

PEDRO DINIZ LIMA MURAKOSHI

**Análise dos fenômenos de corrosão e incrustação:
uso da ferramenta de computação *PHREEQC* com utilização dos
parâmetros que influenciam a saturação do CaCO_3 e da FeCO_3**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

SÃO PAULO

2023

PEDRO DINIZ LIMA MURAKOSHI

**Análise dos fenômenos de corrosão e incrustação:
uso da ferramenta de computação PHREEQC com utilização dos
parâmetros que influenciam a saturação da CaCO_3 e da FeCO_3**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

Área de concentração: Produção

Orientador: Prof. Dr Jean Vicente Ferrari

SÃO PAULO

2023

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

Catálogo-na-publicação

Murakoshi, Pedro Diniz Lima

Análise dos fenômenos de corrosão e incrustação: uso da ferramenta de computação PHREEQC com utilização dos parâmetros que influenciam a saturação do CaCO_3 e da FeCO_3 / P. D. L. Murakoshi -- São Paulo, 2023.

52 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Aço carbono 2.Depósitos minerais 3.Corrosão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família por todo apoio dedicado a mim durante esses longos anos de faculdade. Dedico em especial a minha namorada que me ajudou em momentos difíceis e conturbados. Também gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Rafael Gioria pela ajuda na confecção dos gráficos utilizados no trabalho.

“Digo: o real não está na saída nem na
chegada: ele se dispõe para a gente é
no meio da travessia.”
(Guimarães Rosa).

RESUMO

Na área de produção de petróleo e gás, os fenômenos de corrosão e incrustação ocorrem na superfície do aço-carbono ao mesmo tempo, sendo que um fenômeno pode interferir no outro. A proteção que as camadas de incrustação de CaCO_3 (calcita) e FeCO_3 (siderita) formadas conferem contra a corrosão dependem da competição entre o fenômeno da precipitação destes sais e da corrosão do aço-carbono, que é um material comumente utilizado associado à presença de inibidores de corrosão. Este trabalho objetiva utilizar dados publicados de trabalhos focados em corrosão e que disponibilizaram dados de concentração salina (ex.: íons Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-}), pressão parcial de CO_2 e temperatura e suas respectivas taxas de corrosão generalizadas para serem utilizados em modelos focados na predição de precipitação de FeCO_3 e de CaCO_3 . Ao final, relaciona-se o efeito que as camadas de incrustação tiveram sobre as respectivas taxas de corrosão.

Palavras-chave: corrosão, incrustação, CaCO_3 .

ABSTRACT

In the oil and gas production field, corrosion and scaling co-occur on the surface of carbon steel, with one phenomenon potentially interfering with the other. Protection against corrosion of CaCO_3 (calcite) and FeCO_3 (siderite) scale layers depends on the competition between these salts' precipitation phenomenon and the corrosion of carbon steel, which is a commonly used material in conjunction with corrosion inhibitors. This study aims to utilize published data from corrosion-focused works that provided information on saline concentration (e.g., Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} ions), CO_2 partial pressure and temperature and their corresponding generalized corrosion rates to be used in models focused on predicting the precipitation of FeCO_3 and CaCO_3 . Ultimately, it is expected to relate the scaling layers' effect on the respective corrosion rates.

Keywords: corrosion, scaling, CaCO_3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI para a siderita (FeCO_3) (Dados da Tabelas 1 e 5).....	33
Figura 2- Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI da calcita (CaCO_3). (Dados das Tabelas 1 e 5)	34
Figura 3 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI para a siderita (FeCO_3) e para calcita (CaCO_3) (Dados da Tabelas 1 e 5).....	35
Figura 4 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão e SI (Dados da Tabelas 4 e 5).....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO_3^-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca.....	23
Tabela 2 - Dados de entrada para validação do PHREEQC	28
Tabela 3 - Índice e razão de saturação para Calcita e Siderita considerando os dados da Tabela 1	28
Tabela 4 - Dados de entrada: valores de referência para teores de íons de cálcio, bicarbonato e íons de ferro dos trabalhos de Neville et al. (2005) e Rogowska et al. (2016) para serem utilizados no caso de informações faltantes dos trabalhos de corrosão	29
Tabela 5 – Índices de saturação da calcita e siderita calculados no PHREEQC a partir dos dados retirados da Tabela 4.....	30
Tabela 6 – Cálculo do Índice de Saturação da siderita para cenários individuais de simulação, porém na ausência de Ca^{2+}	32

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Objetivo.....	12
1.1.1	Geral.....	12
1.1.2	Específico	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Corrosão na área de óleo e gás	13
2.1.1	Mecanismo de corrosão relacionados a calcita e siderita.....	13
2.2	Incrustação na área de óleo e gás	14
2.2.1	Mecanismo de incrustação relacionados a calcita e siderita	14
2.3	<i>Relevância do PHREEQC como ferramenta acadêmica</i>	<i>14</i>
2.3.1	Modelo de Oddo-Tomson	15
2.3.2	Métodos para cálculo computacional do equilíbrio químico.....	17
2.3.3	Índice de Saturação de Langelier	19
2.4	<i>Trabalhos com foco em corrosão para extração dos dados de input...</i>	<i>21</i>
3	METODOLOGIA.....	27
3.1	Entrada de dados no PHREEQC	27
3.2	Checagem de dado publicado de índice de saturação utilizando PHREEQC.....	27
3.3	Dados de entrada para cálculo do SI retirados dos trabalhos com foco em corrosão.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5	CONCLUSÃO.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

A corrosão e a incrustação são problemas significativos na indústria do petróleo, afetando a eficiência e a segurança das operações. O primeiro é um fenômeno que envolve a degradação de ligas metálicas ferrosas (como o aço-carbono) ou não ferrosas (como as de níquel) em ