomitantemente ao transporte e à adesão de cristais, a incrustação pode crescer diretamente nas paredes por nucleação heterogênea. Nesse caso, não há transporte de cristais pré-precipitados, mas sim de espécies químicas (Ca^{+2} e CO_3^{-2} , dentre outros) até as superfícies de adesão (QUAN; CHEN; MA, 2008; SEGEV; HASSON; SEMIAT, 2012).

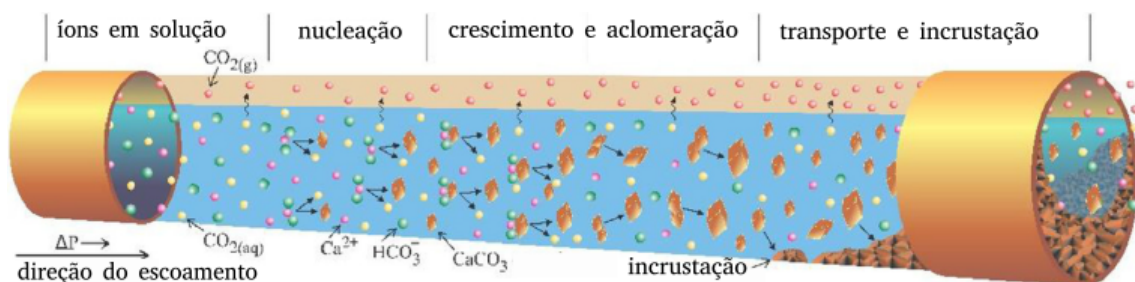


Figura 11 – Esquema dos fenômenos presentes no processo de incrustação de carbonato de cálcio em um escoamento multifásico em um tubo (COSMO et al., 2022a).

A adesão do $CaCO_3$ em superfícies sólidas é um pré-requisito para a formação de incrustação, mas não é suficiente para sua ocorrência. Além da adesão de partículas à superfície, é necessário haver um balanço positivo entre a taxa de adesão e a taxa de erosão para que a incrustação se forme. Essa relação é expressa conforme a Equação 1.17

que relaciona a taxa de variação da massa incrustada, $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{sistema}$, com a taxa de adesão e a taxa de remoção de massa da superfície. O aporte de material à superfície depende da dinâmica de transporte dos íons e cristais precipitados, bem como da interação das partículas com a superfície (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{sistema} = \dot{m}_{entra} - \dot{m}_{sai}. \quad (1.17)$$

A taxa de remoção de massa da superfície, assim como a taxa de aporte, depende de fatores físico-químicos e fluidodinâmicos (VAZIRIAN et al., 2016). Entre os fatores fluidodinâmicos, destaca-se a tensão de cisalhamento do fluido próxima à superfície, o efeito da abrasão causada por choques contínuos ou eventuais de partículas sólidas dispersas no fluido, e a resistência do material aderido (QUAN; CHEN; MA, 2008). Já entre os fatores físico-químicos, salienta-se a variação da solubilidade do material incrustado em função de variáveis como pressão, temperatura, concentração das espécies químicas, salinidade e pH do sistema (ALSADAIE; MUJTABA, 2017).

Quando ocorre o transporte de partículas ou de espécies químicas até a superfície, a incrustação passa a depender da adesão dessas partículas à superfície. Esse fenômeno é influenciado por fatores físicos (interação do escoamento com os cristais (HELALIZADEH; MÜLLER-STEINHAGEN; JAMIALAHMADI, 2000)), termodinâmicos (estabilidade dos cristais (COSMO et al., 2022a; KAWANO et al., 2009)) e químicos (nível de saturação das espécies (SEGEV; HASSON; SEMIAT, 2012)). Segundo Collins (2002), o processo de incrustação de partículas — ou cristais — precipitados da solução requer: (i) transporte dos cristais até a superfície; e (ii) existência de condições superficiais adequadas à adesão.

Assim, a adesão é termodinamicamente irreversível — quando a energia livre superficial total de *Gibbs* é negativa ($\Delta G_{Total} < 0$, Equação 1.18).

Conforme Cheong, Gaskell e Neville (2013), além das tensões superficiais γ_{sl} , correspondente à energia interfacial sólido-líquido, e γ_{sc} , correspondente à energia interfacial sólido-substrato, a nucleação heterogênea depende da molhabilidade do sistema (Figura 12). Teoricamente, quanto maior for o ângulo de contato θ , maior a molhabilidade do material em relação ao substrato, e menor a barreira de energia superficial contrária à aderência. Além da tensão superficial, outras propriedades superficiais são significativas à formação da incrustação, dentre elas, a morfologia do revestimento (LØGE et al., 2022; HOLBROUGH et al., 2012), a rugosidade superficial (VAZIRIAN et al., 2016; CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013) e a presença de cargas elétricas superficiais (HEIREDAL, 2010).

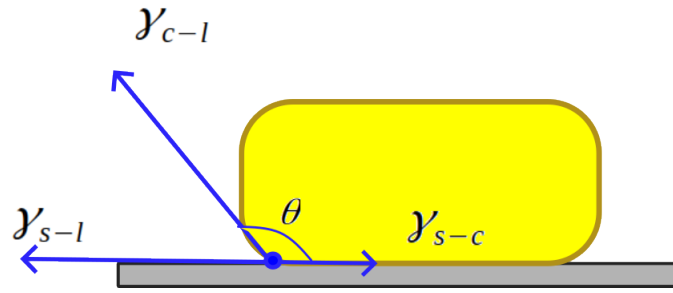


Figura 12 – Representação da tensão interfacial em um ponto localizado entre a substrato (s), o líquido (l), e o cristal (c).

O modelo proposto por Collins (2002) para a adesão mineral considera a barreira de energia livre superficial, escoamento laminar e partículas sub-micrométricas (Equação 1.18). Embora o autor tenha validado seu modelo com dados experimentais, ele destaca as limitações para aplicá-lo, pois a formação de incrustações no ambiente de produção de petróleo depende significativamente da turbulência e de efeitos dinâmicos. Além disso, esse modelo inclui os efeitos físicos clássicos relacionados à adesão sub-micrométrica de partículas, irrelevantes para a adesão em escala micrométrica. Esses efeitos incluem a força de *Lifshitz-Van der Waals* (associada à ΔG^{LW}), a força eletrostática gerada em camadas duplas (associada à ΔG^{EL}), as interações do tipo ácido/base de *Lewis* (associada à ΔG^{AB}) e o movimento browniano (associado à ΔG^{Br}). Nesse modelo, a energia livre de *Gibbs* total é escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_{Total} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{EL} + \Delta G^{AB} + \Delta G^{Br}. \quad (1.18)$$

A modelagem da incrustação baseada apenas em mecanismos termodinâmicos não considera efeitos dinâmicos, como as forças causadas pelo escoamento, focando-se na reação superficial, mas desconsiderando a influência da velocidade nessa reação. Conforme Pääkkönen et al. (2015), a velocidade do escoamento afeta a concentração de espécies químicas junto à parede, alterando a taxa de reação superficial: em baixas velocidades, a taxa é maior, enquanto em velocidades mais altas ocorre redução. Isso evidencia que modelos puramente termodinâmicos são insuficientes para representar adequadamente a incrustação e os efeitos do escoamento.

Na literatura, diversos estudos experimentais e de modelagem, como Moriconi et al. (2021), Martins et al. (2020), Segev, Hasson e Semiat (2012), Cheong, Gaskell e Neville (2013), Quan, Chen e Ma (2008), Hasson et al. (1968), Abdel-Aal, Satoh e Sawada (2002), Helalizadeh, Müller-Steinhagen e Jamialahmadi (2000) e Hasson et al. (1968), indicam que a adesão de $CaCO_3$ e outros sais está associada à intensidade do escoamento. Mais especificamente, esses trabalhos indicam que o aumento da intensidade da turbulência — seja pelo transporte de massa, pelos cristais precipitados ou pelas espécies químicas pelo escoamento — está associado ao incremento da taxa de adesão nas superfícies.

Hasson et al. (1968) investigaram a deposição e incrustação de carbonato de cálcio em superfícies de transferência de calor, realizando experimentos em tubo de seção anular sob diferentes temperaturas, velocidades de escoamento e concentrações da solução. Os autores também propuseram um modelo para estimar a espessura da camada de $CaCO_3$ a partir da variação da resistência térmica, considerando fluxo térmico, equilíbrio químico e propriedades do escoamento. Os resultados evidenciaram boa concordância com os experimentos, indicando que a taxa de adesão aumenta com a intensidade do escoamento e a temperatura da parede.

Quan, Chen e Ma (2008) ao empregarem uma abordagem baseada no balanço de massa, desenvolveram e validaram um modelo capaz de prever a variação da resistência térmica em trocadores de calor em função da massa de carbonato de cálcio aderida às superfícies. Nesse modelo, o termo m_{entra} é decomposto em duas contribuições: o transporte de cristais pelo escoamento e a cristalização das espécies químicas diretamente na superfície. Já o termo m_{sai} é formulado como proporcional ao quadrado da velocidade do escoamento e inversamente proporcional à condutividade térmica da incrustação e ao fator de resistência à deposição. Dessa forma, o modelo assume que a remoção do depósito resulta do cisalhamento imposto pelo escoamento e da resistência mecânica oferecida pelo próprio depósito.

Segev, Hasson e Semiat (2012) modelaram o termo \dot{m}_{entra} por meio de uma forma simplificada da primeira lei de Fick: $\dot{m}_{entra} = k_d (C_{Bulk} - C_{cw})$ ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), onde k_d é o coeficiente de transferência de massa (m/s), C_{Bulk} representa a concentração da espécie na região principal do escoamento e C_{cw} é a concentração na interface com a parede. O coeficiente k_d pode ser obtido a partir do número de Sherwood (Sh), o qual se relaciona aos números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) pela expressão adimensional: $Sh = \frac{k_d \cdot l}{D} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c$. Para escoamento turbulento, adota-se, por exemplo, a correlação empírica: $Sh = 0,037 \cdot Re^{4/5} \cdot Sc^{1/3}$. O que evidencia que o aumento do número de Reynolds — associado a uma maior turbulência — eleva o valor de k_d , promovendo um incremento no fluxo de massa transportado até a superfície de adesão.

Helalizadeh, Müller-Steinhagen e Jamialahmadi (2000) investigaram a incrustação por cristalização de sais mistos (sulfato e carbonato de cálcio) em superfícies de transferência de calor, considerando convecção forçada e ebulição em escoamento sub-resfriado. O estudo avaliou o efeito de parâmetros operacionais (velocidade do fluido, fluxo de calor, temperatura e concentração) na deposição e propôs um modelo preditivo baseado em transporte de massa e cinética de reação. Os experimentos, realizados em seções anulares aquecidas, monitoraram a resistência térmica e caracterizaram os depósitos por MEV, análise-fractal e difratometria de raios-x.

Esses resultados ainda indicaram que, em baixas velocidades, a incrustação é controlada por difusão, enquanto em altas velocidades prevalece o controle reacional. Verificou-se também que a resistência térmica aumentou com a velocidade (0,5 a 2 m/s) e

com a temperatura (60 a 90 °C), sem alteração na tendência ascendente, indicando que a taxa de deposição cresce com o aumento da velocidade do escoamento e da temperatura. Em condições de ebulição, os depósitos apresentaram maior rugosidade e aderência, com predominância de cristais de aragonita (99%). Por fim, o transporte das espécies químicas foi modelado como difusivo.

Os trabalhos como Quan, Chen e Ma (2008), Helalizadeh, Müller-Steinhagen e Jamialahmadi (2000), e Hasson et al. (1968), por exemplo, ao tratarem da incrustação em trocadores de calor, apresentam modelagem e experimentos de validação que envolvem a variação do fluxo térmico, mas não consideram o efeito do CO₂ na precipitação, embora Quan, Chen e Ma (2008) mencione esse aspecto. Já no caso da incrustação em poços, em um ambiente aproximadamente isotérmico entre o fluido e a parede, a deposição depende principalmente da temperatura da solução, sem influência significativa do fluxo térmico. Assim, é fundamental diferenciar a incrustação em poços da incrustação em trocadores de calor — também denominada *fouling* na literatura —, uma vez que os mecanismos de deposição podem variar entre esses sistemas.

Sendo assim, os próximos trabalhos apresentados nesta revisão bibliográfica trataram exclusivamente de experimentos de incrustação em sistemas isotérmicos, ou seja, desconsiderando o fluxo térmico, que normalmente é considerado variável na análise de incrustação em trocadores de calor.

Cheong, Gaskell e Neville (2013) investigaram a adesão de carbonato de cálcio precipitado a partir de uma solução aquosa com índice de saturação inicial (*IS*) de 2,33, condição baseada em uma salmoura proveniente de um poço de petróleo do Golfo do México. Em temperaturas e pressões próximas às condições ambientais, foi avaliada a adesão de CaCO₃ em superfícies sólidas com diferentes composições e níveis de rugosidade. Os resultados indicaram que superfícies com menores energias livres superficiais não são, necessariamente, mais favoráveis à incrustação, contrariando o comportamento previsto pelo modelo de Collins (2002).

A Figura 13 apresenta a taxa de adesão de massa de CaCO₃ em cupons metálicos de distintas composições, sob regime de escoamento turbulento, para diferentes ângulos de contato de molhabilidade da água. Consoante à teoria clássica de nucleação (TCN), o aumento desse ângulo entre a superfície e a solução amplia a área molhada pelo cristal, reduz a tensão superficial e, conseqüentemente, aumenta a massa precipitada, conforme expresso na Equação 1.16. Contudo, os autores observaram que esse comportamento não se verifica em todas as superfícies. Em particular, nas superfícies revestidas com polímeros texturizados — que reduzem a molhabilidade entre o cristal e o substrato — foi observada uma maior massa precipitada, evidenciando a influência da microestrutura superficial no processo de adesão.

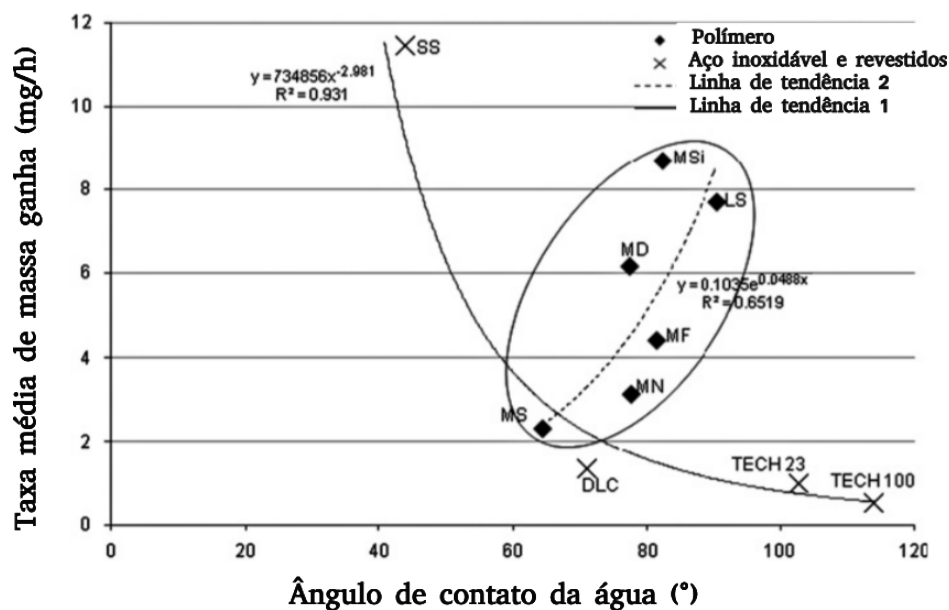


Figura 13 – Ganho de massa de $CaCO_3$ por unidade de tempo em relação ao ângulo de contato da água, para $IS \approx 2, 3$, 1800 rpm e temperaturas e pressão ambientes (CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013).

Moriconi et al. (2021), por meio de uma abordagem experimental em escoamento contínuo e sem injeção de CO_2 , avaliaram o efeito da vazão na incrustação de carbonato de cálcio sob pressões de 1 a 10 bar e em temperatura ambiente (27 °C), condições nas quais se formam exclusivamente cristais de calcita. Ao variar a vazão, os autores observaram que a massa aderida de carbonato de cálcio aumenta até atingir um platô após determinado nível de turbulência, sugerindo uma mudança no mecanismo de deposição em regimes de fluxo mais elevados.

Martins et al. (2020) investigaram a adesão de cristais de $CaCO_3$, previamente precipitados de uma solução aquosa supersaturada, nas superfícies internas de uma válvula de completação de poços de petróleo em escala reduzida. Os ensaios são realizados em baixas pressões e temperaturas (10 bar e 20 °C) devido a limitações experimentais, em uma planta laboratorial de grande escala. Pode-se medir a adesão nas superfícies internas da válvula e da tubulação, bem como a perda de carga decorrente do crescimento da incrustação, para diferentes concentrações de solução, vazões volumétricas, graus de fechamento da válvula e a presença ou não de campo eletromagnético.

Esses resultados sugerem que o aumento da intensidade do cisalhamento fluido, ou da intensidade turbulenta, está associado ao aumento da taxa de adesão, principalmente nas proximidades dos canais estreitos da válvula, conferindo um efeito transiente de aumento da perda de carga. Esse efeito é exemplificado através da Figura 14, que ilustra a evolução temporal da diferença de pressão (DP) na válvula decorrente do crescimento da incrustação para duas intensidades do escoamento. Para o número de Reynolds de 10 800, a curva de diferença de pressão ao longo do tempo aumenta em função da incrustação;

entretanto, a taxa de crescimento é substancialmente menor do que a observada nos ensaios realizados a número de Reynolds de 21 600. Além disso, para esse número de Reynolds, verificou-se uma variabilidade experimental significativa nas curvas de diferença de pressão, provavelmente decorrente da intensificação da interação entre o escoamento e a incrustação, bem como do aumento da influência de efeitos aleatórios, ambos mais pronunciados em números de Reynolds elevados.

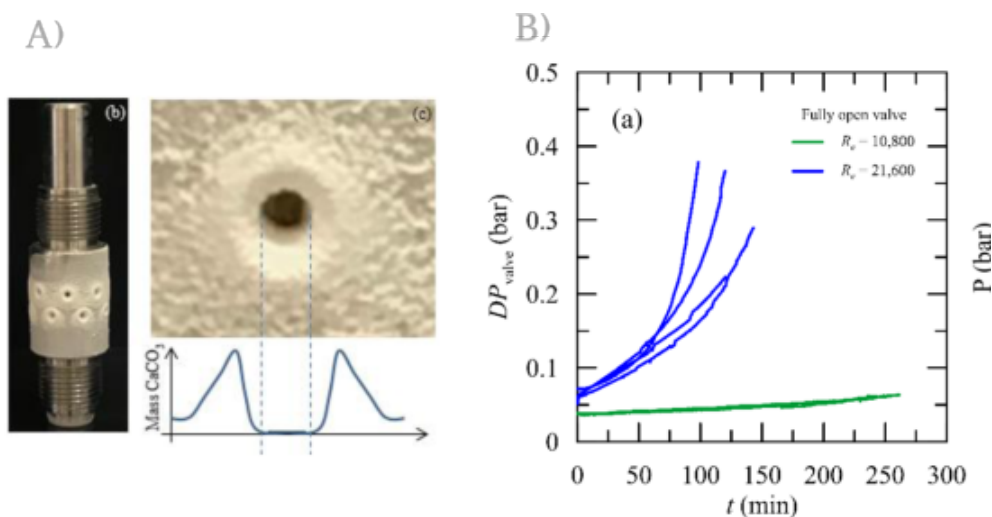


Figura 14 – A) Incrustação de $CaCO_3$ na superfície e no orifício da válvula testada. B) Influência do número de *Reynolds* na evolução temporal da queda de pressão na válvula (modificado de Martins et al. (2020)).

Abdel-Aal, Satoh e Sawada (2002) investigaram a adesão do $CaCO_3$ em uma superfície sólida de um sensor do tipo *Quartz Crystal Microbalance* (QCM) por meio de técnicas de micro balanço e medição da concentração iônica para estimar o pH da solução. Conforme os autores, os resultados sugerem que a adesão em superfícies sólidas não segue necessariamente a cinética dos béqueres e depende das interações físicas entre partículas e superfícies, bem como da fluidodinâmica do sistema. A variedade polimórfica do carbonato de cálcio muda ao longo do tempo, passando de amorfa para vaterita e, posteriormente, para calcita. A agitação do sistema afeta a quantidade de material aderido, sendo que a taxa de nucleação diminui com o aumento da agitação. O ângulo de inclinação da superfície do sensor em relação ao fluxo também influencia a taxa de adesão, sendo máxima quando a superfície está perpendicular ao fluxo e mínima quando está paralela ao fluxo. Além disso, a calcita demonstra ser mais resistente ao cisalhamento do que outras variedades polimórficas, como a amorfa, a aragonita e a vaterita.

O estudo realizado por Løge et al. (2022) investigou a influência da hidrodinâmica e da morfologia da superfície na adesão e desagregação de sulfato de bário ($BaSO_4$) por meio de abordagens experimentais e numéricas. Os pesquisadores analisaram a formação de incrustações em uma célula de deposição com duas configurações de superfície: lisa e endentada. O objetivo foi investigar o efeito do escoamento laminar e turbulento na

formação de incrustações para ambas as configurações de superfície.

A Figura 15 apresenta imagens de tomografia que representam as superfícies de adesão. Os resultados evidenciaram que a turbulência aumenta significativamente a cobertura superficial da incrustação, tanto para a parede lisa quanto para a rugosa, enquanto o escoamento laminar resulta em uma cobertura mais dispersa, facilitando a desagregação do filme. Esse efeito é atribuído à maior eficiência de transporte dos reagentes em regimes turbulentos e à menor resistência mecânica dos cristais depositados em regimes de escoamento laminar, devido ao seu menor entrelaçamento lateral das linhas de corrente.

Além disso, a análise do efeito do tempo demonstrou que a desagregação do material ocorre predominantemente nos casos com escoamento laminar, enquanto, nos casos com escoamento turbulento, ao longo do tempo, ocorre o adensamento da incrustação.

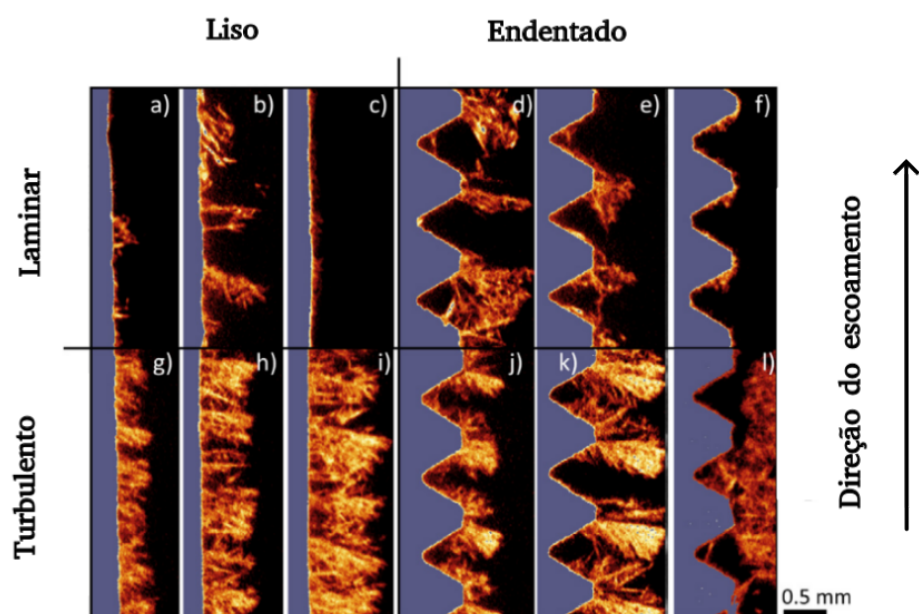


Figura 15 – Imagens da incrustação de $BaSO_4$ em superfícies lisa e endentada, obtidas por tomografia computadorizada em regimes laminar e turbulento. Os tempos de ensaio são 30 min (a,d,g,j), 90 min (b,e,h,k) e 180 min (c,f,i,l). Adaptado de Løge et al. (2022).

Vazirian et al. (2016) avaliaram a incrustação inorgânica em diversos materiais e identificaram aqueles com propriedades anti-incrustantes, utilizando duas salmouras do pré-sal brasileiro. Entre os materiais precipitados das duas salmouras testadas, destacaram-se o $CaCO_{3(s)}$, $BaSO_{4(s)}$, $SrCO_{3(s)}$ e $SrSO_{4(s)}$. A incrustação foi quantificada e diferenciada como deposição³ e aderência superficial⁴ nas superfícies de cupons em um reator de batelada, com diferentes composições de soluções, tipos de revestimentos superficiais e regimes de escoamento laminar e turbulento.

³ Deposição: nucleação heterogênea diretamente na superfície

⁴ Adesão de cristais pré-precipitados na solução na superfície dos materiais

Foi observado que o aumento da turbulência está associado ao aumento da massa aderida, enquanto a redução da energia superficial resulta em uma redução da massa aderida. Segundo os autores, embora a rugosidade e a energia superficial são significativas na incrustação, esses fatores devem ser combinados com efeitos hidrodinâmicos para controlar a incrustação. A deposição foi mais intensa em menor intensidade de agitação, enquanto a adesão superficial de cristais pré-precipitados no fluido foi favorecida pelo aumento da intensidade do escoamento. No entanto, essa tendência tende a se inverter para níveis mais altos de turbulência. Em outras palavras, mostrou-se que o aumento da intensidade do escoamento favorece o mecanismo de adesão superficial de cristais pré-precipitados no fluido.

Em certos procedimentos de engenharia, como o dimensionamento de equipamentos de completação e elevação, de telas de contenção de areia, válvulas de controle de influxo e bombas centrífugas submersas, e nas atividades de planejamento de operações de manutenção, intervenções para limpeza e substituição de equipamentos, é fundamental considerar as taxas de incrustação inorgânica (GRAHAM et al., 2014). No entanto, há uma falta de conhecimento sobre os modelos que subsidiam as estimativas dessas taxas, bem como sobre a compreensão dos mecanismos de adesão às condições encontradas no poço, como altas pressões, temperatura, salinidade e presença da fase de óleo. Modelar e simular essa categoria de sistema com precisão é um grande desafio, pois a experimentação científica que subsidia esses estudos é limitada, em parte, devido às condições extremas e à grande variedade de fatores que afetam a incrustação ao longo da vida produtiva do poço.

Zancanella et al. (2025) estudaram a incrustação de carbonato de cálcio em aço inoxidável 304 sob altas concentrações de CO_2 e em condições de escoamento, utilizando um sistema de fluxo contínuo com desgasificação parcial do CO_2 por meio de uma válvula de restrição local, com vazão constante e temperatura ambiente (precipitando cristais de calcitas, exclusivamente, devido às condições termodinâmicas). Eles constataram que a incrustação aumenta com a complexidade da superfície — avaliada pela dimensão fractal —, parâmetro mais significativo do que métricas tradicionais de rugosidade, como a rugosidade média aritmética (R_a) e a rugosidade superficial média (S_a). Segundo os autores, a maior complexidade superficial intensifica as interações com o fluido em escoamento, modifica a camada limite e promove um fluxo mais turbulento que, devido à sua natureza difusiva, eleva o transporte de espécies cristalizantes até a superfície, reforçando sua adesão.

Apesar da diversidade de estudos sobre incrustação inorgânica, poucos consideram condições físico-químicas semelhantes às dos poços de petróleo, especialmente no que tange às temperaturas, pressões e concentrações de CO_2 observadas em poços do pré-sal — variáveis fundamentais nos mecanismos de precipitação carbonática. Essa lacuna deve-se, muito provavelmente, à complexidade experimental de reproduzir tais condições, que envolvem altas vazões de produção, elevadas pressões e temperaturas, além de uma grande variedade de composições químicas.

Embora já tenha sido demonstrado numericamente (COSMO et al., 2019) e termodinamicamente (COSMO et al., 2022a) que a liberação de CO_2 da solução aquosa, com a redução da pressão, pode contribuir com mais de 90% da precipitação de $CaCO_3$. A maioria dos estudos experimentais ainda não considera a presença de CO_2 nem o controle da reação de precipitação por meio da desgaseificação — efeito que, segundo Frenier e Ziauddin (2008), regula a precipitação carbonática no ambiente de produção de petróleo.

Ademais, a temperatura, que favorece tanto a precipitação de $CaCO_3$ quanto a mudança polimórfica dos cristais, como demonstrado por Kawano et al. (2009), pode influenciar os mecanismos de incrustação. Esses autores observaram que temperaturas mais elevadas favorecem a estabilização da aragonita e da vaterita, juntamente com a calcita. No entanto, o efeito da variação na proporção polimórfica da incrustação, sob diferentes intensidades de escoamento, permanece não investigado.

Conforme Fathi et al. (2006), a aragonita apresenta uma adesão muito fraca ao substrato, enquanto a calcita forma camadas densas e tenazes, de difícil remoção mecânica. Ou seja, embora a temperatura esteja relacionada à incrustação de $CaCO_3$, ainda é necessário investigar se a consideração das condições de temperatura influencia o efeito do escoamento na formação de incrustações. Estudos recentes, como os de Martins et al. (2020) e Moriconi et al. (2021), que avaliaram a incrustação em válvulas de completção e tubulações, não consideraram temperaturas elevadas. Esses trabalhos evidenciam que o aumento da intensidade do escoamento está diretamente relacionado ao aumento da taxa de incrustação.

Enfim, a escassez de estudos específicos sobre o efeito do escoamento na incrustação, em condições típicas dos poços do pré-sal, acarreta lacunas no entendimento dos mecanismos de adesão do carbonato de cálcio nessas condições — especialmente no que se refere ao impacto do escoamento em sistemas pressurizados, com altas temperaturas (60 a 80 °C) e presença de CO_2 dissolvido na água, cuja desgaseificação desloca o equilíbrio químico e controla a precipitação. Ademais, não existem investigações conclusivas sobre a interação do escoamento com os diferentes polimorfos do carbonato de cálcio.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo Geral

Investigar a influência das condições fluidodinâmicas sobre o fenômeno de incrustação de carbonato de cálcio em superfícies metálicas planas, por meio de uma abordagem integrada que combina experimentação e simulação numérica, conduzida em duas temperaturas representativas de cenários típicos de poços de produção de petróleo. Adicionalmente, busca-se controlar o processo de precipitação por meio da desgaseificação do CO_2 , a fim de reproduzir a formação de incrustações decorrentes da liberação deste gás no sistema.

1.5.2 Objetivos Específicos

1. Desenvolver um método experimental para o estudo da incrustação em cupons de aço inoxidável 316L, capaz de reproduzir condições representativas de poços de petróleo — como altas temperaturas, pressão de CO_2 e elevados níveis de cisalhamento — incluindo as etapas de preparação e caracterização superficial dos cupons.
2. Quantificar, por meio de modelagem e simulação computacional de fluidodinâmica (CFD), a influência dos parâmetros hidrodinâmicos (velocidade de rotação e tensão de cisalhamento na parede, τ_w e térmicos (temperaturas de 60 °C e 80 °C) sobre a taxa de crescimento e a resistência ao cisalhamento do filme de carbonato de cálcio incrustante.
3. Correlacionar as propriedades da incrustação — massa depositada, morfologia, composição polimórfica e aderência — com as condições hidrodinâmicas, por meio de uma caracterização multimétrica (gravimetria, esclerometria, MEV e DRX) aliada à simulação numérica do reator, a fim de investigar os mecanismos de incrustação nas condições experimentais investigadas.

Com o intuito de atender aos objetivos propostos, foi desenvolvido um método inovador para ensaios de incrustação em cupons metálicos, empregando um reator de batelada com sistema de agitação, que permite controle rigoroso de pressão, temperatura e intensidade de escoamento (COSMO, 2023). A precipitação do carbonato de cálcio é induzida pela despressurização do reator, que promove a liberação do CO_2 dissolvido e favorece a formação e adesão dos cristais às superfícies metálicas. Essa abordagem possibilita avaliar o efeito do escoamento sobre a incrustação em condições de altas temperaturas, ampla faixa de agitação e considerando explicitamente a desgaseificação do CO_2 , fator até então negligenciado em estudos de incrustação carbonática.

Este estudo foi planejado para testar a hipótese de que as variações polimórficas do $CaCO_3$, decorrentes dos diferentes níveis de temperatura, influenciam as propriedades da incrustação em função da intensidade do escoamento. Assim, busca-se aprofundar a compreensão da interação entre parâmetros hidrodinâmicos e processos de incrustação em condições mais representativas dos ambientes de produção de petróleo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir, de forma geral, alguns pontos relevantes sobre reatores em batelada e modelagem fluidodinâmica computacional.

2.1 Conceitos Básicos de Agitação e Mistura

Na literatura especializada, destacam-se duas abordagens experimentais principais para estudar a precipitação e a adesão em superfícies: a primeira abordagem envolve ensaios em sistemas de fluxo contínuo, enquanto a segunda consiste em ensaios em batelada.

Um exemplo do desenvolvimento de ensaio em fluxo contínuo para o estudo da adesão de carbonato de cálcio é o trabalho de Martins et al. (2020) (Figura 16). Outro exemplo é Contreras, Paz e Netto (2022) que estudaram a incrustação de $CaCO_3$ em superfícies internas de tubulações sob a influência de um fluxo térmico, utilizando um circuito experimental fechado de grande escala.

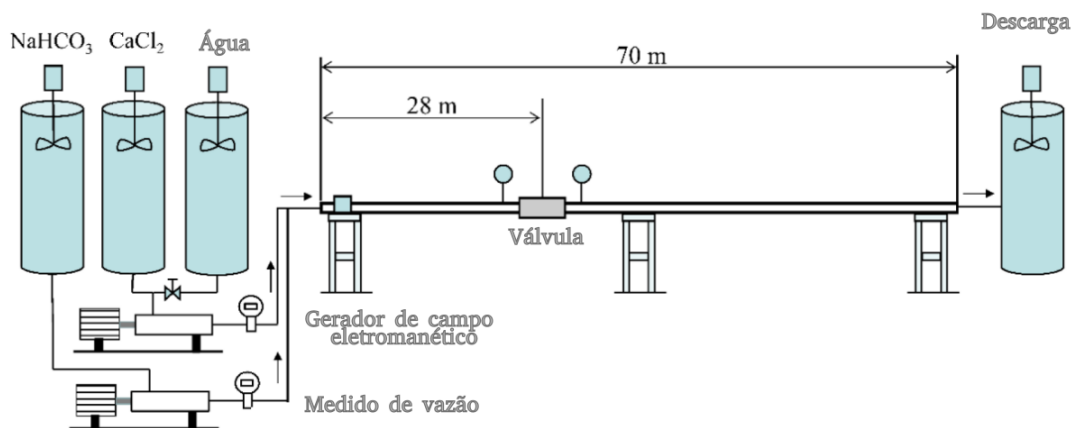


Figura 16 – Diagrama de operação de um sistema contínuo de um circuito de baixa pressão para ensaios de incrustação em válvulas de completção de poços de petróleo (MARTINS et al., 2020).

Tanto em Martins et al. (2020), quanto em Contreras, Paz e Netto (2022), relata-se a dificuldade, devido às limitações físicas, de obter vazões e pressões elevadas nos ensaios, condições essas que são inerentes a diversos processos industriais e à produção de petróleo. O controle da amplitude da intensidade do escoamento nesse tipo de configuração é possível de ser executado, entretanto, devido à escala experimental, os custos e a quantidade de tempo envolvidos nos experimentos tendem a aumentar consideravelmente, por demandarem equipamentos mais robustos e instrumentação mais sofisticada. Conforme ASTM (2006), sistemas abertos são ideais para simular o regime de escoamento turbulento,

mas, a depender das características do problema, tornam-se relativamente sofisticados, onerosos e laboriosos para operação, para a grande parte das aplicações industriais que envolvem altas pressões, temperaturas e vazões.

Assim, a experimentação em batelada é uma alternativa. Nessa estratégia, a massa é confinada em um tanque agitado ou não (geralmente por impelidores), com ou sem alimentação, ou purga, controle de pressão, temperatura, concentração, pH, acúmulo, dissolução, reação química, entre outros. A principal vantagem dessa abordagem sobre os sistemas em de fluxo contínuo é a maior facilidade de especificar, controlar e monitorar as variáveis de ensaio, com um custo operacional menor. Entre as principais desvantagens, destaca-se a dificuldade de representar fenômenos naturalmente associados a sistemas abertos, com aporte contínuo de matéria (reagentes, partículas etc.), em um sistema fechado, onde o material tende a ser consumido com o tempo em caso de reações químicas.

São exemplos de estudos que ilustram a utilização de sistemas em batelada para ensaios de incrustação de $CaCO_3$ os, já citados, trabalhos de Hamid et al. (2016), Vazirian et al. (2016) e Cheong, Gaskell e Neville (2013).

2.1.1 Sistema em Batelada

Na Figura 17 é apresentado um esquema genérico de um sistema de agitação em batelada. Esse sistema normalmente inclui um tanque, que pode ser aberto ou fechado; um ou mais impelidores com controle de rotação; linhas de alimentação e purga; além de sistemas de controle de pressão e temperatura, entre outros. Alguns tanques possuem serpentinas ou camisa para promover a troca de calor e o controle da temperatura, enquanto outros apresentam chicanas, estruturas internas destinadas a minimizar a rotação volumétrica do fluido e o arraste de gases da interface líquido-gás para o interior do fluido por meio da formação de vórtices (JUNIOR et al., 2012).

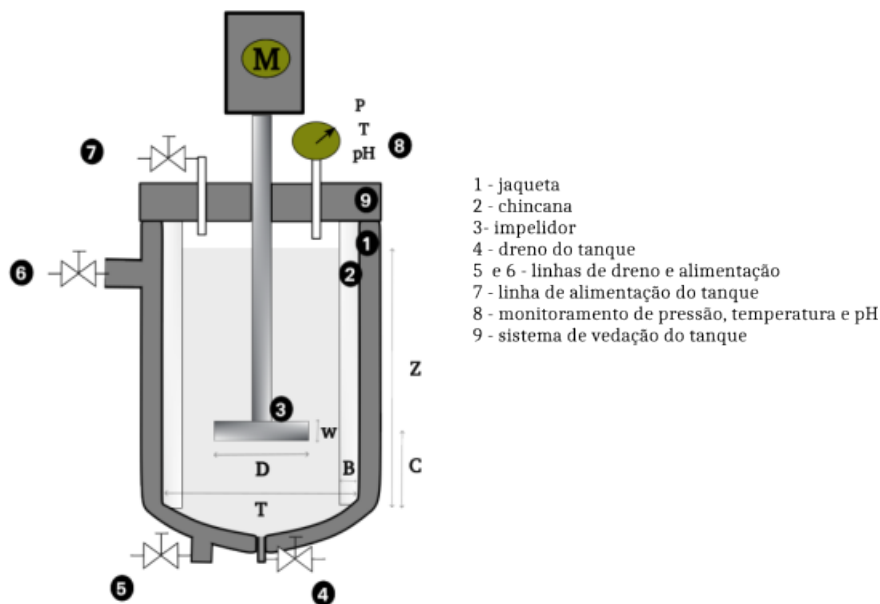


Figura 17 – Esquema representativo de sistema de agitação (baseado em Junior et al. (2012)).

Na Figura 17, T é o diâmetro interno do tanque, D é o diâmetro do impelidor, W é a largura da pá do impelidor, C é a distância entre o fundo do tanque e o impelidor, Z é a altura do líquido e B é a largura da chicana. Dependendo da aplicação desejada, as relações geométricas ideais podem ser: D/T de $1/4$ a $1/2$ (sendo $1/3$ o mais comum); $Z/T = 1$; C/T de $1/6$ a $1/2$ (sendo $1/3$ o mais comum); B/T de $1/10$ a $1/12$; e W/D de $1/4$ a $1/6$ (JUNIOR et al., 2012).

2.1.1.1 Análise do Processo de Agitação por Números Adimensionais

Os principais números adimensionais associados ao sistema de agitação em batelada são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Números adimensionais na agitação (JUNIOR et al., 2012).

Número de	Símbolo	Equação	Comentários
Bombeamento	N_{BO}	$\frac{Q}{ND^3}$	Capacidade de bombeamento do impelidor.
<i>Froude</i>	N_{FR}	$\frac{N^2 D}{g}$	Relação entre o número de <i>Reynolds</i> e do número de potência em sistema sem chicanas.
Mistura	N_B	$N\theta$	Uniformidade da mistura.
Potência	N_{PO}	$\frac{P}{\rho N^3 D^5}$	Deve ser constante em sistema com chicanas. ($Re > 10000$)
<i>Reynolds</i>	Re	$\frac{D^2 N \rho}{\mu}$	Se $Re < 10$, o escoamento é laminar. Se $Re > 10000$, o escoamento é turbulento. Caso contrário, é de transição.

A seguir, seguem-se algumas considerações sobre os números adimensionais:

- **Número de Bombeamento:** É uma relação entre taxa de escoamento do impelidor Q (volume bombeado por área por tempo) e sua velocidade de rotação N [rpm]. Ele correlaciona a capacidade de bombeamento para cada geometria de impelidor;
- **Número de Froude:** É uma relação entre a inércia do escoamento e a força gravitacional. Na modelagem de misturadores, ele é utilizado para considerar o efeito da superfície livre (por exemplo, a formação do vórtice central) em relação ao número de potência;
- **Número de Mistura:** É o produto da velocidade de rotação N e o tempo de mistura θ . θ corresponde ao tempo requerido para misturar completamente líquidos miscíveis no tanque. Se o número de mistura for constante, o tempo de mistura é proporcional ao inverso da velocidade de rotação;
- **Número de Potência:** É uma relação entre a potência do impelidor P e a potência aplicada ao fluido pelo impelidor ($N^3 D^5$);
- **Número de Reynolds:** É uma razão entre as forças inerciais e as forças viscosas do sistema. No caso da agitação, o comprimento característico é o diâmetro do impelidor D , e a velocidade característica é a velocidade na borda do impelidor, πDN .

Na literatura, é frequente a utilização do número de *Reynolds* para caracterizar misturadores, conforme a equação da Tabela 2. No procedimento técnico apresentado em ASTM (2006) para testes de corrosão em cupons metálicos, são empregados cupons instalados em uma "gaiola mecânica", similar àquela descrita na metodologia deste estudo (vide seção 3.2.1). O número de *Reynolds* é definido conforme descrito acima, com consideração de escoamento laminar para $Re < 200$ ou rotações abaixo de 10 rpm. Por exemplo, Vazirian et al. (2016) adotam essa definição do número de *Reynolds* para misturadores, onde um escoamento com $Re = 64$ (correspondendo a 10 rpm) é considerado laminar, enquanto $Re = 11600$ (ou 1800 rpm) indica um regime turbulento.

O estudo conduzido por Alvarado et al. (2019) investiga experimentalmente o fenômeno de corrosão em cupons metálicos, os quais foram fixados em uma gaiola mecânica, conforme ilustrado na Figura 18. Os experimentos abrangeram diferentes intensidades de escoamento e quantidades de cupons. O reator empregado foi construído em acrílico, seguindo as dimensões estabelecidas em ASTM (2006) e G185-06 (2020). Essas normas orientaram o desenvolvimento do reator utilizado na metodologia deste estudo, como descrito por Cosmo (2023). Para caracterizar o escoamento no reator, Alvarado et al. (2019) empregaram o número de Reynolds, conforme definido na Tabela 2. Por meio da análise de velocimetria de imagem (PIV - *Particle Image Velocimetry*), e em consonância com as observações de Papavinasam et al. (2000), foi constatado que para valores de Reynolds superiores a 1000, o regime de escoamento torna-se totalmente turbulento.

Conforme será detalhado na seção de metodologia proposta, o dimensionamento do reator utilizado nos ensaios de incrustação, da gaiola de cupons e dos próprios cupons seguiu as diretrizes dessa norma, devido a similaridade dos fenômenos de corrosão e incrustação.

Figura 18 B representa os detalhes da gaiola de cupons utilizada em ensaios de incrustação. Nela, oito cupons (cada um com área de 36 cm²) são afixados entre dois discos de TFE-fluorocarbono montados a 76 mm de distância do eixo central. Conforme a norma para teste de corrosão, essa configuração experimental deve ser fabricada em material inerte, com temperatura do sistema limitada a 70°C e velocidades de rotação de até 1000 rpm. As taxas de corrosão são determinadas pela perda de massa dos cupons.

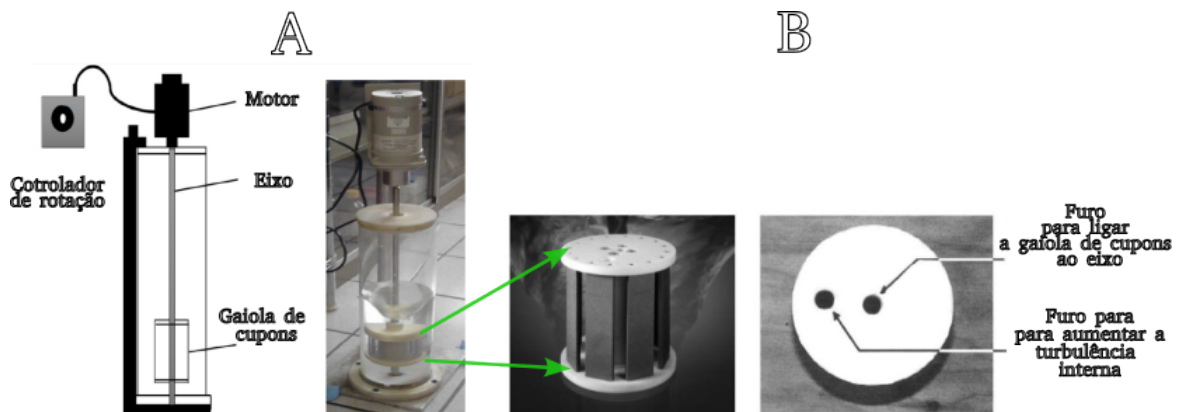


Figura 18 – A: Representação do reator conforme ASTM G185-06 (2020) e reator em acrílico conforme Alvarado et al. (2019). B: Representação e detalhamento da gaiola de cupons para testes de corrosão, conforme ASTM G185-06 (2020).

De acordo com Junior et al. (2012), os limites que definem a transição entre os regimes de escoamento variam com a configuração do reator, seus elementos internos, como a presença ou ausência de chicanas, a quantidade e o tipo de rotores, entre outros. Devido à variabilidade desses limites, é conveniente utilizar a definição geral do número de *Reynolds*, conforme a Equação 2.1. Nesse caso, os limites serão os mesmos estabelecidos em Reynolds (1883)¹. Essa relação é baseada na definição do fator de atrito, $f = 4\tau_w/0,5\rho U^2$, e garante que o produto entre o fator de atrito e o número de *Reynolds* seja constante para o escoamento laminar da seguinte forma: $fRe = 64$. De acordo com Thompson e Soares (2016), qualquer definição de *Re* que pretenda manter suas características originais deve garantir que o produto fRe seja constante.

Assim, a expressão geral para o número de *Reynolds* é:

$$Re = \frac{8\rho U^2}{\tau_w}, \quad (2.1)$$

em que τ_w é a tensão de cisalhamento na parede do volume de controle, ρ é a massa específica do fluido e U é a velocidade média do escoamento.

¹ Para o escoamento desenvolvido e estacionário de um fluido newtoniano em um tubo de seção cilíndrica, os valores de 2.000 e 2.400 são admitidos como limites entre o fim do regime laminar e o início do regime turbulento (FOX; MCDONALD; MITCHELL, 2020)

Para o estudo de corrosão, o qual é um fenômeno de parede, a norma ASTM (2006) sugere que a correlação hidrodinâmica entre um misturador com cesto de cupons e outro sistema (por exemplo, o tubo) deve ser realizada por meio da tensão de cisalhamento na parede. Quando essa tensão possui a mesma intensidade em geometrias diferentes, favorece-se a similaridade hidrodinâmica entre as geometrias. A Equação 2.2 especificada na norma ASTM (2006) (conforme Eisenberg, Tobias e Wilke (1954)) é utilizada para estimar a tensão de cisalhamento nas superfícies dos cupons. Essa relação é aplicável apenas em regiões homogêneas, ou seja, aquelas nas quais o vórtice da superfície livre não alcança o cesto de cupons. Após estimar τ_w , o número de *Reynolds* correspondente a esse valor para um tubo de seção circular é estimado pela Equação 2.1. A Equação 2.1 vem da solução analítica de *Navier-Stokes* para uma geometria de cilindros concêntricos, onde o cilindro interno rotaciona e o externo está estacionário. Conforme essa solução, a expressão para a tensão de cisalhamento nas superfícies dos cupons é:

$$\tau_w = 0,0791Re^{-0,3}\rho r^2\omega^{2,3}, \quad (2.2)$$

em que Re segue a relação da Tabela 2, ω é a velocidade angular, r é o raio do cesto e ρ é a massa específica do fluido.

Embora haja estudos que empregam essa abordagem, como por exemplo, Chen et al. (2022) e Vazirian et al. (2016), os quais estimam a tensão média de cisalhamento na superfície de cupons por meio da Equação 2.2, é importante ressaltar que essa metodologia pode apresentar limitações quando aplicada a uma geometria de cesto de cupom, conforme descrita por ASTM (2006). Tal geometria pode não ser completamente compatível com a geometria de cilindros concêntricos na qual a relação mencionada foi desenvolvida, o que pode comprometer a precisão dos resultados obtidos. Portanto, Alvarado et al. (2019) sugerem o uso da técnica de simulação numérica computacional para estimar com mais precisão a tensão de cisalhamento nos cupons, apesar desse procedimento ser mais complexo, visto que demanda da modelagem física e numérica do problema.

2.2 Fluidodinâmica Computacional e Modelagem

Por meio da técnica de CFD, é possível simular o escoamento no reator considerando fenômenos como turbulência, transferência de massa e calor, mistura de fases e campo de concentração de fase.

Para sistemas complexos, a solução analítica não é possível devido à sua natureza não linear e às interações entre os diversos fenômenos que ocorrem. Nesses casos, a estratégia mais comum é aproximar linearmente a solução para uma quantidade discreta de sub-regiões do domínio físico, para representar o comportamento contínuo do fenômeno.

Neste estudo, a técnica de CFD é aplicada para simular o escoamento no reator para diferentes intensidades de agitação, considerando um fluido newtoniano, escoamento

transiente, isotérmico e turbulento. As equações de conservação de massa e quantidade de movimento serão resolvidas numericamente para simular o escoamento no reator.

Uma forma geral da equação conservação de massa é a seguinte:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U_i}{\partial x_i} = S_m, \quad (2.3)$$

em que S_m é um termo fonte, que pode ser zero ou não, caso haja fenômenos como reação química ou mudanças de fases e U_i é a componente i do vetor de velocidade.

No caso de um escoamento incompressível e sem termo fonte, tem-se:

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0. \quad (2.4)$$

A Equação 2.5 é a equação de conservação da quantidade de movimento, seus termos T_{ij} e B_i representam as componentes do tensor de tensão e da força de corpo por unidade de massa. As equações de *Navier-Stokes* são casos particulares da Equação 2.5, obtidas pela substituição da equação constitutiva para fluido incompressível com propriedades reológicas newtonianas. A Equação 2.6 correspondem às equações de *Navier-Stokes* para as direções x_i :

$$\rho \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + \rho B_i, \quad (2.5)$$

$$\rho \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) = \rho B_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j \partial x_j} + S_{mq}. \quad (2.6)$$

Na Equação 2.6, o termo temporal e o termo convectivo aparecem no lado esquerdo da equação. Já os termos do lado direito correspondem, respectivamente, à força de corpo, ao gradiente de pressão, ao termo responsável pela difusão da quantidade de movimento e a um termo fonte de quantidade de movimento. O termo temporal representa a variação da quantidade de movimento no tempo, enquanto o termo convectivo representa a transferência da quantidade de movimento pelo escoamento do fluido. Juntos, eles descrevem como a quantidade de movimento muda no espaço e no tempo. Os demais termos do lado direito da equação descrevem as forças que atuam no fluido, como a pressão e as forças externas, e como a quantidade de movimento é transferida pelo fluido. Todos esses termos são importantes para entender o comportamento do fluido e prever sua dinâmica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Abordagem Metodológica em Perspectiva

O método desenvolvido, apresentado neste capítulo, integra experimentação laboratorial e simulações numéricas, fundamentando-se, em sua concepção inicial, nos trabalhos de Cosmo (2023), Løge et al. (2022), Ansys (2020), Martins et al. (2020), Alvarado et al. (2019), Maciel et al. (2019), Vazirian et al. (2016), Junior et al. (2012), Abd-Elhady et al. (2009) e ASTM (2006). Ademais, esta pesquisa incorpora considerações específicas derivadas de observações obtidas em ensaios preliminares e em simulações numéricas do escoamento no reator.

Os ensaios aqui descritos apresentam caráter inédito ao possibilitarem a avaliação isolada do efeito da pressão parcial de CO_2 e da temperatura em diferentes intensidades de agitação sobre o processo de incrustação, reproduzindo de forma controlada condições análogas às observadas em poços de petróleo. Ademais, as janelas de visualização do reator permitiram o monitoramento em tempo real das etapas experimentais, recurso que contribuiu de maneira decisiva para o desenvolvimento do método experimental apresentado nas seções subsequentes.

Por meio de uma abordagem numérica, fundamentada nos estudos de Souza et al. (2022) e Alvarado et al. (2019), buscou-se simular o escoamento no reator sob as condições experimentais estabelecidas. Tal etapa mostrou-se essencial para a análise da fluidodinâmica em diferentes regimes de rotação, bem como para a estimativa dos padrões de tensão de cisalhamento nas superfícies dos corpos de prova (cupons).

Os resultados obtidos por meio das simulações complementam a abordagem experimental, fornecendo uma compreensão mais aprofundada da dinâmica do reator e permitindo a identificação dos fatores determinantes para o processo de incrustação nos cupons.

Com vistas a investigar o efeito da fluidodinâmica sobre a incrustação em condições representativas das encontradas em poços do pré-sal brasileiro — caracterizadas por elevadas temperaturas, altas frações molares de CO_2 e escoamentos associados a números de Reynolds elevados — foram empregados ensaios de gravimetria, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-x (DRX), esclerometria linear e perfilometria óptica 3D. No decorrer deste capítulo, apresentam-se a unidade experimental, os experimentos conduzidos, bem como o detalhamento das técnicas de análise experimental e numérica utilizadas.

3.2 Unidade Experimental

3.2.1 Descrição do Reator, do Sistema de Agitação, Da Gaiola de Cupons e Dos Cupons

A unidade experimental é composta por um reator, representado na Figura 19, associado a sistemas auxiliares que possibilitam o controle rigoroso das variáveis de ensaio. Detalhes técnicos referentes à sua estrutura e funcionamento encontram-se descritos em Cosmo (2023) e estão resguardados pela patente BR10202101340. Complementarmente, o ANEXO A apresenta a configuração completa da unidade, contemplando os equipamentos, os sistemas de suporte, bem como a integração da gaiola de cupons e do sistema de medição de pH.

O reator foi concebido com janelas translúcidas, permitindo a observação em tempo real dos processos de adesão e da dinâmica de escoamento. Essa característica confere-lhe aplicabilidade em estudos de precipitação e incrustação sob condições análogas às de poços de petróleo. A documentação correlata, incluindo a patente BR10202101340 e a tese supracitada, aprofunda os aspectos construtivos e operacionais fundamentais para o desenvolvimento da metodologia deste trabalho.

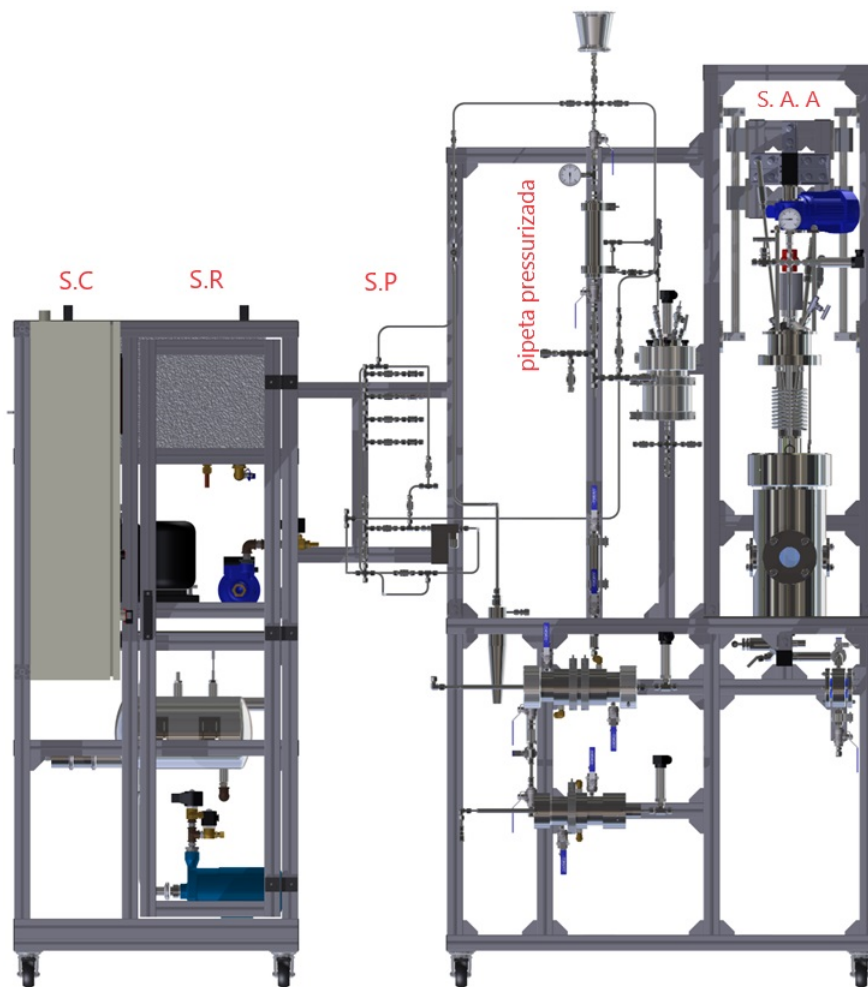


Figura 19 – Imagem da unidade experimental: reator e seus sistemas auxiliares (R.C: sistema de controle; S.R: sistema de resfriamento; S.P: Sistema de pressurização; e S.A.A: sistema de agitação e acesso ao reator (COSMO, 2023)).

A Figura 20 ilustra o conjunto experimental proposto para os ensaios de incrustação, o qual é uma versão adaptada do fluxograma apresentado no ANEXO A. Nela estão representadas as linhas de alimentação e alívio do reator, o sistema de injeção por meio da pipeta pressurizada, o vaso de pressão, a gaiola rotativa (*Rotating Cage* ou RC) que afixa os cupons, e o sistema de controle, monitoramento e aquisição de dados.

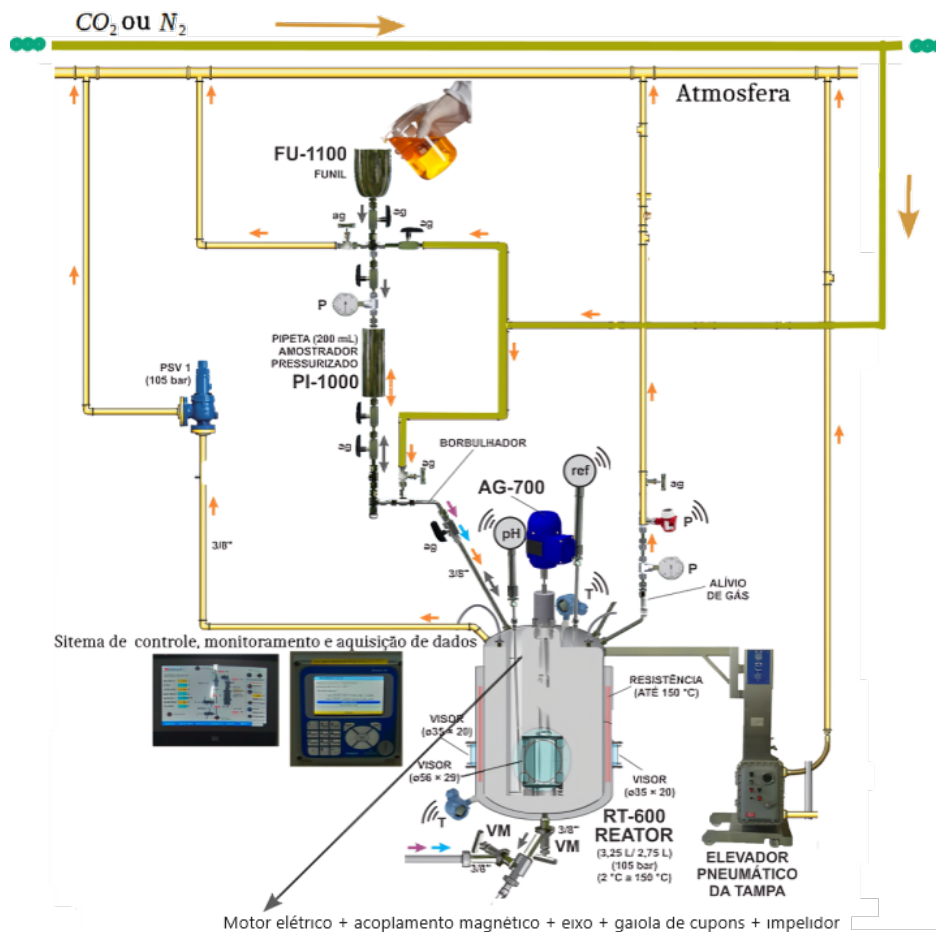


Figura 20 – Representação esquemática da unidade experimental.

O reator é constituído por um vaso cilíndrico com tampo abaulado, conforme ilustrado na Figura 21. Está equipado com três janelas de visualização em vidro borossilicato: duas laterais, de menor dimensão, com visores de 35 mm de diâmetro e 20 mm de espessura; e uma frontal, de maior porte, com 56 mm de diâmetro e 29 mm de espessura. Em função da espessura dos visores, a pressão máxima admissível no reator é limitada a 109,11 kgf/cm², valor controlado por meio de válvula de segurança.

O vaso foi projetado conforme a norma ASTM (2006), de modo a resistir às solicitações cíclicas decorrentes das variações de pressão e temperatura impostas durante os ensaios. O volume geométrico máximo do reator é de 3,7 L, sendo que os volumes máximo e mínimo de operação correspondem, respectivamente, a 3,25 L e 2,7 L (este último condicionado à profundidade de imersão da sonda de temperatura e pH).

O sistema de aquecimento é capaz de elevar a temperatura até 150 °C, embora a temperatura máxima de projeto seja de 250 °C. Em contrapartida, o sistema de resfriamento permite a redução da temperatura até 2 °C. Para os ensaios relatados neste capítulo, entretanto, a temperatura operacional foi limitada a 80 °C, de modo a preservar a integridade do medidor de pH, cujo limite máximo de operação é de 90 °C.

A tampa superior do reator, de configuração flangeada, assegura a vedação do

sistema e abriga sete entradas: a central destinada ao eixo do agitador, e as demais projetadas para os sistemas de injeção e exaustão (ou alívio) de gases, bem como para a instalação dos sensores de coleta de dados de pressão, temperatura e pH.

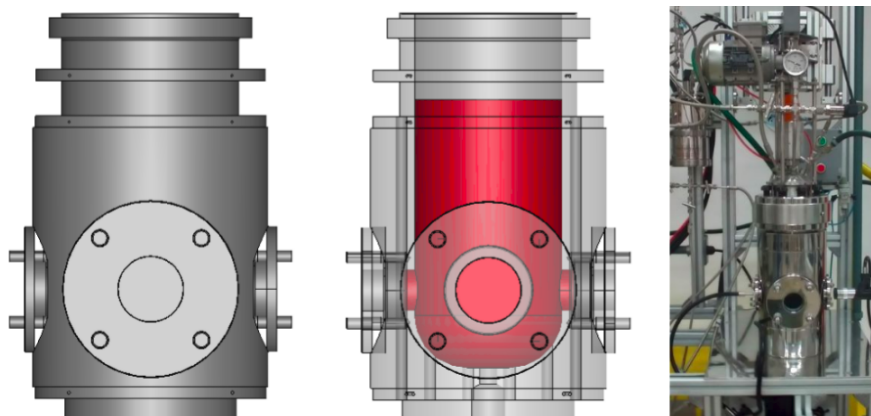


Figura 21 – Representação do reator e do volume de controle. As duas imagens à esquerda especificam alguns detalhes construtivos de projeto do reator. Em vermelho está o volume de controle. A imagem mais a direita corresponde ao sistema motor-acoplamento-reator.

A parte externa do sistema de agitação é composta por um motor elétrico de 220 V e 250 W, acoplado a uma caixa de transmissão redutora, responsável por converter a rotação do motor e transmiti-la a um acoplamento magnético. Este, por sua vez, transfere o movimento rotacional ao eixo do impelidor. O conjunto pode operar em velocidades de até 333 rpm.

A Figura 21 também evidencia o volume de controle do fluido no reator, externo ao eixo, à gaiola de cupons e ao rotor. A modelagem desse volume, bem como do volume de controle interno à gaiola de cupons, permite simular o escoamento no interior do reator, fornecendo detalhes hidrodinâmicos que, posteriormente, serão correlacionados com o processo de incrustação nos cupons.

O sistema de agitação está ilustrado na Figura 22. Nele, destaca-se a RC, dimensionada conforme a norma C1624-05 (2005), conectada à extremidade do eixo e, subsequentemente, ao impelidor. Este impelidor foi desenvolvido especificamente para o reator em questão, apresentando semelhanças com os modelos do tipo turbina de barras, conforme descrito em Junior et al. (2012), mas incorporando canais projetados para favorecer a circulação gasosa e intensificar a homogeneização do meio reacional.

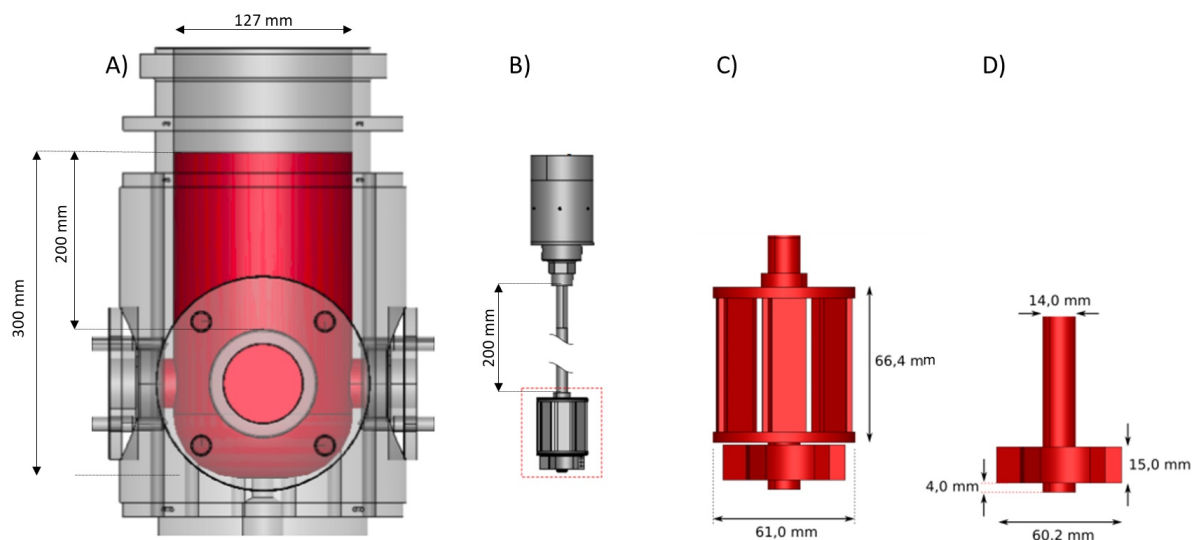


Figura 22 – Modelo geométrico, compreendendo A: Vista 3D do vaso; B: Partes rotativas; C: Gaiola de cupons; e D: Rotor.

As dimensões dos cupons seguem a norma ASTM (2006), consistindo em paralelepípedos metálicos de aço inoxidável 316 L, com bases e laterais retangulares. O comprimento, a largura e a espessura correspondem, respectivamente, a 61,1 mm, 14,5 mm e 1,5 mm. Devido ao mecanismo de fixação na gaiola, a área de contato efetiva com o fluido é reduzida, em média, em 1,9 %. Assim, a área real exposta ao fluido, desconsiderando a região de encaixe, é de 930 mm².

A gaiola de cupons possui capacidade para 16 corpos de prova, organizados em oito posições equidistantes em relação ao eixo de rotação, cada uma abrigando um par de cupons faceados (Figura 23). Essa configuração foi escolhida de modo a possibilitar a avaliação diferenciada da incrustação nas faces internas e externas.

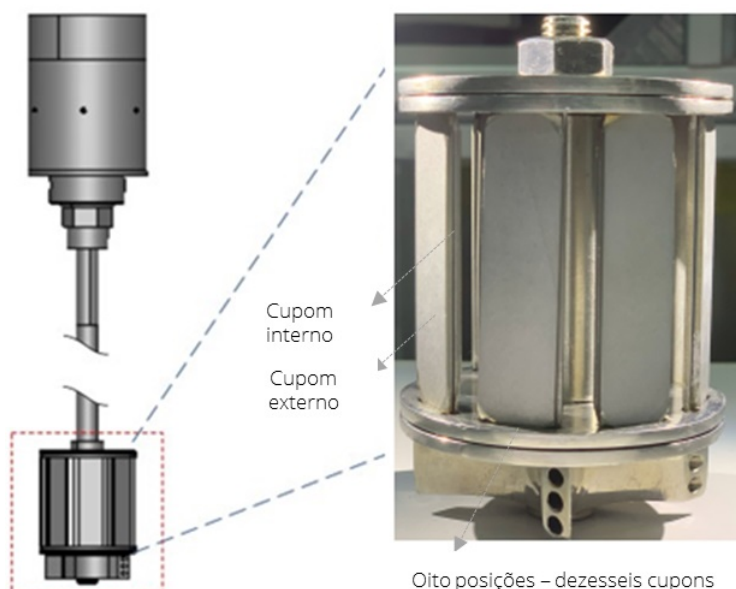


Figura 23 – Representação de um par de cupons bipartidos montados na gaiola, com dimensões de 61,1 mm de comprimento, 14,5 mm de largura e 1,5 mm de espessura.

Ensaio preliminares evidenciaram que as massas depositadas nas superfícies internas e externas dos cupons variam significativamente em função da rotação. Observou-se, adicionalmente, que as tensões médias de cisalhamento são mais elevadas nas superfícies externas em comparação às internas sob as mesmas condições de operação, resultando em padrões distintos de incrustação. Diante dessas observações, optou-se por adotar uma configuração modificada da gaiola, em relação àquela prescrita em ASTM (2006), duplicando o número de cupons por posição (Figura 23), viabilizando a análise comparativa do processo de incrustação nas diferentes superfícies expostas.

3.2.1.1 Definição do Material para Fabricação dos Cupons

Os cupons foram produzidos a partir de chapas laminadas de aço inoxidável 316 L, cortadas a laser para garantir precisão dimensional. A escolha desse material foi orientada por uma empresa operadora de produção de petróleo, a qual destacou sua ampla aplicação na fabricação de válvulas de completção inteligente do tipo *Slide Sleeve Valves* (SSV), frequentemente empregadas em ambientes altamente corrosivos e em condições sujeitas à incrustação inorgânica.

Conforme reportado em Kangas e Chai (2013) e Silva, Farias e Sant'Ana (2009), os aços inoxidáveis, em especial da série 300, são amplamente utilizados em sistemas de elevação e processamento de petróleo, devido à sua resistência à corrosão em meios contendo CO_2 , H_2S e íons cloretos (Cl^-).

3.2.1.2 Montagem do Conjunto: Eixo, Gaiola de Cupons, Cupons e Impelidor

A montagem do conjunto é realizada em ambiente controlado, livre de partículas e contaminantes, utilizando luvas de borracha para evitar a contaminação das superfícies dos cupons.

O procedimento consiste no acoplamento sequencial dos componentes: cada par de cupons é fixado em um dos oito encaixes da gaiola, garantindo o correto posicionamento. Em seguida, procede-se à instalação do impelidor e, posteriormente, do eixo, conforme ilustrado na Figura 18. Após a conclusão da montagem, a gaiola deve ser armazenada em dessecador até sua inserção no reator para a realização dos ensaios.

3.2.2 Detalhes dos Processos de Condicionamento e Pré-Análise dos Cupons

Por meio do processo de condicionamento superficial dos cupons, objetiva-se a obtenção de superfícies com rugosidade estatisticamente homogênea, de modo que os corpos de prova tratados apresentem acabamento uniforme, eliminando o acabamento superficial como variável de influência nos ensaios realizados.

Os fundamentos teóricos dessa técnica são descritos por Gillespie (2006), que detalha suas variações, os equipamentos empregados, os procedimentos e as variáveis operacionais. Esse processo permite alcançar um acabamento superficial homogêneo em virtude do efeito estatístico da abrasão promovida pelo tamboreamento, resultando em rugosidade uniforme e de elevada qualidade. O controle do acabamento é determinado pela quantidade e tipo dos materiais abrasivos utilizados, pela intensidade de rotação do tambor e pelo tempo de processamento. Mantendo-se constantes todos os parâmetros, exceto o tempo, a rugosidade média tende a convergir para um valor limite, característica que torna a técnica adequada para o tratamento superficial dos cupons.

O procedimento consiste na inserção dos cupons em um tambor cilíndrico, juntamente com chips abrasivos de granulometria controlada, pó abrasivo à base de óxidos metálicos e água. O tambor é submetido à rotação previamente definida, promovendo micro-abrasões aleatórias e distribuídas uniformemente sobre a superfície dos cupons durante o período de processamento, assegurando assim a homogeneidade e a distribuição normal da rugosidade.

A Figura 24 apresenta o equipamento empregado e os chips abrasivos utilizados no processo. Para os ensaios descritos, utilizou-se um tambor cilíndrico de 10 litros, operando a 60 rpm, contendo 8.600 g de chips abrasivos cerâmicos com dimensões de $19 \times 19 \times 19$ mm, 1.830 g de água e 70 g de pó abrasivo à base de óxidos metálicos.

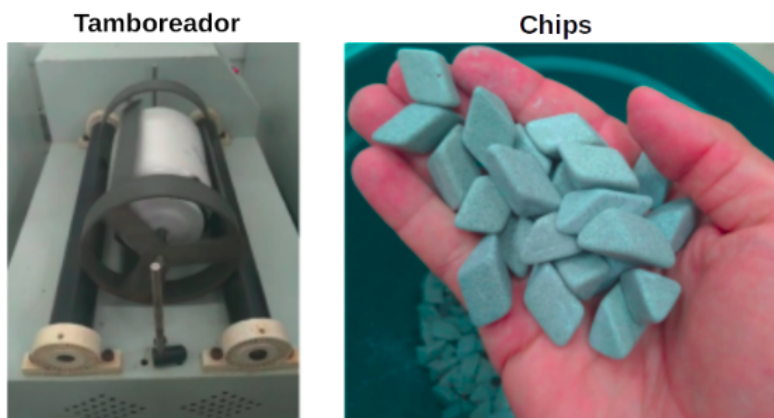


Figura 24 – Equipamento tamboreador e chips abrasivos utilizados no processo de tratamento superficial dos cupons.

Após o tratamento superficial, procede-se à caracterização das superfícies dos cupons. Para tal, emprega-se a técnica de perfilometria óptica 3D, a qual possibilita a investigação minuciosa das características superficiais com elevada precisão metrológica. O objetivo principal desta análise é a obtenção de parâmetros quantitativos e qualitativos de rugosidade das superfícies metálicas. Para este fim, foi utilizado o perfilômetro óptico *SENSOFAR S neox 090* – *SensoSCAN S neox 7.6*, conforme ilustrado na Figura 25.

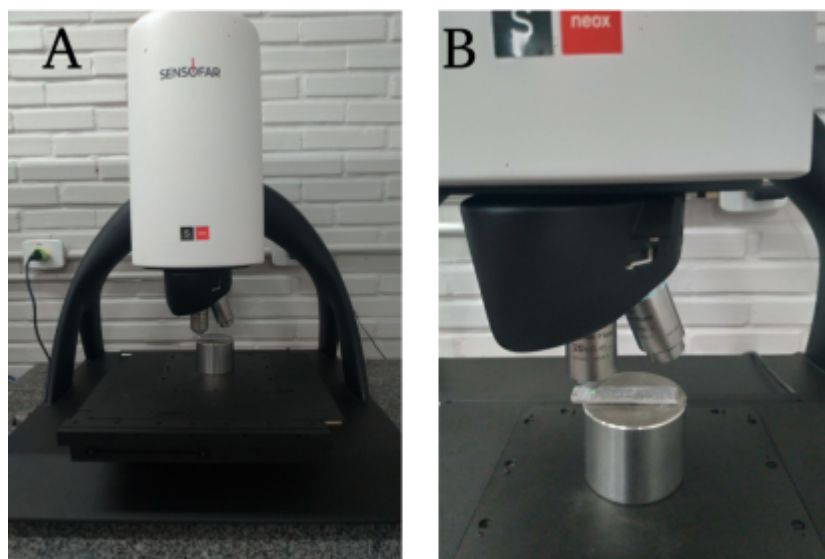


Figura 25 – A: equipamento SENSOFAR, modelo S neox 090. B: análise da superfície do cupom.

A avaliação de rugosidade foi realizada em nove pontos distintos da superfície de cada cupom. Para o tratamento estatístico dos resultados, aplicou-se a metodologia de Análise de Variância (ANOVA) de um fator, que possibilita verificar a uniformidade e a independência da rugosidade entre as regiões analisadas. Essa abordagem assegura a precisão e a confiabilidade estatística dos dados obtidos.

Para a aquisição das imagens, utiliza-se uma lente óptica objetiva do tipo *Nikon - EPI 20X* e a técnica confocal¹ para obter uma resolução 3D da rugosidade. Esse processo é efetuado por meio do algoritmo *CoarseShiftSingle®*. A técnica confocal se mostrou eficiente por apresentar maior resolução lateral do que a técnica de variação de foco² (METROLOGY, 2022). A área de amostragem corresponde a um retângulo de dimensões $844,56 \mu\text{m} \times 706,56 \mu\text{m}$; a imagem final possui 1224×1024 píxeis, com uma resolução de $0,69 \mu\text{m}/\text{pixel}$, e descreve a rugosidade da superfície dos cupons com alta nitidez.

Ao analisar cada cupom, foram obtidas nove imagens distintas, conforme representado na Figura 26. Para cada imagem, são traçados dois perfis de análise com $843 \mu\text{m}$, a fim de coletar os dados necessários para estimar os parâmetros de rugosidade linear na direção horizontal e na vertical. Para estimar o parâmetro Ra ³, em cada um dos nove pontos do cupom, são traçados dois perfis lineares de análise, um na direção vertical e outro na direção horizontal, visando verificar se existe um desvio significativo entre a rugosidade medida em ambas as direções. A estimativa do parâmetro Ra , ou rugosidade média no comprimento de amostragem, é realizada conforme a especificação normativa ISO 4287 (e sua atualização, ISO 21920 (ISO, 2021)). Da mesma forma, em cada uma das nove superfícies de amostragem, estima-se a rugosidade média superficial, Sa ⁴, conforme a norma ISO 25178 (ISO, 2012).

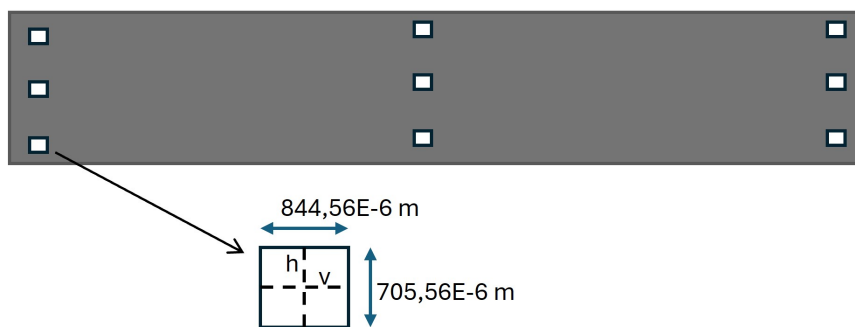


Figura 26 – Representação dos nove pontos de análise na superfície dos cupons.

-
- ¹ Técnica confocal: utiliza uma abertura no plano confocal da lente objetiva, de forma que a luz fora de foco é impedida de entrar no sistema coletor de imagem e somente o plano em foco na amostra é capturado, apresentando uma maior intensidade em relação às partes desfocadas da imagem. Com a movimentação vertical do cabeçote em relação ao objeto observado, novas regiões de foco são obtidas, marcadas com maior intensidade. A imagem final corresponde à superposição de cada imagem em cada nível de foco (METROLOGY, 2022)
- ² Técnica de Variação de Foco: com a movimentação vertical do cabeçote em relação ao objeto, induz-se uma variação no foco local. Um algoritmo determina quais pontos em cada quadro estão em foco, e uma imagem inteira é construída usando todos os pontos em foco de todos os quadros para formar a imagem final, totalmente focada. Esta técnica foi aprimorada com o uso de iluminação ativa para obter uma localização de foco mais confiável, mesmo em superfícies opticamente lisas (METROLOGY, 2022)
- ³ Ra (rugosidade média): corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas $Z(x)$, valor amostrado do perfil de rugosidade ou a altura do perfil avaliado em qualquer posição x , no comprimento de amostragem (ISO, 2021).
- ⁴ Sa : rugosidade média superficial ou parâmetro de amplitude aritmética da superfície. Este parâmetro é calculado como a diferença algébrica entre os valores máximos e mínimos dos pontos de uma superfície em uma área definida. Em resumo, ele é uma medida da rugosidade média da superfície, indicando a amplitude das irregularidades presentes na superfície de um objeto em uma área específica (ISO, 2012).

Para a caracterização superficial do conjunto de 240 cupons empregados nos ensaios, selecionou-se uma amostra representativa de 30 unidades. Nela, estimaram-se as rugosidades médias lineares (Ra) e superficiais (Sa), tanto na direção horizontal quanto na vertical. A homogeneidade entre os cupons foi verificada por análise de variância (ANOVA) de um fator, comparando dois grupos aleatórios de 15 cupons cada. A ausência de diferenças estatisticamente significativas entre as médias, ao nível de 5%, confirmou a similaridade das superfícies analisadas.

Antes dos ensaios de incrustação, foram conduzidos testes para determinar o tempo adequado de tamboreamento necessário à obtenção de superfícies estatisticamente homogêneas, com propriedades médias bem definidas. Para tanto, as características microtopográficas foram avaliadas por perfilometria óptica 3D, aplicando-se uma rotação do tambor de 60 rpm em diferentes intervalos (1, 2, 3 e 4 horas), utilizando-se chips abrasivos de dimensões constantes. Os resultados permitiram identificar o tempo ótimo de tratamento, assegurando a homogeneidade estatística e fornecendo informações relevantes sobre as características microtopográficas das amostras.

3.2.3 Sistema de Monitoração do pH da Solução

Para o monitoramento contínuo do pH da solução durante os ensaios de incrustação, empregou-se um medidor de pH equipado com dois eletrodos P19581. A sonda de pH, constituída por uma ponte salina de KCl associada a um eletrodo de referência, foi acoplada à tampa do reator por meio de dois canais, de modo a garantir o contato direto com a solução em estudo. Detalhes sobre o princípio de funcionamento, os procedimentos de calibração e a operação do equipamento encontram-se descritos em Corr Instruments, LLC (2023).

A Figura 27 apresenta a representação esquemática da sonda de pH utilizada nos experimentos. O dispositivo é composto por um sensor eletroquímico, sensível à concentração de íons hidrogênio, que converte a atividade do pH em um sinal elétrico proporcional, além do eletrodo de referência, responsável pela estabilização da medição.

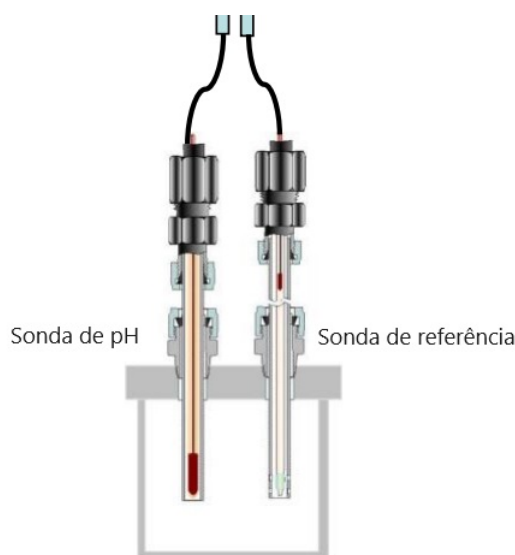


Figura 27 – Representação esquemática da sonda de pH utilizada nos ensaios (Corr Instruments, LLC, 2023).

O sistema supervisorio é responsável pela aquisição, processamento e armazenamento da série temporal referente à diferença de potencial estabelecida entre a ponte salina e a solução em análise. A calibração, realizada por meio de soluções-tampão, permite correlacionar essa diferença de potencial com os valores instantâneos de pH ao longo dos ensaios, viabilizando a avaliação da relação entre os processos de precipitação e dissolução do carbonato de cálcio em função da variação do pH.

3.2.4 Métodos Experimentais

Os ensaios têm como objetivo a obtenção de dados consistentes para a análise, sob perspectivas qualitativas e quantitativas, do processo de incrustação de $CaCO_3$ nos cupons, em condições termodinâmicas e de escoamento adversas. Para tal finalidade, o sistema experimental possibilita o controle de variáveis operacionais, tais como pressão, temperatura, taxa de agitação e composição dos reagentes no reator.

Na sequência, são descritos, em ordem cronológica, os procedimentos fundamentais adotados para a condução dos ensaios de incrustação, bem como dos testes complementares.

3.2.4.1 Preparação das Soluções

A formulação das soluções aquosas utilizadas, cuja mistura conduz à reação de precipitação do carbonato de cálcio, baseou-se na solução com índice de saturação igual a 3, conforme descrito em Martins et al. (2020). Essa escolha justifica-se por apresentar concentrações de reagentes em ordem de grandeza compatível com aquelas observadas em poços de petróleo. Todavia, optou-se por elevar a concentração molar da espécie Ca^{2+} de 25 mmol/L para 37,48 mmol/L, de modo a assegurar proporções estequiométricas adequadas entre as espécies envolvidas na reação, conforme o balanceamento do equilíbrio

químico. Tal ajuste mostrou-se necessário em razão da constatação de que, para a solução modificada, a injeção de CO_2 no reator até a pressão de 50 bar, seguida do aquecimento a $80\text{ }^\circ\text{C}$, promove a redução do pH e, conseqüentemente, a completa solubilização do carbonato de cálcio. Esse comportamento não foi verificado para o sistema desbalanceado, no qual se observou discreta turbidez, evidenciada por registros obtidos por meio da janela de visualização do reator. A Figura 28 ilustra o contraste entre as condições: em (A), observa-se a turbidez associada ao sistema desbalanceado, enquanto em (B) é apresentada a solução translúcida resultante do sistema balanceado.

A turbidez pode ser atribuída à precipitação prematura de $CaCO_3$, provavelmente ocasionada pelo excesso de íons bicarbonato (HCO_3^-) em relação aos íons cálcio (Ca^{2+}) presentes na solução desbalanceada.

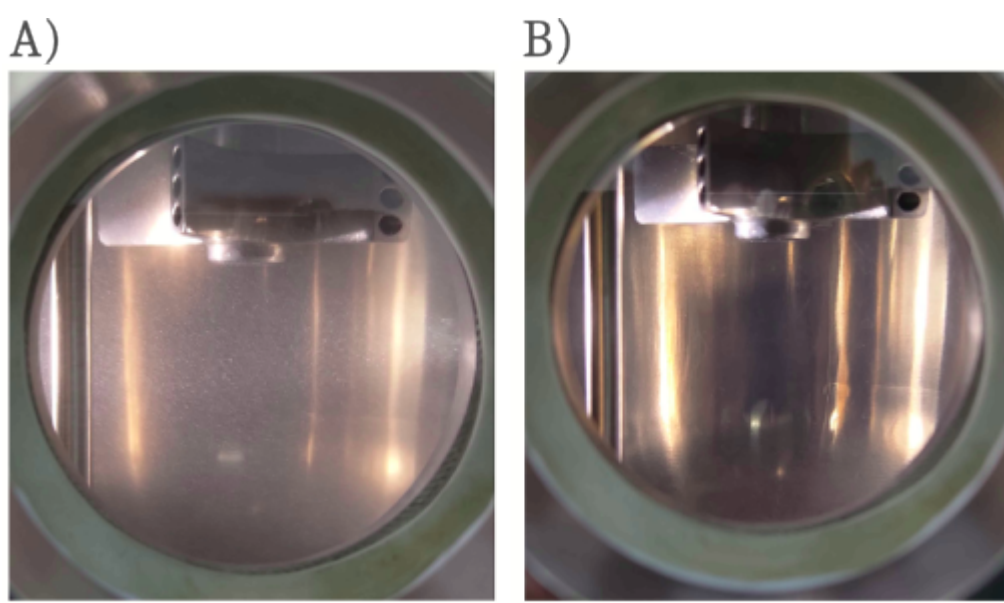


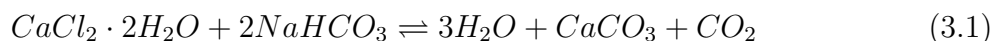
Figura 28 – A: Ensaio com soluções desbalanceadas estequiometricamente (IS de 3, conforme Martins et al. (2020)). B: Ensaio com soluções balanceadas estequiometricamente.

O volume total utilizado em cada ensaio é de 3 L de solução, sendo que 2,9 L correspondem à solução aquosa de $NaHCO_3$ e 0,1 L corresponde à solução aquosa de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Essas duas soluções são preparadas de tal maneira que o volume final apresente uma concentração molar de 37,48 mmol/L de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e 74,99 mmol/L de $NaHCO_3$.

Considerando que inicialmente se propõe realizar 15 experimentos, conforme a descrição da seção 3.3, o volume total de solução é de 45,5 litros, sendo que 43,8 litros correspondem à solução de $NaHCO_3$ e 1,2 litros correspondem à solução de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Para preparar as soluções, utiliza-se água destilada e reagentes com pureza de 99% para evitar a presença substancial de íons adversos à reação (Equação 3.1). Após a medição do volume acima descrito, cada reagente é pré-misturado em água destilada em

um volume de 0,5 litros, à parte, em que é pré-solubilizado. Posteriormente, a solução resultante é adicionada a um balão volumétrico e completada com água destilada para obter a medida exata do volume desejado.



Após a preparação das soluções de cada reagente, que serão utilizadas posteriormente nos ensaios, é necessário submetê-las a um período de hidratação ou solvatação. Nessa etapa, a solução é armazenada por um período mínimo de 6 dias, conforme indicado por Martins et al. (2020), Aldeia et al. (2019a) e Aldeia et al. (2019b). A hidratação das soluções é um procedimento necessário para garantir a repetibilidade das características da reação química e, conseqüentemente, dos experimentos planejados.

3.2.4.2 Calibração do Medidor de pH

O pH da solução é monitorado continuamente durante todas as etapas dos ensaios por meio do sistema de monitoramento descrito na seção 3.2.3. Conforme o procedimento de calibração do medidor de pH definido no manual do fabricante (Corr Instruments, LLC, 2023), é necessário realizar o processo de calibração após todos os ensaios que envolvem a pressurização do reator.

Para calibrar a sonda de medição do pH, são utilizadas duas soluções-tampão de *KCl*, sendo a primeira com pH 4 e a segunda com pH 7. Além disso, é importante calibrar a temperatura de medição do pH por meio da sonda de referência de medição de temperatura.

3.2.4.3 Procedimentos Gerais dos Ensaios de Incrustação

O objetivo desta seção é apresentar, de forma sistemática, o protocolo adotado nos ensaios de incrustação, contemplando as etapas operacionais desde a preparação inicial do reator até a etapa final de despressurização. São descritos, em ordem cronológica, os procedimentos referentes à preparação das soluções de *NaHCO₃* e *CaCl₂ · 2H₂O*, pressurização, aquecimento, estabilização e subsequente injeção dos reagentes, assegurando a reprodutibilidade e a padronização dos testes.

Inicialmente, 2,9 litros da solução de bicarbonato de sódio (*NaHCO₃*) são introduzidos no reator previamente fechado e vedado. Em seguida, a temperatura da solução é ajustada para 25 °C. Após essa estabilização térmica, inicia-se a pressurização com dióxido de carbono (*CO₂*) até alcançar a pressão estabelecida para o ensaio, fixada em 50 bar.

Durante esta etapa, observa-se uma redução gradual da pressão total do reator em função da dissolução do *CO₂* na solução aquosa. Para compensar essa variação, procede-se à injeção suplementar de *CO₂* em intervalos regulares até que a pressão se estabilize no valor predefinido, assegurando a saturação da solução com esse componente. De modo a

padronizar os experimentos, estabeleceu-se um intervalo de uma hora para a realização dessa etapa em todos os ensaios.

Uma vez estabilizados o pH e a pressão do sistema, inicia-se o aquecimento da solução de bicarbonato até a temperatura de operação especificada. O valor ajustado é mantido constante por meio do controle automático do sistema de aquecimento.

Concluída a etapa de aquecimento e estabilização do pH, procede-se à injeção de 100 mL da solução de cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), realizada por meio de uma pipeta pressurizada, descrita no ANEXO A e em Cosmo (2023). O procedimento consiste no preenchimento prévio da pipeta com a solução de cloreto de cálcio, seguido pela aplicação de gás N_2 a uma pressão superior à pressão interna do reator, promovendo o deslocamento do fluido para o interior do reator. Essa estratégia assegura a mistura das soluções de bicarbonato e cloreto de cálcio somente após a saturação da solução com CO_2 , evitando a ocorrência de precipitação prematura de carbonato de cálcio.

A utilização da pipeta justifica-se pelas condições de alta temperatura durante o aquecimento da solução de bicarbonato, que favorecem a nucleação heterogênea nas superfícies internas do reator. Ensaio preliminares demonstraram que, quando os reagentes são misturados previamente ao aquecimento, ocorre a formação de bolhas aderidas às paredes internas do reator, as quais atuam como sítios preferenciais de incrustação. A formação dessas bolhas foi registrada por meio da janela de visualização frontal do reator, conforme ilustrado na Figura 29. Tais bolhas estão associadas à reação de precipitação do $CaCO_3$, a qual libera CO_2 como subproduto.

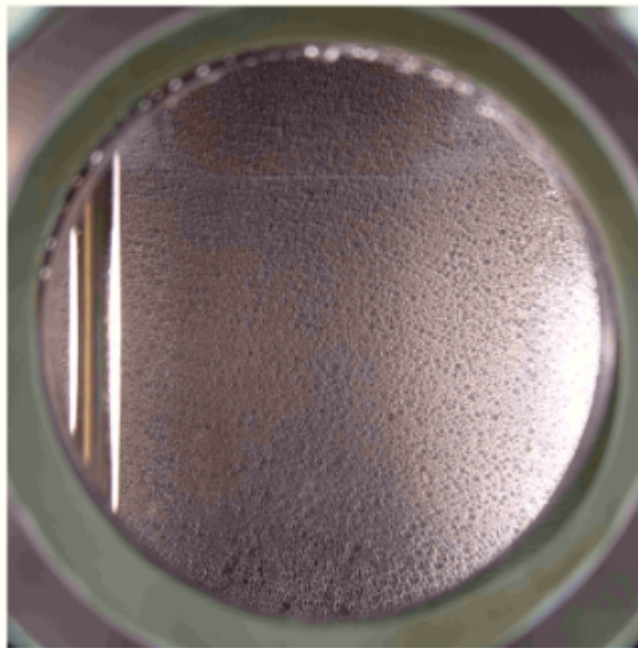


Figura 29 – Bolhas formadas na superfície interna do reator em consequência do aquecimento da solução de uma solução de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e $NaHCO_2$, pressurizada com 50 bar de CO_2 .

Nessa etapa, o reator é pressurizado com nitrogênio (N_2) até atingir 70 bar-g, promovendo o deslocamento da solução de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ para o interior do vaso e, conseqüentemente, possibilitando a mistura dos reagentes. Esse procedimento foi adotado para os ensaios conduzidos nas temperaturas de 60 °C e 80 °C, conforme as condições descritas na Seção 3.3 e resumidas na Tabela 3.

Concluída a pressurização com N_2 e após a estabilização do pH da solução, inicia-se a etapa de depressurização (*flash*) do reator. Para tal, a válvula de alívio é aberta de modo a reduzir gradualmente a pressão interna até 0 bar-g. Esse procedimento deve ser realizado de forma lenta e controlada, a fim de evitar danos ao sistema e de minimizar o arraste de líquido na corrente de descarga.

A Figura 30 apresenta a evolução da turbidez da solução decorrente da precipitação de carbonato de cálcio após a liberação rápida de CO_2 durante o ensaio realizado a 60 °C. Nas imagens, observa-se a formação de borbulhamento associado à liberação de gases e o subsequente aumento da turbidez, caracterizando a precipitação de $CaCO_3$.

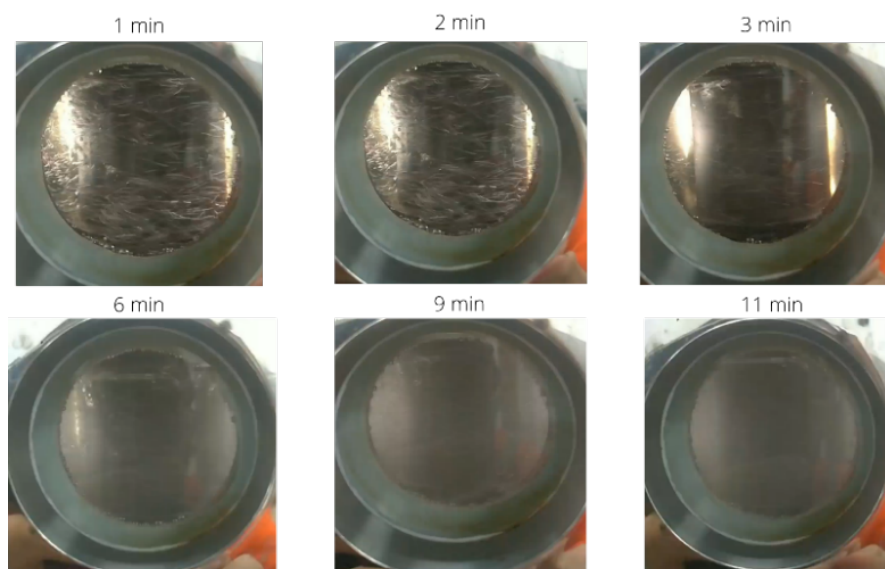


Figura 30 – Registros obtidos pela janela de visualização frontal do reator em diferentes instantes após o processo de *flash*.

Após o reator atingir a pressão atmosférica, os gases dissolvidos na solução são gradualmente liberados até o estabelecimento de um novo estado de equilíbrio. Esse processo resulta no aumento do pH e na precipitação de cristais de $CaCO_3$. A partir desse ponto, a rotação do agitador e a temperatura do reator são mantidas constantes, conforme as condições específicas de cada ensaio.

Ao término do protocolo experimental, o sistema de agitação e aquecimento é desligado, o reator é aberto, e o eixo contendo a gaiola de cupons é erguido para permitir a sua remoção e subsequente desacoplamento. Em seguida, a gaiola é desmontada e acondicionada em um dessecador por um período superior a 24 horas, de modo a garantir a remoção da umidade presente no filme incrustado. O tempo de permanência no dessecador foi definido a partir de um ensaio de secagem, no qual a massa do filme incrustado foi quantificada em diferentes intervalos (24, 48 e 64 horas após o ensaio de incrustação). Os resultados desse ensaio encontram-se apresentados no APÊNDICE A. Os cupons são retirados do dessecador somente para pesagem, realização do ensaio de esclerometria (definido na Seção 3.5) ou para análises microscópicas complementares.

Adicionalmente, os cupons permanecem acoplados à gaiola por, no mínimo, 12 horas, no interior do dessecador, a fim de evitar o manuseio em condição úmida e, conseqüentemente, a perda parcial do filme incrustado. Para a desmontagem da gaiola, emprega-se um alicate do tipo pinça, para minimizar o contato manual com os cupons e reduzir a perda de massa decorrente do manuseio.

3.2.5 Procedimento de Limpeza do Reator e da Janela de Visualização

Após a conclusão de cada ensaio de incrustação, o reator é esvaziado e preenchido com uma solução aquosa de ácido acético a 2 % (v/v), mantida a 25 °C. A solução permanece

no interior do reator por um período mínimo de duas horas, conforme determinado experimentalmente. Decorrido esse intervalo, a dissolução dos cristais na janela de visualização é avaliada por meio de análise microscópica. Na ausência de cristais aderidos à superfície do vidro, a solução de ácido é removida e procede-se à limpeza mecânica da superfície interna do reator, utilizando uma escova de cerdas macias.

Posteriormente, o reator é submetido a três lavagens consecutivas com água corrente, sendo completamente preenchido e esvaziado a cada ciclo. Em seguida, realiza-se uma etapa final de enxágue com água destilada. Após essa etapa, a umidade aparente é removida com o auxílio de uma esponja apropriada, e o reator é mantido fechado para evitar contaminações por partículas atmosféricas. Antes do início de cada novo ensaio, o reator é submetido a uma lavagem adicional com água destilada, aplicada por borrifador, seguida de secagem com esponja.

3.3 Ensaios de Incrustação

Para a realização dos experimentos, delineados na Tabela 3, faz-se necessário o adequado condicionamento do sistema, de modo a assegurar que a precipitação ocorra durante a etapa de despressurização do vaso. Inicialmente, o reator é pressurizado com CO_2 gasoso até 50 bar-g e, em seguida, aquecido a 60 °C ou 80 °C. Posteriormente, procede-se à injeção de 0,1 litro de solução de cloreto de cálcio dihidratado no reator, utilizando-se uma pipeta pressurizada, promovendo a mistura com 2,9 litros de solução aquecida de bicarbonato de sódio. Após a despressurização, mantém-se a rotação previamente estabelecida para cada ensaio, por um período de 4 horas.

Nos ensaios de 1 a 5, a rotação foi ajustada para 0, 50, 125, 200 e 300 rpm, enquanto a temperatura, a pressão de injeção de CO_2 e a duração foram mantidas constantes em 80 °C, 50 bar e 4 horas, respectivamente. De forma análoga, os ensaios de 10 a 14 tiveram por objetivo avaliar o efeito do escoamento na incrustação sob 60 °C, preservando as demais condições estabelecidas nos ensaios de 1 a 5.

Os ensaios 6 e 7 corresponderam a réplicas do ensaio 3, no qual a rotação foi mantida em 125 rpm, visando verificar a repetibilidade dos resultados. A avaliação da reprodutibilidade experimental foi conduzida à temperatura de 80 °C, uma vez que esta condição se mostrou mais instável em testes preliminares — apresentando menor tempo para o início da precipitação e maior propensão à formação de aglomerados de aragonita — em comparação à condição de 60 °C.

Nos ensaios 7, 8 e 9, foram considerados distintos intervalos de tempo após a degaseificação: 1, 4 e 8 horas, mantendo-se as demais condições inalteradas, com rotação fixada em 125 rpm. O objetivo foi avaliar a influência do tempo de ensaio sobre as propriedades da incrustação formada nos cupons.

Dessa forma, os experimentos permitiram analisar o efeito da intensidade do

escoamento, em duas temperaturas distintas, sobre o processo de incrustação. Ressalta-se que a temperatura da solução exerce influência tanto sobre a formação dos polimorfos do carbonato de cálcio precipitado quanto sobre a cinética da reação. As proporções relativas entre os diferentes polimorfos constituem um fator determinante para a caracterização da incrustação (KAWANO et al., 2009), podendo impactar a massa aderida e a resistência do filme ao cisalhamento. Por esse motivo, essa variável foi incluída na investigação.

Tabela 3 – Ensaios para avaliação o efeito da rotação (ensaios 1 a 5 a 80 °C e 10 a 14 a 60 °C) e do tempo de ensaio (ensaios 7, 8 e 9).

Ensaio	T [°C]	Pressurização com CO_2 [bar]	Rotação [rpm]	tempo de ensaio [h]
1	80	50	0	4
2	80	50	50	4
3	80	50	125	4
4	80	50	200	4
5	80	50	300	4
6	80	50	125	4
7	80	50	125	4
8	80	50	125	1
9	80	50	125	8
10	60	50	0	4
11	60	50	50	4
12	60	50	125	4
13	60	50	200	4
14	60	50	300	4

Além dos ensaios apresentados na tabela anterior, destaca-se o experimento descrito na Tabela 4. Este ensaio objetiva avaliar o potencial da goma diutana — um polímero rígido natural, resistente à degradação mecânica e à temperatura do experimento — em influenciar a adesão nos cupons. Esse polímero é reconhecido por sua capacidade de reduzir o arrasto fluido, promovendo a diminuição da turbulência ao interagir com as estruturas do escoamento turbulento (SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004). A justificativa deste experimento baseia-se na suposição de que a redução da turbulência, provocada pela presença de polímeros dissolvidos no fluido, possa afetar a adesão. Assim, o objetivo deste ensaio é avaliar se o polímero diminui a aderência nos cupons ao modificar o regime de turbulência. Podendo ser útil para analisar se polímeros redutores de arrasto podem afetar a incrustação.

Tabela 4 – Ensaio complementar para avaliar o efeito da goma diutana na incrustação.

Ensaio	T [°C]	Pressurização com CO_2 [bar]	Rotação [rpm]	tempo de ensaio [h]
15	60	50	125	4

Neste ensaio, assim como nos demais, foram utilizados 3 litros de solução. Para este experimento, a solução foi preparada de modo que o volume final apresentasse uma concentração de 150 ppm do polímero, correspondendo a 450 mg de soluto dissolvido em 2,9 litros de solução de bicarbonato de sódio. Após o preparo, a solução foi armazenada a 5 °C por um período de sete dias, com o propósito de evitar a degradação bacteriana e assegurar

a difusão homogênea do polímero no solvente. Esse procedimento fundamentou-se no estudo de Santos et al. (2019), o qual descreve o método de preparo da solução e estabelece o tempo de solubilização do polímero com base na reprodutibilidade experimental.

Nas seções subseqüentes são apresentados os ensaios realizados para avaliar os efeitos das variáveis investigadas sobre as características da incrustação. Para essa análise, foram empregadas técnicas de gravimetria, microscopia, esclerometria linear e difratometria de raios-x. Complementarmente, realizaram-se simulações numéricas computacionais do escoamento monofásico e estacionário, por meio de um gêmeo digital do reator, com o intuito de reproduzir as condições de escoamento em diferentes velocidades de rotação e nas duas temperaturas avaliadas. Essas simulações tiveram como objetivo estimar as principais variáveis associadas ao campo de escoamento e investigar a possível correlação entre as propriedades hidrodinâmicas e a formação de incrustações observadas experimentalmente.

3.4 Procedimento de Análise da Massa Aderida aos Cupons

A quantificação da massa aderida aos cupons foi realizada por meio da técnica de gravimetria, utilizando-se uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Esse nível de precisão mostrou-se adequado, uma vez que ensaios preliminares evidenciaram que as variações de massa associadas ao depósito de carbonato de cálcio ocorrem, predominantemente, na segunda e terceira casas decimais.

O procedimento adotado baseia-se no método aplicado em ensaios de corrosão em cupons metálicos, cujo objetivo é mensurar a perda de massa antes e após os experimentos, conforme estabelecido na norma ASTM (2006). No presente estudo, entretanto, a diferença de massa obtida corresponde ao material precipitado e aderido à superfície dos cupons durante os ensaios de incrustação.

Em cada experimento, foram registradas as variações de massa dos oito cupons posicionados na região interna e dos oito cupons localizados na região externa da gaiola, possibilitando o cálculo da massa média e do desvio padrão entre os cupons.

3.5 Ensaio de Riscamento ou Esclerometria (*Scratch Test*)

A técnica de esclerometria é amplamente empregada na caracterização das propriedades de revestimentos e micro-revestimentos, como exemplificado em Brabazon (2018), Fu (2010) e Nix (1989). O trabalho de Zancanella et al. (2025) constitui um exemplo da aplicação dessa técnica para a avaliação do efeito da rugosidade na incrustação carbonática.

Após a etapa de análise gravimétrica, procederam-se aos ensaios de esclerometria na superfície dos cupons. O objetivo é quantificar o coeficiente de atrito ao riscamento (COF) no filme incrustado⁵. Para tal, aplicou-se uma rampa linear de carga normal, conforme

⁵ Coeficiente de Atrito ao Riscamento (Coefficient of Friction: COF) — em ensaios de esclerometria,

as especificações do ensaio de esclerometria de força variável. A análise microscópica dos riscos permitiu identificar a ocorrência, ou não, de destacamento do filme. A combinação desses parâmetros experimentais com a observação microscópica dos cristais de carbonato de cálcio aderidos à superfície fornece informações complementares acerca da adesão do filme aos cupons, possibilitando avaliar a incrustação sob a ótica de sua resistência ao cisalhamento.

Os ensaios seguiram as diretrizes estabelecidas na norma C1624-05 (2005), a qual define os parâmetros e procedimentos gerais para a execução de ensaios de esclerometria aplicados à avaliação da adesão de filmes de revestimento sobre superfícies sólidas (*adhesion strength*). Essa norma padroniza o método de riscamento como ferramenta quantitativa para estimar a força de adesão e os mecanismos de falha de revestimentos cerâmicos.

Esses ensaios têm caráter complementar às análises gravimétricas, uma vez que a técnica não é diretamente aplicável a revestimentos metálicos ou poliméricos, que apresentam deformação dúctil ou plástica, diferindo dos modos de fratura frágil típicos de revestimentos cerâmicos. Considerando que a incrustação também pode apresentar comportamento dúctil, essa técnica deve ser aplicada com ressalvas ou utilizada complementarmente a outros métodos. Entretanto, pode ser empregada em revestimentos metálicos duros com falha frágil, nos quais ocorre destacamento perceptível. No caso específico das incrustações de carbonato de cálcio, deve-se considerar que a dureza do filme é fortemente influenciada pelo tipo e pela quantidade de cristais depositados sobre a superfície. Assim, em determinadas condições, pode não haver destacamento evidente por fratura frágil, mas sim deformação plástica do filme ou, em alguns casos, o esmagamento do material na região de contato com o indentador.

Além disso, nos ensaios de esclerometria de força variável, não se obtém a medida direta da força de adesão entre o revestimento e o substrato. Trata-se, antes, de uma avaliação prática (extrínseca) da adesão do sistema revestimento-substrato, resultante da interação complexa entre os parâmetros experimentais (propriedades e geometria do indentador, taxa de aplicação da carga, velocidade de deslocamento etc.) e as características do conjunto revestimento/substrato (dureza, resistência à fratura, módulo de elasticidade, mecanismos de dano, microestrutura, defeitos, rugosidade superficial etc.). Assim, o coeficiente de atrito medido deve ser interpretado como uma propriedade extrínseca, dependente das condições de ensaio. Os resultados obtidos são, portanto, adequados para comparações relativas, mas não configuram uma estimativa absoluta da força de adesão, cuja determinação demandaria análises complementares, não contempladas no escopo deste trabalho.

Para a realização dos ensaios, adotaram-se as condições padronizadas para revestimentos, descritas para o ensaio de esclerometria de força variável. Utilizou-se um

corresponde à razão adimensional entre a força tangencial de resistência ao deslocamento do indentador e a força normal aplicada (C1624-05, 2005).

indentador do tipo Rockwell C ($200\ \mu\text{m}$), com superfície de contato esférica em diamante. O cupom foi fixado em um suporte apropriado e, por meio de um sistema de deslocamento horizontal, o conjunto suporte-peça foi movimentado linearmente em relação ao indentador, à velocidade de $10\ \text{mm}/\text{min}$, ao longo de uma trajetória de $10\ \text{mm}$. Durante esse movimento, o indentador aplicou uma carga normal crescente, variando de $0,5$ a $10,5\ \text{N}$. À medida que a carga aumentava linearmente, a profundidade do risco se elevava, promovendo a remoção gradual do filme. Em consequência, observou-se um incremento simultâneo da força tangencial de fricção e, por extensão, do COF. Esse procedimento encontra-se representado esquematicamente na Figura 31, que ilustra o ensaio realizado em uma superfície revestida.

Dependendo das condições experimentais, o filme pode ser totalmente destacado, expondo a superfície original do substrato. Por esse motivo, faz-se necessária a inspeção do risco por microscopia, com resolução adequada, a fim de confirmar a ocorrência ou não de destacamento do filme.

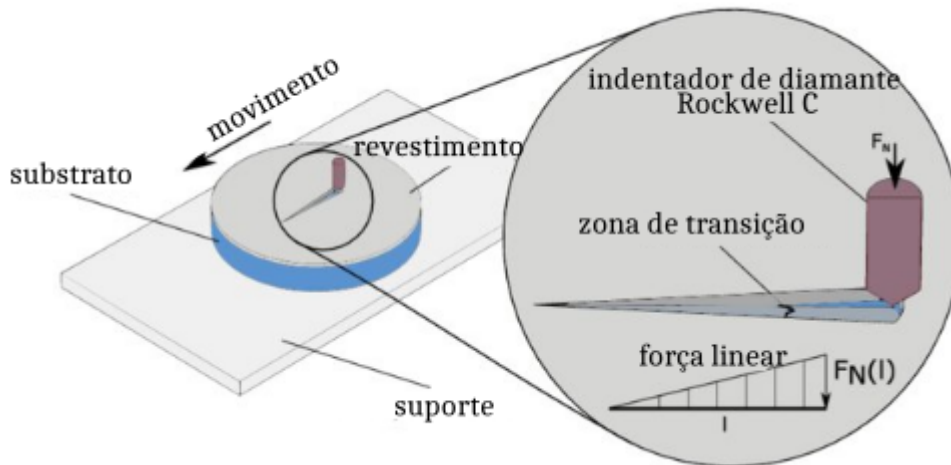


Figura 31 – Esquema do ensaio de riscamento (modificado de Konopka et al. (2019)).

A Figura 32 exemplifica o comportamento do coeficiente de atrito no ensaio de riscamento de força variável, evidenciando descontinuidades associadas ao destacamento do filme. Essas alterações indicam que o indentador atingiu a superfície original. Segundo a norma C1624-05 (2005), somente os dados quantitativos não são suficientes para identificar o destacamento; é necessária a análise complementar por microscopia. Em alguns casos, devido à baixa fragilidade do filme ou à propagação de micro-trincas em revestimentos mais duros, o destacamento pode não ser visualmente perceptível.

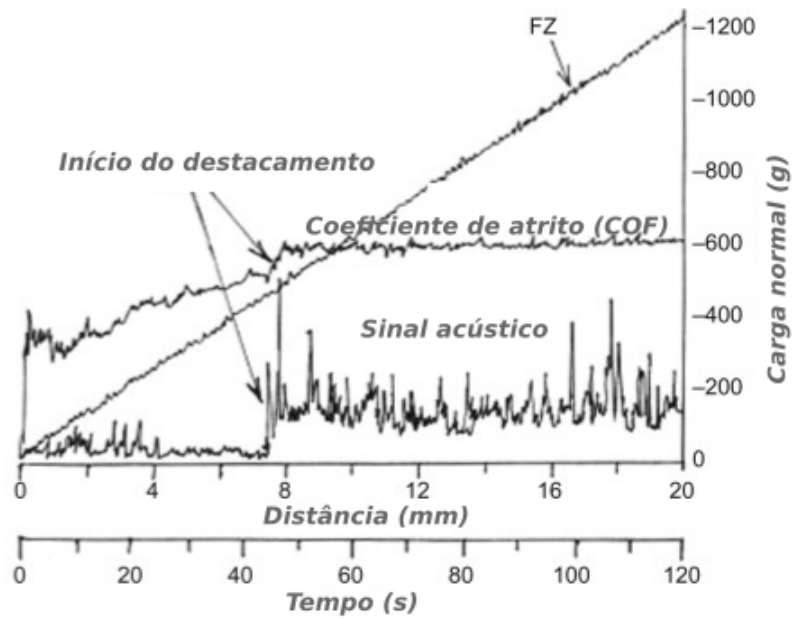


Figura 32 – Representação gráfica típica dos dados obtidos no ensaio de esclerometria. (KALIDINDI; SUBASRI, 2015)

Para os ensaios de esclerometria de força variável, utiliza-se o Micro-tribômetro APEX (CETR/Bruker), mostrado na Figura 33. O equipamento aplica uma rampa de força normal e mede a força de atrito, permitindo estimar o coeficiente de atrito, a dureza ao risco, a resistência à abrasão, o mecanismo de remoção do material e as forças aparentes de aderência do revestimento ao substrato.



Figura 33 – Microtribômetro APEX, da CETR/Bruker.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons para gerar imagens de alta resolução da superfície das amostras, permitindo a análise morfológica em escala micrométrica e sub-micrométrica (WEBB; HOLGATE, 2003). Um feixe de elétrons de alta energia é acelerado em uma coluna sob vácuo e varre a superfície do material em linhas sequenciais. Durante essa varredura, ocorrem interações entre o feixe e os átomos da amostra, produzindo sinais como elétrons secundários (responsáveis pela topografia) e elétrons retro-espalhados (que fornecem contraste baseado no número atômico). Esses sinais são convertidos em imagens digitais, permitindo observar detalhes da forma, tamanho e distribuição de fases ou partículas. A condição de vácuo reduz a dispersão dos elétrons e aumenta a nitidez das imagens, tornando o MEV fundamental para caracterizações que exigem alta resolução e informações locais sobre a superfície.

Por exemplo, Løge et al. (2022) utilizaram-na para analisar qualitativamente a morfologia dos cristais incrustados nas superfícies nos processos de adesão e deposição. As imagens obtidas permitiram a caracterização das estruturas formadas, possibilitando a correlação entre as condições hidrodinâmicas e os padrões de incrustação observados.

Outro exemplo de aplicação dessa técnica é apresentado em Contreras, Paz e Netto (2022), que a empregaram para caracterizar incrustações de carbonato de cálcio (CaCO_3) e identificar duas formas polimórficas — calcita e aragonita. A análise permitiu distinguir as estruturas cristalinas e confirmar a composição elementar, demonstrando a eficácia do método na diferenciação de polimorfos que, embora possuam a mesma composição química, apresentam arranjos atômicos distintos. Esses resultados reforçam a relevância da técnica em estudos de deposição.

Neste estudo, a técnica é utilizada para caracterizar a morfologia, a distribuição espacial e as propriedades dos cristais (como calcita e aragonita) depositados ou aderidos nas superfícies dos corpos de prova. Ela complementa a gravimetria ao revelar padrões de adesão, heterogeneidades e porosidade que influenciam a massa medida, e aprimora a microscopia óptica ao fornecer detalhes tridimensionais da organização cristalina. A combinação entre MEV e ensaios de riscamento permite relacionar a microestrutura das incrustações às suas propriedades mecânicas, como resistência à adesão e coeficiente de atrito.

Difração de Raios-x (DRX)

A técnica de DRX utiliza o fenômeno de difração de raios-x por planos cristalinos, seguindo a Lei de Bragg (ADAMS, 2005):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

onde: d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de difração (um número inteiro).

Neste trabalho, a DRX foi utilizada para identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nas amostras de incrustação, distinguindo polimorfos de carbonato de cálcio, como a calcita (trigonal) e a aragonita (ortorrômbica). A técnica complementa a gravimetria ao evidenciar a morfologia dos cristais e a fração mássica de cada fase, além de fornecer subsídios para interpretar variações de massa em função da temperatura (60 °C e 80 °C) e das condições hidrodinâmicas. Assim, contribui para a compreensão dos mecanismos de incrustação de carbonato de cálcio em diferentes temperaturas e intensidades de cisalhamento.

A técnica foi empregada para identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nas amostras. As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As varreduras foram conduzidas no intervalo de 20° a 80° em 2θ , com passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 s por ponto. Essas condições experimentais proporcionaram difratogramas com resolução adequada para a determinação das fases cristalinas e para a avaliação das características estruturais dos materiais.

A integração com a MEV permite associar morfologias específicas (observadas microscopicamente) a estruturas cristalinas identificadas pela DRX, enquanto os dados de esclerometria (coeficiente de atrito) são contextualizados pela influência dos polimorfos nas propriedades mecânicas dos depósitos. Por exemplo, a aragonita, tipicamente mais friável que a calcita, pode gerar depósitos com menor coesão, afetando diretamente os mecanismos de falha observados nos ensaios de riscamento.

3.6 Simulação Numérica Computacional

Complementarmente aos experimentos, emprega-se a técnica de fluidodinâmica computacional para simular e analisar o escoamento no reator nas diferentes velocidades de rotação adotadas (0, 50, 125, 200 e 300 rpm), considerando as propriedades dos fluidos a 60°C e 80 °C, conforme Kestin, Sokolov e Wakeham (1978). As simulações assumem o reator completamente cheio (3 L), em regime monofásico, com fluido newtoniano e escoamento estacionário.

Este método foi desenvolvido e adaptado a partir dos trabalhos de Alvarado et al. (2019) e Junior et al. (2012), que abordam a modelagem e simulação de tanques de mistura. Assim, a abordagem adotada para a modelagem, simulação e análise do escoamento no reator é composta pelas seguintes etapas:

1. Modelagem geométrica do reator (seção 3.6.1);

2. Discretização do volume de controle por meio de uma malha computacional (seção 3.6.2);
3. Análise de independência de malha (seção 3.6.4);
4. Simulação numérica monofásica para as rotações consideradas nos ensaios de incrustação, Seção 3.3, utilizando os modelos e as hipóteses numéricas listadas na Tabela 5;
5. Análise da dinâmica do escoamento e do processo de mistura no volume de controle computacional;
6. Quantificação da tensão de cisalhamento média na superfície dos cupons, conforme o procedimento de Alvarado et al. (2019), pelo pós-processamento das simulações e por meio da Equação 2.2 (VAZIRIAN et al., 2016; CHEONG; GASKELL; NEVILLE, 2013; C1624-05, 2005).

Resumidamente, busca-se modelar e simular a dinâmica do escoamento em um volume de controle computacional representativo do reator utilizado nos ensaios de incrustação, conforme ilustrado na Figura 21. Para isso, serão simulados casos monofásicos, visando obter os campos de velocidade e pressão no volume de controle em regime estacionário, bem como estimar a tensão de cisalhamento nas superfícies dos cupons para diferentes intensidades de rotação durante os ensaios.

A utilização de CFD para determinar a tensão de cisalhamento média nas paredes dos cupons difere da abordagem recomendada pela norma G185-06 (2020), que propõe sua estimativa por meio da Equação 2.2 (derivada de Eisenberg, Tobias e Wilke (1954)). Essa equação provém de uma solução analítica formulada para escoamento entre cilindros concêntricos, cuja geometria, embora semelhante, não reproduz fielmente a configuração do reator com gaiola de cupom. Na literatura, Chen et al. (2022) e Vazirian et al. (2016) empregam essa equação para estimar a tensão de cisalhamento média em cupons utilizados em ensaios de incrustação inorgânica. Contudo, Souza et al. (2022) e Alvarado et al. (2019) destacam que, para geometrias complexas como a da RC e na presença de escoamento turbulento, métodos numéricos são mais adequados, por proporcionarem estimativas mais precisas.

Com os resultados das simulações, foi possível identificar previamente que a tensão de cisalhamento média nas superfícies dos cupons internos e externos apresenta intensidades e distribuições espaciais distintas, devido às diferenças no escoamento no interior e no exterior da gaiola. Esse resultado preliminar contribuiu para o desenvolvimento dos cupons bipartidos, conforme descrito na Seção 3.2.1. Essa configuração, que não possui registros na literatura ou em especificações normativas, mostrou-se determinante para correlacionar as propriedades da incrustação nas faces dos cupons no interior e no exterior da gaiola com as características fluidodinâmicas locais.

3.6.1 Modelagem do Volume de Controle

O volume de controle é a região do reator preenchida por fluidos na qual o escoamento ocorre. Conforme a Figura 34, ele é dividido em dois. O primeiro corresponde ao volume interior, que inclui o eixo, a gaiola de cupons e o impelidor, conforme a Figura 22. O segundo é o volume exterior, correspondendo ao volume total do reator menos o volume interior. Faz-se necessário definir dois volumes de controle, pois o volume interno rotaciona, para modelar a agitação do reator, conforme os ensaios propostos na seção 3.3.

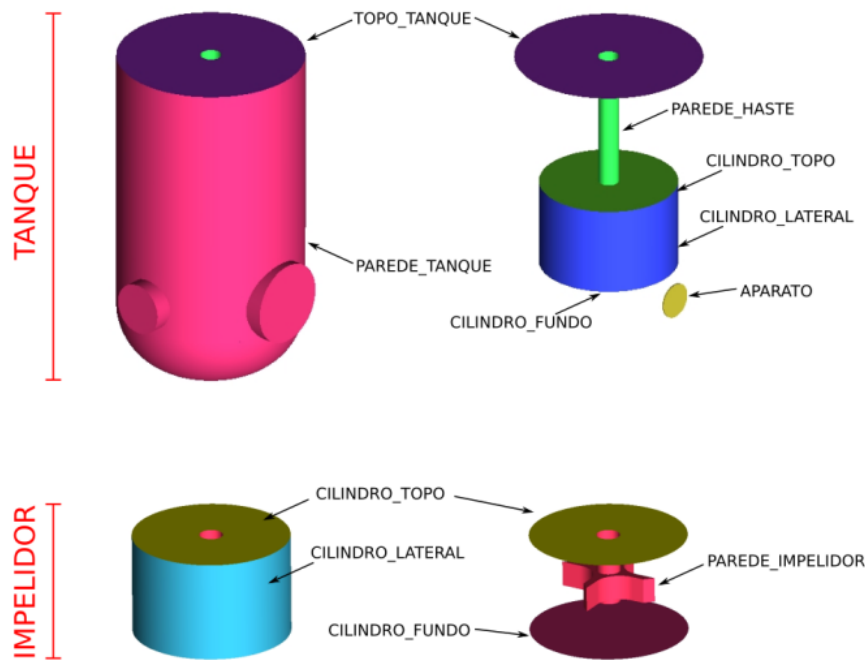


Figura 34 – Detalhamento interno do volume de controle do reator.

A Figura 35 apresenta detalhes específicos do reator, oferecendo uma visão da câmara de reação e do sistema de agitação. Destaca-se também o volume de controle interno, entre o tanque, o eixo, a RC e o agitador, assim como algumas dimensões importantes para a reprodução do modelo.

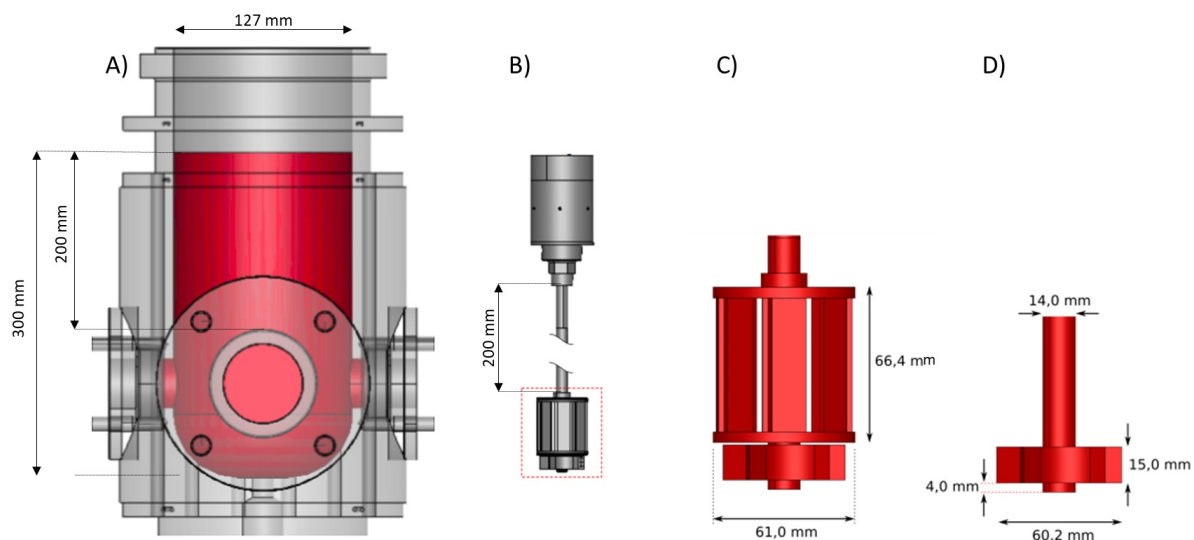


Figura 35 – Modelo geométrico, compreendendo A: projeto assistido por computador do reator; B: sistema de rotação; C: Gaiola de cupons; e D: Rotor.

Na etapa de modelagem geométrica do volume de controle, utilizou-se o software de CAD (*Computer Aided Design*) de código aberto Salomé®, versão 9.9.0.

3.6.2 Malha

O domínio físico foi discretizado em uma malha 3D de células interconectadas. Para isso, utilizou-se o *software Ansys ICEM*®, versão 2020 R2, aplicando a estratégia de blocagem para gerar malhas estruturadas. Uma malha estruturada é caracterizada pelo fato de cada célula possuir o mesmo número de vizinhos; neste caso, com elementos hexaédricos, cada célula é cercada por exatamente seis outras. A estratégia de blocagem consiste na criação de blocos-guia imaginários no volume de controle, utilizados como referências para orientar a construção da malha.

A Figura 36 evidencia detalhes da malha computacional hexaédrica que discretiza o volume de controle estacionário do reator. Também são apresentados aspectos da malha hexaédrica do volume de controle interno, que rotaciona em relação ao volume estacionário, bem como detalhes da malha superficial sobre a RC.

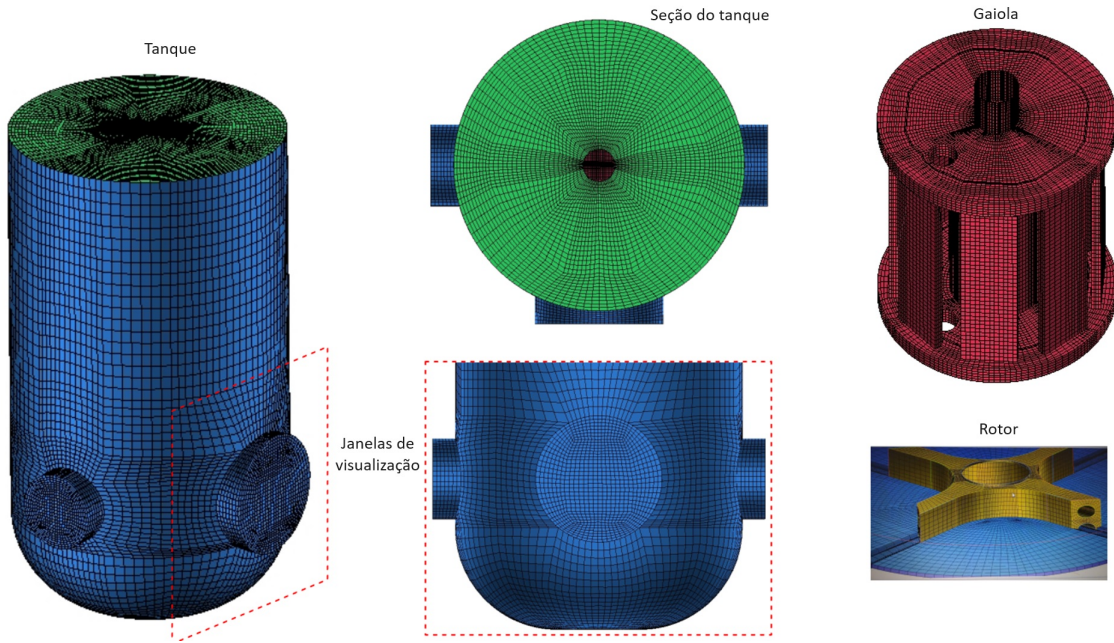


Figura 36 – Malha hexaédrica do volume de controle estacionário, volume internos e detalhes internos da malha.

Na confecção das malhas, deve-se considerar a abordagem numérica da turbulência e a relação entre a velocidade média do escoamento, o passo de tempo e a espessura média dos elementos. Para modelar a turbulência, utiliza-se o modelo $k - \epsilon$ realizável com funções de parede melhoradas. Conforme Ansys (2020), para esse modelo, recomenda-se um y^+ em torno de 30, permitindo estimar a espessura da primeira camada de células adjacentes às paredes por meio da Equação 3.4.

Define-se u^+ e y^+ , respectivamente, como a velocidade adimensional e a distância adimensional da parede, conforme as seguintes relações:

$$u^+ = \frac{U}{U_\tau}, \quad (3.3)$$

$$y^+ = \frac{\rho U_\tau y}{\mu_w}, \quad (3.4)$$

onde y é a distância da parede, ρ é a massa específica do fluido e U_τ é a velocidade friccional ou tangencial média, definida conforme a Equação 3.5.

$$U_\tau = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho_w}}, \quad (3.5)$$

em que o subscripto w denota o valor da variável identificada na parede e τ_w é a tensão de cisalhamento da parede, definida conforme a Equação 3.6:

$$\tau_w = \mu \left. \frac{\partial U}{\partial y} \right|_w. \quad (3.6)$$

Na confecção da malha, considera-se o número de *Courant* igual a 1, um passo de tempo de 0,001 s e as propriedades do fluido listadas na Tabela 5, a fim de estimar a espessura máxima das células. O número de *Courant* é adimensional e representa a razão entre o deslocamento de uma partícula fluida ($U\Delta t$) e a espessura média das células atravessadas (Δx), conforme a Equação 3.7 (MALISKA, 2017).

$$C_o = \frac{U\Delta t}{\Delta x} \quad (3.7)$$

3.6.3 Hipóteses Consideradas no Solver

Emprega-se o solver de CFD Fluent®, versão acadêmica 2020 R2, para resolver transientemente as equações de conservação de massa e de quantidade de movimento no volume de controle tridimensional do reator, visando à obtenção da solução em regime estacionário. As médias dessas variáveis são monitoradas em regiões específicas do domínio, e a simulação é encerrada quando o comportamento estacionário é atingido. As hipóteses adotadas fundamentam-se no método de simulação utilizado por Alvarado et al. (2019), em simulações preliminares e em boas práticas de aplicação da técnica de CFD (GREENSHIELDS; WELLER, 2022; ANSYS, 2020), além das orientações de Ferreira et al. (2019) e Cosmo (2023) referentes ao desenvolvimento do reator.

Dessa forma, definem-se os parâmetros, as hipóteses e os modelos para a simulação numérica monofásica, conforme a lista elencada na Tabela 5. Consideram-se as seguintes hipóteses simplificadoras:

1. Escoamento monofásico: isso significa que a simulação considera somente um único fluido em todo o domínio, desconsiderando a presença de múltiplas fases (como gás-líquido ou líquido-sólido) ou interfaces e interações entre elas.
2. Propriedades de material constantes: propriedades como massa específica, viscosidade e condutividade térmica, são consideradas constantes em todo o domínio da simulação.
3. Modelagem da turbulência por equações médias de *Reynolds*, conforme o modelo $\kappa - \epsilon$ Realizável.

Para modelar o escoamento turbulento no reator, utiliza-se a abordagem de médias de *Reynolds* (*RANS*) (JUNIOR et al., 2012; SHUR et al., 2000; ANSYS, 2011), que aplica uma média temporal às equações de Navier-Stokes, reduzindo a complexidade computacional e mantendo as características médias da turbulência. Essa estratégia é menos dispendiosa do ponto de vista computacional do que técnicas como DNS ou LES e é adequada para o nível de precisão que se busca neste estudo.

Na abordagem *RANS*, as variáveis de velocidade e pressão presentes nas equações de conservação de massa e momento são decompostas em componentes representativas de

uma média temporal e de flutuações instantâneas $\phi = \bar{\phi} - \phi'$. Ao substituir esses termos na equação de conservação de massa e quantidade de movimento, chega-se às formas finais das equações RANS.

Na formulação RANS, a equação para a conservação da massa, assumindo um fluxo incompressível e estacionário, é escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial (U_i)}{\partial x_i} = 0. \quad (3.8)$$

Da mesma forma, a equação de conservação do momento para um fluido incompressível e permanente é escrita como:

$$\rho U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) + \rho \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-\overline{u'_i u'_j} \right). \quad (3.9)$$

A solução da equação RANS é obtida modelando-se o tensor de *Reynolds*, $-\overline{u'_i u'_j}$, pela hipótese de *Boussinesq*. Nesse modelo, o tensor de *Reynolds* é tratado de forma análoga às tensões viscosas de um escoamento laminar, sendo proporcional ao gradiente de velocidade, com a constante de proporcionalidade definida pela viscosidade turbulenta efetiva. Isso leva à seguinte formulação:

$$-\overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(k + \mu_t \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right) \delta_{ij}. \quad (3.10)$$

A viscosidade turbulenta é modelada por meio da seguinte equação:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}. \quad (3.11)$$

Os termos k e ϵ são obtidos aplicando a abordagem k - ϵ Realizável (SHIH et al., 1995). Para um escoamento estacionário, fluido incompressível e newtoniano, a energia cinética turbulenta é modelada usando a Equação 3.12, da seguinte forma:

$$\rho \frac{\partial (k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_K - \rho \epsilon. \quad (3.12)$$

Da mesma forma, a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta é abordada pela equação de conservação, Equação 3.13:

$$\rho \frac{\partial (\epsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] - \rho C_2 \frac{\epsilon^2}{k + \sqrt{\epsilon \nu}} + \rho C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} C_{3\epsilon}. \quad (3.13)$$

Nas Equações 3.12 e 3.13, G_k representa a geração de energia cinética turbulenta devido ao gradiente médio de velocidade. Pr_k e Pr_ϵ correspondem aos números de *Prandtl* turbulentos para k e ϵ , respectivamente. Os termos C_2 , $C_{1\epsilon}$, e $C_{3\epsilon}$ são constantes definidas em Shih et al. (1995), como $C_2 = 1.44$, $C_{1\epsilon} = 1.92$, e $C_{3\epsilon} = 0.09$.

Nas etapas iniciais da simulação, o fluido no reator inicia seu movimento a partir de um estado de repouso. Por meio da agitação, os campos transitórios evoluem gradualmente até atingir um estado estacionário. Ao alcançar essa condição, os contornos do fluxo são analisados.

Tabela 5 – Parâmetros, hipóteses e modelos considerados na configuração da simulação monofásica do reator no software Ansys Fluent® versão 2020R2.

Configuração do Solver	
<i>Solver</i>	<i>Pressure-Based</i>
Regime	Transiente
Aceleração gravitacional	(0; 0; -9,81)m/s ²
Modelo de Turbulência	<i>k - ε</i> - Com tratamento de parede do tipo <i>Enhanced wall treatment</i>
Materiais	Fluido - Monofásico
Massa específica do Fluido	998,2 kg/m ³
Viscosidade dinâmica	0,001 kg/m/s
Volume de controle	Fluido
Método de movimentação do volume de controle	Para o volume de controle externo: Estático Para o volume de controle interno (regiões que enclausuram o eixo o cesto de cupons e o impelidor): <i>Frame Motion</i> Rotação entorno da linha de simetria do volume controle interno, sentido anti-horário, com respeito ao vetor (0,0,1) Não deslizamento móvel para o volume de controle externo e velocidade de rotação do ensaio para o volume de controle interno
Condições de contorno de parede	Algoritmo de acoplamento pressão-Velocidade: SIMPLEC
Método de solução	<i>Least Squares Cell Based</i>
Discretização Espacial/Gradiente	<i>Second Order</i>
Discretização Espacial/Pressão	<i>Second Order Upwind</i>
Discretização Espacial/ <i>Momentum</i>	<i>First Order Upwind</i>
Discretização Espacial/Energia cinética turbulenta	<i>First Order Upwind</i>
Discretização Espacial/Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta	<i>First Order Implicit</i>
Formulação Transiente	0,001 (<i>momentum</i> , velocidade-x, velocidade-y, velocidade-z, <i>k</i> e <i>ε</i>)
Critério de convergência (resíduo absoluto)	0,0001 a 0,001 s
Passo de tempo da simulação transite	

3.6.4 Análise da Independência de Malha

O teste de malha objetiva garantir um refinamento adequado, suficiente para reduzir erros numéricos, mas sem exagero, evitando aumento excessivo de cálculos e consumo de memória.

O objetivo é identificar a malha mais adequada para as simulações propostas, buscando um equilíbrio entre a precisão dos resultados e o tempo de simulação. Para isso, a Tabela 6 apresenta três malhas distintas, com diferentes níveis de refinamento, utilizadas no teste.

Tabela 6 – Malhas testadas.

Geometria	8 cupons		
Malha	1	2	3
Número de Células	442.553	771.544	1.253.760

Essas foram realizadas com velocidade de rotação de 230 rpm, escolhida por permitir uma comparação direta com os resultados simulados por Alvarado et al. (2019).

3.6.5 Pós-Processamento dos Resultados Simulados

Após a obtenção dos resultados experimentais, realiza-se o pós-processamento para análise de dados. Para isso, utiliza-se o software Ansys CFD-Post, que permite gerar perfis e mapas de contorno de velocidade, pressão e tensão de cisalhamento médio sobre as superfícies dos cupons.

3.6.6 Análise dos Resultados Experimentais e Simulados

Por fim, empregou-se a análise de variância (ANOVA) para avaliar diferenças significativas entre os grupos de dados e identificar tendências centrais. Além disso, foram calculadas estatísticas básicas, como média, variância e desvio padrão, para analisar a dispersão e o comportamento geral das variáveis (MONTGOMERY; RUNGER; HUBELE, 2009; MILLMAN; GLASS, 1967; KOTTEGODA; ROSSO, 2008).

No Capítulo 4, além das análises gráficas, foi aplicada a técnica de ANOVA para avaliar a efetividade e a significância estatística de alguns fatores considerados nos ensaios.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Síntese dos Resultados

Os resultados encontram-se organizados em ordem cronológica, conforme as etapas de experimentação, ensaios e análises desenvolvidas ao longo do trabalho. Além dos resultados diretamente vinculados ao atendimento do objetivo principal e dos objetivos específicos, apresentam-se também resultados complementares, relacionados a aspectos experimentais, como a análise das curvas de pH, do tempo de ensaio, dos parâmetros de tamboreamento e do teste de malha, entre outros. A inclusão desses resultados justifica-se por proporcionar uma melhor compreensão do método empregado e por contribuir para o entendimento dos resultados centrais da tese.

4.1.1 Resultados Preliminares

Inicialmente, são apresentadas as análises referentes à caracterização das superfícies dos cupons, com destaque para os resultados que fundamentam a definição do tempo de tamboreamento necessário para a obtenção de um tratamento superficial adequado.

Na sequência, discutem-se os dados relacionados à determinação do intervalo de tempo de ensaio, considerado a partir da etapa de despressurização. Os resultados referentes à reprodutibilidade dos experimentos também são apresentados, evidenciando que o procedimento adotado possibilita a obtenção de resultados consistentes, em uma margem de erro aceitável. Posteriormente, procede-se à avaliação do tempo mínimo de secagem dos cupons no dessecador. Adicionalmente, apresentam-se resultados preliminares que subsidiam a definição da pressão de injeção de CO_2 , ressaltando-se a relevância desse parâmetro no delineamento do procedimento experimental.

Por fim, são exibidos e analisados os resultados advindos das simulações numéricas, incluindo o teste de malha e considerações gerais sobre a análise fluidodinâmica, bem como o estudo de correlação entre o escoamento no reator e o escoamento em tubos.

4.1.2 Resultados Principais: Análise do Efeito do Escoamento na Incrustação

Concluídas as análises preliminares, apresentam-se os resultados experimentais que evidenciam o efeito da rotação em dois níveis distintos de temperatura. O foco desta análise é a avaliação da influência da intensidade do escoamento nas propriedades da incrustação formada nas superfícies dos cupons, considerando os experimentos conduzidos a 60 e 80 °C. Para tal, foram empregadas diferentes técnicas de caracterização, incluindo quantificação

gravimétrica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, perfilometria óptica 3D, difratometria de raios-x e ensaio de esclerometria.

Complementando o estudo acerca do efeito da fluidodinâmica na formação de incrustações, procedeu-se à análise do escoamento no reator por meio de modelagem e simulações numéricas, considerando as temperaturas empregadas nos ensaios. Tal análise possibilitou a investigação indireta das correlações entre o regime de escoamento e a incrustação observada nas superfícies dos cupons.

Adicionalmente, os principais dados utilizados nas análises apresentadas ao longo deste capítulo encontram-se organizados em tabelas no **Apêndice A**.

4.2 Resultados Preliminares

4.2.1 Caracterização Superficial dos Cupons

Previamente à realização dos ensaios no reator, foram conduzidas etapas de caracterização das superfícies dos cupons e de determinação do tempo de tamboreamento necessário para alcançar níveis estatisticamente definidos de rugosidade média. Para tal, foram monitoradas as métricas de rugosidade R_a na horizontal e na vertical, além da métrica S_a .

A Figura 37 apresenta uma amostra típica obtida por meio de perfilometria óptica 3D. No painel esquerdo, observa-se um perfil representativo da microtopografia da superfície do cupom, caracterizado por picos e vales distribuídos de forma aleatória e homogênea. No painel direito, são exibidos perfis bidimensionais que permitem a extração de parâmetros estatísticos relacionados à rugosidade nas direções horizontal e vertical.

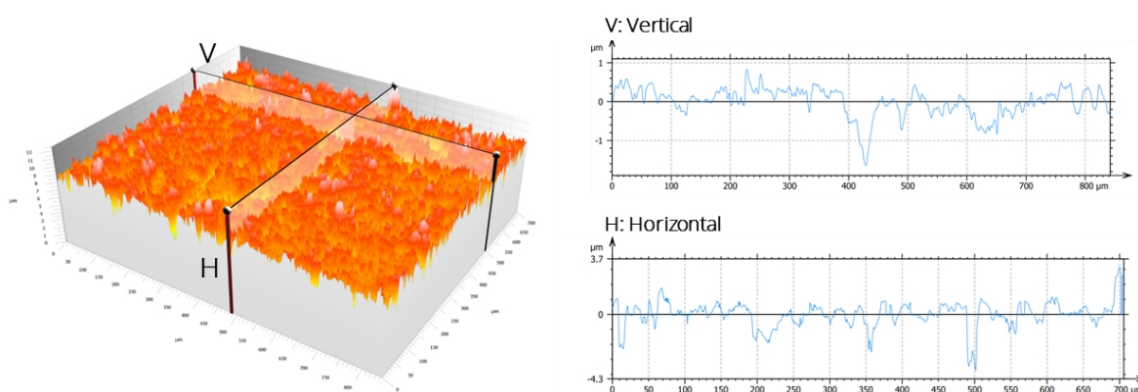


Figura 37 – Superfície obtida por perfilometria óptica 3D e perfis de amostragem bidimensionais para quantificação da métrica R_a .

A técnica de perfilometria óptica 3D foi aplicada conforme as definições e procedimentos da norma ISO 21920 para a amostragem e quantificação do parâmetro R_a , e na norma ISO 25178 para a amostragem e quantificação da rugosidade média superficial S_a .

Inicialmente, a análise desses parâmetros auxilia na estimativa do tempo de tamboreamento e, após a definição desse tempo, realizou-se uma amostragem de trinta cupons escolhidos aleatoriamente entre os demais, a fim de analisar suas superfícies e estimar a média e o desvio padrão dessas métricas de rugosidade.

4.2.1.1 Análise do Intervalo de Tempo de Tamboreamento

No processo de tratamento superficial dos cupons, na seção 3.2.2, foi realizada uma análise inicial para definir o intervalo de tempo de tamboreamento, isto é, o tempo necessário para que os cupons fossem submetidos à abrasão no tamboreador e as características médias da rugosidade ficassem bem definidas em um intervalo. Para isso, doze cupons foram inseridos no tamboreador, e uma amostra de três cupons foi retirada do tambor a cada hora, totalizando quatro amostras em quatro horas. Em cada cupom amostrado, foram analisados três pontos distribuídos aleatoriamente na linha central vertical dos cupons. Assim, as métricas de rugosidade R_a na horizontal e na vertical, bem como a rugosidade média da superfície S_a , foram obtidas.

A Figura 38 evidencia a média e o desvio padrão desses parâmetros ao longo do tempo, considerando que nove pontos foram amostrados de três cupons retirados a cada hora. Ao aumentar o tempo de tamboreamento, observa-se uma tendência de aumento assintótico da rugosidade a partir de 1 hora de ensaio. Esse comportamento é mais evidente ao comparar os valores de S_a , indicando que duas horas de tamboreamento são suficientes para o tratamento superficial dos cupons. O R_a na horizontal apresenta um padrão semelhante ao observado para o S_a , embora a média e o desvio padrão para 4 horas indiquem um leve aumento. Ao analisar o R_a na vertical, observa-se um maior desvio padrão nessa direção; contudo, permanece a interseção entre as barras de erro.

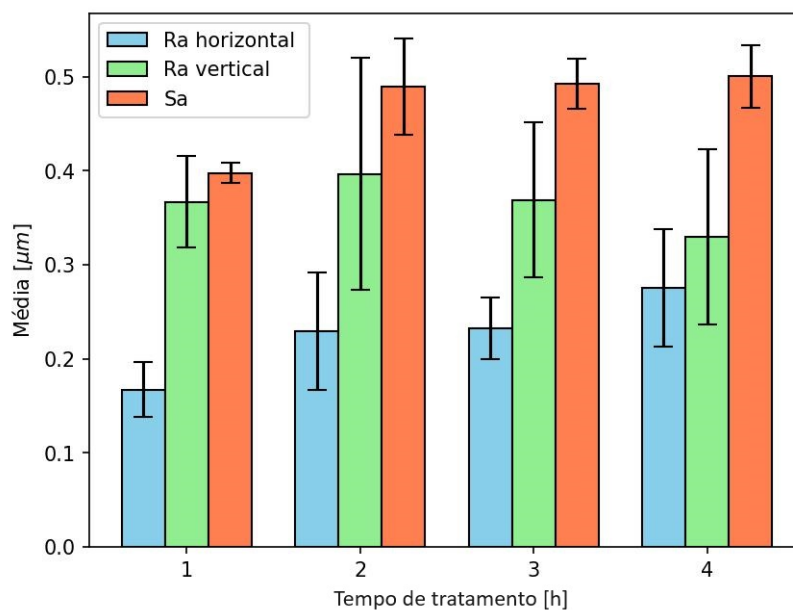


Figura 38 – Comportamento médio de parâmetros de rugosidade no tempo de tamboreamento.

Por fim, com base nesses resultados, estabeleceu-se o tempo de tamboreamento em três horas. Para minimizar erros experimentais, optou-se por realizar o tamboreamento de todos os 208 cupons, referentes aos 13 ensaios, em uma única batelada.

4.2.1.2 Caracterização e Análise Estatística da Rugosidade Superficial dos Cupons

O tratamento superficial foi conduzido em uma única batelada, durante um período contínuo de três horas. Ao término do ensaio, trinta cupons foram coletados, devidamente limpos e secos. Em seguida, nove pontos na superfície de cada cupom foram amostrados, conforme a disposição apresentada na Figura 26, descrita no capítulo de Materiais e Métodos.

Para os 279 pontos amostrados, o valor médio e o desvio padrão do parâmetro R_a na direção horizontal, paralela à velocidade tangencial do cupom na RC, são $0,3261 \pm 0,0316 \mu m$. Na direção vertical, paralela ao eixo da gaiola de cupons, o valor de R_a corresponde a $0,5478 \pm 0,0567 \mu m$. Ademais, ao se avaliar a rugosidade média superficial S_a , obtém-se $0,6438 \pm 0,0439 \mu m$.

A média do R_a na direção horizontal é inferior à observada na direção vertical. Tal comportamento possivelmente decorre do alinhamento dos cupons no tambor, os quais tendem a ser arrastados paralelamente ao movimento dos chips abrasivos. Esse alinhamento aumenta a frequência de colisões ao longo de seu comprimento, resultando em um valor médio de R_a mais elevado nessa direção.

As barras de média com intervalos de erro de um desvio padrão para os parâmetros S_a e R_a na direção horizontal estão apresentadas na Figura 39. A análise desses dados confirma a ausência de tendência entre os cupons, uma vez que os valores médios se mantêm próximos entre si e a maioria das barras de erro apresenta interseção com as demais.

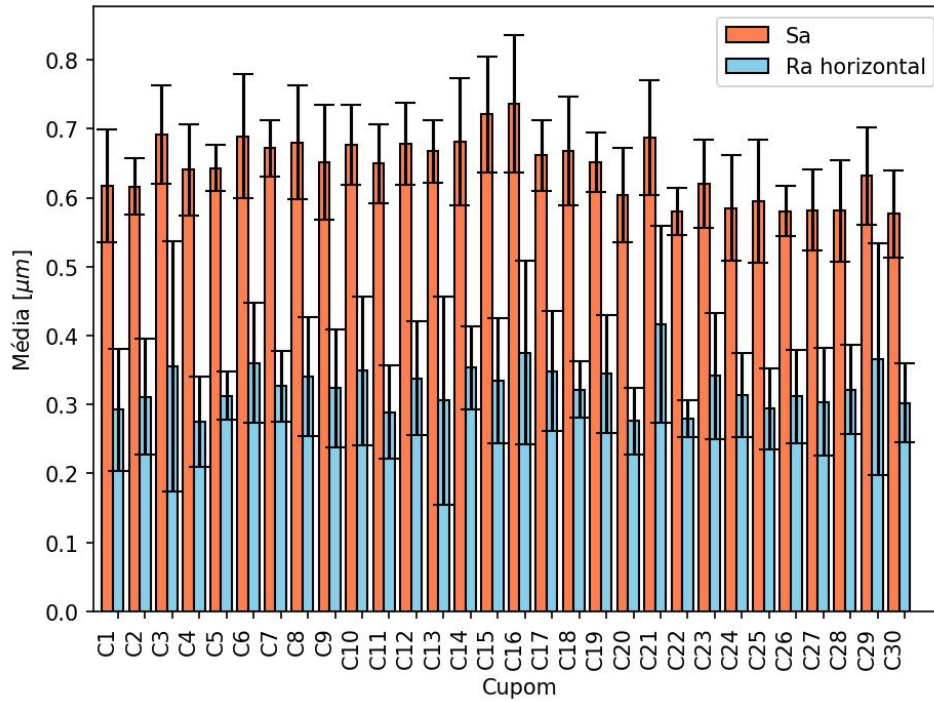


Figura 39 – Rugosidade média aritmética superficial (S_a) e rugosidade média aritmética de perfil, na direção horizontal (R_a), dos cupons C1 a C30.

Ao quantificar o p-valor, comparando os grupos de R_a horizontal, R_a vertical e S_a , cada grupo do mesmo tipo foi dividido, de forma aleatória, em dois subgrupos menores com a mesma quantidade de elementos. Assim, os p-valores entre esses grupos são:

- S_a : 0,3060;
- R_a horizontal: 0,2355;
- R_a vertical: 0,6670.

Observa-se que todos os p-valores são superiores a 0,05, valor que corresponde ao nível de significância usualmente adotado em análises de variância padrão. Considerando que a hipótese nula representa a inexistência de diferença entre as médias de cada subgrupo, p-valores maiores que 0,05 indicam que não há evidências estatísticas suficientes para rejeitá-la. Portanto, não é possível concluir que exista diferença estatisticamente significativa entre as médias dos subgrupos aleatórios de cada variável. Em outras palavras, não há evidências que permitam afirmar que as médias dos subgrupos aleatórios sejam estatisticamente distintas.

Essas observações permitem concluir que a rugosidade, associada aos parâmetros R_a e S_a , está estatisticamente bem definida em um intervalo e não apresenta variação significativa entre os cupons.

4.2.2 Avaliação Multimétrica do Intervalo de Ensaio: pH, Massa Aderida e Coeficiente de Fricção

É necessário definir adequadamente o tempo de ensaio. Para isso, avaliou-se a massa aderida aos corpos de prova, os perfis de COF obtidos na rampa de aplicação de carga normal e as imagens microscópicas do particulado suspenso na solução em diferentes intervalos de tempo. Essa análise é apresentada ao longo desta seção.

Os experimentos no reator foram conduzidos com monitoramento contínuo do pH, da temperatura e da pressão da solução ao longo do tempo; os resultados apresentados a seguir fundamentam a definição da duração do teste em quatro horas. O primeiro resultado que corrobora essa escolha é a observação de que, após a desgaseificação do reator, o pH exibe um aumento abrupto, mantendo-se subsequentemente relativamente estável, com uma ligeira tendência ascendente em decorrência da liberação de CO_2 residual. Esse comportamento é ilustrado na Figura 40, que destaca a resposta do pH durante as operações realizadas ao longo dos testes para rotações de 50, 125 e 200 rpm.

Nessa figura, cada etapa experimental é representada no gráfico; dentre elas, destacam-se:

- Fase I: Pressurização da solução a 50 bar-g por meio de CO_2 .
- Fase II: Aquecimento da solução de 25 a 60 °C.
- Fase IV: Injeção de solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no reator com N_2 até 70 bar-g.
- Fase V: Abertura da válvula de alívio para reduzir a pressão do reator para 0 bar-g e, após isso, manter a agitação constante no nível especificado para o ensaio.
- Fase VI: Fim do ensaio e abertura do reator.

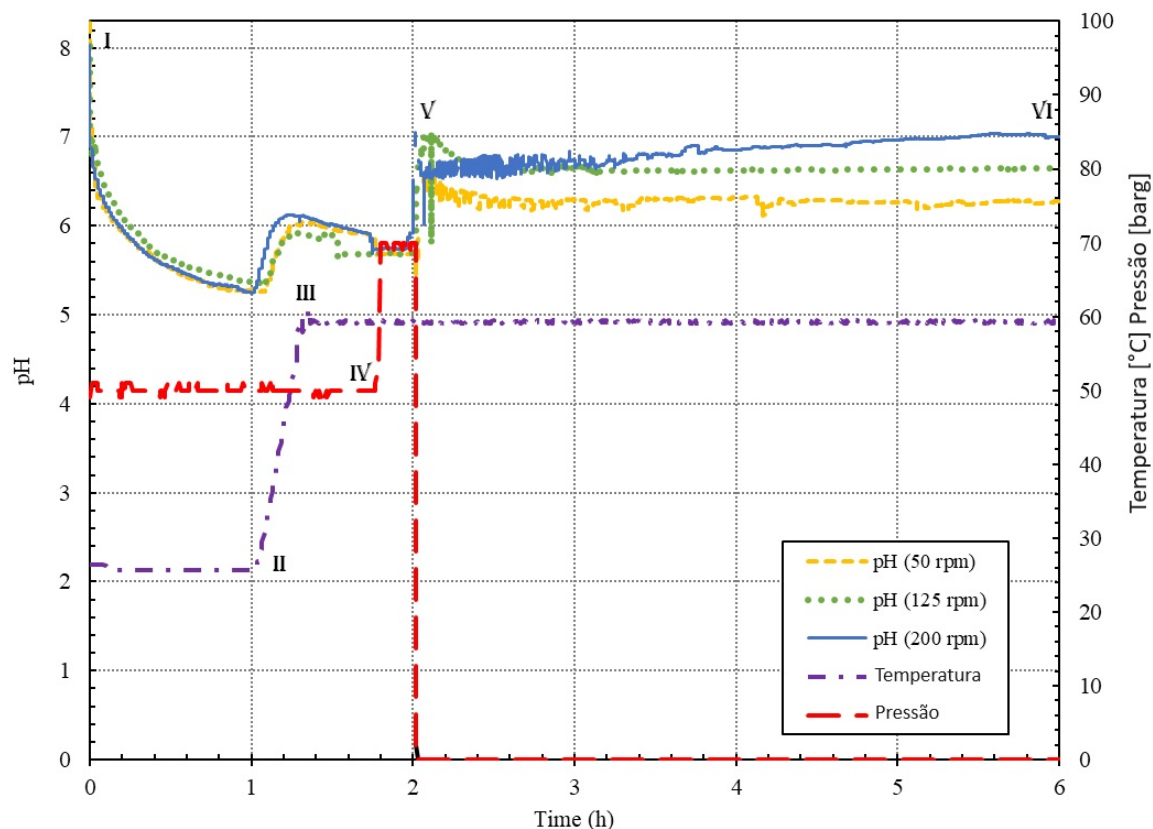


Figura 40 – Comportamento dinâmico do pH ao longo das fases operacionais para os testes de 50, 125 e 200 rpm, frente a variação de pressão e temperatura.

Com a degaseificação, pela abertura da válvula de alívio, o CO_2 dissociado na solução aquosa é gradualmente liberado, desacidificando a solução e aumentando seu pH. Observa-se também que esse processo é intensificado pelo nível de rotação, o qual facilita a degaseificação.

Além da análise do comportamento do pH para definir o intervalo de tempo do experimento, foram realizados testes variando o tempo após a degaseificação. A Figura 41 evidencia a incrustação de carbonato de cálcio sobre as superfícies dos cupons externos e internos para os intervalos de tempo de 1, 4 e 8 horas, à temperatura de 80 °C e rotação de 125 rpm. Qualitativamente, não se observa variação substancial no aspecto da incrustação nem nas massas obtidas entre os testes de 4 e 8 horas; entretanto, no teste de 1 hora, o aspecto da incrustação se distingue dos demais, não apresentando o acúmulo superficial de material com aparência esbranquiçada.

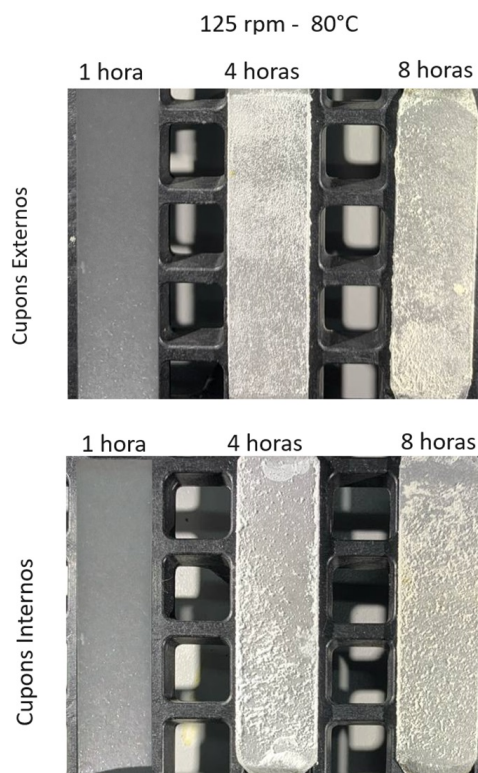


Figura 41 – Incrustação nos cupons internos e externos, para diferentes intervalos de tempo, nas condições de 80 °C e 125 rpm.

A avaliação da massa aderida às superfícies dos cupons, realizada por meio da técnica de gravimetria, possibilitou a estimativa da massa média depositada nos oito cupons internos e nos oito cupons externos. A partir dessa análise, também se determinou o desvio-padrão, a fim de quantificar a variação de massa entre os diferentes cupons. As massas médias obtidas nos cupons internos e externos, para ensaios conduzidos em distintos intervalos de tempo, encontram-se apresentadas na Figura 42.

Constata-se, em uma primeira análise, que, com exceção do ensaio de 1 hora, a massa média aderida nos cupons externos tende a ser superior àquela observada nos cupons internos. Esse comportamento, repetido nos ensaios de 4 e 8 horas, aliado à proximidade das ordens de grandeza das massas aderidas nesses dois casos, bem como à interseção das barras de erro referentes a um desvio-padrão, indica que o ensaio de 8 horas reproduz, em essência, o comportamento verificado no ensaio de 4 horas. Além disso, a observação de que a maior exposição ao escoamento não resultou em remoção significativa de massa sugere que, para as condições experimentais investigadas, uma vez aderida à superfície dos cupons, a incrustação não é removida pela ação do escoamento. Ressalta-se, ainda, que o comportamento diferenciado observado no ensaio de 1 hora sugere tratar-se de um estágio transitório no processo de formação do filme de incrustação.

Com o intuito de avaliar as variedades polimórficas do carbonato de cálcio, amostras do material em suspensão foram coletadas imediatamente após a abertura do reator. A análise dos cristais por microscopia óptica evidenciou que o intervalo de tempo do ensaio

exerce influência sobre os polimorfos formados, conforme ilustrado na Figura 43. No caso do ensaio de 1 hora, foram identificados os polimorfos: calcita, aragonita e vaterita. Nos demais ensaios, entretanto, observou-se somente a presença de aragonita em suspensão, sem diferenças aparentes entre os casos de 4 e 8 horas. Destaca-se ainda que a menor variabilidade observada nos ensaios de 8 horas, em comparação aos de 4 horas, está associada ao maior tempo de exposição da incrustação ao escoamento, favorecendo a redistribuição do depósito e resulta em uma incrustação mais homogênea.

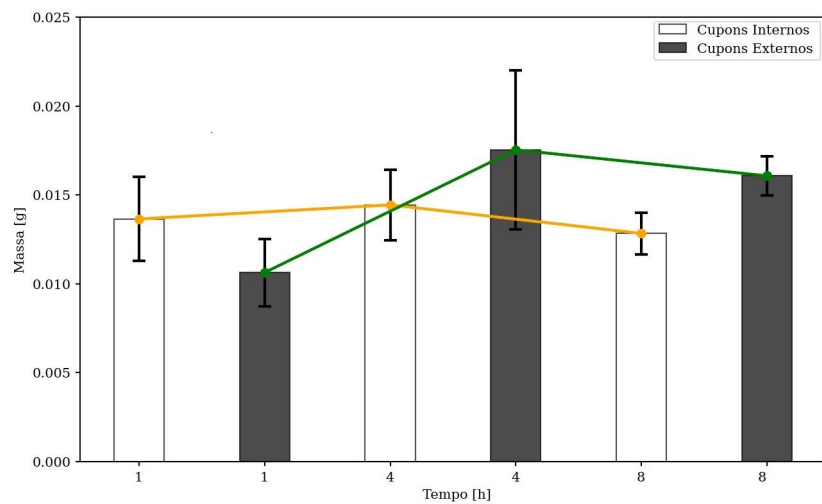


Figura 42 – Massa média de material incrustado nas superfícies interna e externa dos cupons, com barras de erro representando o desvio padrão, para diferentes tempos de ensaio, a 80 °C e 125 rpm.

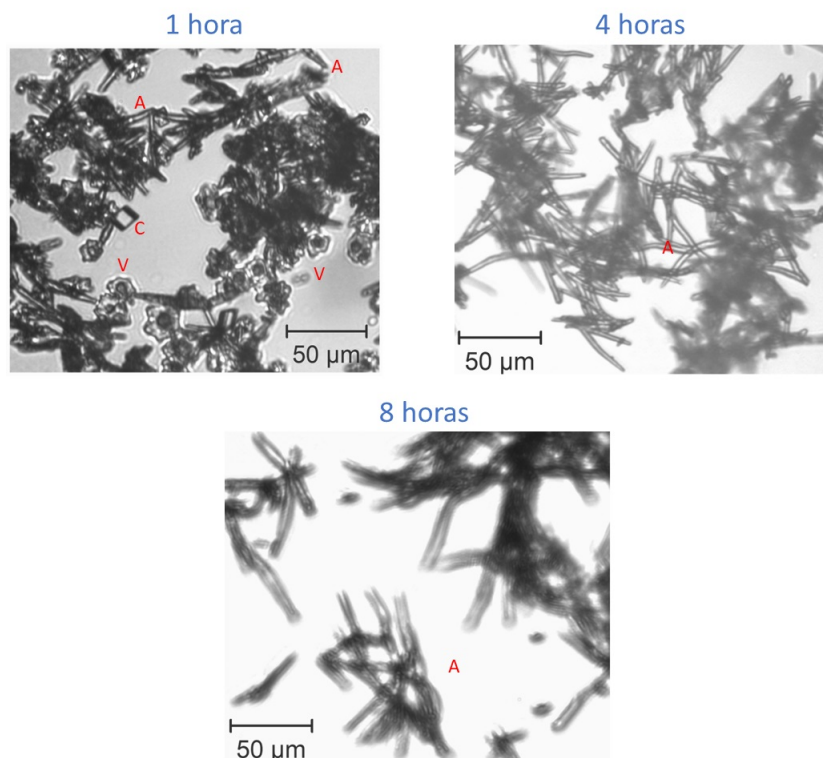


Figura 43 – Imagens microscópicas evidenciando as variedades polimórficas do carbonato de cálcio para diferentes intervalos de tempo de ensaio, nas condições de 80 °C e 125 rpm (C: Calcita, V: vaterita e A: aragorinta.)

Com base no ensaio de riscamento (esclerometria ou scratch test), descrito no capítulo de Materiais e Métodos e conduzido conforme as especificações da norma C1624-05 (2005) para análise de revestimentos, foram realizados, após os ensaios gravimétricos, testes de riscamento com aplicação de forças variáveis, visando avaliar a resistência ao risco da incrustação. Para tanto, utilizou-se uma rampa de carga variando de 0,5 a 10,5 N, destinada à confecção de riscos de 10 mm de comprimento, segundo o procedimento normativo.

Foram realizados três riscos em cada cupom, considerando quatro cupons por ensaio (dois posicionados na região interna e dois na região externa). A Figura 44 apresenta a média do coeficiente de atrito ao riscamento (COF), estimado ao longo da aplicação da rampa de carga normal e normalizado em relação à carga máxima, para os ensaios de 4 e 8 horas, bem como para os cupons submetidos unicamente ao tratamento superficial (sem formação de incrustação). Os valores de COF medidos nos cupons de aço inoxidável 316L sem incrustação — mesmo material dos cupons utilizados nos testes — também são apresentados nos gráficos. Observa-se que os valores de COF dos cupons incrustados são sistematicamente superiores aos registrados para os cupons sem incrustação. Esse comportamento evidencia que a presença de incrustação, tanto para os ensaios de 8 horas quanto para os de 4 horas, aumenta o coeficiente de atrito ao risco nos cupons, elevando a resistência ao deslizamento do indentador a níveis semelhantes entre si.

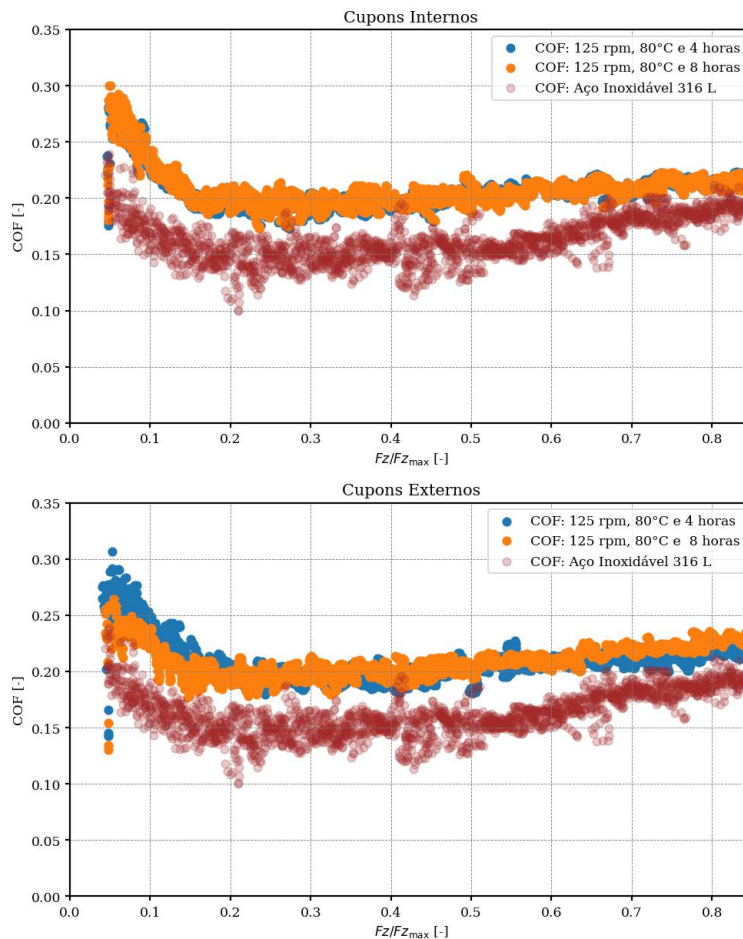


Figura 44 – Coeficiente de atrito ao risco (COF) na rampa de carga normal, normalizada pela carga máxima, para os cupons internos e externos com incrustação, nos tempos de 4 h e 8 h, em ensaio realizado a 80 °C, e do COF medido no cupom de aço inoxidável sem incrustação.

Complementarmente à figura anteriormente apresentada, foi quantificada a média do coeficiente de atrito ao riscamento ao longo da aplicação da carga normal para os cupons referentes aos ensaios de 4 e 8 horas, bem como para os cupons sem incrustação, conforme ilustrado na Figura 45. Observa-se, também, que não há variação significativa entre os valores médios de COF medidos nos cupons com incrustação para 4 e 8 horas.

A partir da análise conjunta do coeficiente de atrito durante a aplicação da carga normal (Figura 44) e de seu valor médio durante o riscamento (Figura 45), constata-se que o comportamento do atrito ao risco nos ensaios de 4 e 8 horas é similar, tanto para os cupons internos quanto para os externos. Os resultados evidenciam não apenas a tendência de equivalência da massa aderida nos ensaios de 4 e 8 horas, mas também a similaridade dos valores de coeficiente de atrito ao riscamento em ambos os tempos de ensaio, propriedade diretamente associada à resistência do filme à remoção mecânica pelo atrito com a ferramenta de ensaio. Diante disso, estabeleceu-se a duração de 4 horas como representativa para a realização dos ensaios subsequentes.

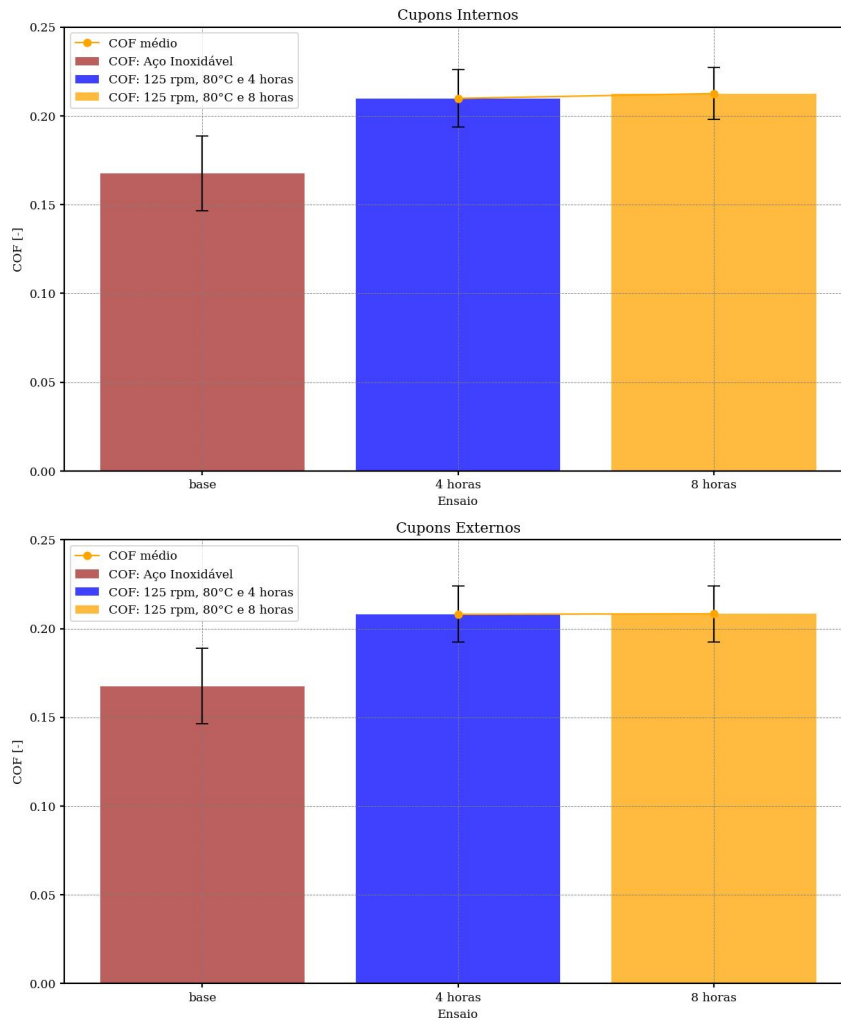


Figura 45 – Média dos coeficientes de atrito ao riscamento na rampa de carga normal para os cupons internos e externos com incrustação, nos tempos de ensaio de 4 h e 8 h, em ensaio a 80 °C, além do COF medido no cupom de aço inoxidável sem incrustação.

Com base na medição da massa média de incrustação nas superfícies externa e interna dos cupons, ao longo de um intervalo de 4 horas, e considerando a massa específica de referência do carbonato de cálcio (2790 kg/m^3), estimou-se a taxa de crescimento da incrustação em milímetros por ano. Para isso, a massa depositada por unidade de área do cupom exposta à incrustação foi dividida pelo tempo de exposição e convertida para as unidades adequadas, de modo a obter o fluxo de massa depositada, expresso em $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Em seguida, ao dividir esse fluxo pela massa específica do depósito e realizar a conversão de unidades de comprimento para milímetros e de tempo para anos, estimou-se a velocidade de crescimento da incrustação — variável comumente empregada em análises de corrosão e aqui utilizada por analogia para incrustação — expressa pela seguinte relação:

$$\dot{L} = 0,845 * \Delta m, \quad (4.1)$$

onde Δm corresponde à variação de massa do cupom em gramas, com a incrustação,

considerando 4 horas de experimentos.

Nas seções seguintes, para alguns resultados, a massa de incrustação será convertida em velocidade de incrustação por meio da Equação 4.1, de modo a tornar as análises independentes da área dos cupons e do intervalo de tempo.

4.2.3 Ensaios Complementares para Definição da Pressão de Injeção de CO_2

Diante da ausência de estudos que avaliem os efeitos da hidrodinâmica sobre o comportamento da incrustação em condições de altas temperaturas e na presença de CO_2 — características de ambientes de produção de petróleo — verifica-se a necessidade de uma investigação mais aprofundada do fenômeno em contextos mais representativos das linhas de produção, como o fundo de poços do pré-sal brasileiro. A maioria dos experimentos reportados na literatura não busca reproduzir tais condições extremas, de modo que o comportamento da incrustação nesses cenários permanece insuficientemente caracterizado.

Os campos do pré-sal brasileiro apresentam elevados teores de CO_2 , saturando as fases aquosa e oleosa (COSMO et al., 2022b). Assim, torna-se imprescindível representar essa condição nos experimentos, sobretudo diante da ausência de estudos que avaliem os efeitos da intensidade do escoamento em altas temperaturas, considerando a precipitação induzida pela desgaseificação do CO_2 — um dos principais mecanismos de formação de carbonatos, conforme Cosmo et al. (2019), Segev, Hasson e Semiat (2012) e Frenier e Ziauddin (2008). Nesse contexto, é fundamental analisar a adequação de incluir ou não tais condições nos delineamentos experimentais.

Para avaliar a necessidade de incluir a desgaseificação de CO_2 na matriz experimental e definir a pressão de injeção antes do aquecimento, foram realizados ensaios preliminares a 80 °C, com rotação de 200 rpm e pressões finais de CO_2 de 0, 15 e 50 bar-g, mantendo-se constantes as demais condições operacionais.

Conforme apresentado na Figura 46, a presença de CO_2 influencia tanto qualitativa quanto quantitativamente a incrustação formada nos cupons. Na ausência de CO_2 , a incrustação apresenta aspecto predominantemente depositado, com menor volume e baixa aderência, sendo facilmente removida ao toque — comportamento distinto daquele observado nos ensaios realizados com CO_2 . De forma análoga, as massas médias aderidas evidenciam um aumento significativo de material incrustado, tanto nos cupons internos quanto nos externos, quando o CO_2 é considerado nos experimentos.

Esses resultados demonstram a influência direta da presença de CO_2 na formação do depósito e na aderência da incrustação, evidenciando a necessidade de considerar o processo de desgaseificação de CO_2 no planejamento experimental.

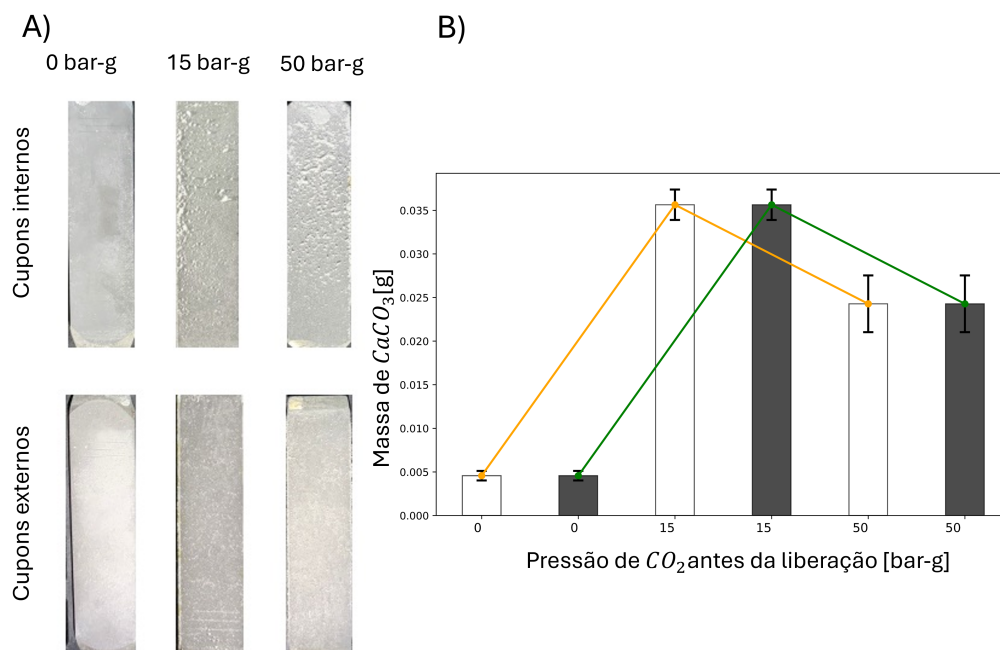


Figura 46 – Aspecto qualitativo e quantitativo das incrustações nos cupons nos ensaios com degaseificação de CO_2 (50 bar-g e 15 bar-g) e no ensaio sem degaseificação de CO_2 (0 bar-g). Cupons internos: branco. Cupons externos: preto.

A maior massa aderida observada nos ensaios conduzidos sob pressões de 15 bar-g e 50 bar-g está associada à liberação rápida de CO_2 e ao maior nível de supersaturação alcançado nos casos inicialmente pressurizados com CO_2 . O aumento da quantidade de CO_2 eleva a solubilidade do $CaCO_3$ (COSMO et al., 2019), intensificando o potencial cinético de precipitação durante o processo de degaseificação e favorecendo, conseqüentemente, a formação de depósitos de $CaCO_3$ tanto diretamente nas superfícies quanto intensificando a precipitação no fluido. De acordo com Zauner e Jones (2000), que aplicaram a teoria clássica da nucleação associada ao balanço populacional cinético para a modelagem da precipitação de $CaCO_3$, condições de elevada supersaturação promovem um aumento significativo das taxas de precipitação, nucleação, crescimento cristalino, formação de agregados e aglomeração.

Na Figura 46, ao comparar as massas aderidas obtidas nos testes conduzidos a 15 e 50 bar-g, observa-se que as massas médias aderidas a 15 bar-g tendem a ser superiores (tanto para os cupons internos quanto para os externos). Uma menor fração molar inicial de CO_2 traduz-se em um menor potencial de precipitação, uma vez que o nível de supersaturação S alcançado com menores concentrações de CO_2 tende a ser menos elevado. Esse efeito decorre diretamente das Equações 1.15 e 1.16, que descrevem, respectivamente, as taxas de nucleação homogênea e heterogênea. Isso ocorre porque o CO_2 favorece a solubilização das espécies químicas que participam da precipitação de carbonato de cálcio (Ca^{2+} e CO_3^{2-}). Na condição com 15 bar-g de CO_2 , a taxa de precipitação é menor quando comparada ao sistema com maior quantidade inicial de CO_2 .

A menor taxa de precipitação observada na condição de 15 bar-g de CO_2 aumenta o tempo característico de precipitação (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008). Dessa forma, na condição de 15 bar-g, favorece-se o crescimento dos cristais, resultando em depósitos mais densos em comparação ao caso a 50 bar-g, em razão dos mecanismos difusivos de crescimento da incrustação, conforme descrito em Frenier e Ziauddin (2008) e Segev, Hasson e Semiat (2012). Ademais, uma maior taxa de precipitação, segundo a teoria clássica da nucleação, intensifica não apenas a taxa de nucleação, mas também o crescimento e a aglomeração dos cristais. Cristais maiores são mais facilmente carregados pelo escoamento. Esse carregamento mantém o material precipitado em suspensão e reduz a disponibilidade de massa para aderência, resultando em um depósito de menor massa para a condição inicialmente pressurizada com 50 bar-g de CO_2 .

Embora uma análise aprofundada acerca do papel do CO_2 extrapole o escopo deste trabalho, os resultados preliminares apresentados são suficientes para evidenciar a necessidade de sua inclusão nos experimentos subsequentes.

4.2.4 Análise da Reprodutividade do Procedimento Experimental

Com o intuito de avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos nos experimentos de incrustação, realizaram-se três ensaios sob condições idênticas, de modo a possibilitar a comparação entre os resultados obtidos.

Com base nos experimentos preliminares, constatou-se que a temperatura de 80 °C conduz a condições mais instáveis, em virtude da maior persistência de polimorfos metaestáveis, como a aragonita e a vaterita, quando comparada à temperatura de 60 °C. Tal observação é corroborada pelo estudo de Kawano et al. (2009), no qual se investigou a relação entre o polimorfismo do carbonato de cálcio e a temperatura. Dessa forma, os ensaios de reprodutibilidade foram conduzidos a 80 °C, com rotação de 125 rpm, valor definido como ponto central entre 50 e 300 rpm, uma vez que inicialmente não se cogitava a realização de ensaios em regime estático.

A Figura 47 apresenta a taxa de incrustação estimada, obtida conforme o método descrito na seção anterior.

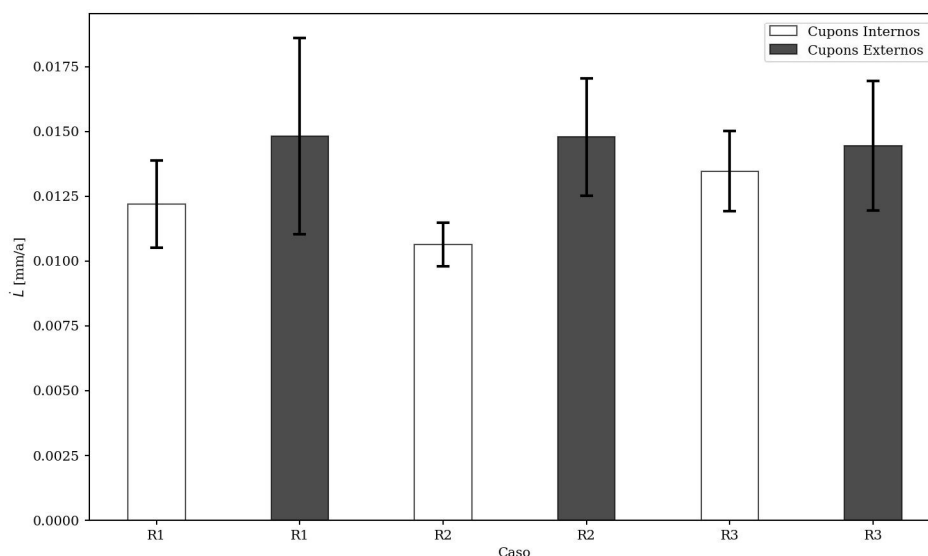


Figura 47 – Taxa de incrustação estimada para os experimentos R1, R2 e R3, conduzidos em triplicata a 80 °C, 125 rpm e com pressurização inicial de 50 bar-g de CO_2 .

A análise de variância (ANOVA) de um fator, aplicada aos grupos R1, R2 e R3 — em que cada grupo representa, para fins de simplificação, a média da variável contemplando os cupons internos e externos — evidenciou a inexistência de diferenças estatisticamente significativas entre os grupos no tocante à variável avaliada, conforme apresentado na Tabela 7. De fato, as variações observadas não atingiram significância estatística, uma vez que o valor-p obtido foi de 0,310 e a estatística F (1,237) mostrou-se inferior ao valor crítico F. Dessa forma, os resultados da análise não fornecem respaldo estatístico suficiente para sustentar que os grupos R1, R2 e R3 apresentam diferenças significativas em relação à variável investigada.

Tabela 7 – Tabela ANOVA da média dos cupons internos e externos para os grupos R1, R2 e R3.

Fonte de Variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-p	F crítico
Entre Grupos	$1,67 \times 10^{-5}$	2	$8,36 \times 10^{-6}$	1,237	0,310	3,467
Nos Grupos	0,00014	21	$6,76 \times 10^{-6}$			
Total	0,00015	23				

Portanto, os resultados sugerem que, embora haja variações entre os experimentos devido às diferentes amplitudes dos desvios padrão e às disparidades entre as médias, essas variações não são estatisticamente relevantes. Assim, constata-se a reprodutibilidade experimental na condição avaliada.

4.2.5 Análise do Tempo de Secagem dos Cupons Após os Ensaios

Após os ensaios, os cupons devem passar por um processo de secagem antes das análises por gravimetria, esclerometria e microscopia. Essa etapa permite a remoção da

unidade da incrustação para evitar interferir nessas medições.

Ao realizar levantamentos gravimétricos nos intervalos de tempo de 24, 48 e 64 horas de secagem, estimam-se as massas médias de carbonato de cálcio incrustadas nos cupons internos e externos para cada um desses tempos. Esses dados são apresentados na Figura 48, representando a massa como taxa de incrustação por meio da Equação 4.1.

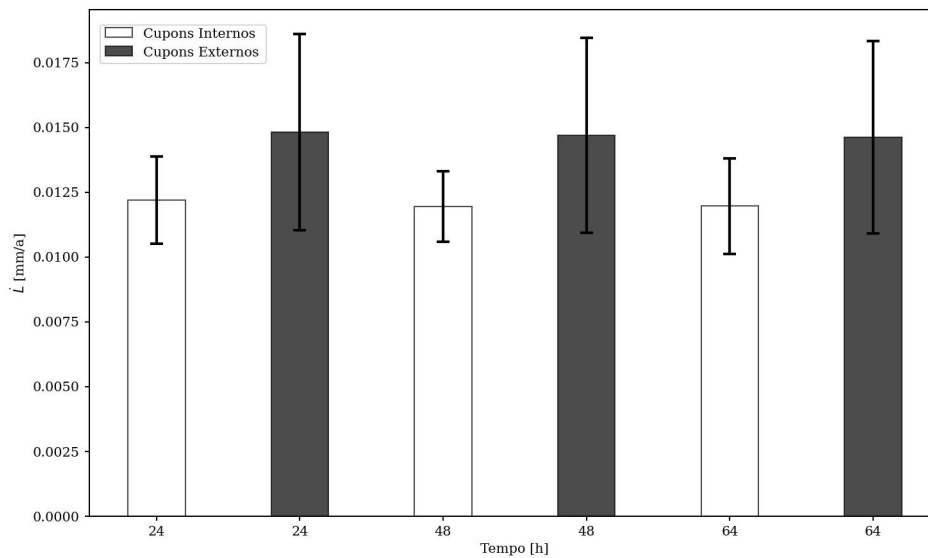


Figura 48 – Tempo de secagem para os cupons internos e externos para temperatura de 80°C e a rotação de 125 rpm.

Ao observar que a taxa de incrustação não varia significativamente entre os intervalos de secagem, assume-se que o tempo de secagem deve ser de, no mínimo, 24 horas.

4.2.6 Análise do Escoamento no Reator

4.2.6.1 Análise do Escoamento no Reator por Simulação Numérica Computacional

Esta seção objetiva apresentar os resultados do teste de independência de malha, da simulação numérica e uma análise prévia dos contornos de algumas variáveis do escoamento no reator.

O procedimento de modelagem e simulação do reator está detalhado no capítulo 3, na seção 3.6. Nesse contexto, são descritas as etapas de obtenção da geometria 3D do volume de controle do reator, a geração das malhas computacionais para o teste de malha, e a configuração do software Ansys Fluent®, conforme as hipóteses físicas simuladas: escoamento monofásico, estacionário, newtoniano e turbulento.

Na Figura 49 são destacadas as regiões onde são plotados os perfis e os contornos das variáveis na análise no teste de malha e na análise prévia da fluidodinâmica do reator. Os perfis de velocidade para cada malha avaliada são dispostos na “Linha 1” e os contornos de velocidade, pressão e taxa de dissipação da energia cinética turbulenta são plotados no Plano (X,0,Z).

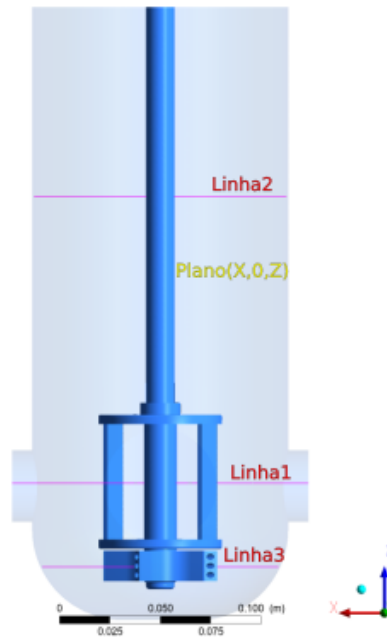


Figura 49 – Representação das regiões de pós-processamento no volume de controle do reator.

4.2.6.2 Teste de Independência de Malha

O teste de independência de malha visa identificar, dentre as malhas testadas, aquela que apresenta a melhor relação custo-benefício. O custo corresponde ao esforço e ao tempo computacional, e o benefício à precisão da solução.

Nesta etapa, é aplicado o procedimento descrito na Seção 3.6 para realizar os testes de malha, variando os números de elementos da malha conforme a Tabela 6. A condição simulada corresponde aos parâmetros e propriedades listadas na Tabela 5, baseadas na técnica utilizada por Alvarado et al. (2019). Trata-se de um reator com gaiola contendo oito cupons e um conjunto eixo-gaiola-impelidor rotacionando a 230 rpm.

A Figura 50 destaca a magnitude da velocidade ao longo da linha 1. Ao analisar os detalhes da disposição dos pontos, nota-se que na parte externa da gaiola de cupons, em frente à gaiola, os valores de magnitude da velocidade para a malha 3, mais refinada, situam-se entre os valores da malha 1 e da malha 2. Isso sugere que, para essa região, o aumento do refinamento resulta em valores de magnitude de velocidade intermediários entre essas duas malhas, sugerindo um padrão de convergência da velocidade ao aumentar o refinamento das malhas.

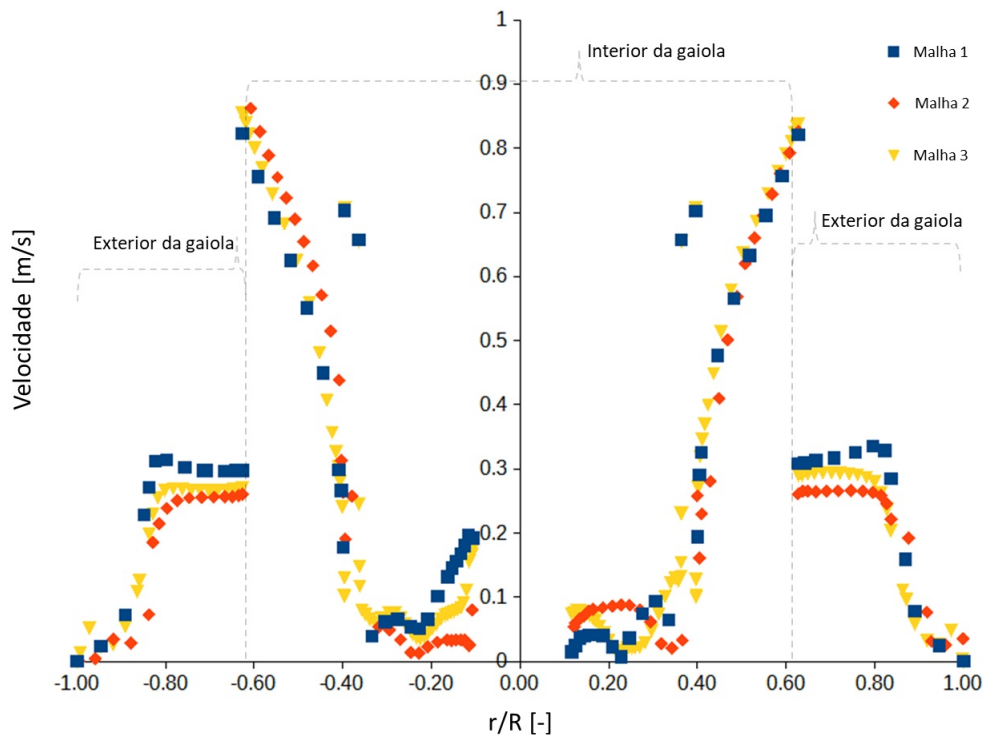


Figura 50 – Magnitude da velocidade na linha 1 para as malhas 1, 2 e 3.

A Tabela 8 apresenta os resultados de uma análise de variância (ANOVA) de um fator para comparar as médias das velocidades na linha 1 entre três grupos (malha 1, malha 2, malha 3). Os resultados indicam não haver diferença significativa entre as médias dos grupos, conforme evidenciado pelo valor-p maior que 0,05. A maioria da variabilidade nos dados ocorre nos grupos, sugerindo que as diferenças observadas podem ser devidas à variabilidade aleatória ou a fatores não incluídos no estudo. O que indica não haver diferenças significativas entre os grupos testados para o nível de significância considerado.

Tabela 8 – Tabela ANOVA de uma via para as magnitudes da velocidade na linha 1 para as malhas 1, 2 e 3.

Fonte de Variação	SS	df	MS	F	Valor-p	F crítico
Entre Grupos	0,018	2	0,00922	0,1487	0,8618	3,022
Nos Grupos	20,969	338	0,062			
Total	20,987	340				

Considerando essas constatações, entende-se que a malha 3 é adequada para realizar as simulações para análise da fluidodinâmica do reator, por ser a mais refinada, apresentar uma tendência de estimar velocidade na linha 1 entre a malha 1 e 2, e não demandar de um esforço computacional excessivo para os casos simulados, para a infraestrutura computacional existente. Ela é composta por 1.253.760 células hexaédricas e possui uma qualidade ortogonal mínima de 2.68634e-01 e uma razão de aspecto máxima de 4.01668e+01.

A título de comparação, Alvarado et al. (2019) simulou com as mesmas hipóteses uma gaiola de cupons idêntica à que foi usada nos ensaios de incrustação, entretanto com uma malha tetraédrica em um tanque cilíndrico e sem janela de visualização. Para a rotação de 230 rpm, a tensão de cisalhamento média nas superfícies dos cupons externos, obtida pelo autor, é de 3,0356, ao passo que o mesmo resultado obtido através da malha 3 é de 2,901, representando uma diferença de aproximadamente 3 %, provavelmente associada ao tipo diferente de malha ou à presença das janelas de visualização.

4.2.6.3 Análise Fluidodinâmica do Reator

Para compreender a dinâmica do escoamento no interior do reator e avaliar sua relação com a rotação, foram realizadas simulações monofásicas em regime estacionário, permitindo a análise detalhada dos perfis de velocidade, pressão e intensidade de turbulência.

O principal objetivo dessas análises é apoiar a interpretação dos resultados experimentais e identificar variáveis relevantes associadas à rotação da gaiola de cupons. Os resultados indicam que a velocidade de rotação exerce um impacto significativo na mistura e na geração de turbulência, especialmente em regimes de alta rotação. Por outro lado, a temperatura apresenta uma influência mais discreta, afetando limitadamente propriedades como a viscosidade e a densidade do fluido.

A Figura 51 apresenta a distribuição de velocidade no plano vertical, ao longo da linha central do reator, para diferentes combinações de temperatura (60 °C e 80 °C) e velocidade de rotação (50 rpm e 300 rpm). Observa-se que, para rotações elevadas, como 300 rpm, formam-se regiões de maior intensidade de velocidade, principalmente nas proximidades do impelidor e ao longo do seu plano de atuação, evidenciando gradientes acentuados de escoamento. Para rotações mais baixas, como 50 rpm, embora a escala de velocidades seja reduzida, o escoamento não se torna uniforme; ao contrário, a distribuição permanece heterogênea, porém com menor contraste entre as regiões aceleradas e as zonas de baixa velocidade.

A influência da temperatura sobre o padrão de escoamento é limitada, visto que a variação das propriedades termofísicas do fluido entre 60 °C e 80 °C é relativamente pequena. Ainda assim, alterações na viscosidade — dominante no regime laminar ou de baixa rotação — modificam discretamente os níveis de difusão de momento, impactando levemente a distribuição das velocidades. Em conjunto, os resultados demonstram que o comportamento do escoamento é controlado predominantemente pelos efeitos viscosos e pela rotação do impelidor, resultando em campos de velocidade fortemente não uniformes, sobretudo nas condições de maior rotação.

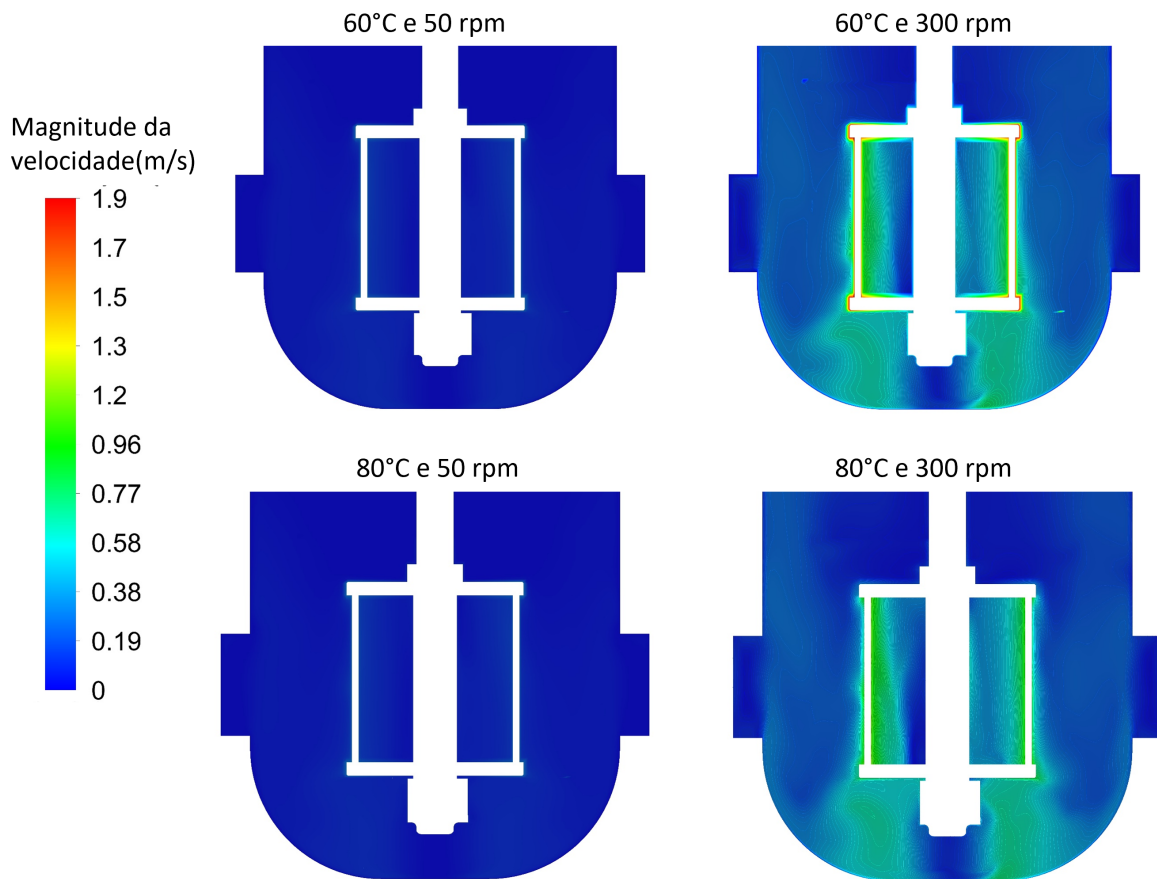


Figura 51 – Distribuição de velocidade no plano vertical para temperaturas de 60 °C e 80 °C, e rotações de 50 rpm e 300 rpm.

A Figura 52 apresenta os contornos de intensidade de turbulência e pressão estática no plano horizontal, na região central da gaiola de cupons, para uma temperatura de 80 °C e rotação de 300 rpm. A intensidade de turbulência, definida como a razão entre as flutuações de velocidade e a velocidade média do fluxo, apresenta seus maiores valores nas proximidades da estrutura rotativa, diminuindo progressivamente ao longo do volume do fluido. Já a pressão estática é mais baixa nas regiões centrais, devido ao efeito centrífugo da rotação, gerando um gradiente de pressão que favorece o arraste de partículas suspensas para o interior da gaiola de cupons.

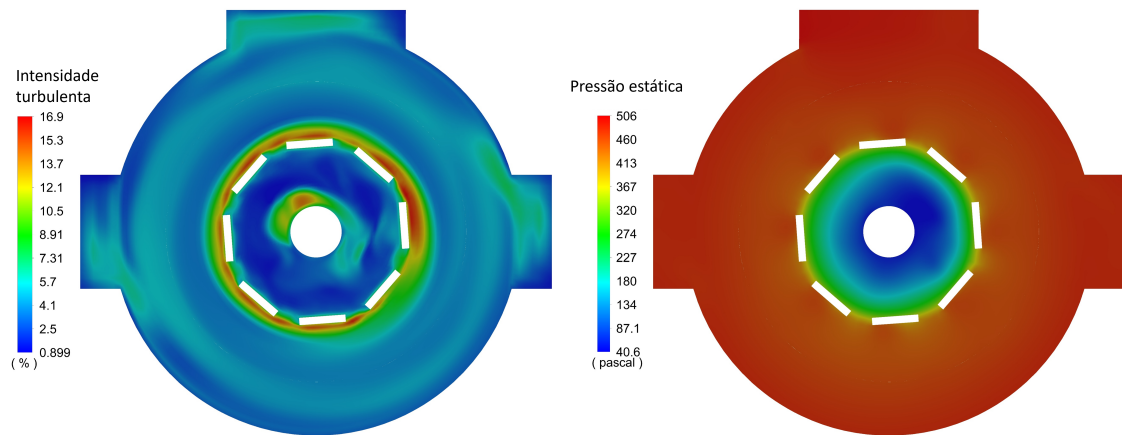


Figura 52 – Contornos de intensidade de turbulência e pressão estática no plano horizontal, na região central da gaiola de cupons, a 80 °C e 300 rpm.

A velocidade de rotação, enquanto variável independente nesses experimentos, apresenta correlação direta com a intensidade do escoamento no reator e com o cisalhamento nas superfícies dos cupons. Nesse sentido, a simulação numérica baseada no conceito de gêmeos digitais do reator oferece contribuições importantes para a análise dos padrões de escoamento e para a estimativa dos perfis de tensão de cisalhamento, tanto nos cupons internos quanto nos externos.

A Figura 53 apresenta os contornos de tensão de cisalhamento obtidos por CFD na superfície da gaiola de cupons, bem como a comparação com as imagens experimentais dos cupons interno e externo, para a condição de 300 rpm e 80 °C. Verifica-se que o aumento da rotação intensifica a tensão de cisalhamento nas superfícies diretamente expostas ao escoamento, resultando em valores mais elevados nos cupons externos em comparação com os internos.

A análise experimental correspondente (300 rpm e 80 °C) revela maior acúmulo de incrustação nos cupons internos, indicando que menores tensões de cisalhamento favorecem a deposição, ao passo que níveis mais elevados tendem a diminuí-la.

Adicionalmente, o interior da gaiola apresenta regiões de baixa pressão (Figura 52), que promovem o aprisionamento de cristais em suspensão e aumentam a probabilidade de adesão às superfícies internas. Assim, a combinação entre menor cisalhamento e efeito de aprisionamento hidrodinâmico explica a maior formação de incrustação nos cupons internos, em concordância com os resultados simulados e experimentais.

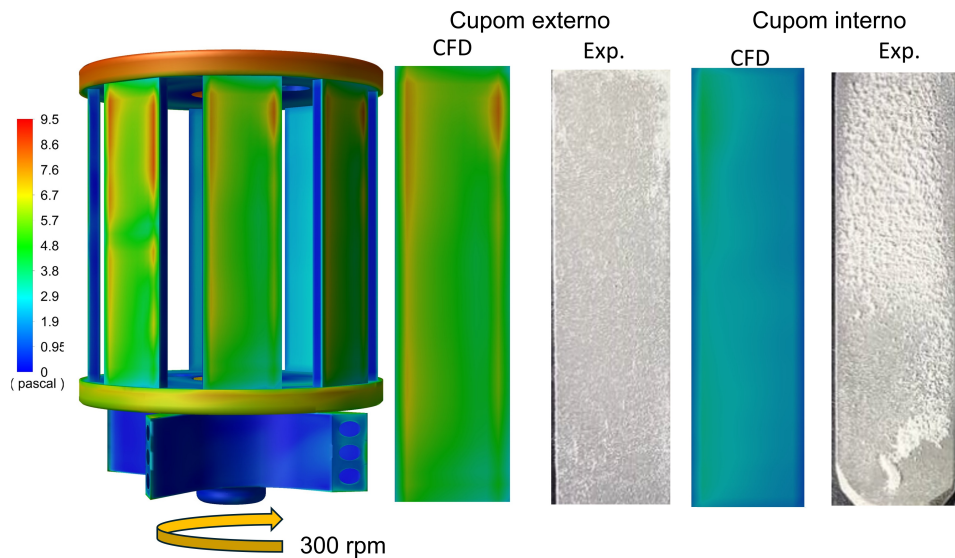


Figura 53 – Tensão de cisalhamento na superfície da gaiola de cupons e nos cupons internos e externos com incrustação, em ensaio a 300 rpm e 80 °C.

A Figura 54 apresenta a tensão de cisalhamento média nas superfícies interna e externa dos cupons. Essa tensão foi estimada por meio de dois métodos: (1) aplicação direta da Equação 2.2, conforme (ASTM, 2006), e (2) pós-processamento dos contornos obtidos pelas simulações numéricas computacionais. Em ambas as abordagens, consideraram-se as propriedades da água, com densidade e viscosidade variando em função da temperatura, conforme Kestin, Sokolov e Wakeham (1978).

Essa fornece uma estimativa rápida da tensão de cisalhamento na parede em experimentos com cupons em autoclaves, mas apresenta limitações de precisão em altas velocidades de rotação, devido à ausência de consideração para turbulências e à formação de vórtices. Ainda assim, sua simplicidade a torna útil como ferramenta nas etapas preliminares de projetos.

Por outro lado, as simulações em CFD constituem uma abordagem mais robusta, fundamentada na solução numérica das equações de conservação que regem os fenômenos de escoamento. Esse método permite caracterizar, com elevado nível de detalhamento, o comportamento do fluido no volume de controle do reator, incluindo a formação de fluxos secundários e os efeitos da turbulência, proporcionando maior precisão — ainda que associada a um custo computacional mais elevado.

Tanto as simulações quanto os métodos experimentais demonstram que, com base nas propriedades da água - particularmente sua viscosidade - temperaturas mais elevadas reduzem a tensão de cisalhamento nas superfícies dos corpos de prova nas velocidades de rotação avaliadas.

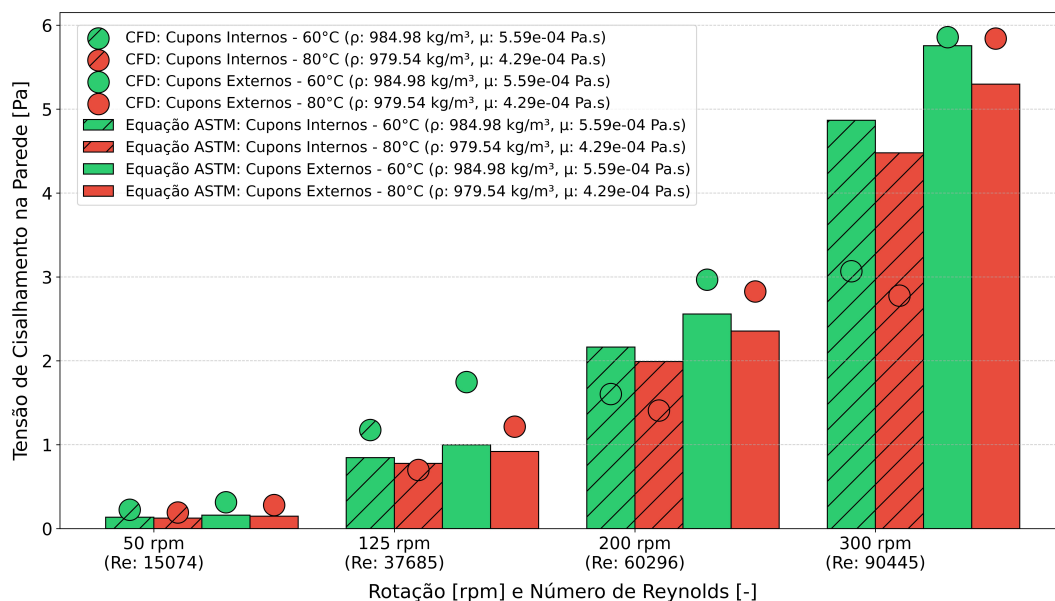


Figura 54 – Tensão de cisalhamento obtida por CFD (círculos) e pela Equação 2.2 (barras), conforme a norma (ASTM, 2006), na superfície de cupons internos e externos a 60 e 80 °C, para diferentes velocidades de rotação (diâmetro interno: 50,70 mm; externo: 57,15 mm).

Os resultados, obtidos pelo pós-processamento das simulações em CFD e pela aplicação da Equação 2.2, evidenciam que cada rotação apresenta uma tensão de cisalhamento média específica nas superfícies internas e externas dos cupons, dependendo da temperatura avaliada. Assim, a tensão de cisalhamento pode ser considerada uma variável independente relevante nos ensaios, com potencial para ser utilizada na modelagem de incrustações em investigações futuras.

4.2.6.4 Análise da Tensão de Cisalhamento e Número de Reynolds em Sistemas Reatores e Dutos

Conforme estabelecido em ASTM (2006), norma técnica que fundamentou a construção do reator, recomenda-se considerar a tensão de cisalhamento nas superfícies dos cupons como parâmetro para correlacionar o fenômeno observado com aquele que ocorre em outras geometrias, como tubos. Tal abordagem é igualmente discutida por Alvarado et al. (2019), embora não seja apresentado um método sistematizado de correção dos fenômenos com base na conservação das tensões entre diferentes geometrias.

Nesse contexto, a velocidade de rotação (N) é inicialmente convertida em velocidade angular (ω) e em velocidade tangencial (v), conforme descrito na Equação 4.2:

$$\omega = \frac{2\pi N}{60}, \quad v = \omega r. \quad (4.2)$$

Com a velocidade tangencial, estima-se o número de Reynolds rotacional do reator, conforme a Equação 4.3:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu}, \quad (4.3)$$

o termo D corresponde ao diâmetro característico da gaiola dos cupons, μ é a viscosidade do fluido e ρ é a densidade do fluido, propriedades essas dependentes da temperatura.

Do ponto de vista do escoamento em um tubo, considerando um escoamento newtoniano, incompressível, permanente e completamente desenvolvido em um tubo liso, a tensão de cisalhamento na parede, em regime totalmente turbulento, pode ser aproximada por meio da equação de Darcy-Weisbach, utilizando o fator de atrito de Fanning, conforme Shah e London (1969):

$$\tau_{w, \text{tubo}} = \frac{1}{2} f \rho \bar{v}^2. \quad (4.4)$$

O fator de atrito f depende de Re . A fórmula de Blasius (1913) fornece uma aproximação empírica válida para tubos lisos e escoamento turbulento totalmente desenvolvido. Para faixas maiores de Re ou tubos rugosos, outras correlações como a de Colebrook-White são mais adequadas, mas neste trabalho optou-se pela simplicidade da equação de Blasius, Equação 4.5:

$$f = 0.079 \cdot Re_{\text{tubo}}^{-0.25}, \quad 4000 < Re < 10^5 \quad (4.5)$$

A velocidade média no tubo foi obtida substituindo-se a fórmula do fator de atrito, f , na Equação 4.4 e considerando a hipótese de similaridade de tensões:

$$\tau_{w, \text{CFD-cupom}} = \tau_{w, \text{CFD-tubo}}. \quad (4.6)$$

Com base nessa hipótese, é possível aproximar a velocidade média de um escoamento em tubos, mesmo que tenham diâmetros diferentes. Essa velocidade é expressa pela Equação 4.7:

$$\bar{u}_{\text{tubo}} = \sqrt{\frac{2 \cdot \tau_{w, \text{CFD-cupom}}}{f \rho}}. \quad (4.7)$$

Como o fator de atrito f é uma função direta do número de Reynolds no tubo (Re_{tubo}), definido por:

$$Re_{\text{tubo}} = \frac{\rho \bar{u}_{\text{tubo}} D_{\text{tubo}}}{\mu}, \quad (4.8)$$

a velocidade média no tubo (\bar{u}_{tubo}) e no número de Reynolds (Re_{tubo}) são estimados iterativamente. Utiliza-se como aproximação inicial o número de Reynolds do reator correspondente a cada velocidade de rotação investigada, para ambas as temperaturas experimentais.

Em cada iteração, o fator de atrito é atualizado com base na nova estimativa de velocidade, e o número de Reynolds do tubo (Re_{tubo}) é recalculado em seguida. Nesse processo iterativo, adota-se como critério de convergência a condição de que a variação relativa do número de Reynolds entre iterações sucessivas seja inferior a 0,1 %.

Empregando esse método, estabelece-se a correspondência entre a rotação do reator e os respectivos números de Reynolds, tanto no próprio reator quanto em tubos de diferentes diâmetros. Tal procedimento baseia-se no cálculo de $Re = \rho v D / \mu$ para o reator (com $v = \omega r$) e na determinação recursiva de \bar{u}_{tubo} e Re_{tubo} , impondo-se a condição $\tau_{w,\text{cupom}} = \tau_{w,\text{tubo}}$ em conjunto com a relação empírica $f = 0.079 Re_{\text{tubo}}^{-0.25}$. O valor de Re_{tubo} é atualizado iterativamente até atingir convergência. Esse procedimento permite, portanto, estabelecer a correlação entre o número de Reynolds do reator e aquele associado ao escoamento em tubulações, conforme ilustrado na Figura 55. Observa-se que o número de Reynolds aumenta com a elevação da velocidade de rotação, tanto no reator quanto nos tubos, comportamento igualmente verificado para tubulações de maiores diâmetros (3, 6 e 9 polegadas). Verifica-se, adicionalmente, que os valores de Reynolds correspondentes ao tubo de 1 polegada (2,54 cm) são comparáveis àqueles obtidos para o reator. Nessa condição, estabelece-se uma correspondência hidrodinâmica aproximada, com preservação dos níveis de tensão de cisalhamento. Entretanto, não se pode afirmar a existência de uma correlação hidrodinâmica plena, uma vez que, na gaiola de cupons, as linhas de corrente tendem a alinhar-se à direção de rotação, enquanto no tubo o escoamento possui caráter predominantemente axial, o seja esses escoamentos são intrinsecamente diferentes.

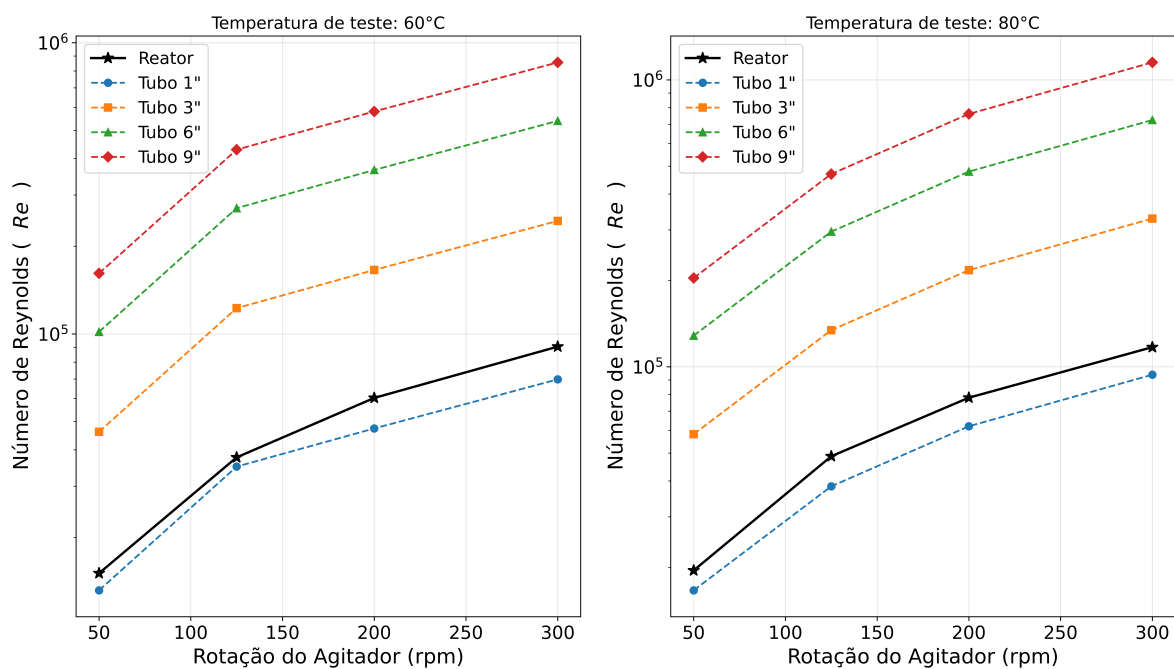


Figura 55 – Número de Reynolds no reator e em tubulações equivalentes, para diferentes diâmetros, mantendo a tensão de cisalhamento na parede, nas temperaturas de 60 e 80 °C.

Ao manter constante a tensão de cisalhamento, tubos de maior diâmetro (como 9 in) apresentam números de Reynolds superiores aos de tubos de menor diâmetro (como 1 in), refletindo a influência direta do diâmetro na magnitude do escoamento inercial.

Para explicar essa última observação, quando se impõe que a tensão de cisalhamento na parede seja constante entre tubos de diferentes diâmetros, observa-se que a velocidade média do escoamento deve aumentar proporcionalmente ao diâmetro do tubo ($\tau_w = \mu \frac{dU}{dy} \approx \mu \frac{U}{\delta}$). Isso ocorre porque, para manter a tensão de cisalhamento, a razão entre a velocidade e a dimensão característica do escoamento (neste caso, o diâmetro) deve ser preservada, $const = U/\delta \approx U/D$. Como o número de Reynolds é proporcional ao produto da velocidade média pelo diâmetro ($Re \propto U \cdot D$), e a velocidade média cresce aproximadamente de forma linear com o diâmetro, mantendo constante a tensão de cisalhamento, assim a velocidade aumenta aproximadamente proporcionalmente ao diâmetro. Portanto, mesmo mantendo a tensão de cisalhamento na parede, o aumento do diâmetro leva a um aumento do número de Reynolds.

Ao avaliar o efeito da temperatura, os resultados obtidos a 80 °C apresentam números de Reynolds superiores aos observados a 60 °C. Isso decorre da menor viscosidade dinâmica do fluido à temperatura mais alta.

Esses resultados evidenciam também o efeito da temperatura nesse número adimensional: a 80 °C, a menor viscosidade resulta em maiores números de Reynolds, quando comparados aos valores calculados para 60 °C. Esse efeito ocorre porque a redução da viscosidade diminui as resistências hidrodinâmicas e intensifica a turbulência.

Embora a validação experimental desse método esteja fora do escopo deste trabalho, foi realizada uma verificação numérica por meio de simulações de escoamento em tubo para avaliar a hipótese de conservação da tensão de cisalhamento.

Para essas simulações, utilizou-se uma malha computacional híbrida, composta por elementos tetraédricos e doze camadas prismáticas na região da camada limite, garantindo valores de y^+ em torno de 20, o que é adequado para o modelo de média de Reynolds $\kappa-\epsilon$ realizável (ANSYS, 2011). Foram gerados volumes de controle para tubos com diâmetros de 1, 3, 6 e 9 in, com um comprimento de desenvolvimento de $10D$ e uma zona de observação de $50D$. A geometria e uma das malhas computacionais geradas são apresentadas na Figura 56.

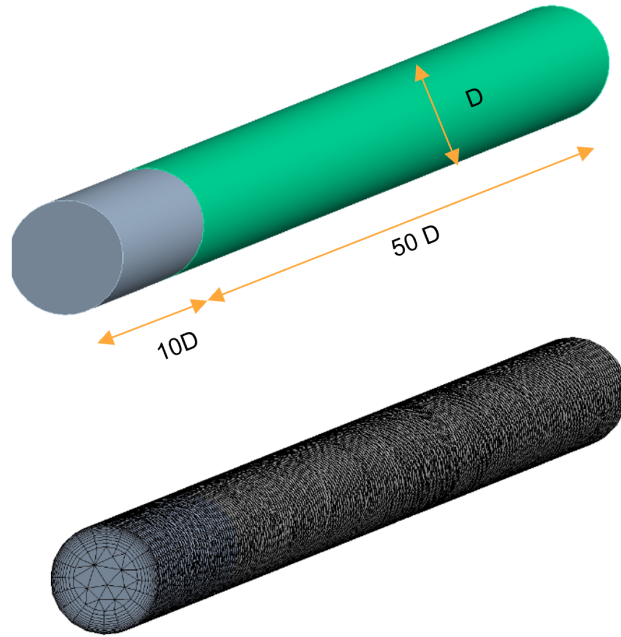


Figura 56 – Representação da geometria e malha dos cubos.

As simulações foram configuradas com os mesmos parâmetros descritos na Tabela 5, com as devidas adaptações para o escoamento em tubos. As velocidades foram prescritas na entrada (Tabela 9), e a pressão atmosférica foi aplicada na saída. O fluido considerado foi a água, com propriedades correspondentes às temperaturas de 60 e 80 °C, adotando as massas específicas e viscosidades para ambas as condições, conforme Kestin, Sokolov e Wakeham (1978), de maneira idêntica às simulações realizadas para o reator.

Tabela 9 – Velocidade média no tubo (u) em função da rotação e do diâmetro. Valores em m s^{-1} .

Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	1"	3"	6"	9"
60	50	0,2941	0,3433	0,3784	0,4006
	125	0,7822	0,9129	1,0064	1,0654
	200	1,0579	1,2346	1,3610	1,4408
	300	1,5594	1,8199	2,0062	2,1240
80	50	0,2870	0,3349	0,3692	0,3909
	125	0,6613	0,7718	0,8508	0,9007
	200	1,0706	1,2495	1,3774	1,4582
	300	1,6195	1,8901	2,0836	2,2059

As condições de contorno do tipo velocidade média, prefixadas na entrada do volume de controle, correspondem às velocidades médias nos tubos de diferentes diâmetros obtidas anteriormente (Figura 55), as quais estão associadas às rotações por meio da hipótese de conservação de tensões.

O gráfico apresenta a variação de τ_w em função da velocidade de rotação para diferentes diâmetros de tubos equivalentes, incluindo o resultado do cupom e a faixa de

erro de 20%. Os resultados dessas simulações, apresentados na Figura 57, mostram, para o intervalo de rotações avaliado, as médias das tensões de cisalhamento nas superfícies dos tubos e dos cupons, associadas às respectivas rotações, em ambas as temperaturas. Observa-se que as tensões de cisalhamento nos tubos são bastante similares às tensões dos cupons, indicando, indiretamente, a validade da hipótese de conservação de tensões e, conseqüentemente, do método de correção.

Assim, a aplicação desse método constitui um meio alternativo de correlacionar o escoamento no reator com o escoamento em tubos, em substituição à aproximação das tensões por tentativa e erro.

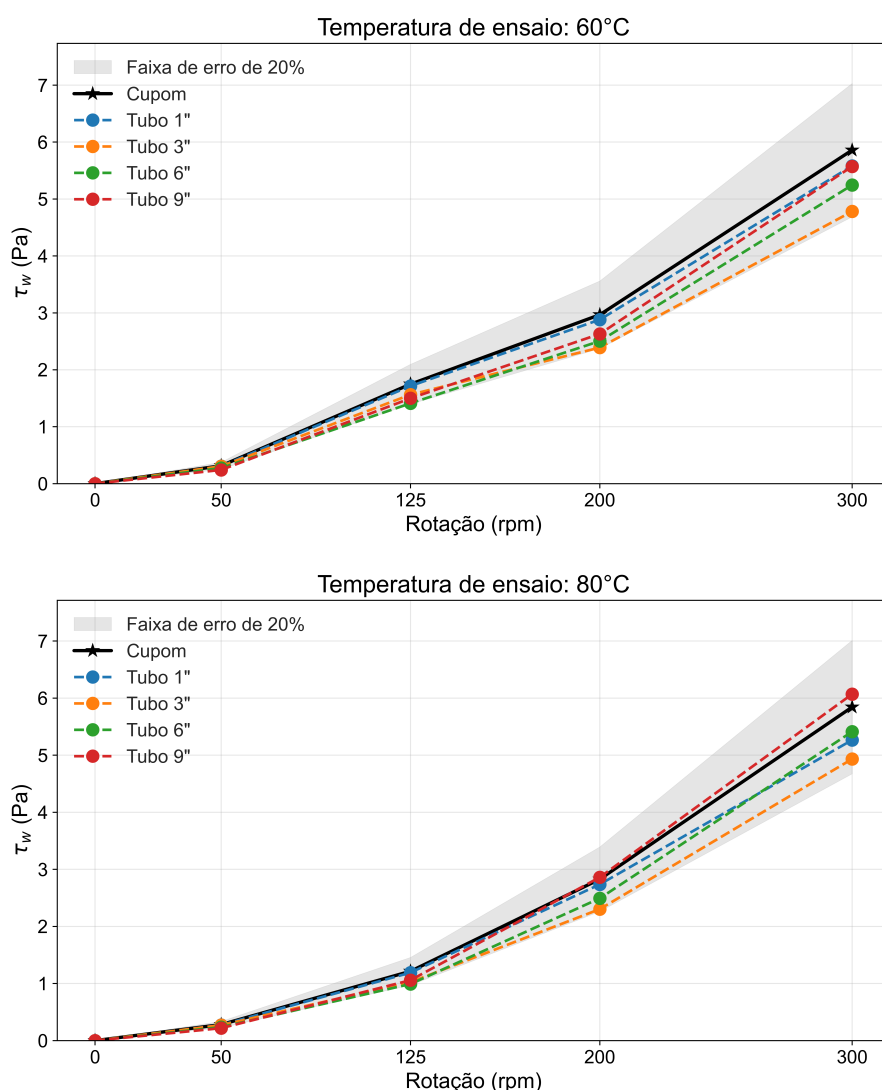


Figura 57 – Comparação da tensão de cisalhamento no reator e em tubos de diferentes diâmetros para as velocidades de rotação de ensaio nas temperaturas de 60 e 80 °C.

Apesar de a Figura 57 evidenciar um desvio entre as tensões estimadas, essa diferença foi considerada aceitável. Sugere-se, entretanto, o refinamento dessa aproximação

por meio de ajustes iterativos da condição de contorno de velocidade — ajustando-a para mais ou para menos em função da rotação — a fim de reduzir ainda mais a discrepância entre as tensões simuladas. Vale ressaltar que os desvios tendem a aumentar com a rotação, pois, em velocidades mais elevadas, a turbulência torna-se mais intensa, reduzindo a precisão da equação de fator de atrito de Blasius ($f = 0.079 Re_{\text{tubo}}^{-0.25}$).

Em trabalhos futuros, visando correlacionar a incrustação em cupons com a obtida em diferentes geometrias, propõe-se comparar experimentos de incrustação realizados no reator e em tubos, a fim de verificar se há correspondência entre as massas aderidas, sob a premissa da conservação das tensões.

Por fim, destacam-se as limitações do método de correlação. Além da complexidade das condições operacionais reais — como rugosidade, gradientes térmicos e variação das propriedades do fluido —, a abordagem requer validação ou calibração experimental. Além disso, a suposição de que a incrustação depende majoritariamente da tensão de cisalhamento é limitada, uma vez que o escoamento no reator e nos tubos apresenta diferenças que afetam o transporte das espécies até a superfície. Esses pontos serão discutidos com base nos resultados experimentais da próxima seção.

4.3 Resultados Principais

4.3.1 Análise do Efeito do Escoamento na Incrustação em Cupons

Os resultados apresentados nesta seção fornecem evidências experimentais da influência da intensidade do escoamento na adesão superficial de carbonato de cálcio nos cupons internos e externos, considerando dois níveis de temperatura (60 °C e 80 °C) e as velocidades de rotação especificadas para os ensaios. Esses resultados correspondem aos ensaios delineados na Tabela 4, no capítulo de materiais e métodos.

Para exemplificar a formação de incrustação ao final do experimento, a Figura 58 ilustra a gaiola de cupons para o ensaio realizado a 200 rpm e 60 °C. Nela, a presença de carbonato de cálcio recobrendo toda a superfície da gaiola de cupons é evidenciada.



Figura 58 – Incrustação superficial na gaiola e nos cupons.

Evidenciando esse comportamento, a Figura 59 apresenta a formação de incrustações nas superfícies dos cupons internos e externos, referentes aos ensaios realizados nas velocidades de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm, sob temperaturas de 60 °C e 80 °C.

Qualitativamente, nos ensaios conduzidos a 60 °C, observa-se que os cupons internos, particularmente nas rotações de 50, 125 e 200 rpm, exibem um maior acúmulo de carbonato de cálcio em comparação com os cupons externos. Por outro lado, nos ensaios a 80 °C, essa diferença torna-se menos pronunciada. Outra observação relevante nos experimentos a 60 °C é o aparente aumento da quantidade de material incrustado com o incremento da rotação, embora, em velocidades mais elevadas, a formação de incrustações pareça atenuada. Esse mesmo comportamento é identificado nos cupons externos, ainda que com menor intensidade. De forma geral, a diferença entre os níveis de incrustação dos cupons internos e externos não é visualmente perceptível nos ensaios realizados a 80 °C.

Essas observações sugerem que a dinâmica dos fluidos exerce um efeito significativo sobre o acúmulo de material incrustante nas superfícies dos cupons, além de evidenciar uma relação intrínseca entre a formação de incrustações e a temperatura da solução. Assim, infere-se que o escoamento, induzido pela rotação em diferentes níveis, promove distintas intensidades de tensões de cisalhamento nas superfícies dos cupons internos e externos, influenciando diretamente os mecanismos de deposição e remoção de material.

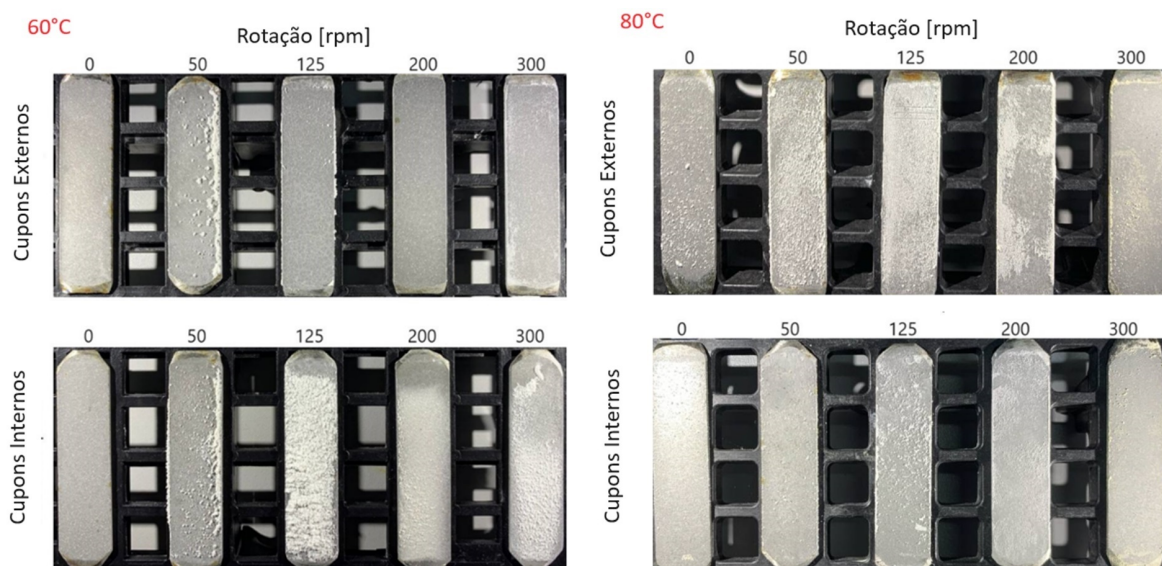


Figura 59 – Incrustações de carbonato de cálcio sobre os cupons internos e externos para os testes de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm a 60 °C e 80 °C.

Como etapa subsequente à análise qualitativa, procedeu-se à quantificação da massa e da taxa de incrustação por meio de ensaios gravimétricos realizados sistematicamente após cada experimento. Essa abordagem quantitativa complementa as observações anteriores, permitindo avaliar de maneira objetiva os efeitos combinados da rotação e da temperatura sobre o processo de formação de incrustações.

As medições de ganho de massa e as estimativas da taxa de incrustação, obtidas a partir da Equação 4.1, são apresentadas em termos de valores médios, acompanhados de barras de erro correspondentes ao desvio padrão, calculado com base nas medições realizadas nos oito cupons, internos e externos. A Figura 60 ilustra a velocidade de incrustação obtida por essa relação para os ensaios conduzidos a 60 e 80 °C, considerando as diferentes velocidades de rotação aplicadas. Observa-se, na figura, o comportamento médio das taxas de incrustação, bem como a variabilidade das medições.

Semelhantemente às observações qualitativas apresentadas na Figura 59, a Figura 60 evidencia uma correlação entre a taxa de incrustação e a intensidade de rotação. De modo geral, os resultados obtidos para ambas as temperaturas de ensaio indicam a existência de um equilíbrio dinâmico entre as taxas de incrustação e de remoção (ou mitigação da deposição), governado pela velocidade de rotação e pelo cisalhamento na parede, imposto pelo escoamento. Tal efeito é evidenciado pela reversão da tendência ascendente da taxa de incrustação a partir de um certo limite de velocidade de rotação, comportamento esse mais pronunciado nos experimentos conduzidos a 60 °C do que nos conduzidos a 80 °C.

O comportamento das curvas, observado na Figura 60, contrasta com estudos voltados à avaliação do efeito hidrodinâmico sobre a incrustação, os quais, na sua maioria, indicam que a turbulência tende a intensificar a incrustação de carbonato de cálcio. Cabe ressaltar, entretanto, que tais investigações foram conduzidas em condições de baixa

temperatura, próximas à temperatura ambiente.

Estudos experimentais conduzidos em temperaturas ambiente, como os de (MORICONI et al., 2021; MARTINS et al., 2020; VAZIRIAN et al., 2016), identificaram uma relação direta entre o acúmulo de incrustações carbonáticas e a intensidade do escoamento. Nessas condições, a variedade polimórfica predominante do carbonato de cálcio é a calcita (KAWANO et al., 2009). Considerando sua maior resistência mecânica em comparação à aragonita e à vaterita, as forças de cisalhamento impostas pelo escoamento não são suficientemente intensas para promover a remoção dos cristais de calcita. Esse efeito pode explicar a ausência de um ponto de inflexão na tendência observada por esses autores e será avaliado em mais profundidade posteriormente.

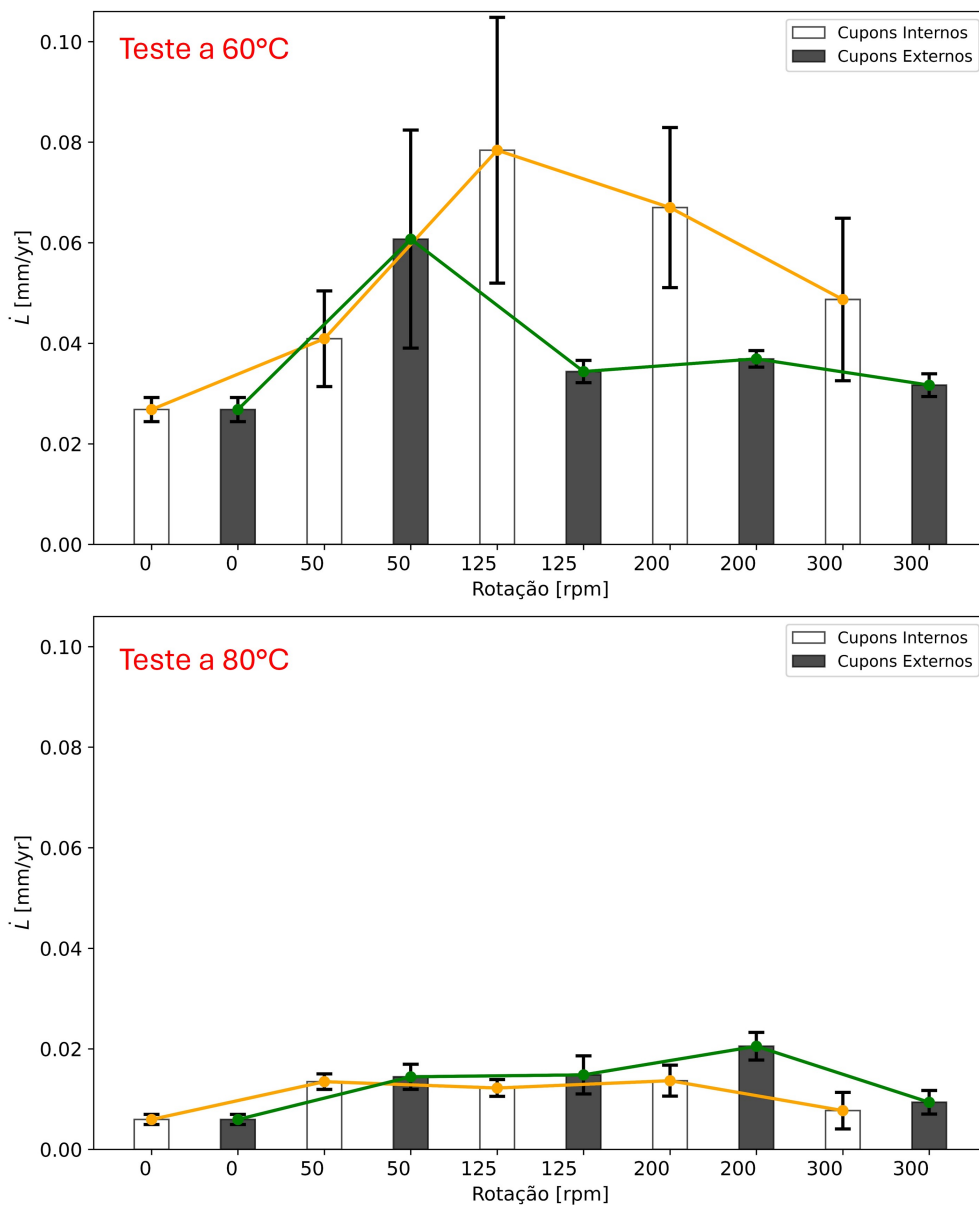


Figura 60 – Taxa de incrustação com a rotação para os ensaios a 60 e 80 °C.

Além da tendência média observada na Figura 60, os resultados indicam que os

ensaios conduzidos a 60 °C apresentaram uma maior amplitude das barras de erro — correspondentes ao desvio padrão — em comparação com aqueles realizados a 80 °C, particularmente para os cupons internos, que evidenciam maior acúmulo superficial de material, conforme ilustrado na Figura 59. Essa variabilidade é atribuída à interação entre as fases de calcita e aragonita, cuja proporção depende da rotação, bem como às maiores massas aderidas observadas nos ensaios a 60 °C. O aumento da barra de desvio padrão associada à deposição de aragonita torna-se evidente ao se observar a redução na amplitude dos desvios padrão em condições nas quais os cristais de aragonita não se depositam ou não crescem eficientemente sobre as superfícies, como verificado no ensaio estático e a 300 rpm para os cupons externos.

Apesar das amplitudes observadas nas barras de desvio padrão na Figura 60, é possível identificar uma tendência geral que evidencia a relação entre as taxas de transporte e de remoção (ou mitigação da deposição) de material à medida que a velocidade de rotação aumenta. A 60 °C, as taxas de incrustação apresentaram um aumento inicial com o incremento da rotação, atingindo um valor máximo entre 50 e 125 rpm, seguido por uma redução, embora ainda permanecendo em níveis superiores aos observados no ensaio sem rotação. Esse comportamento sugere que o aumento do cisalhamento não é suficiente para promover a completa remoção da incrustação, uma vez que a taxa global de deposição mantém-se positiva, ainda que com tendência decrescente no intervalo de 125 a 300 rpm.

Conforme evidenciado na Figura 60, nas condições de 80 °C observa-se um ponto de inflexão análogo ao verificado nos ensaios conduzidos a 60 °C. Contudo, esse comportamento manifesta-se apenas em velocidades superiores (200–300 rpm), possivelmente em razão da maior estabilidade dos cristais de aragonita em temperaturas mais elevadas, bem como da redução da tensão de cisalhamento média na parede e da menor τ_w registrada nas superfícies dos cupons a 80 °C em comparação àquelas medidas a 60 °C. Apesar da redução nas taxas de incrustação em velocidades mais altas, para ambas as temperaturas de teste, a taxa observada a 300 rpm permanece superior às condições estáticas. Isso evidencia que a taxa global aumenta com a rotação e as forças de cisalhamento aplicadas às superfícies da incrustação não são suficientes para prevenir ou remover efetivamente a formação de incrustação.

Verifica-se ainda, Figura 60, que as velocidades de crescimento da incrustação a 60 °C são significativamente superiores às observadas a 80 °C. Esse comportamento decorre do aumento das taxas de precipitação, crescimento e aglomeração dos cristais de carbonato de cálcio, conforme previsto pela lei de Arrhenius — apresentada pela Equação 4.9, no contexto da teoria clássica de nucleação, e discutida no Capítulo 1. Em temperaturas mais elevadas, os cristais tendem a crescer e se aglomerar mais rapidamente, permanecendo em suspensão com maior facilidade. Nessas condições, observa-se também uma maior formação de aragonita em comparação com a calcita, tornando o depósito mais suscetível à remoção hidrodinâmica. Ademais, depósitos de aragonita apresentam menor densidade do que os de calcita, reduzindo a massa total de material depositado nos ensaios conduzidos

em temperaturas mais altas.

$$J_{hetero} = A_{hetero} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{hetero}^3\nu^2}{3k_B^3 T^3 \ln(S)^2}\right). \quad (4.9)$$

Temperaturas mais elevadas aceleram a precipitação e o crescimento dos cristais, além de promover a aglomeração na fase dispersa (ZAUNER; JONES, 2000).

Os cristais de aragonita, embora possuam baixa estabilidade em condições padrão (KAWANO et al., 2009), apresentam maior estabilidade em temperaturas mais elevadas, como 80 °C, em comparação com 60 °C.

Uma vez formados, esses aglomerados apresentam maior probabilidade de serem arrastados pelo fluxo devido ao movimento do fluido, reduzindo a quantidade de material que efetivamente adere ao substrato. Isso ocorre devido ao hábito acicular e à estrutura esponjosa dos aglomerados de aragonita. A maior área superficial dos aglomerados e sua baixa densidade favorecem a suspensão e o arraste pelo escoamento. Esse efeito de remoção por arraste resulta na menor taxa de massa aderida observada nos testes conduzidos a 80 °C, apesar de o cisalhamento na parede ser semelhante ao dos testes a 60 °C.

Conforme Quan, Chen e Ma (2008), a estabilização da camada de incrustação ocorre devido a um equilíbrio entre as taxas de deposição e remoção. A taxa de deposição é influenciada por dois principais efeitos: o transporte de cristais ou aglomerados precipitados do volume para a superfície, impulsionado por difusão turbulenta, turboforeses e deposição inercial, e a difusão de espécies químicas (Ca^{+2} e CO_3^{-2}), levando à nucleação heterogênea diretamente nas superfícies.

Em contrapartida, o termo de remoção está associado à tensão de cisalhamento na parede, a qual pode atenuar a deposição ao intensificar as forças de arraste do fluido, superando as forças de aderência, ou promover a remoção direta do material já depositado, dependendo da magnitude do cisalhamento e da resistência mecânica da incrustação. Nesse contexto, a temperatura da solução exerce uma influência significativa sobre a estabilidade dos polimorfos, bem como sobre as taxas de precipitação e o crescimento cristalino, afetando indiretamente tanto os processos de transporte quanto os de remoção.

Dessa forma, a tensão de cisalhamento na superfície constitui um parâmetro diretamente associado à remoção de incrustações ou à prevenção de sua deposição nas paredes do sistema (QUAN; CHEN; MA, 2008), uma vez que, ao exceder as forças de adesão, as forças de cisalhamento promovem o desprendimento ou impedem a fixação dos cristais à superfície. Por se tratar de uma variável dependente das condições experimentais, sua magnitude está intrinsecamente associada à rotação do sistema e às propriedades reológicas do fluido na temperatura de ensaio.

Os resultados das estimativas de tensão de cisalhamento, apresentados na Figura 54, indicam que a tensão exercida na superfície externa é substancialmente superior à observada na superfície interna em todas as condições avaliadas. Ademais, observa-se que

o aumento da temperatura (80 °C) promove uma redução da tensão de cisalhamento em velocidades de rotação mais elevadas, evidenciando a interação crítica entre temperatura, viscosidade do fluido e dinâmica de escoamento.

Observa-se na Figura 54 que as intensidades da tensão de cisalhamento são sistematicamente superiores a 60 °C em relação a 80 °C, para as mesmas velocidades de rotação, tanto nos cupons internos quanto nos externos. Essa diferença está diretamente relacionada à redução da viscosidade do fluido em temperaturas mais elevadas, a qual diminui a resistência ao cisalhamento e antecipa o ponto de inversão da taxa de incrustação para menores velocidades de rotação a 60 °C (Figura 60).

A 80 °C, a diminuição da tensão de cisalhamento está associada a uma maior proporção de aragonita em relação à calcita, conforme será evidenciado nas análises microestruturais e composicionais obtidas por DRX (Seção 4.3.1.1). A predominância da aragonita — caracterizada por menor densidade e morfologia acicular — modifica a dinâmica de transporte e remoção de material, seja por precipitação na fase fluida, seja por aderência direta à superfície. Tal comportamento é governado pela interação entre as propriedades reológicas do fluido e a estabilidade termodinâmica dos polimorfos, destacando o papel determinante da dinâmica dos fluidos no controle dos processos de incrustação.

4.3.1.1 Análise Fenomenológica da Incrustação: Microestrutura, Composição e Efeito do Escoamento

Com o intuito de aprofundar a análise fenomenológica do processo de incrustação e complementar a avaliação quantitativa da massa depositada, foram realizadas análises microscópicas para elucidar os mecanismos de adesão (Figuras 61, 62, 63 e 65). As características composicionais das incrustações foram determinadas por difração de raios-x (Figura 64), enquanto a resistência ao cisalhamento foi investigada por meio de ensaios de riscamento. Em conjunto, essas abordagens possibilitaram um avanço na compreensão dos mecanismos de formação e remoção de incrustações, evidenciando relações fundamentais entre temperatura, polimorfismo e a interação entre os diferentes tipos cristalinos e a dinâmica de escoamento.

As análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são referentes aos ensaios conduzidos a 60 °C (Figuras 61). As imagens foram obtidas nas superfícies externas dos cupons e evidenciam a presença de três morfologias distintas de cristais de carbonato de cálcio: calcita, com hábito romboédrico; aragonita, com morfologia acicular ou hexagonal; e vaterita, com estrutura em forma de flores.

Os resultados obtidos evidenciam que, nos ensaios conduzidos a 60 °C e 0, rpm, as superfícies foram majoritariamente recobertas por cristais de calcita. Para a rotação de 125, rpm, verificou-se a formação de uma mistura estável de vaterita e aragonita sobre os cristais de calcita, possivelmente em decorrência do aumento do transporte de íons

ou cristais de carbonato de cálcio para a superfície nessa condição de escoamento. Tal comportamento indica que o incremento moderado da rotação favorece tanto a deposição quanto o crescimento de aragonita sobre a calcita previamente formada no substrato. Já na condição de 300, rpm, observa-se uma redução na proporção de vaterita e aragonita, restabelecendo a calcita como o polimorfo predominante, em padrão semelhante ao verificado no teste a 0, rpm, porém com maior densidade cristalina. Essa evidência sugere que rotações mais elevadas inibem o crescimento da aragonita, ao mesmo tempo, em que promovem a formação e o adensamento da calcita.

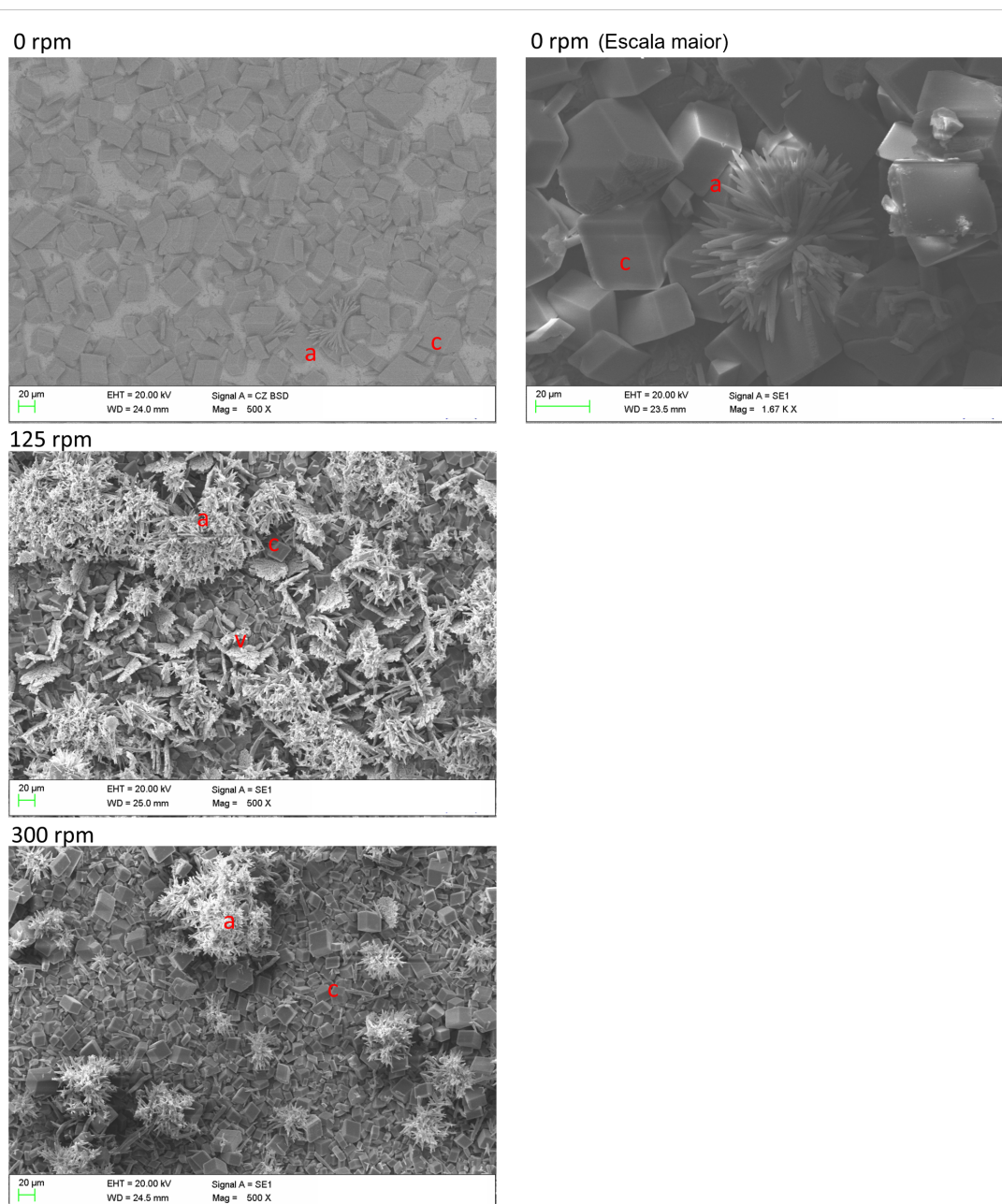


Figura 61 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ilustrando polimorfos de carbonato de cálcio sob diferentes condições rotacionais, destacando os polimorfos: calcita (c), vaterita (v) e aragonita (a) nas superfícies externas, para uma pressão inicial de CO₂ de 50 bar-g em testes a 60 °C.

A Figura 61 evidencia o surgimento progressivo de cristais de aragonita a partir dos interstícios formados entre os cristais de calcita no substrato. A comparação morfológica entre ambos revela a maior fragilidade da aragonita em relação à calcita. Essa hipótese foi considerada anteriormente. Embora ambos sejam polimorfos do carbonato de cálcio, a aragonita, de morfologia acicular e elevada razão de aspecto, apresenta menor resistência às forças impostas pelo escoamento, em virtude de sua área de seção transversal reduzida quando comparada à calcita coexistente. Em razão dessa menor resistência mecânica, os cristais de aragonita mostram-se mais suscetíveis à erosão causada pelo fluxo do fluido e pelo impacto de partículas sólidas ou bolhas gasosas no interior do reator. Consequentemente, em condições de elevada tensão de cisalhamento, o crescimento da aragonita tende a ser desfavorecido, uma vez que sua fragilidade reduz a resistência às forças impostas pelo escoamento.

A redução observada nas taxas de incrustação sob condições de maior intensidade de escoamento, conforme ilustrado na Figura 60, demanda uma análise mais criteriosa. Embora a velocidade de crescimento da incrustação diminua, conforme indicado pelos dados de massa, as micrografias obtidas por MEV nos ensaios conduzidos a 60 °C revelam superfícies densamente compactadas por cristais de calcita a 300 rpm, apresentando espaços vazios mínimos entre os cristais — em contraste com a morfologia menos coesa observada a 0 rpm. A elevada resistência ao cisalhamento da calcita permite sua permanência aderida mesmo sob condições de escoamento intenso. Assim, ainda que a taxa de deposição a 300 rpm seja inferior, ela permanece positiva, indicando que, em um período mais prolongado, a incrustação tenderia a ser predominantemente composta por calcita, formando um depósito mais denso, resistente e mecanicamente estável, o que representaria desafios adicionais aos processos de mitigação devido à maior aderência e coesão desses cristais.

Durante os ensaios, observa-se, por meio da janela do reator, que a solução mantida a 60 °C apresenta maior turbidez em relação àquela a 80 °C. Nos experimentos realizados a 80 °C, constata-se a formação, sobre os cupons, de um depósito flocculento de textura macia e volume proeminente, em contraste com o comportamento verificado nos ensaios a 60 °C. A Figura 62 ilustra o recobrimento superficial de carbonato de cálcio em um cupom externo submetido a 125 rpm e 80 °C, padrão igualmente observado nos cupons internos. Sobre a camada de calcita, sobressaem-se depósitos volumosos compostos por cristais de aragonita.

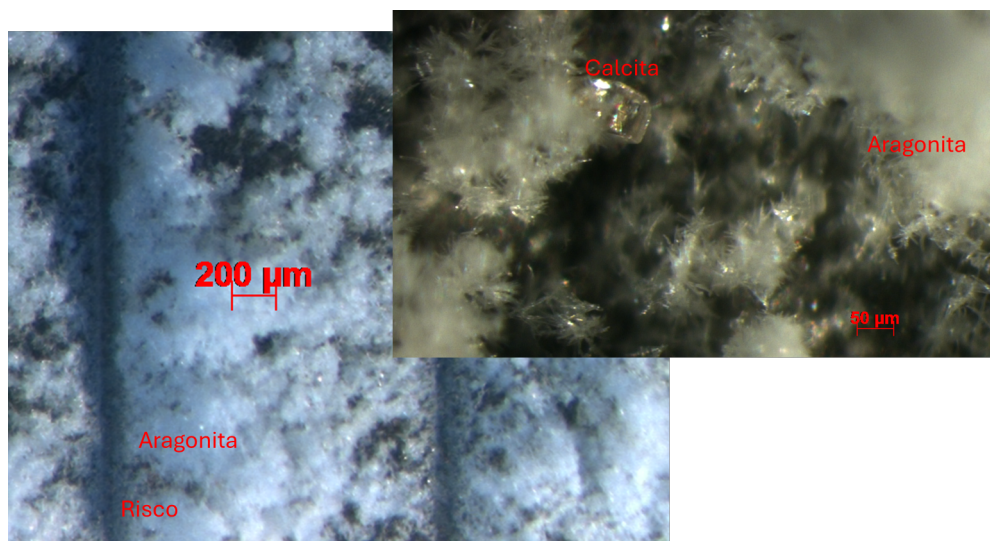


Figura 62 – Imagem de microscopia óptica da superfície de um cupom externa para um ensaio a 80°C e 125 rpm.

A técnica de microscopia óptica foi empregada na análise das amostras contendo cristais em suspensão, obtidas a partir dos fluidos coletados após a abertura do reator nos ensaios conduzidos a 125 e 200 rpm, sob temperaturas de 60 °C e 80 °C (Figura 63). Considerando tipo de polimorfo e as dimensões cristalinas, observou-se qualitativamente que o aumento da temperatura favorece a formação de cristais de aragonita de maiores dimensões. Devido à maior área superficial e à menor densidade, esses cristais — ou aglomerados cristalinos — são mais prontamente transportados pelo escoamento, favorecendo a permanência de uma fração mais significativa do material em suspensão e, por consequência, reduz a deposição sobre as superfícies. Ademais, os cristais de aragonita, em razão de sua morfologia alongada e de sua seção transversal reduzida, apresentam maior sensibilidade às forças de cisalhamento do que cristais de calcitas, contribuindo para a diminuição da taxa de incrustação observada a 80 °C.

As imagens permitem observar qualitativamente que o aumento da velocidade de rotação promove a redução da dimensão dos aglomerados de aragonita, ao passo que os cristais de calcita tendem a apresentar maiores dimensões, conforme verificado nos ensaios conduzidos em ambas as temperaturas (Figura 63).

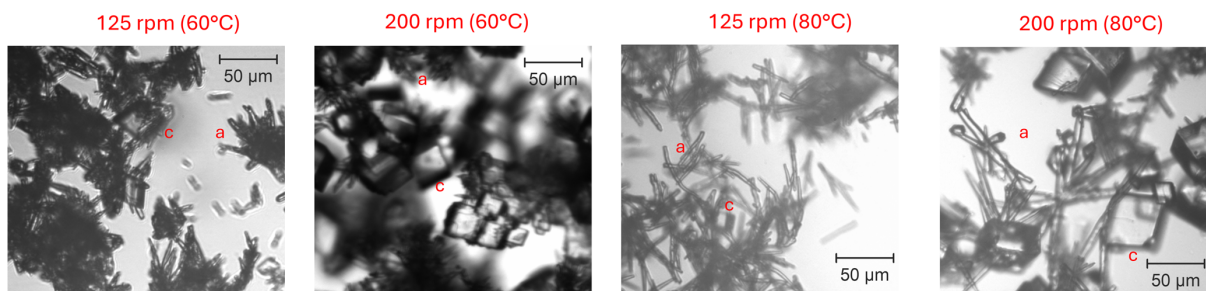


Figura 63 – Imagens de microscopia óptica dos polimorfos de carbonato de cálcio (calcita (c) e aragonita (a)) em amostras em massa testadas a 125 e 200 rpm, com temperaturas da solução em massa de 60 °C e 80 °C.

As análises de difração de raios-x das amostras de CaCO_3 provenientes dos cupons externos, obtidas em ensaios realizados em ambas as temperaturas e nas condições de 0 rpm e 125 rpm, evidenciam uma composição de fases mistas, constituída por calcita e aragonita, cujas proporções variam em função das condições experimentais. A Figura 64 destaca a presença de calcita por meio de picos mais intensos e bem definidos, enquanto a aragonita é identificada por picos mais alargados e de menor intensidade.

A partir dos difratogramas (Figura 64) das amostras pulverizadas de CaCO_3 , procede-se ao ajuste dos dados experimentais utilizando as estruturas cristalinas de referência disponibilizadas no Crystallography Open Database (GRAŽULIS et al., 2009). Esse procedimento possibilita a correlação entre os picos experimentais e os padrões teóricos, permitindo a identificação acurada das fases presentes e a estimativa da proporção relativa de cada polimorfo, neste caso, calcita e aragonita.

Os resultados obtidos a partir da análise dos difratogramas (Figura 64) evidenciam que, nos ensaios conduzidos a 60 °C em regime estático (0, rpm), a calcita constitui a fase majoritária (99,23 %), enquanto a aragonita representa somente 0,77 %. Sob agitação de 125, rpm, ainda a 60 °C, observa-se uma inversão significativa: a fração de aragonita eleva-se para 61,44 %, enquanto a de calcita reduz-se para 38,56 %.

A 80 °C (Figura 64), em regime estático (0, rpm), a calcita permanece como fase predominante (78,48 %), embora a aragonita atinja já 21,52 %. Sob as mesmas condições de temperatura, porém com agitação de 125, rpm, a aragonita passa a constituir a fase dominante (65,59 %), enquanto a calcita é reduzida a 34,41 %.

Esses resultados, evidenciados pelos picos característicos nos difratogramas, demonstram que tanto a elevação da temperatura quanto o aumento da taxa de rotação favorecem a formação de aragonita em detrimento da calcita.

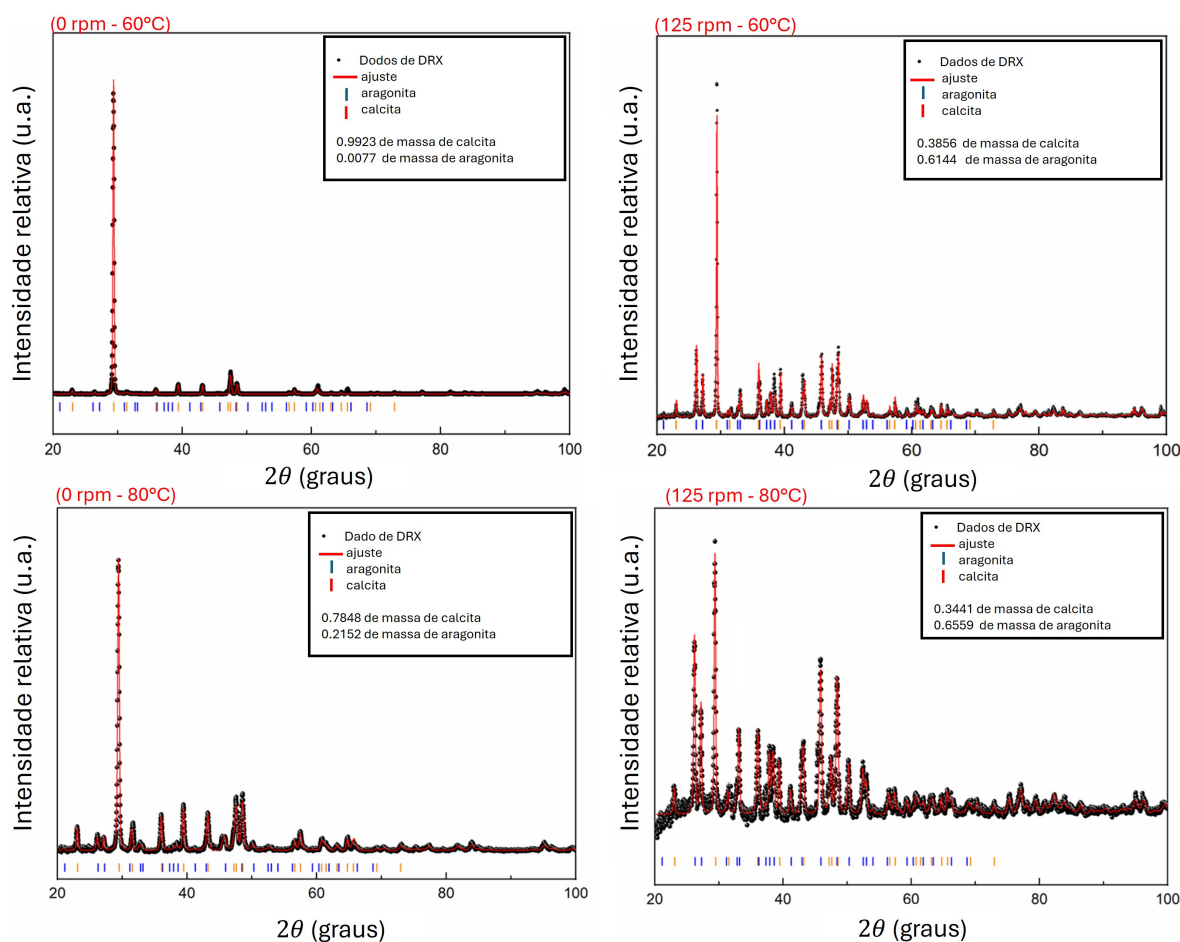


Figura 64 – Gráficos de Difração de Raios-x mostrando os polimorfos de carbonato de cálcio (calcita e aragonita) formados sob diferentes condições experimentais.

Esses resultados quantitativos evidenciam de maneira clara o efeito do escoamento sobre o processo de incrustação discutido neste estudo. Em ambas as temperaturas avaliadas, observa-se que a intensidade do escoamento favorece o aumento da fração em massa de aragonita em detrimento da calcita. A maior intensidade relativa e a distribuição mais ampla dos picos de aragonita, identificados nas amostras provenientes dos ensaios realizados a 80 °C, confirmam o acréscimo dessa fase com o aumento da temperatura. Tais resultados estão em consonância com as observações microscópicas apresentadas nas Figuras 61, 62 e 63, corroborando a predominância desses polimorfos e a influência sinérgica entre temperatura e velocidade de rotação.

Essas medições estão em concordância com as observações experimentais de Helalizadeh, Müller-Steinhagen e Jamialahmadi (2000), que investigaram os mecanismos de adesão por cristalização de sais mistos — sulfato de cálcio e carbonato de cálcio — em superfícies de transferência de calor, sob temperaturas variando entre 50 e 90 °C. Nesse estudo, foram empregadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-x para a caracterização morfológica dos cristais. Embora não haja menção explí-

cita às condições nas quais as medições foram realizadas, a análise de difração de raios-x dos depósitos de carbonato de cálcio revelou que mais de 99 % do material depositado encontrava-se na forma de aragonita.

Visando confirmar se a aragonita constitui o polimorfo majoritário a 80 °C, foram realizadas avaliações qualitativas por meio de análises de microscopia óptica em amostras das soluções coletadas imediatamente após os ensaios conduzidos nas rotações de 0, 125, 200 e 300 rpm (Figura 65). As imagens obtidas corroboram os resultados previamente apresentados, evidenciando a abundância de cristais de aragonita na solução, independentemente da velocidade de rotação, e demonstrando a presença substancial desse polimorfo mesmo em ensaios conduzidos sob condições estáticas.

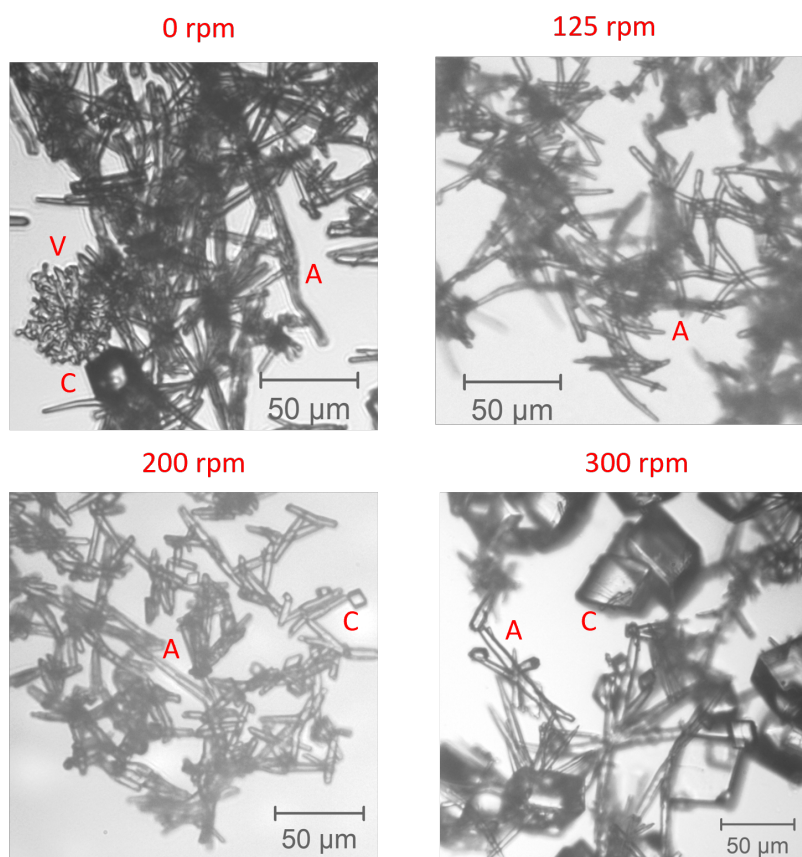


Figura 65 – Imagem de Microscopia óptica dos polimorfos de carbonato de cálcio para a rotação de 0, 125, 200 e 300 rpm a 80 °C, destacando os polimorfos: calcita (C), vaterita (V) e aragonita (A).

Por fim, as imagens também evidenciam uma redução nas dimensões dos cristais de aragonita com o aumento da rotação, sugerindo a fragmentação e a desagregação dos aglomerados em decorrência da maior intensidade das forças de cisalhamento.

4.3.1.2 Análise de Atrito e Comportamento de Incrustação em Superfícies de Cupons

Complementarmente às medições gravimétricas e às análises microscópicas e de composição polimórfica, foram realizados ensaios de riscamento nas superfícies dos cupons

contendo incrustações, com o propósito de investigar o efeito das condições experimentais sobre a resistência ao risco do material incrustado.

Durante o ensaio, utiliza-se um indentador do tipo Rockwell C, ao qual é aplicada uma carga crescente e linear ao longo de um trajeto também linear de 10 milímetros, promovendo a interação progressiva da ferramenta com a incrustação e o consequente aumento gradual da profundidade do risco. Nesse processo, registra-se a força de resistência ao deslizamento e o coeficiente de atrito (COF) local.

A primeira etapa consistiu na análise visual dos sulcos promovidos pela ferramenta de análise. A análise dos riscos (Figura 66), realizada pela técnica de MEV, mostra que o filme de carbonato de cálcio permanece aderido durante a aplicação da carga normal. Comportamento semelhante foi observado nos cupons ensaiados a 80 °C (Figura 62). Embora se observem descolamentos pontuais, não há evidências de destacamento completo, indicando que o indentador não atinge o substrato metálico ao longo do ensaio.

Como o indentador não interage diretamente com o cupom metálico nas condições avaliadas, o COF medido está associado ao atrito entre a ferramenta e os cristais de carbonato de cálcio dispostos lateralmente à calota e em sua extremidade, onde esses cristais aparentam estar submetidos à compressão e esmagamento. A morfologia observada na base do risco indica que o indentador comprime os cristais durante seu avanço, favorecendo a formação de um filme intermediário entre a esfera e o substrato de aço.

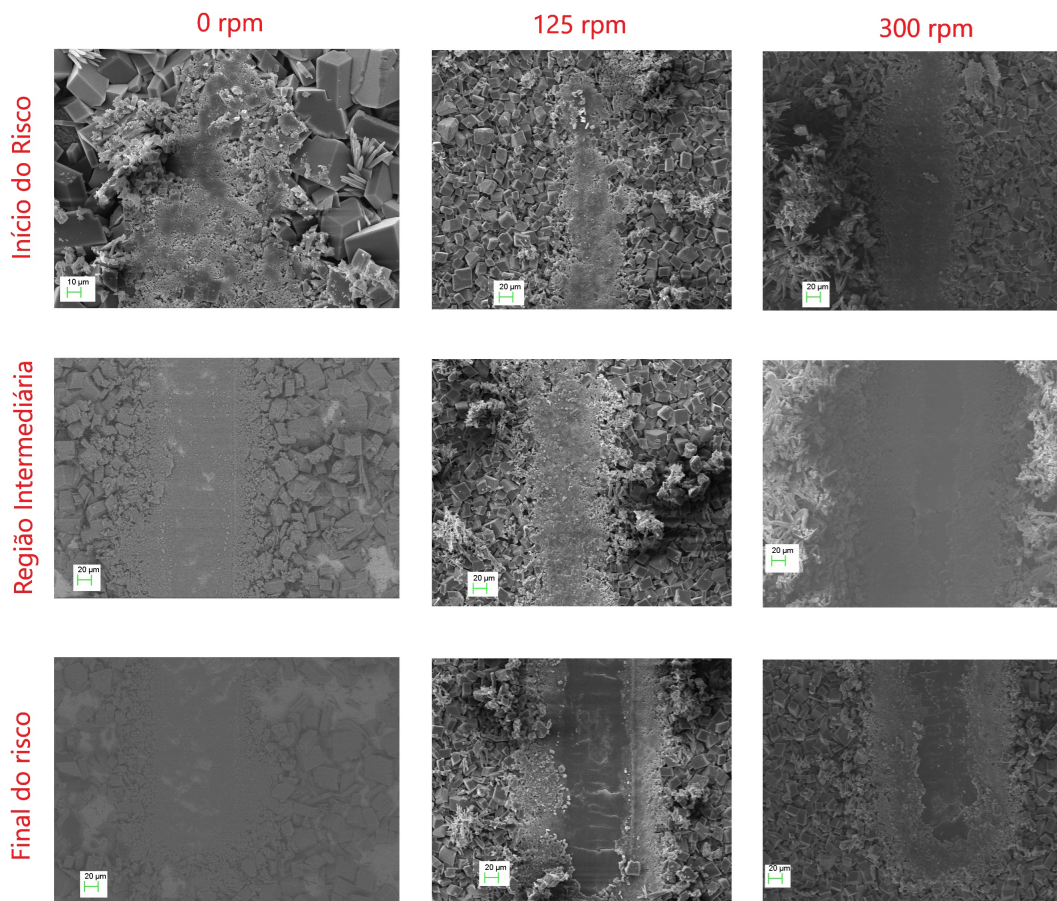


Figura 66 – Imagens obtidas por MEV dos riscos realizados nos cupons externos para as rotações de 0, 125 e 300 rpm, para os testes realizados à 60 °C, para a rampa de carga normal de 0,5 a 10,5 N.

A Figura 67 apresenta os valores médios do coeficiente de atrito ao riscamento em função da posição axial, obtidos a partir de três riscos por cupom, considerando-se dois cupons para cada condição de rotação. Os ensaios foram realizados em amostras provenientes dos testes conduzidos a 60 °C, sob diferentes velocidades de rotação. Ensaio adicionais foram realizados em cupons isentos de incrustação, utilizados como referência de superfície limpa. Durante o procedimento, aplicou-se uma rampa de carga normal variando de 0,5 a 10,5 N ao longo do comprimento do risco.

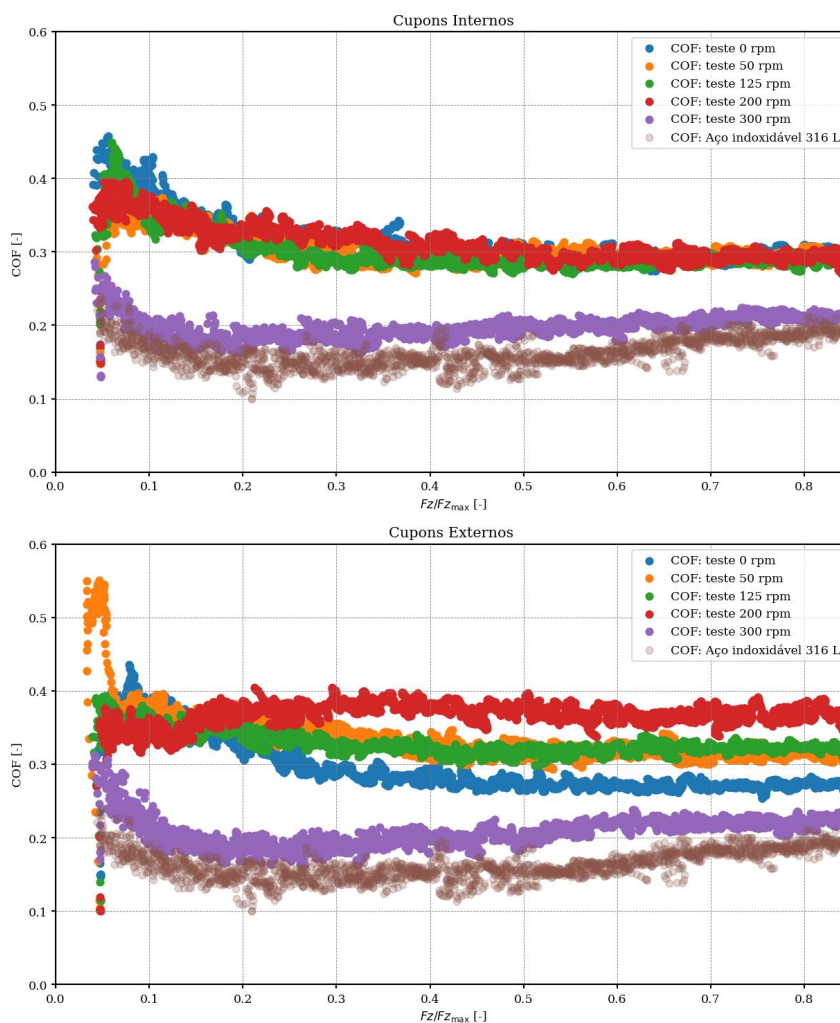


Figura 67 – Coeficiente de atrito ao risco (COF) na rampa de carga normal, normalizado pela carga máxima, para os cupons internos e externos nos ensaios realizados a 60 °C, considerando as rotações de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm, além do COF obtido para o cupom de referência em aço inoxidável 316 L.

De forma análoga, foram realizados ensaios de esclerometria nos cupons provenientes dos testes conduzidos a 80 °C. A Figura 68 apresenta os valores médios do coeficiente de atrito ao riscamento, determinados a partir da rampa de carga normalizada em relação à carga máxima, para as diferentes condições de rotação avaliadas, incluindo os cupons sem incrustação, utilizados como referência comparativa. Observa-se, contudo, um comportamento distinto em relação aos resultados obtidos nos testes realizados a 60 °C, que será discutido posteriormente.

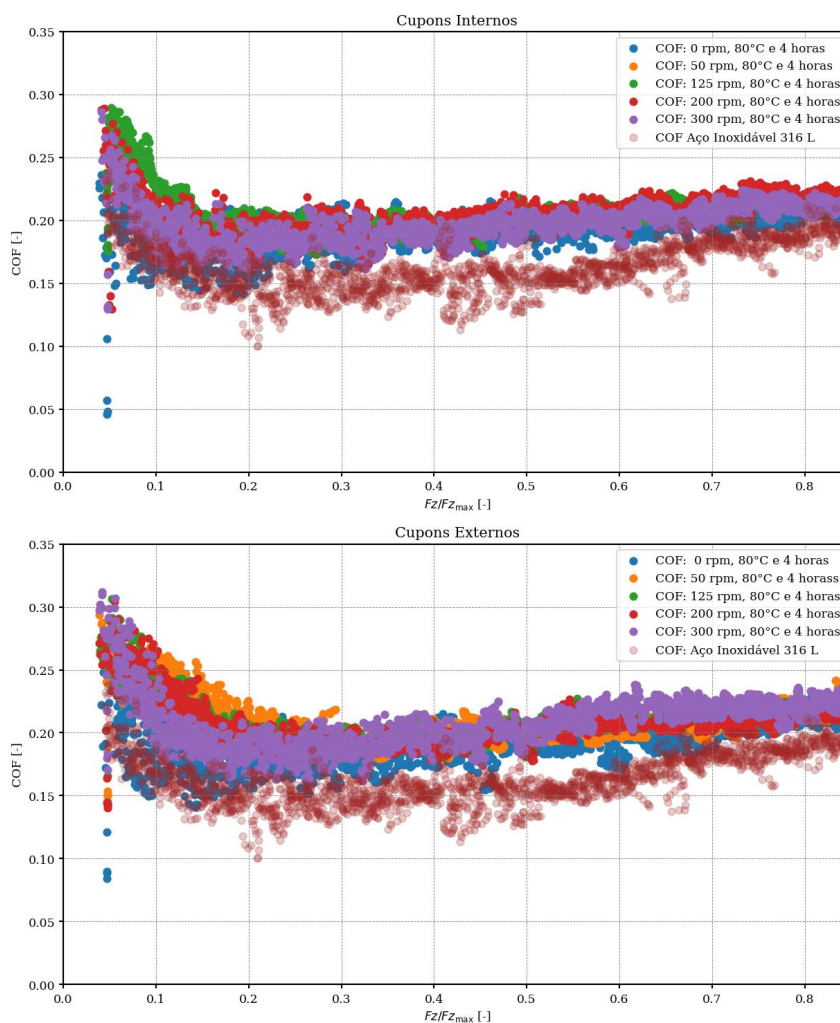


Figura 68 – Coeficiente de atrito ao risco (COF) na rampa de carga normal normalizada pela carga máxima para os cupons internos e externos, no ensaio a 80 °C, para as rotações de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm, além do COF obtido para o cupom de referência em aço inoxidável 316 L

Para a adequada interpretação dos resultados, destaca-se, inicialmente, que valores mais elevados de COF nos cupons com incrustação indicam maior resistência ao deslizamento do indentador, enquanto valores inferiores, observados nos cupons sem incrustação, sugerem um deslizamento facilitado, possivelmente em função da maior dureza e da menor rugosidade superficial dessas amostras. Esse parâmetro apresenta correlação indireta com a resistência da camada incrustada ao deslizamento, visto que o COF é definido como a razão entre a força friccional de deslizamento e a força normal aplicada.

Para comparar os resultados das figuras anteriores, calculou-se o COF médio ao longo do risco. A Figura 69 apresenta essas médias em um gráfico de barras, organizadas por temperatura e tipo de cupom. Verifica-se que a velocidade de rotação e a temperatura influenciam o COF, sendo o efeito menos pronunciado a 80 °C. Em todas as rotações, os valores médios a 60 °C foram superiores, destacando-se a rotação de 300 rpm, na qual os cupons interno e externo exibiram comportamentos semelhantes.

A 60 °C, observa-se uma correlação mais evidente entre a rotação e o COF, especialmente nos cupons externos. O coeficiente aumenta com a rotação, apresentando redução a 300 rpm. Nos cupons internos, os valores mantêm-se praticamente constantes, exceto pela queda acentuada nessa rotação. Tal comportamento decorre do predomínio de cristais de calcita na superfície dos cupons a 300 rpm, cuja organização morfológica reduz a resistência ao avanço do indentador, resultando em um COF médio inferior.

A 80 °C, esse efeito não se manifesta significativamente, uma vez que as médias de COF permanecem em níveis semelhantes para as diferentes rotações avaliadas. O que sugere que, independentemente do nível de rotação, as superfícies são recobertas de maneira semelhante. Ou seja, uma proporção semelhante entre cristais de calcita e aragonita é encontrada nas superfícies nesses níveis de rotação.

Por fim, esses resultados corroboram as evidências microscópicas, indicando que o indentador não remove totalmente a camada de incrustação, permanecendo material residual entre a ferramenta e o aço inoxidável. As imagens de perfilometria e MEV (Figuras 70 e 61) mostram remanescentes da incrustação e a formação de um filme comprimido, evidenciando sua resistência ao cisalhamento imposto.

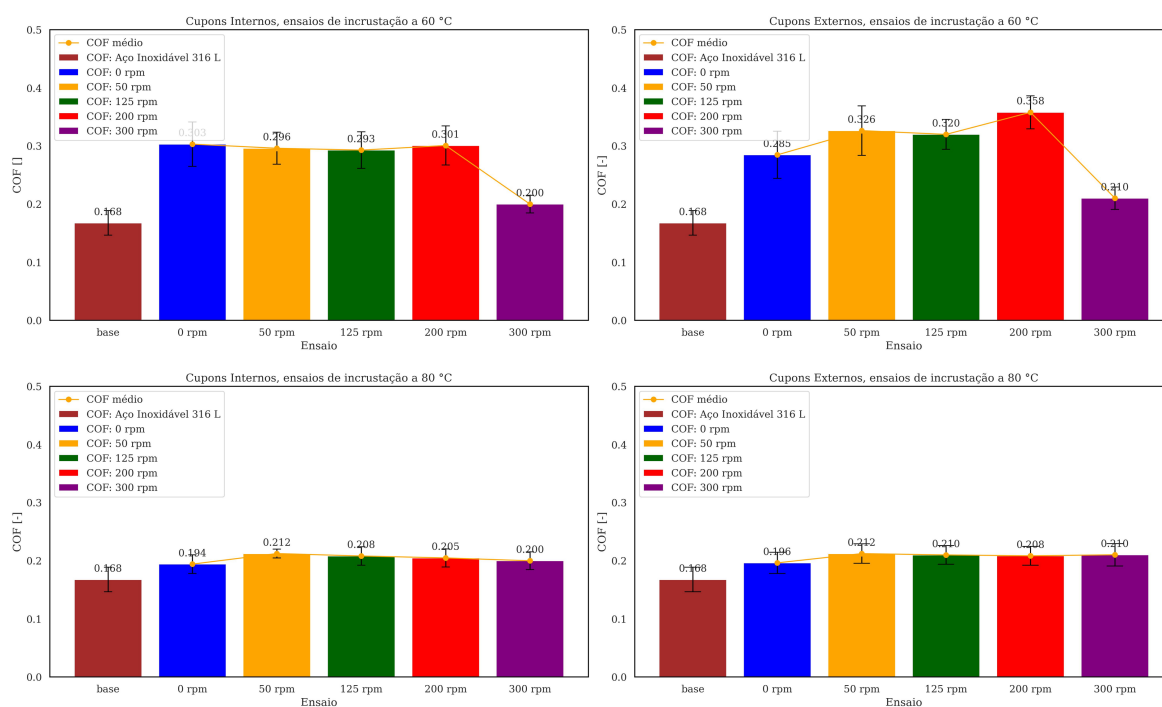


Figura 69 – Coeficiente de atrito ao deslizar (COF) na rampa de carga normal, normalizado pela carga máxima, para cupons internos e externos nos testes a 60 °C (acima) e 80 °C (abaixo), testes de 4 horas, para rotações de 0, 50, 125, 200 e 300 rpm.

O menor valor de COF obtido a 80 °C, aliado à predominância de aragonita nas superfícies, sugere que a incrustação formada majoritariamente por esses cristais apresenta menor resistência ao deslizamento mecânico do indentador durante a rampa linear de carga (0,2 a 10,2 N). Esse resultado indica que a incrustação caracteriza-se não somente por

uma menor resistência ao cisalhamento, mas também por uma taxa de deposição inferior, conforme verificado pelas análises gravimétricas.

A Figura 70 apresenta imagens obtidas por perfilometria óptica 3D e MEV, as quais evidenciam as características morfológicas dos riscos — como formato e profundidade — e confirmam a ausência de contato direto entre o indentador e o substrato metálico. Nota-se um acúmulo substancial de cristais de aragonita nos cupons ensaiados a 80 °C, comportamento semelhante ao da Figura 62. Esse depósito, de aspecto poroso, embora expressivo, não se traduz em um aumento da massa acumulada, uma vez que as medições gravimétricas indicam menor massa em comparação com os testes realizados a 60 °C. Assim, infere-se que os depósitos predominantemente compostos por aragonita apresentam menor densidade e, provavelmente, menor grau de ancoragem à superfície quando comparados às incrustações formadas majoritariamente por calcita.

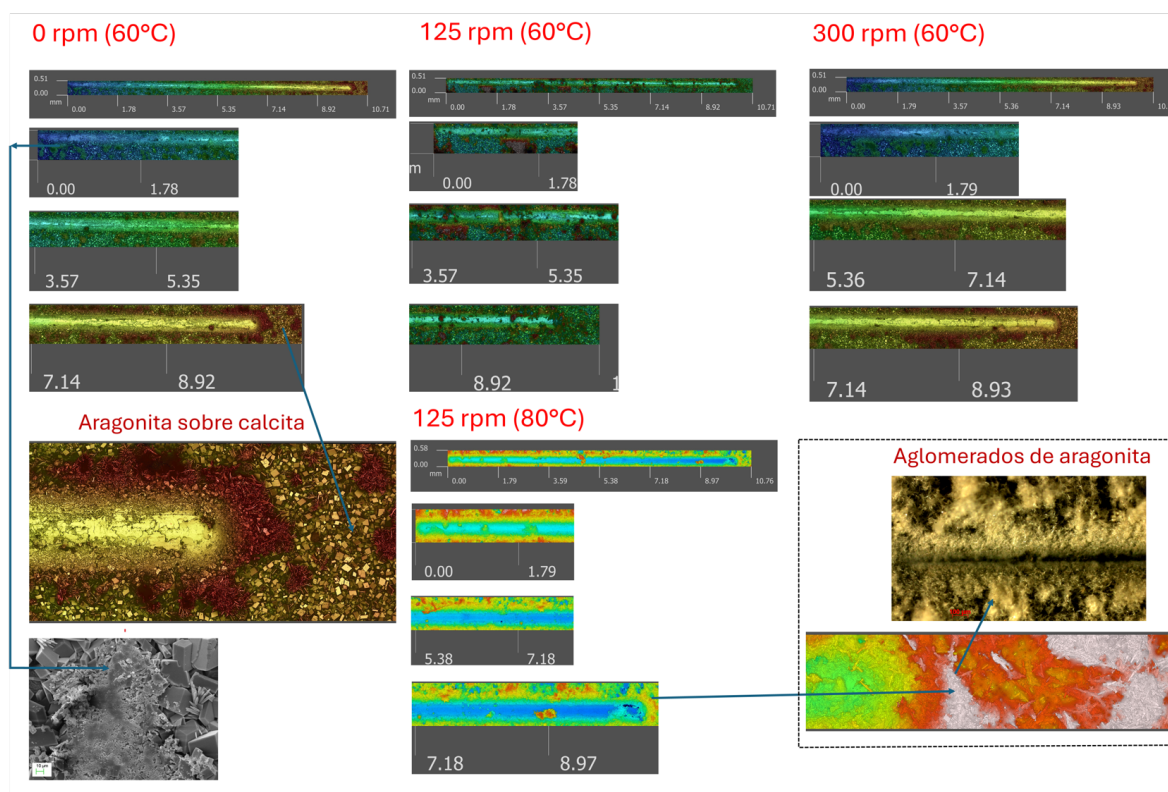


Figura 70 – Imagens microscópicas de perfilometria óptica, MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e microscopia óptica de riscos em cupons externos nas rotações de 0, 125 e 300 rpm (60 °C) e 125 rpm (80 °C).

Neste capítulo, discutiu-se o efeito da rotação na formação de incrustações. Ressalta-se que a rotação não é uma variável de campo; contudo, ao correlacioná-la à tensão de cisalhamento correspondente, estabelece-se uma base comparativa entre as incrustações nos cupons e em outras geometrias. Embora não direta, essa correlação é mais adequada à interpretação do fenômeno de natureza superficial (ASTM, 2006).

Na seção seguinte, apresentam-se os resultados quantitativos previamente discutidos

em função das tensões médias de cisalhamento nos cupons, para ambas as temperaturas de ensaio, bem como a proposição de um modelo matemático destinado ao ajuste das curvas experimentais obtidas.

4.3.1.3 Resultados em Função da Tensão de Cisalhamento e Ajuste de Curvas

Para descrever os dados experimentais de taxa de incrustação e COF, foi definida uma função cujos parâmetros são ajustados por mínimos quadrados não lineares, de modo a minimizar o erro quadrático médio. No modelo matemático empregado para o ajuste das curvas, embora tenham sido utilizados parâmetros físicos relacionados à mudança de inflexão da curva, a análise apresentada é de caráter preliminar e não pretende a construção de um modelo generalista, limitando-se a um ajuste local. Para uma maior aderência do ajuste à realidade física do fenômeno, recomenda-se a adoção de técnicas de modelagem mais robustas, como o balanço populacional ou abordagens que considerem um balanço global entre os mecanismos de deposição e remoção.

Esse modelo inclui um termo base, já que em rotação nula os valores não são zero, indicando a presença da nucleação heterogênea. O termo de crescimento, dependente de k_m e da tensão de cisalhamento τ_w , representa o aumento da transferência de massa. Já o termo exponencial, que atua multiplicativamente sobre o termo de crescimento, torna-se relevante somente após a tensão correspondente ao máximo da função de amortecimento, capturando a redução da grandeza modelada em tensões mais elevadas. Assim, o modelo final assume a forma:

$$f(\tau_w) = f_{\text{base}} + A \cdot \left(1 - e^{-k_{\text{eff}} \tau_w}\right) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\tau_w - \tau_{\text{peak,eff}}}{\delta_{\tau_w}} \right)^2 \right]. \quad (4.10)$$

O termo f_{base} representa a taxa de incrustação, ou o COF, em cisalhamento nulo. O parâmetro A corresponde à amplitude máxima acima do valor basal, representando o ganho associado ao processo de deposição antes dos efeitos limitantes do cisalhamento. O coeficiente $k_{\text{eff}} = \frac{k_m}{k_{\text{ref}}}$, em que k_m é o coeficiente de transferência de massa e $k_{\text{ref}} = 1 \times 10^{-6}$, foi adotado por fornecer o melhor ajuste ao modelo. O parâmetro τ_{peak} corresponde à tensão de cisalhamento no pico de deposição, enquanto δ_{τ_w} define a faixa de cisalhamento na qual a incrustação se mantém significativa.

Dessa forma, a taxa de deposição é controlada pelo transporte de massa na interface fluido-superfície, enquanto a exponencial de amortecimento descreve a redução da variável sob o efeito do aumento da tensão de cisalhamento.

Os parâmetros do modelo (f_{base} , A , k_{eff} , τ_{peak} e δ_{τ_w}) foram estimados por meio do método de mínimos quadrados não lineares, utilizando a função `curve_fit` do pacote `scipy.optimize` em Python. Para cada conjunto experimental de taxa de incrustação e COF, os valores médios foram utilizados como entrada no processo de regressão. As condições iniciais foram definidas com base em heurísticas físicas: f_{base} foi atribuído à primeira observação experimental; A , à diferença entre o valor máximo e o inicial; τ_{peak} ,

ao ponto de cisalhamento correspondente ao máximo experimental; $k_{\text{eff}} = 0,02$, como valor inicial; e δ_{τ_w} , como aproximadamente metade da faixa de cisalhamento experimental. Os parâmetros foram otimizados iterativamente visando minimizar o erro quadrático médio.

O cálculo do coeficiente de transferência de massa baseia-se em grandezas adimensionais. O número de Schmidt é dado por $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$ e o número de Sherwood por $Sh = \frac{k_m D_h}{D_{AB}}$. Assim, obtém-se $k_m = \frac{Sh D_{AB}}{D_h}$, em que $D_{AB} = 0.79 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para o Ca^{2+} (SEGEV; HASSON; SEMIAT, 2012), conforme discutido na Seção 1.4, do Capítulo 1. Para escoamento turbulento, utiliza-se a correlação $Sh = 0.037 Re^{4/5} Sc^{1/8}$ (MARAGKOS; BEJI, 2021), que conecta as propriedades do fluido (ρ , μ , D_{AB}), a velocidade característica u e o diâmetro hidráulico D_h . A velocidade é obtida a partir da relação entre a frequência de rotação N (em rpm) e a velocidade angular $\omega = \frac{2\pi N}{60}$, sendo $u = \omega r$, em que r é o raio da gaiola. Como o diâmetro hidráulico é definido como $D_h = 2r$, a correlação de transferência de massa está diretamente associada à rotação. A tensão de cisalhamento, por sua vez, relaciona-se à rotação por $\tau_w \propto \omega^2$, refletindo a competição entre deposição difusiva e remoção por alto cisalhamento.

Os resultados apresentados na Figura 71 evidenciam, mais uma vez, o efeito do escoamento — aqui expresso pela variável independente tensão de cisalhamento, associada a cada nível de rotação — considerando as propriedades da água a 60 e 80 °C (KESTIN; SOKOLOV; WAKEHAM, 1978). Observa-se a influência dessa variável tanto na taxa de crescimento da camada incrustada quanto no COF, apresentados como valores médios, sem considerar o desvio padrão experimental. As curvas apresentadas foram obtidas mediante a aplicação da Equação 4.10, que descreve um modelo genérico adequado aos dados experimentais. Os parâmetros ajustados deste modelo, considerando tanto a taxa de incrustação quanto o COF, encontram-se compilados na Tabela 22, localizada no APÊNDICE A.

Os dados experimentais evidenciam um comportamento não linear tanto para a taxa de incrustação quanto para o COF em função da tensão de cisalhamento (τ_w), caracterizado por um aumento inicial seguido de uma redução após um valor crítico. Esse fenômeno evidencia o equilíbrio entre os processos de deposição, favorecidos em condições de cisalhamento moderado, e de remoção ou inibição do crescimento da camada, que se tornam predominantes sob cisalhamentos mais intensos.

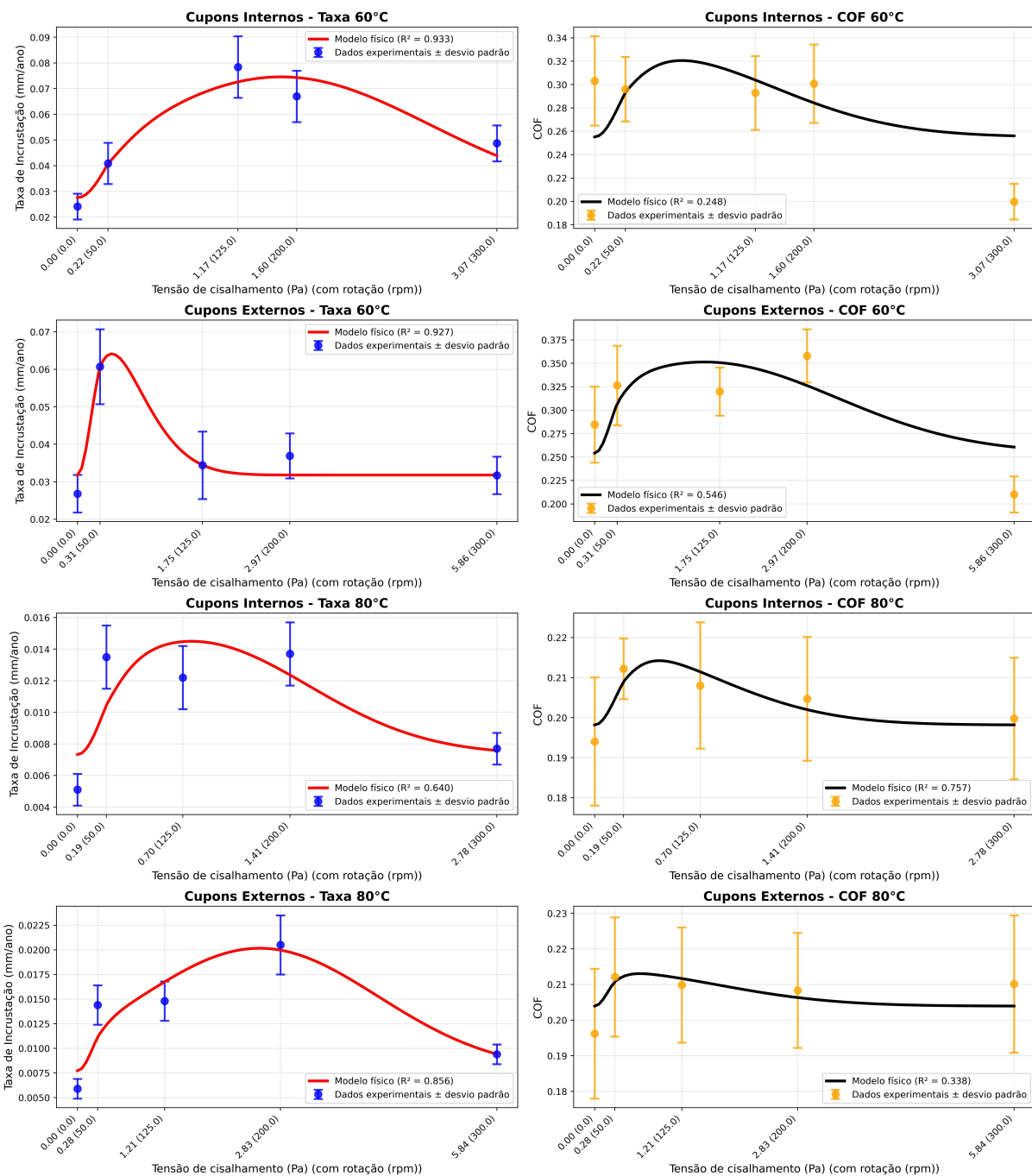


Figura 71 – Ajustes dos modelos para a taxa de deposição e para o COF em função da tensão de cisalhamento, considerando as propriedades da água a 60 e 80°C.

Em síntese, os resultados evidenciam que a incrustação carbonática é fortemente influenciada pela interação entre escoamento, temperatura e equilíbrio químico.

Diferentemente de estudos em baixas temperaturas e sem CO_2 (LØGE et al., 2022; MORICONI et al., 2021; MARTINS et al., 2020; VAZIRIAN et al., 2016), este trabalho evidencia que a desgaseificação acelera a precipitação e aumenta a resistência da incrustação, incorporando pioneiramente esse fenômeno ao avaliar o efeito do escoamento na incrustação.

Embora estudos anteriores Martins et al. (2020), Graham et al. (2014) associem o aumento da incrustação em regiões de alto cisalhamento à turbulência, esses experimentos foram realizados em condições próximas ao ambiente, onde a calcita predomina (KAWANO et al., 2009). Com o aumento da temperatura, forma-se uma maior fração de fases metaestáveis, como a aragonita, resultando em uma menor massa de incrustação.

4.3.2 Efeito da Redução da Turbulência na Incrustação

Foi conduzido um experimento a 60 °C e 125 rpm, utilizando-se uma solução de 3 L contendo 150 ppm do polímero natural goma diutana, preparada conforme o procedimento descrito na Seção 3.2.4.1.

Esse polímero apresenta propriedades redutoras de arrasto (SANTOS et al., 2019; SANTOS; FERNANDES; GIULIETTI, 2004), ao interagir com as estruturas do escoamento turbulento, diminuindo os níveis de turbulência e, em alguns casos, promovendo uma “laminarização” parcial do escoamento. Assim, ao ser diluído na solução aquosa, o polímero reduz a intensidade da turbulência e, conseqüentemente, a formação de incrustação, caso o efeito da turbulência esteja, de fato, associado a esse fenômeno.

A Figura 72 apresenta os cupons externos e internos obtidos nos ensaios com e sem o aditivo redutor de turbulência. Verifica-se qualitativamente que a presença do polímero exerce um efeito atenuante, especialmente nos cupons internos, que exibiram menor deposição de material sobre a camada de calcita em relação ao ensaio realizado sem o aditivo.

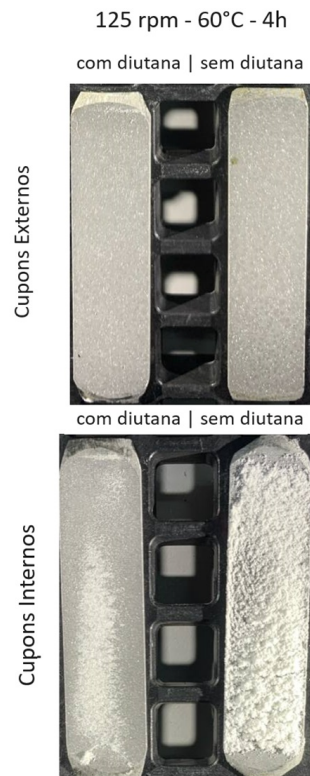


Figura 72 – Incrustação nos cupons externos e internos, nas condições de 60 °C e 125 rpm, com 150 ppm de goma diutana e sem goma diutana.

A Figura 73 evidencia que o efeito observado qualitativamente na análise da taxa de incrustação se confirma também quantitativamente, tanto nos cupons internos quanto nos externos. Verificou-se um aumento significativo na taxa de adesão de massa, de 243 % para os cupons internos e de 126 % para os externos, ao comparar os ensaios com e sem o aditivo. Esses resultados ressaltam o impacto expressivo do polímero no processo de incrustação.

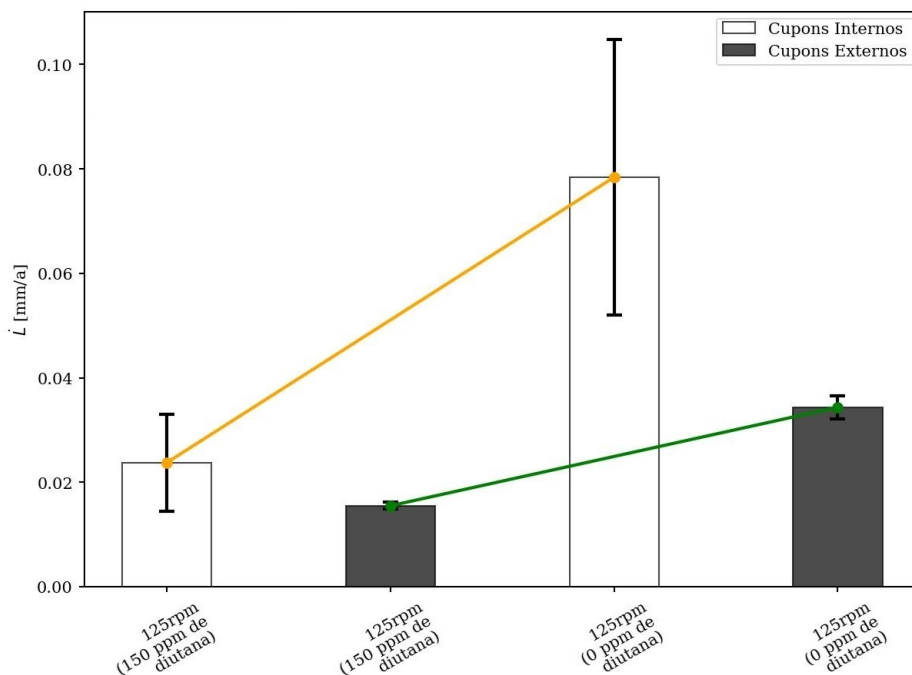


Figura 73 – Taxa de incrustação nos cupons externos e internos nas condições de 60 °C e 125 rpm, com 150 ppm de goma diutana e 0 ppm de goma diutada.

Complementarmente à análise de massa, os resultados da esclerometria realizados nas superfícies dos cupons internos e externos apresentaram o mesmo padrão. A Figura 74 mostra as médias dos coeficientes de atrito ao risco, obtidos durante a rampa de carga normal e normalizados pela carga máxima, nos ensaios com e sem goma diutana, bem como nas superfícies não incrustadas.

Observa-se que, no intervalo de carga normal aplicado, a distribuição do COF para os cupons internos e externos do ensaio sem aditivo encontra-se paralela e acima da média dos valores obtidos nos ensaios com aditivo. Isso sugere que a adição da goma diutana à solução contribui para a redução do COF médio, indicando que, nesse caso, o filme formado é provavelmente menos resistente ao desgaste por atrito em comparação com o observado sem o aditivo.

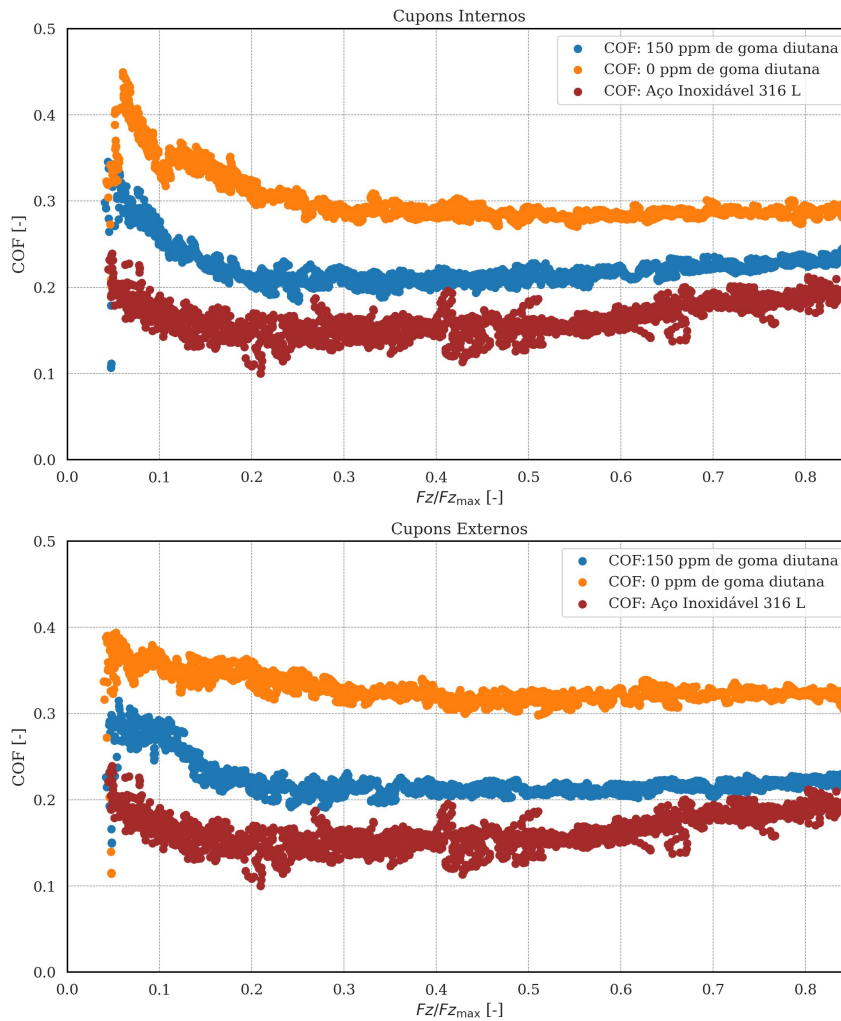


Figura 74 – Carga normal normaliza de média do COF para os cupons externos e internos nas condições de 60 °C e 125 rpm, com 150 ppm de goma diutana, sem goma diutana, para o aço inoxidável 316 L, de referência, ensaios de 4 horas.

Esse efeito também pode ser visualizado através do gráfico de barras das médias do COF. A Figura 75 evidencia que as observações descritas para a Figura 73 também são válidas para a média do COF ao longo da aplicação da carga. Assim, a adição dessa quantidade de polímero à solução aquosa contribuiu para a redução do COF médio.

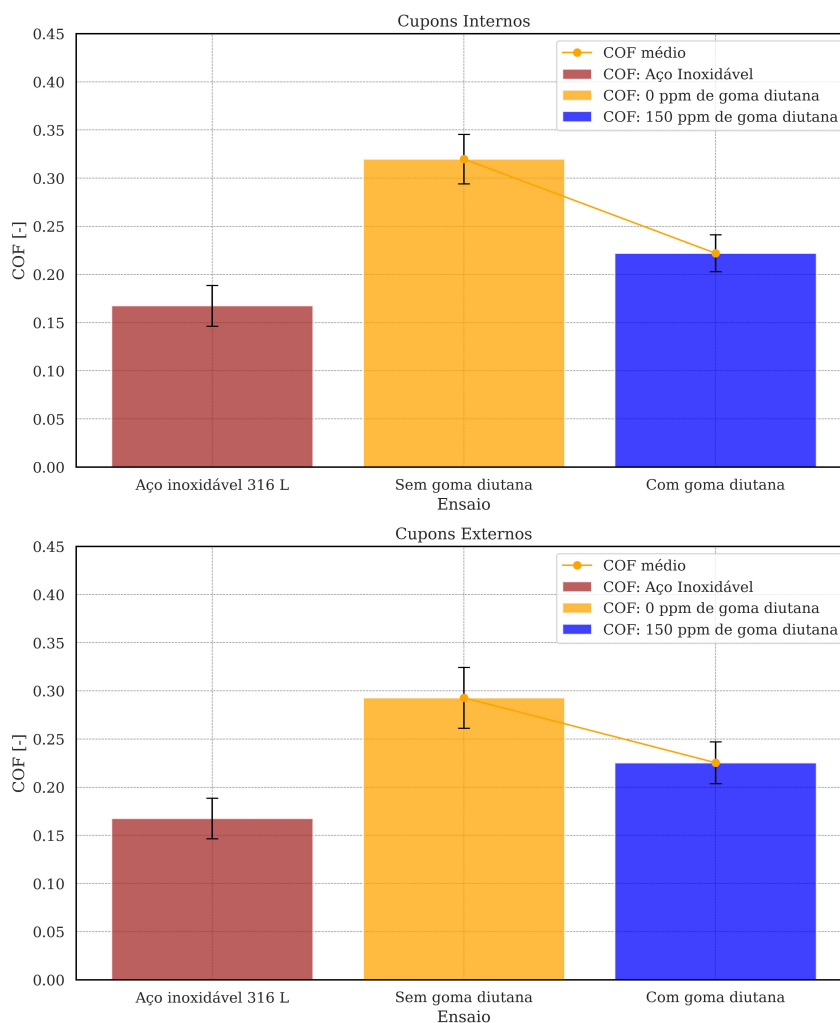


Figura 75 – Médias dos valores de COF nos cupons externos e internos, nas condições de 60°C e 125rpm, com 150 ppm de goma diutana, sem adição de goma diutana e para o aço inoxidável 316L de referência.

A análise por microscopia óptica de amostras das soluções coletadas imediatamente após os ensaios com e sem aditivo (Figura 76) revela que a adição do polímero alterou o tipo majoritário dos cristais. No ensaio sem aditivo, predominam cristais de aragonita, acompanhados por algumas calcitas. Já na presença do aditivo, observam-se predominantemente cristais de calcita, sendo que as poucas aragonitas identificadas apresentam morfologia distinta daquelas formadas no ensaio sem aditivo.

Essa mudança de polimorfismo indica uma alteração no estado de equilíbrio termodinâmico dos cristais. Portanto, a redução da massa aderida não pode ser atribuída somente à menor intensidade da turbulência, mas também à modificação do equilíbrio cristalino em relação à solução. Os menores valores de COF observados explicam-se pela maior abundância de calcitas, que, por serem mais duras que as aragonitas, resultam em um menor coeficiente de atrito superficial.

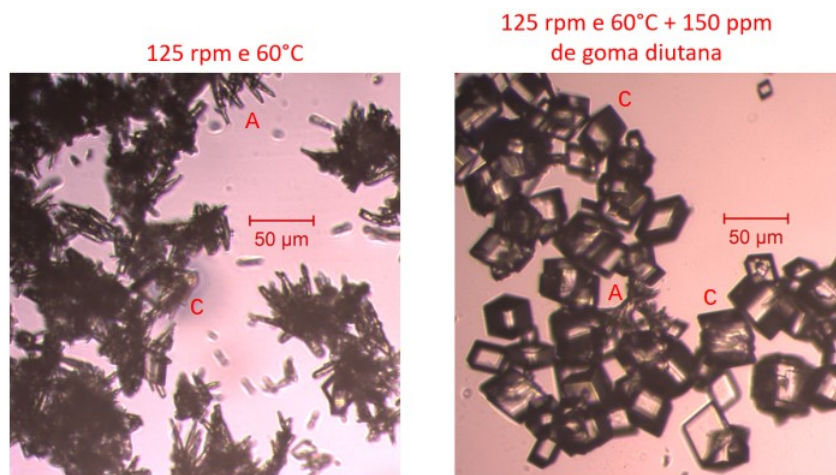


Figura 76 – Microscopia óptica das amostras dos ensaios com e sem 150 ppm de goma diutana, realizados a 125 rpm e 60 °C, destacando os polimorfos: calcita (C) e aragonita (A).

Na Figura 77, observa-se a superfície incrustada de um cupom proveniente de ensaio com aditivo, destacando-se cristais com aspecto de calcita visíveis a olho nu, em concordância com as observações da Figura 76. Verifica-se a predominância desse polimorfo em contraste com o ensaio sem aditivo (Figura 61), no qual coexistem calcita, aragonita e vaterita. Observa-se que a adição do aditivo promove a formação de uma incrustação com predominância de calcita, resultando em menores valores COF. Esse comportamento é atribuído à maior regularidade da superfície recoberta por calcita, a qual reduz a força de atrito durante o deslizamento do indentador e, conseqüentemente, os valores de COF medidos.

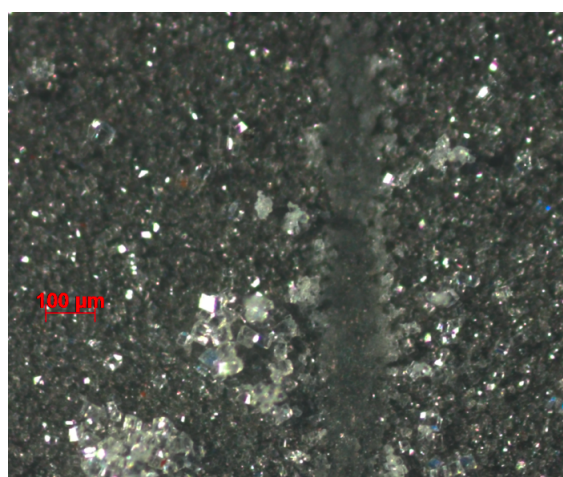


Figura 77 – Microscopia óptica da superfície de um cupom externo; ensaio com adição de 150 ppm de goma diutana a 125 rpm a 60°C.

Essas observações indicam que a adição do polímero, além de promover a redução da intensidade da turbulência, também alterou o polimorfismo do carbonato de cálcio formado nas superfícies. Dessa forma, a diminuição da massa incrustada não pode ser

atribuída exclusivamente à atenuação da turbulência, mas resulta de um efeito combinado entre a modificação hidrodinâmica e a variação dos polimorfos precipitados.

Embora tenha sido observada uma redução da massa depositada, a predominância de calcita — um polimorfo termodinamicamente mais estável e, em geral, mecanicamente mais resistente do que a aragonita — indica que a adição desse polímero pode, em condições de exposição prolongada, potencialmente agravar processos de incrustação no longo prazo.

A avaliação aprofundada desse aspecto extrapola o escopo do presente estudo. No entanto, os resultados obtidos sugerem a necessidade de análises complementares do desempenho desse aditivo, considerando a influência da presença de óleo, da salinidade, de diferentes composições iônicas e do tempo de exposição, a fim de avaliar de forma abrangente seu potencial como inibidor de incrustação carbonática. Dessa forma, torna-se possível verificar se a redução da massa depositada decorre predominantemente da diminuição da turbulência ou da alteração da estabilidade das fases precipitadas em decorrência da adição do polímero.

5 CONCLUSÕES

A aplicação sistemática da metodologia experimental desenvolvida permitiu investigar, de forma controlada, a interação entre hidrodinâmica e temperatura no processo de incrustação por carbonato de cálcio, em condições representativas de poços produtores de alta temperatura. Os ensaios foram conduzidos com cupons de aço inoxidável 316L, mantendo rugosidade superficial aproximadamente constante, o que possibilitou isolar os efeitos do escoamento e da temperatura sobre os mecanismos de deposição, adesão e remoção da incrustação.

As velocidades de incrustação foram determinadas por análises gravimétricas, enquanto a difração de raios X (DRX) permitiu identificar e quantificar as distribuições polimórficas formadas sob diferentes condições térmicas e hidrodinâmicas. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica forneceram informações detalhadas sobre a morfologia cristalina e os padrões de adesão superficial, ao passo que os ensaios de riscamento possibilitaram avaliar a resistência mecânica das incrustações ao cisalhamento. Em conjunto, esses resultados contribuíram para uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos de incrustação em regimes de elevada temperatura (60 e 80 °C).

Os resultados demonstraram que o efeito da intensidade do escoamento sobre a taxa de incrustação não é monotônico, contrariando a tendência linear comumente reportada na literatura para condições ambientais Moriconi et al. (2021), Martins et al. (2020), Vazirian et al. (2016), Nichols (2010). Observou-se que o cisalhamento hidrodinâmico (τ_w) exerce um papel duplo: em níveis moderados, favorece a deposição ao intensificar o transporte de espécies químicas; acima de um determinado limiar, passa a atuar de forma inibitória, promovendo o destacamento ou dificultando a adesão da incrustação.

A 60 °C, identificou-se uma condição ótima de deposição para cupons internos, com taxa de incrustação próxima de 0,1 mm/ano em rotações moderadas (125 rpm), correspondentes a uma τ_w média simulada de 1,17 Pa. O aumento da rotação para 300 rpm ($\tau_w \approx 3,07$ Pa) resultou em redução da taxa para aproximadamente 0,056 mm/ano, evidenciando o efeito inibitório do cisalhamento elevado. Já a 80 °C, as taxas de incrustação foram significativamente inferiores, não ultrapassando 0,016 mm/ano, valor cerca de 82 % menor que o observado a 60 °C, indicando o papel atenuante da temperatura elevada sobre a massa aderida.

A inversão de concavidade das curvas de taxa de incrustação ocorreu em faixas de rotação mais elevadas a 80 °C (200–300 rpm) tanto para cupons internos quanto externos, enquanto a 60 °C essa transição se deu em rotações inferiores. Esse comportamento evidencia que o processo de incrustação é governado por efeitos conjugados do escoamento,

da temperatura, das taxas de precipitação e do polimorfismo cristalino.

Verificou-se que a temperatura exerce papel determinante na estabilidade dos polimorfos de $CaCO_3$, influenciando diretamente os tipos cristalinos formados, suas morfologias e sua resistência à remoção hidrodinâmica. A 80 °C, a maior intensidade de precipitação favoreceu a formação predominante de aragonita, caracterizada por morfologia macroscópica mais porosa e esponjosa, o que a torna mais suscetível ao destacamento pelo escoamento, resultando em menores massas aderidas. Em contrapartida, a 60 °C, observou-se predominância de calcita, especialmente sob condições de maior cisalhamento, o que implica incrustações mais compactas e resistentes, potencialmente mais severas a longo prazo.

As análises quantitativas de DRX confirmaram essa transição polimórfica. A 60 °C e em condição estática, a calcita foi praticamente exclusiva (99,2 %), enquanto a introdução de rotação (125 rpm) reduziu sua fração para 38,6 %, com predominância de aragonita (61,4 %). A 80 °C, a aragonita já se mostrou significativa mesmo sem rotação (21,5 %), tornando-se majoritária sob escoamento, atingindo 65,6 %, o que demonstra que o aumento da temperatura favorece a formação desse polimorfo, efeito intensificado pela hidrodinâmica.

Essas diferenças polimórficas refletiram-se diretamente nas propriedades mecânicas das incrustações. A 60 °C, predominaram depósitos mais compactos e aderentes, com maiores valores de COF e maior resistência ao riscamento, associados à maior massa depositada e ao maior tempo de crescimento cristalino. Já a 80 °C, observou-se redução da massa aderida e do COF, em decorrência do aumento da fração de aragonita, mais suscetível ao arraste hidrodinâmico, o que reduz a disponibilidade desse material na superfície e, conseqüentemente, a resistência ao deslizamento do indentador sobre a superfície das incrustações nessa condição.

A adição de um polímero redutor de arrasto resultou em redução significativa da taxa de adesão e da intensidade média do COF. Contudo, a mitigação da incrustação não pode ser atribuída exclusivamente à atenuação da turbulência, uma vez que a presença do polímero também alterou as características dos polimorfos formados. Esses efeitos sugerem uma possível modificação da energia livre de Gibbs entre o fluido e o cristal, afetando a estabilidade cristalina. Ressalta-se que a redução da massa incrustada não implica necessariamente menor severidade do processo, visto que a predominância de calcita observada em alguns ensaios com aditivo pode, a longo prazo, resultar em incrustações mais resistentes e de maior impacto operacional.

Os resultados evidenciam a relevância do método experimental desenvolvido, que possibilita isolar e controlar variáveis como intensidade de escoamento, pressão e temperatura, além de permitir o controle da reação química por meio da injeção de CO_2 e da simulação do efeito de degaseificação durante a despressurização. O sistema em batelada mostrou-se eficaz na reprodução de aspectos característicos do escoamento em tubulações

e válvulas de produção, ampliando a representatividade das condições de campo.

Em síntese, este estudo demonstrou que a incrustação carbonática, em condições análogas às encontradas em poços produtores de petróleo, é regida por uma interação complexa e não linear entre temperatura, hidrodinâmica e polimorfismo cristalino. A tensão de cisalhamento pode tanto intensificar quanto mitigar a deposição, dependendo do regime térmico e da estabilidade dos polimorfos formados. A temperatura emerge como fator dominante, definindo o regime de incrustação predominante — seja na forma de depósitos friáveis de aragonita a 80 °C, seja como camadas compactas e tenazes de calcita a 60 °C.

Por fim, os resultados fornecem bases sólidas para a modelagem fenomenológica da incrustação, incorporando os efeitos acoplados da hidrodinâmica e da termodinâmica. As simulações numéricas validadas permitem extrapolar as condições do reator para escoamentos em tubulações e equipamentos de campo, como válvulas de controle (ICVs), contribuindo para a previsão mais precisa da formação de incrustações e para o dimensionamento otimizado de estratégias de mitigação e uso de aditivos inibidores.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o desenvolvimento do método experimental destinado à investigação dos efeitos do escoamento sobre a incrustação, assegurando o adequado isolamento das variáveis e a consequente análise dos resultados, foram adotadas determinadas simplificações e idealizações. Como exemplo, destaca-se a realização dos ensaios em um reator batelada, sem alimentação contínua de reagentes, condição que naturalmente impõe limitações às conclusões obtidas. Contudo, a simplicidade dessa configuração mostrou-se fundamental para viabilizar o isolamento da influência da hidrodinâmica no processo de incrustação, em altas temperaturas e iniciando a reação de precipitação com a liberação do CO_2 da solução aquosa. Essa implementação em um sistema de escoamento contínuo, embora seja uma alternativa possível, envolveria um custo experimental significativamente superior e está fora do escopo deste trabalho.

Dessa forma, com vistas ao avanço desta linha de pesquisa, apresentam-se a seguir sugestões de estudos que podem ser conduzidos tomando o método experimental aqui desenvolvido como ponto de partida:

- Propor um modelo de incrustação com base nos dados obtidas neste estudo, usando análise de dados, algorítmicos genéticos, ou balanço populacional;
- Estudar o efeito na incrustação em cupons com diferentes composições e acabamentos superficiais;
- Investigar a incrustação em cupons de cristais precipitados a partir de uma solução aquosa saturada com diversos íons, como Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Cl^- , SO_4^- , HCO_3^- e CO_3^{-2} , em concentrações semelhantes às encontradas em poços de petróleo;
- Avaliar o efeito na incrustação devido à introdução de uma fase de hidrocarboneto para diferentes frações volumétricas;
- Aplicar a metodologia desenvolvida para avaliar a eficiência de inibidores químicos, bem como a efetividade de recobrimentos ou tratamentos superficiais, além da ação de métodos físicos baseados na aplicação de campos eletromagnéticos, sobre as propriedades da incrustação formada em cupons.

Referências

- ABD-ELHADY, M.; RINDT, C.; STEENHOVEN, V.; AA. Optimization of flow direction to minimize particulate fouling of heat exchangers. *Heat Transfer Engineering*, Taylor & Francis, v. 30, n. 10-11, p. 895–902, 2009.
- ABDEL-AAL, N.; SATOH, K.; SAWADA, K. Study of the adhesion mechanism of caco3 using a combined bulk chemistry/qcm technique. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 245, n. 1-2, p. 87–100, 2002.
- ADAMS, F. X-ray absorption and diffraction-overview. *Encyclopedia of analytical science: vol. 9/Worsfold, Paul J.[edit.]*, p. 365–378, 2005.
- ALDEIA, W.; FRANÇA, G.; BENJAMIN, L.; MARTINS, A.; CASTRO, B. A influência do processo de hidratação de salmouras na deposição de caco 3 na avaliação tipo tbt. In: *Conference: ENAHPE 2019 – Encontro Nacional de Construção de Poços de Petróleo e GásAt: Serra Negra - SP - Brasil*. [S.l.: s.n.], 2019.
- ALDEIA, W.; FRANÇA, G. P.; BENJAMIN, L. M. S.; MARTINS, A. L.; CASTRO, B. B. Avaliação experimental da ação do campo magnético na precipitação de carbonato de cálcio em sistema dinâmico em função da variação da pressão. *Anais do Encontro Nacional da Construção de Poços de Petróleo e Gás (ENAHPE)*, Serra Negra, SP, Brasil, p. 1–7, 2019. Trabalho publicado em anais de congresso.
- ALSADAIE, S. M.; MUJTABA, I. M. Dynamic modelling of heat exchanger fouling in multistage flash (msf) desalination. *Desalination*, v. 409, p. 47–65, 2017.
- ALVARADO, Y.; ROMERO, R.; GARCÍA, J. C.; POZO, A.; ZENIT, R.; SERNA, S. A. Using cfd and piv to investigate rotating cage-related hydrodynamics for co_2 corrosion studies analyzing 2-, 4-and 8-coupons setups. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Emerald Publishing Limited, 2019.
- ANP. *Oportunidades no Setor de Petróleo e Gás no Brasil. Ações em Curso e Rodadas de Licitações 2018-2019*. [S.l.]: Governo, 2018.
- ANP. *Painel dinâmico. Produção de petróleo e gás natural*. [S.l.], 2022.
- ANSYS, I. Ansys fluent theory guide. *Canonsburg, Pa*, v. 794, 2011.
- ANSYS, I. Ansys fluent theory guide; ansys. *Inc.: Canonsburg, PA, USA*, 2020.
- ASTM, G. Standard guide for evaluating and qualifying oilfield and refinery corrosion inhibitors in the laboratory. *ASTM International*, 2006.
- BAI, Y.; BAI, Q. Subsea corrosion and scale. In: *Subsea Engineering Handbook*. Elsevier, 2010. p. 505–540. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/b978-1-85617-689-7.10017-2>>.
- BAI, Y.; BAI, Q. *Subsea engineering handbook*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2018.
- BAKR, M.; HAY, A. A.; HAMDY, E. A successful removal inorganic hard scale deposits in an offshore pipeline in gemsa oil field, egypt: Field study. In: ONEPETRO. *SPE International Conference on Oilfield Scale*. [S.l.], 2012.

- BARTON, F.; SHAW, S.; MORRIS, K.; GRAHAM, J.; LLOYD, J. R. Impact and control of fouling in radioactive environments. *Progress in Nuclear Energy*, Elsevier, v. 148, p. 104215, 2022.
- BERNER, R. A. Activity coefficients of bicarbonate, carbonate and calcium ions in sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 29, n. 8, p. 947–965, 1965.
- BEZERRA, M. C. M.; ROSARIO, F. F.; ROSA, K. R. S. A. Scale management in deep and ultradeep water fields. In: OTC. *Offshore Technology Conference Brasil*. [S.l.], 2013. p. OTC–24508.
- BLASIUS, H. Das aehnlichkeitsgesetz bei reibungsvorgängen in flüssigkeiten. In: *Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens*. [S.l.]: Springer, 1913. p. 1–41.
- BOCH, R.; LEIS, A.; HASLINGER, E.; GOLDBRUNNER, J. E.; MITTERMAYR, F.; FRÖSCHL, H.; HIPPLER, D.; DIETZEL, M. Scale-fragment formation impairing geothermal energy production: interacting h₂s corrosion and caco₃ crystal growth. *Geothermal energy*, Springer, v. 5, n. 1, p. 1–19, 2017.
- BOTT, T. R. *Fouling of heat exchangers*. [S.l.]: Elsevier, 1995.
- BRABAZON, D. Nanocharacterization techniques for dental implant development. In: *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 327–354.
- BREČEVIĆ, L.; KRALJ, D. On calcium carbonates: from fundamental research to application. *Croatica Chemica Acta*, Hrvatsko kemijsko društvo, v. 80, n. 3-4, p. 467–484, 2007.
- C1624-05, A. Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. ASTM International West Conshohocken, PA, 2005.
- CHEN, T.; HONARPARVAR, S.; REIBLE, D.; CHEN, C.-C. Thermodynamic modeling of calcium carbonate scale precipitation: aqueous na⁺-ca²⁺-cl⁻-hco₃⁻-co₃²⁻-co₂ system. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 552, p. 113263, 2022.
- CHEONG, W.; GASKELL, P.; NEVILLE, A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 363, p. 7–21, 2013.
- COLLINS, I. A new model for mineral scale adhesion. In: ONEPETRO. *International Symposium on Oilfield Scale*. [S.l.], 2002.
- CONTRERAS, V.; PAZ, P.; NETTO, T. Experimental analysis of inorganic scale deposition in pipes: Mesoscale flow loop development and case study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier BV, v. 209, p. 109776, fev. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109776>>.
- Corr Instruments, LLC. *High-Pressure and High-Temperature Probes for Electrochemical Potential, pH, ORP, and Conductivity Measurements*. 2023. Corr Instruments, LLC, 7112 Oaklawn Drive, San Antonio, TX 78229.

COSMO, R. d. P.; PEREIRA, F. d. A. R.; RIBEIRO, D. d. C.; BARROS, W. Q.; MARTINS, A. L. Estimating co₂ degassing effect on caco₃ precipitation under oil well conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 181, p. 106207, 2019.

COSMO, R. de P. A fase oleosa e a degaseificação do co₂ na precipitação de caco₃: implicações. modelagem, simulação numérica, validação e desenvolvimento de protótipo experimental. *Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM/UFES, UFES*, 2023.

COSMO, R. de P.; PEREIRA, F. d. A. R.; SOARES, E. J.; FERREIRA, E. G. Addressing the root cause of calcite precipitation that leads to energy loss in geothermal systems. *Geothermics*, Elsevier, v. 98, p. 102272, 2022.

COSMO, R. de P.; PEREIRA, F. d. A. R.; SOARES, E. J.; MARTINS, A. L. Modeling and validation of the co₂ degassing effect on caco₃ precipitation using oilfield data. *Fuel*, Elsevier, v. 310, p. 122067, 2022.

COTO, B.; MARTOS, C.; PEÑA, J. L.; RODRÍGUEZ, R.; PASTOR, G. Effects in the solubility of caco₃: Experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 324, p. 1–7, 2012.

DAVIES, M.; SCOTT, P. *Oilfield water technology*. [S.l.]: NACE International Houston, TX, 2006.

DOUBRA, P.; KAMRAN-PIRZAMAN, A.; MOHAMMADI, A. H.; HASSANALIZADEH, R. Thermodynamic modelling of scale (calcite, barite, anhydrite and gypsum) deposition from brine. *Journal of molecular Liquids*, Elsevier, v. 230, p. 96–103, 2017.

DUGGIRALA, P. Y. Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters. *CD del II Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalipto, Concepción, Chile, Mayo*, 2005.

EISENBERG, M.; TOBIAS, C.; WILKE, C. Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 101, n. 6, p. 306, 1954.

FATHI, A.; MOHAMED, T.; CLAUDE, G.; MAURIN, G.; MOHAMED, B. A. Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate. *Water research*, Elsevier, v. 40, n. 10, p. 1941–1950, 2006.

FERREIRA, G. G.; SOUZA, A. T. S.; MARTINS, A. L.; PEREIRA, F. d. A. R.; RIBEIRO, D. da C. Análise numérica em tanque agitado por impelidor não convencional: curva de potência, número de bombeio e hidrodinâmica. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 7, p. 7847–7866, 2019.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; MITCHELL, J. W. *Fox and McDonald's introduction to fluid mechanics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.

FRAGA, C. T. da C.; PINTO, A. C. C.; BRANCO, C. C. M.; PIZARRO, J. O. de S. A.; PAULO, C. A. da S. Brazilian pre-salt: An impressive journey from plans and challenges to concrete results. In: *OTC. Offshore Technology Conference*. [S.l.], 2015. p. OTC–25710.

FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. Formation, removal, and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment. 2008.

- FU, R. Duplex surface treatments of light alloys. In: *Surface Engineering of Light Alloys*. [S.l.]: Elsevier, 2010. p. 501–545.
- G185-06, A. Standard practice for evaluating and qualifying oil field and refinery corrosion inhibitors using the rotating cylinder electrode. ASTM International West Conshohocken, PA, 2020.
- GESSNER, T. R.; JR, J. R. B. An internally consistent procedure to characterize single carbon number fractions for phase equilibrium of petroleum mixtures: Application to brazilian pre-salt reservoir fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 208, p. 109723, 2022.
- GILLESPIE, L. *Mass finishing handbook*. [S.l.]: Industrial Press, 2006.
- GRAHAM, G. M.; GOODWIN, N.; ALBINO, E.; GUAN, H.; PINTO, H. L.; BEZZERA, M. Minimizing scale deposition through surface enhancement in downhole tools. In: ONEPETRO. *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition*. [S.l.], 2014.
- GRAŽULIS, S.; CHATEIGNER, D.; DOWNS, R. T.; YOKOCHI, A. F.; QUIRÓS, M.; LUTTEROTTI, L.; MANAKOVA, E.; BUTKUS, J.; MOECK, P.; BAIL, A. L. Crystallography open database—an open-access collection of crystal structures. *Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 42, n. 4, p. 726–729, 2009.
- GREENSHIELDS, C.; WELLER, H. Notes on computational fluid dynamics: General principles. *CFD Direct Ltd.: Reading, UK*, 2022.
- GUERRA, K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. et al. *Oil and gas produced water management and beneficial use in the Western United States*. [S.l.]: US Department of the Interior, Bureau of Reclamation Washington, DC, 2011.
- HAMID, S.; JESÚS, O. D.; JACINTO, C.; IZETTI, R.; PINTO, H.; DROGUETT, E.; EDWARDS, C.; CASSIDY, J.; ZHANG, H.; DAGENAIS, P. et al. A practical method of predicting calcium carbonate scale formation in well completions. *Spe Production & Operations*, OnePetro, v. 31, n. 01, p. 1–11, 2016.
- HASSON, D.; AVRIEL, M.; RESNICK, W.; ROZENMAN, T.; WINDREICH, S. Mechanism of calcium carbonate scale deposition on heat-transfer surfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 7, n. 1, p. 59–65, 1968.
- HEIREDAL, M. L. Particle dynamics in monolithic catalysts. *Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU)*, 2010.
- HELALIZADEH, A.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; JAMIALAHMADI, M. Mixed salt crystallisation fouling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Elsevier, v. 39, n. 1, p. 29–43, 2000.
- HOLBROUGH, J. L.; CAMPBELL, J. M.; MELDRUM, F. C.; CHRISTENSON, H. K. Topographical control of crystal nucleation. *Crystal Growth & Design*, American Chemical Society (ACS), v. 12, n. 2, p. 750–755, jan. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cg201084j>>.
- ISO. Iso 25178-2: 2012: Geometrical product specifications (gps)—surface texture: Areal—part 2: Terms, definitions and surface texture parameters. *International Organization for Standardization*, 2012.

- ISO. Surface texture: Profile—part 2: Terms, definitions and surface texture parameters. *International Organization for Standardization*, 2021.
- JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H. Crystallization fouling. *Encyclopedia of Desalination and Water Resources*, *www.desware.net*, 2012.
- JUNIOR, C. F. J.; CEKINSKI, E.; NUNHEZ, J. R.; URENHA, L.-A. Agitação e misturas na indústria. *Editora LTC, Rio de Janeiro*, 2012.
- KALIDINDI, R. S.; SUBASRI, R. Sol-gel nanocomposite hard coatings. *Anti-Abrasive Nanocoatings*, Elsevier, p. 105–136, 2015.
- KAMPMANN, R. Decomposition of alloys: the early stages. In: PERGAMON PRESS. *Proc. 2nd Acta-Scripta Metallurgica Conf., Germany, 1983*. [S.l.], 1983.
- KANGAS, P.; CHAI, G. C. Use of advanced austenitic and duplex stainless steels for applications in oil & gas and process industry. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, v. 794, p. 645–669, 2013.
- KAWANO, J.; SHIMOBAYASHI, N.; MIYAKE, A.; KITAMURA, M. Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs: its construction and significance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 42, p. 425102, 2009.
- KESTIN, J.; SOKOLOV, M.; WAKEHAM, W. A. Viscosity of liquid water in the range- 8 c to 150 c. *Journal of physical and chemical reference data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and . . . , v. 7, n. 3, p. 941–948, 1978.
- KONOPKA, D.; PAPE, F.; HEIMES, N.; MATTHIAS, T.; SCHÖLER, S.; MÖHWALD, K.; BEHRENS, B.; POLL, G. Micro-and nanotribological characterization of molybdenum oxide based coatings on 100cr6 bearing steel surfaces. In: *Proceedings of the International Scientific Conference BALTRIB*. [S.l.: s.n.], 2019. p. 8.
- KOTTEGODA, N. T.; ROSSO, R. Applied statistics for civil and environmental engineers. Blackwell Malden, MA, 2008.
- LIENDO, F.; ARDUINO, M.; DEORSOLA, F. A.; BENSALD, S. Nucleation and growth kinetics of caco3 crystals in the presence of foreign monovalent ions. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 578, p. 126406, 2022.
- LIPUS, L.; DOBERSEK, D. Influence of magnetic field on the aragonite precipitation. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 62, n. 7, p. 2089–2095, 2007.
- LIU, W.; CHIEN, S.-H.; DZOMBAK, D. A.; VIDIC, R. D. Scaling control for heat exchangers in recirculating cooling systems using treated municipal wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 53, n. 42, p. 16366–16373, 2014.
- LØGE, I. A.; BENTZON, J. R.; KLINGAA, C. G.; WALTHER, J. H.; ANABARAONYE, B. U.; FOSBØL, P. L. Scale attachment and detachment: The role of hydrodynamics and surface morphology. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 430, p. 132583, 2022.
- LOWER, S. K. Carbonate equilibria in natural waters. *Simon Fraser University*, Citeseer, v. 544, 1999.
- LOWER, S. K. Acid-base equilibria and calculations. *A Chem*, v. 1, 2014.

- LU, C. H.; FABUSS, B. Calcium sulfate scaling in saline water distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 206–212, 1968.
- MACIEL, R. S.; PEREIRA, F. d. R.; FEJOLI, R. F.; MARTINS, A. L.; FERREIRA, M. V. D. Enhancing scale prediction in pre-salt wells using numerical simulation. In: ONEPETRO. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. [S.l.], 2019.
- MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2017.
- MARAGKOS, G.; BEJI, T. Review of convective heat transfer modelling in cfd simulations of fire-driven flows. *Applied sciences*, MDPI, v. 11, n. 11, p. 5240, 2021.
- MARIANO, J. B.; SOUZA, J. L. D.; FILHO, N. N. Fiscal regimes for hydrocarbons exploration and production in brazil. *Energy Policy*, Elsevier, v. 119, p. 620–647, 2018.
- MARTINS, A.; SANTOS, H.; CASTRO, B.; GONÇALVES, A.; MAFFRA, D.; LOUREIRO, J. Large scale laboratory tests for calcium carbonate scaling in sliding sleeve valves. In: ONEPETRO. *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition*. [S.l.], 2020.
- MERDHAH, A. B. B.; YASSIN, A. A. M. Barium sulfate scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium formation water. *J. Appl. Sci*, v. 7, n. 17, p. 2393–2403, 2007.
- METROLOGY, S. S neox3d optical profiler. the new s neox optical profilometer outperforms existing optical 3d profiling microscopes in terms of performance, functionality, efficiency and design, providing sensofar with a class-leading areal measurement system. URL: <https://www.sensofar.com/metrology/industry-research/sneox/>, 2022.
- MILLMAN, J.; GLASS, G. V. Rules of thumb for writing the anova table. *Journal of Educational Measurement*, JSTOR, v. 4, n. 2, p. 41–51, 1967.
- MOEL, P. D.; HELM, A. Van der; RIJN, M. V.; DIJK, J. V.; MEER, W. Van der. Assessment of calculation methods for calcium carbonate saturation in drinking water for din 38404-10 compliance. *Drinking water engineering and science*, Copernicus GmbH, v. 6, n. 2, p. 115–124, 2013.
- MOGHADASI, J.; JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINHAGEN, H.; SHARIF, A. Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection. In: ONEPETRO. *SPE international symposium and exhibition on formation damage control*. [S.l.], 2004.
- MOHRIAK, W.; BIZZI, L.; SCHOBENHAUS, C. Sedimentary basins of the brazilian continental margin. *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil*, CPRM Brasilia, p. 87–94, 2003.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. *Engineering statistics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- MORICONI, L.; NASCIMENTO, T.; SOUZA, B. de; LOUREIRO, J. Top-down model of limescale formation in turbulent pipe flows. *arXiv preprint arXiv:2107.11463*, 2021.

- NANEV, C. N. On the vitality of the classical theory of crystal nucleation; crystal nucleation in pure own melt; atmospheric ice and snow; ice in frozen foods. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Elsevier, v. 68, n. 2, p. 100567, 2022.
- NERGAARD, M.; GRIMHOLT, C. An introduction to scaling causes, problems and solutions. *Term paper for the course TPG*, 2010.
- NICHOLS, R. H. Turbulence models and their application to complex flows. *University of Alabama at Birmingham, Revision*, v. 4, p. 89, 2010.
- NIX, W. D. Mechanical properties of thin films. *Metallurgical transactions A*, Springer, v. 20, n. 11, p. 2217–2245, 1989.
- OMARI, M. A.; RASHID, I.; QINNA, N.; JABER, A.; BADWAN, A. Calcium carbonate. *Profiles of drug substances, excipients and related methodology*, Elsevier, v. 41, p. 31–132, 2016.
- PÄÄKKÖNEN, T.; RIIHIMÄKI, M.; SIMONSON, C.; MUURINEN, E.; KEISKI, R. Modeling caco3 crystallization fouling on a heat exchanger surface—definition of fouling layer properties and model parameters. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier, v. 83, p. 84–98, 2015.
- PAPAVINASAM, S.; REVIE, R. W.; ATTARD, M.; DEMOZ, A.; MICHAELIAN, K.; DONINI, J. C.; SUN, H. Inhibitor selection for internal corrosion control of pipelines: Comparison of rates of general corrosion and pitting corrosion under gassy-oil pipeline conditions in the laboratory and in the field. In: ONEPETRO. *CORROSION 2000*. [S.l.], 2000.
- PEREZ, M.; DUMONT, M.; ACEVEDO-REYES, D. Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation. *Acta materialia*, Elsevier, v. 56, n. 9, p. 2119–2132, 2008.
- QUAN, Z.; CHEN, Y.; MA, C. Heat mass transfer model of fouling process of calcium carbonate on heat transfer surface. *Science in China Series E: Technological Sciences*, Springer, v. 51, n. 7, p. 882–889, 2008.
- REYNOLDS, F. O. Xxix. an experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 174, p. 935–982, 1883.
- ROCHA, L. A. S.; AZEVEDO, C. T. d. Projetos de poços de petróleo: geopressões e assentamento de colunas de revestimentos. *Interciência, Rio de Janeiro*, v. 511, 2009.
- SANTOS, J. d. S. D.; FERNANDES, A. C.; GIULIETTI, M. Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 45, n. 1-2, p. 47–60, 2004.
- SANTOS, R. W. R.; FREITAS, J.; PEREIRA, F.; LOUREIRO BV, S. R. Redução de arrasto por adição de goma diutana em escoamentos turbulentos. Universidade Federal do Espírito Santo, 2019.
- SEGEV, R.; HASSON, D.; SEMIAT, R. Rigorous modeling of the kinetics of calcium carbonate deposit formation. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 58, n. 4, p. 1222–1229, 2012.

- SHAH, R.; LONDON, A. Laminar flow forced convection in ducts. *Advances in Heat Transfer*, Elsevier, v. 1, 1969.
- SHIH, T.; LIOU, W.; SHABBIR, A.; YANG, Z.; ZHU, J. A new eddy-viscosity model for high reynolds number turbulent flows-model development and validation.-computers fluids. 24 (3). 227-238. 1995.
- SHUR, M. L.; STRELETS, M. K.; TRAVIN, A. K.; SPALART, P. R. Turbulence modeling in rotating and curved channels: assessing the spalart-shur correction. *AIAA journal*, v. 38, n. 5, p. 784–792, 2000.
- SILVA, C. C.; FARIAS, J. P.; SANT'ANA, H. B. de. Evaluation of aisi 316l stainless steel welded plates in heavy petroleum environment. *Materials & Design*, Elsevier, v. 30, n. 5, p. 1581–1587, 2009.
- SLACK, J. Calcium carbonate hexahydrate: Its properties and formation in lime-soda softening. *Water Research*, Elsevier, v. 14, n. 7, p. 799–804, 1980.
- SMITH, J.; YUAN, M.; LOPEZ, T.; MEANS, M.; PRZYBYLINSKI, J. Real-time and in-situ detection of calcium carbonate scale in a west texas oil field. *SPE Production & Facilities*, OnePetro, v. 19, n. 02, p. 94–99, 2004.
- SOUZA, A. C. de; CALIXTO, E. E. da S.; PESSOA, F. L. P.; SILVA, V. L. da; PEREIRA, L. O. V. Modelling a co2 meter for a petroleum multiphase mixture at subsea conditions. *Flow Measurement and Instrumentation*, Elsevier, v. 95, p. 102489, 2024.
- SOUZA, R. C.; COELHO, B.; OLIVEIRA, J. R.; VAZ, G. L.; BONFIM, A. L.; GOMES, J. A. C.; VILALTA-ALONSO, G.; BUENO, A. H. The influence of rotating cage geometry and baffles on the wall shear stress equation in sweet/sour corrosion. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 25, p. e20210487, 2022.
- SUGUIO, K. *Geologia sedimentar*. [S.l.]: Editora Blucher, 2003.
- TEIXEIRA, T. P.; SALGADO, C. M.; DAM, R. S. d. F.; SALGADO, W. L. Inorganic scale thickness prediction in oil pipelines by gamma-ray attenuation and artificial neural network. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, v. 141, p. 44–50, 2018.
- THOMAS, J. E. et al. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2ª edição. *Editores Interciência*, 2004.
- THOMPSON, R. L.; SOARES, E. J. Viscoplastic dimensionless numbers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier, v. 238, p. 57–64, 2016.
- VAZIRIAN, M. M.; CHARPENTIER, T. V.; PENNA, M. de O.; NEVILLE, A. Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 137, p. 22–32, 2016.
- VEDANTAM, S.; RANADE, V. V. Crystallization: Key thermodynamic, kinetic and hydrodynamic aspects. *Sadhana*, Springer, v. 38, n. 6, p. 1287–1337, 2013.
- WEBB, J.; HOLGATE, J. *Microscopy| scanning electron microscopy*. Elsevier, 2003.
- WEYL, P. K. The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content. *Geochimica et cosmochimica acta*, Elsevier, v. 17, n. 3-4, p. 214–225, 1959.

ZANCANELLA, A. C. B.; SAIDLER, L. A.; SIQUEIRA, R. d. N.; SCHLUTER, H. E. P.; LOUREIRO, B. V. Evaluation of the surface finish on 304 stainless steel as a way to mitigate calcium carbonate scaling. *Surfaces*, MDPI, v. 8, n. 1, p. 13, 2025.

ZAUNER, R.; JONES, A. Mixing effects on product particle characteristics from semi-batch crystal precipitation. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, v. 78, n. 6, p. 894–902, 2000.

APÊNDICE A – Dados apresentados

Capítulo 4

A tabela a seguir apresenta-se os dados da evolução dos parâmetros de rugosidade superficial em cupons metálicos, registrada em diferentes intervalos durante o processo de tamboreamento (Tabela 10). Os dados listados incluem medidas da rugosidade horizontal (Ra Horizontal), rugosidade vertical (Ra Vertical) e a rugosidade média da superfície (Sa) em três pontos equidistantes ao longo da linha central longitudinal dos cupons. Para esta análise, foram amostrados três cupons em cada intervalo de tempo estudado.

Tabela 10 – Evolução temporal dos parâmetros de rugosidade superficial em cupons metálicos para diferentes intervalos de tempo durante o processo de tamboreamento: medidas de Ra horizontal, Ra vertical e Sa

	Cupom 1			Cupom 2		
1h	Ra h. [μm]	Ra v. [μm]	Sa [μm]	Ra h. [μm]	Ra v. [μm]	Sa [μm]
R1	0,193777	0,438231	0,390228	0,178773	0,392649	0,392272
R2	0,136757	0,355211	0,393374	0,129796	0,290382	0,402489
R3	0,156469	0,399405	0,420987	0,208257	0,324724	0,386698
2h						
R1	0,286429	0,357494	0,495182	0,289552	0,327480	0,559465
R2	0,170175	0,277193	0,415625	0,183280	0,307312	0,435583
R3	0,301127	0,505748	0,507257	0,143336	0,603402	0,522695
3h						
R1	0,248687	0,339994	0,493517	0,316907	0,332459	0,527360
R2	0,217709	0,397817	0,537807	0,212662	0,403640	0,458363
R3	0,301082	0,535326	0,511112	0,341589	0,297426	0,519328
4h						
R1	0,208871	0,395001	0,474484	0,176576	0,176576	0,442586
R2	0,196071	0,322934	0,492164	0,368747	0,471325	0,519302
R3	0,221883	0,221883	0,445022	0,237717	0,297999	0,535016

Para uma compreensão detalhada da variação dos parâmetros de rugosidade em cupons metálicos durante o processo de tamboreamento, consulte a tabela abaixo (Tabela 11). Ela contém estatísticas básicas que ilustram a evolução temporal da rugosidade, abrangendo medidas de Ra horizontal, Ra vertical e Sa em diferentes intervalos de tempo.

Tabela 11 – Eemporal dos parâmetros de rugosidade superficial em cupons metálicos para diferentes intervalos de tempo durante o processo de tamboreamento: medidas de Ra horizontal, Ra vertical e Sa

	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
Ra h. [μm]	0,167304	0,228983	0,232383	0,275699
Ra v. [μm]	0,366767	0,396438	0,368825	0,329904
Sa [μm]	0,397674	0,489301	0,492351	0,500325

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos por meio de perfilometria óptica para a rugosidade horizontal (Ra) em nove pontos específicos localizados na superfície dos cupons, conforme descrito na metodologia. Esses dados representam as medições realizadas em um total de trinta cupons.

Da mesma forma, na Tabela 13, são exibidos os resultados da rugosidade vertical (Ra) coletados usando o mesmo método de perfilometria óptica. Essas medições foram realizadas nos mesmos nove pontos específicos da superfície dos cupons, seguindo a metodologia estabelecida, e abrangem trinta cupons no total.

Na Tabela 14, são apresentados os dados da rugosidade média na área (Sa) também obtidos por perfilometria óptica. As medições foram realizadas nos mesmos nove pontos específicos da superfície dos cupons, seguindo a metodologia estabelecida, e abrangem trinta cupons no total.

Tabela 12 – Dados de Ra na horizontal para os nove pontos, definido da metodologia, na superfície dos cupons, para trinta cupons

Cupom	Ra horizontal [μm]								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
1	0,278000	0,450849	0,187554	0,242785	0,221635	0,238920	0,247653	0,390325	0,360804
2	0,264286	0,374395	0,287749	0,220944	0,497822	0,225063	0,362501	0,255817	0,314811
3	0,211777	0,296285	0,263050	0,327653	0,278324	0,226469	0,407116	0,842830	0,350441
4	0,238979	0,307534	0,263050	0,327653	0,278324	0,278324	0,407116	0,181638	0,191798
5	0,277149	0,290189	0,271667	0,317464	0,356286	0,329835	0,331222	0,272898	0,369932
6	0,478362	0,234589	0,255222	0,352376	0,437027	0,291806	0,354928	0,351341	0,488734
7	0,346311	0,425312	0,272890	0,347637	0,272664	0,388637	0,315604	0,293723	0,276011
8	0,304579	0,295181	0,563647	0,260071	0,334829	0,358466	0,333159	0,358376	0,260399
9	0,330129	0,524822	0,345778	0,278157	0,252093	0,221772	0,371023	0,335183	0,255245
10	0,437861	0,213832	0,361548	0,530228	0,298274	0,272271	0,277082	0,499814	0,248892
11	0,387755	0,190152	0,250735	0,414555	0,293679	0,256395	0,249350	0,302355	0,258002
12	0,271464	0,214671	0,333297	0,262013	0,390095	0,400621	0,272216	0,443324	0,455955
13	0,720229	0,269125	0,196439	0,257627	0,220033	0,228494	0,247556	0,292390	0,320544
14	0,299759	0,314109	0,298576	0,360086	0,311686	0,374446	0,503921	0,341634	0,376900
15	0,252912	0,263219	0,263099	0,486828	0,332976	0,297222	0,501288	0,349075	0,262534
16	0,385051	0,280304	0,664953	0,351415	0,268003	0,555825	0,307502	0,288572	0,274172
17	0,273511	0,273215	0,473071	0,341972	0,264592	0,458722	0,267569	0,313076	0,471849
18	0,361224	0,363187	0,293389	0,367050	0,282538	0,358501	0,337790	0,258268	0,274824
19	0,301857	0,310769	0,227108	0,433435	0,429678	0,295735	0,256434	0,347116	0,498973
20	0,234992	0,352085	0,315788	0,241190	0,351293	0,266678	0,219844	0,244547	0,256606
21	0,607070	0,276773	0,336404	0,468721	0,253051	0,688805	0,309746	0,353349	0,451505
22	0,337251	0,286137	0,267468	0,289861	0,272578	0,226619	0,278425	0,272465	0,280992
23	0,257979	0,327059	0,544354	0,392212	0,294236	0,304830	0,432035	0,247569	0,272910
24	0,290347	0,260410	0,286051	0,469427	0,341049	0,304830	0,304023	0,323275	0,249166
25	0,229852	0,288454	0,301323	0,265918	0,249626	0,219478	0,374809	0,401220	0,312844
26	0,353257	0,277430	0,414037	0,363029	0,280575	0,392082	0,243103	0,278526	0,204478
27	0,406255	0,439973	0,214161	0,243527	0,264242	0,269825	0,363208	0,214807	0,315286
28	0,273785	0,326286	0,256209	0,371946	0,455885	0,355757	0,265328	0,341129	0,246046
29	0,276837	0,255902	0,305355	0,322249	0,823766	0,298432	0,265944	0,324909	0,421885
30	0,295311	0,188899	0,310276	0,372937	0,269879	0,393503	0,331852	0,268965	0,290744

Tabela 13 – Dados de Ra na vertical para os nove pontos, definido da metodologia, na superfície dos cupons, para trinta cupons

Cupom	Ra vertical [μm]								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
1	0,669595	0,598792	0,356391	0,413449	0,451190	0,685949	0,531096	0,457882	0,519933
2	0,457728	0,696349	0,338024	0,311336	0,364636	0,306527	0,497758	0,479720	0,372026
3	0,472024	0,827282	0,593199	0,503401	0,666611	0,541596	0,535484	0,747289	0,305727
4	0,291827	0,291827	0,593199	0,503401	0,666611	0,666611	0,535484	0,515369	0,372675
5	0,554671	0,495394	0,468295	0,553568	0,720512	0,486229	0,496591	1,034710	0,407832
6	0,475534	0,663860	0,517681	0,731343	0,690909	0,404690	0,708732	0,502491	0,559587
7	0,564092	0,463226	0,456721	0,663608	0,593028	0,874346	0,717558	0,429504	0,431680
8	0,888879	0,853332	0,502138	0,611780	0,472591	0,660298	0,835884	0,656843	0,713742
9	0,466554	0,468301	0,565147	0,410252	0,399772	0,546274	0,691499	0,639072	0,878863
10	0,469743	0,415888	0,688093	0,511443	0,464343	0,515079	0,687912	0,642235	0,460916
11	0,527217	0,376373	0,678916	0,657339	0,581814	0,664142	0,563451	0,510690	0,645146
12	0,819479	0,374475	0,597560	0,524971	0,468890	0,649727	0,374475	0,555747	0,544974
13	0,590578	0,573618	0,513939	0,724491	0,439823	0,473109	0,541264	0,721406	0,463302
14	0,411079	0,644130	0,594923	0,666724	0,557104	0,497955	0,842837	0,634442	0,498058
15	0,976315	0,442521	1,219280	0,613852	0,634711	0,666721	0,644914	0,384685	0,836160
16	0,711145	0,743343	0,583187	0,823741	0,646734	0,483765	0,307502	0,480011	0,580011
17	0,375227	0,753343	0,455938	0,582310	0,506710	0,666079	0,829302	0,408443	0,503061
18	0,632268	0,424965	0,410823	0,457227	0,472926	0,425265	0,499367	0,641808	0,592490
19	0,516438	0,471506	0,385066	0,352282	0,508021	0,332978	0,934068	0,524083	0,681548
20	0,393649	0,481596	0,535390	0,514820	0,714031	0,440712	0,379963	0,653692	0,559304
21	0,428261	0,484481	0,570113	0,866002	0,547689	0,569341	0,620883	0,626655	0,524290
22	0,380325	0,378181	0,330152	0,598846	0,659199	0,708895	0,472561	0,443423	0,497260
23	0,462572	0,397175	0,474438	0,467907	0,786230	0,541322	0,485069	0,517573	0,682233
24	0,562077	0,448783	0,451329	0,549164	0,493023	0,541322	0,489333	0,605742	0,481461
25	0,346604	0,459237	0,549652	0,503588	0,571188	0,636503	0,672434	0,528369	0,607778
26	0,499288	0,537226	0,494998	0,444772	0,566194	0,604178	0,513442	0,398051	0,710359
27	0,602032	0,515506	0,443591	0,386787	0,383827	0,463946	0,829140	0,646042	0,454290
28	0,327613	0,582628	0,404774	0,485541	0,603337	0,449155	0,485414	0,504189	0,448759
29	0,411713	0,617342	0,674320	0,125320	0,776883	0,962499	0,475317	0,600155	0,572131
30	0,424867	0,601921	0,548121	0,507020	0,486761	0,612730	0,612730	0,421763	0,372731

Tabela 14 – Dados de Sa para os nove pontos, definido da metodologia, na superfície dos cupons, para trinta cupons

Cupom	Sa horizontal [μm]								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
1	0,635640	0,624449	0,678270	0,602929	0,413449	0,614821	0,630377	0,678420	0,679726
2	0,640434	0,574721	0,668260	0,584126	0,609020	0,670167	0,561151	0,642148	0,594182
3	0,613299	0,687929	0,737280	0,632759	0,675888	0,688390	0,608826	0,746745	0,831024
4	0,561315	0,538605	0,632759	0,675888	0,688390	0,688390	0,746745	0,629637	0,604394
5	0,665047	0,628335	0,624156	0,657862	0,648790	0,685739	0,577267	0,624485	0,674585
6	0,660834	0,686225	0,633630	0,633172	0,679249	0,908536	0,609424	0,730220	0,660834
7	0,686064	0,700462	0,655228	0,654081	0,698378	0,629434	0,727775	0,699331	0,597786
8	0,595912	0,853332	0,704790	0,633964	0,689728	0,653543	0,750212	0,642606	0,593171
9	0,828750	0,682030	0,689673	0,645268	0,567737	0,604155	0,565525	0,689074	0,593650
10	0,739990	0,652829	0,563368	0,681594	0,761770	0,677843	0,636173	0,682029	0,697325
11	0,620996	0,666925	0,602368	0,579681	0,698103	0,729443	0,729443	0,607916	0,609019
12	0,667208	0,572841	0,759016	0,695092	0,664596	0,732258	0,606171	0,693754	0,714685
13	0,629922	0,641890	0,686366	0,721524	0,677835	0,659441	0,747750	0,612775	0,629749
14	0,587363	0,648634	0,643243	0,720700	0,655799	0,628700	0,909455	0,671128	0,664575
15	0,700264	0,640638	0,830118	0,649903	0,742870	0,726667	0,878747	0,649214	0,669065
16	0,850959	0,824917	0,693251	0,695638	0,850048	0,616730	0,639113	0,821024	0,630622
17	0,566921	0,681645	0,679432	0,672266	0,685727	0,730552	0,659837	0,590563	0,683686
18	0,859784	0,624995	0,679901	0,625884	0,682931	0,603489	0,676520	0,601709	0,658380
19	0,658422	0,605135	0,633238	0,737876	0,606489	0,659131	0,692176	0,646592	0,624078
20	0,603198	0,577572	0,745047	0,679196	0,623055	0,548181	0,555875	0,538694	0,564405
21	0,657439	0,675624	0,832745	0,617923	0,671594	0,601071	0,739419	0,598218	0,791288
22	0,528930	0,539725	0,577726	0,610486	0,593753	0,582139	0,641526	0,566991	0,580872
23	0,685914	0,648633	0,714894	0,577324	0,514522	0,672001	0,579405	0,607290	0,583061
24	0,586202	0,513955	0,763246	0,574139	0,514522	0,555183	0,638248	0,543397	0,576023
25	0,498041	0,554397	0,594209	0,583525	0,626880	0,794140	0,621730	0,587937	0,490257
26	0,565263	0,636869	0,602287	0,573746	0,614954	0,564576	0,598291	0,515904	0,550980
27	0,598696	0,631576	0,467110	0,637071	0,544125	0,565777	0,588105	0,547104	0,656587
28	0,457191	0,657825	0,527107	0,707475	0,554517	0,579606	0,543283	0,589015	0,612318
29	0,665017	0,698709	0,722057	0,662879	0,642401	0,529696	0,566247	0,665309	0,535017
30	0,614575	0,470239	0,629392	0,662002	0,547131	0,644260	0,546135	0,543950	0,534329

Nas tabelas a seguir serão apresentados os dados de massa aderida nos cupons internos e externos para os ensaios realizados a 80°C, 60°C, os ensaios de reprodutibilidade, os ensaios para avaliar o efeito do intervalo de tempo de ensaio e o ensaio com goma diutana.

Tabela 15 – Massa aderida nas superfícies dos oito cupons internos para os ensaios realizados a 80°C, nas rotações de 0, 50, 125 e 200 rpm

Massa [g]			
Cupom	0rpm_int_80°C_4h	0rpm_ext_80°C_4h	50rpm_int_80°C_4h
C1	0,0060	0,0079	0,0148
C2	0,0065	0,0072	0,0138
C3	0,0053	0,0074	0,0151
C4	0,0068	0,0043	0,0182
C5	0,0053	0,0077	0,0143
C6	0,0058	0,0079	0,0154
C7	0,0062	0,0066	0,0175
C8	0,0062	0,0073	0,0184
Cupom	50rpm_ext_80°C_4h	125rpm_int_80°C_4h	125rpm_ext_80°C_4h
C1	0,0173	0,0136	0,0155
C2	0,0171	0,0134	0,0210
C3	0,0152	0,0147	0,0201
C4	0,0156	0,0169	0,0239
C5	0,0128	0,0179	0,0206
C6	0,0166	0,0130	0,0140
C7	0,0194	0,0122	0,0145
C8	0,0227	0,0137	0,0107
Cupom	200rpm_int_80°C_4h	200rpm_ext_80°C_4h	300rpm_int_80°C_4h
C1	0,0104	0,0232	0,0025
C2	0,0107	0,0220	0,0035
C3	0,0186	0,0213	0,0112
C4	0,0201	0,0293	0,0158
C5	0,0188	0,0285	0,0111
C6	0,0170	0,0258	0,0091
C7	0,0165	0,0207	0,0099
C8	0,0172	0,0234	0,0099

Tabela 16 – Dados de massa correspondentes ao ensaio realizado a 300 rpm. Além disso, inclui os ensaios com durações de uma e oito horas, todos conduzidos à temperatura de 80°C

		Massa [g]		
Cupom	300rpm_ext_80°C_4h	125rpm_int_80°C_1h	125rpm_ext_80°C_1h	
C1	0,0113	0,0136	0,0119	
C2	0,0106	0,0136	0,0108	
C3	0,0099	0,0126	0,0116	
C4	0,0088	0,0121	0,0095	
C5	0,0075	0,0131	0,0090	
C6	0,0108	0,0121	0,0090	
C7	0,0132	0,0128	0,0143	
C8	0,0165	0,0193	0,0090	
Cupom	125rpm_int_80°C_8h	125rpm_int_80°C_8h	125rpm_int_80°C_4h_R1	
C1	0,0130	0,0148	0,0136	
C2	0,0129	0,0158	0,0134	
C3	0,0149	0,0166	0,0147	
C4	0,0112	0,0159	0,0169	
C5	0,0122	0,0161	0,0179	
C6	0,0140	0,0179	0,0130	
C7	0,0125	0,0145	0,0122	
C8	0,0120	0,0170	0,0137	
Cupom	125rpm_ext_80°C_4h_R1			
C1	0,0155			
C2	0,0210			
C3	0,0201			
C4	0,0239			
C5	0,0206			
C6	0,0140			
C7	0,0145			
C8	0,0107			

Tabela 17 – Dados de massa dos ensaios a 80°C e 60°C; e replicas e trélicas dos ensaios realizados a 125 rpm a 80°C

Massa [g]			
Cupom	125rpm_int_80°C_4h_R2	125rpm_ext_80°C_4h_R2	125rpm_int_80°C_4h_R3
C1	0,0112	0,0127	0,0148
C2	0,0126	0,0149	0,0138
C3	0,0122	0,0169	0,0151
C4	0,0139	0,0189	0,0182
C5	0,0133	0,0170	0,0143
C6	0,0132	0,0191	0,0154
C7	0,0131	0,0201	0,0175
C8	0,0112	0,0204	0,0184
Cupom	125rpm_ext_80°C_4h_R3	125rpm_int_60°C_4h	125rpm_ext_60°C_4h
C1	0,0173	0,0395	0,0391
C2	0,0171	0,0881	0,0418
C3	0,0152	0,0603	0,0431
C4	0,0156	0,1048	0,0447
C5	0,0128	0,1006	0,0368
C6	0,0166	0,1104	0,0411
C7	0,0194	0,0968	0,0380
C8	0,0227	0,1418	0,0409
Cupom	200rpm_int_60°C_4h	200rpm_ext_60°C_4h	300rpm_int_60°C_4h
C1	0,0558	0,0458	0,0447
C2	0,0786	0,0451	0,0495
C3	0,0950	0,0452	0,0447
C4	0,1016	0,0439	0,0495
C5	0,1024	0,0406	0,0476
C6	0,0784	0,0411	0,0602
C7	0,0599	0,0429	0,1019
C8	0,0626	0,0448	0,0630

Tabela 18 – Dados de massa dos ensaios a 60°C, dos ensaios de secagem e dos ensaios com goma diutana

Massa [g]			
Cupom	300rpm_ext_60°C_4h	125rpm_int_80°C_4h_sec24h	125rpm_ext_80°C_4h_sec24h
C1	0,0378	0,0227	0,0250
C2	0,0371	0,0225	0,0305
C3	0,0389	0,0238	0,0296
C4	0,0431	0,0260	0,0334
C5	0,0339	0,0160	0,0301
C6	0,0362	0,0183	0,0235
C7	0,0367	0,0213	0,0240
C8	0,0362	0,0228	0,0202
Cupom	125rpm_int_80°C_4h_sec48h	125rpm_ext_80°C_4h_sec48h	125rpm_int_80°C_4h_sec64h
C1	0,0230	0,0248	0,0225
C2	0,0222	0,0305	0,0222
C3	0,0239	0,0298	0,0236
C4	0,0252	0,0328	0,0251
C5	0,0147	0,0300	0,0166
C6	0,0185	0,0234	0,0181
C7	0,0209	0,0236	0,0207
C8	0,0226	0,0202	0,0224
Cupom	125rpm_ext_80°C_4h_sec65h	125rpm_int_60°C_4h_150ppmdiutana	125rpm_out_60°C_4h_150ppmdiutana
C1	0,0249	0,0319	0,0185
C2	0,0300	0,0195	0,0174
C3	0,0298	0,0170	0,0194
C4	0,0328	0,0224	0,0186
C5	0,0299	0,0484	0,0188
C6	0,0231	0,0388	0,0185
C7	0,0236	0,0279	0,0187
C8	0,0203	0,0191	0,0169

A seguir são apresentados os dados de ensaios preliminares realizados para o desenvolvimento da metodologia descrita neste estudo.

Na Tabela 19, apresentam-se três medidas da rugosidade média Ra na superfície dos cupons, considerando os grupos com e sem tratamento superficial por meio da técnica de tamboreamento. O caso sem tratamento corresponde aos cupons com polimento de fábrica.

Tabela 19 – Rugosidade média, Ra , para os dois grupos de cupons (com e sem tratamento)

Sem tratamento	Ra_1 [m]	Ra_2 [m]	Ra_3 [m]	$Ra_{\text{médio}}$ [m]
C1	$3,91 \times 10^{-8}$	$5,32 \times 10^{-8}$	$3,00 \times 10^{-8}$	$4,08 \times 10^{-8}$
C2	$4,01 \times 10^{-8}$	$4,75 \times 10^{-8}$	$4,58 \times 10^{-8}$	$4,45 \times 10^{-8}$
C3	$4,31 \times 10^{-8}$	$4,23 \times 10^{-8}$	$4,40 \times 10^{-8}$	$4,31 \times 10^{-8}$
C4	$2,91 \times 10^{-8}$	$3,82 \times 10^{-8}$	$5,44 \times 10^{-8}$	$4,06 \times 10^{-8}$
Média				$4,22 \times 10^{-8}$
Com tratamento	Ra_1 [m]	Ra_2 [m]	Ra_3 [m]	$Ra_{\text{médio}}$ [m]
C1	$2,45 \times 10^{-7}$	$2,10 \times 10^{-7}$	$2,63 \times 10^{-7}$	$2,39 \times 10^{-7}$
C2	$2,01 \times 10^{-7}$	$2,02 \times 10^{-7}$	$2,11 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-7}$
C3	$2,08 \times 10^{-7}$	$2,12 \times 10^{-7}$	$1,94 \times 10^{-7}$	$2,38 \times 10^{-7}$
C4	$2,909 \times 10^{-7}$	$3,14 \times 10^{-7}$	$3,10 \times 10^{-7}$	$3,05 \times 10^{-7}$
Média				$4,47 \times 10^{-7}$

Na Tabela 19, lista-se três medidas de rugosidade média Ra , sobre a superfície do filme de carbonato de cálcio sobre os cupons para os grupos de cupons com e sem

tratamentos.

Tabela 20 – Rugosidade média, Ra , para o filme de carbonato de cálcio correspondente aos dois grupos de cupons (com e se tratamento)

Sem tratamento	Ra_1 [m]	Ra_2 [m]	Ra_3 [m]	Ra_médio [m]
C1	9,70E-07	1,07E-06	1,02E-06	1,02E-06
C2	1,51E-06	2,40E-06	1,48E-06	1,80E-06
C3	1,13E-06	1,13E-06	1,35E-06	1,20E-06
C4	1,10E-06	1,36E-06	1,09E-06	1,18E-06
Com tratamento	Ra_1 [m]	Ra_2 [m]	Ra_3 [m]	Ra_médio [m]
C1	9,59E-07	9,23E-07	9,19E-07	9,34E-07
C2	1,07E-06	9,66E-07	1,15E-06	1,06E-06
C3	1,25E-06	1,47E-06	1,74E-06	1,49E-06
C4	1,44E-06	1,86E-06	1,05E-06	1,45E-06

Tabela 21 – Massa de carbonato de cálcio aderida na superfície dos cupons para os dois grupos de cupons (sem e com tratamento)

Cupons	Massa sem tratamento [g]			Massa com tratamento [g]		
	Antes	Depois	Varição (Sem)	Antes	Depois	Varição (Com)
C1	19,8134	19,8526	0,0391	20,6350	20,6714	0,0364
C2	20,1643	20,2032	0,0389	20,4588	20,4946	0,0358
C3	19,7631	19,8000	0,0368	20,1429	20,1775	0,0347
C4	20,5696	20,6091	0,0395	19,9150	19,9496	0,0346
Média	20,0776	20,1162	0,0386	20,2879	20,3233	0,0354

A Tabela 22 apresenta os parâmetros ajustados dos modelos físicos, Equação 4.10 para os cupons internos e externos, considerando as medições de taxa e coeficiente de atrito (COF) às temperaturas de 60°C e 80°C. A tabela inclui os valores de f_{base} , amplitude A , pico de tensão de cisalhamento τ_{peak} , largura do perfil de tensão, coeficiente de determinação R^2 e os valores de k_{eff} correspondentes a diferentes rotações do agitador (50, 125 e 300 rpm), permitindo a comparação direta entre as condições experimentais e a eficiência do modelo físico aprimorado.

Tabela 22 – Parâmetros ajustados dos modelos físicos — 60°C e 80°C.

Condição	f_{base}	A	τ_{peak} (Pa)	width (Pa)	R^2	$k_{eff}(50)$	$k_{eff}(125)$	$k_{eff}(300)$
60°C — Taxa								
Internos	0,027582	0,046983	1,0638	3,0676	0,9334	3,58	7,46	15,02
Externos	0,031774	0,046936	0,0000	2,0678	0,9267	3,58	7,46	15,02
60°C — COF								
Internos	0,255149	0,070066	0,2870	2,5665	0,2482	3,58	7,46	15,02
Externos	0,254170	0,097198	1,0925	5,2544	0,5458	3,58	7,46	15,02
80°C — Taxa								
Internos	0,007328	0,007176	0,4665	2,7766	0,6404	4,26	8,88	17,88
Externos	0,007726	0,012434	1,5861	5,8424	0,8556	4,26	8,88	17,88
80°C — COF								
Internos	0,198157	0,020017	0,0000	2,7365	0,7568	4,26	8,88	17,88
Externos	0,203926	0,009950	0,0264	5,8424	0,3384	4,26	8,88	17,88

ANEXO A – Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada nos testes de incrustação descritos na seção 3.2, representada na Figura 19, é um caso particular da unidade experimental dimensionada e especificada conforme Cosmo (2023).

A Figura 78 corresponde ao fluxograma construtivo da unidade experimental multipropósito. Nele, representam-se: os sistemas auxiliares, necessários à operação do reator, seus equipamentos utilizados e os itens avulsos. Exemplos de itens avulsos são a sonda de medição do pH da solução, descrita na seção 3.2.3 e o conjunto eixo, agitador e gaiola de cupons, descrito na seção 3.2.1.

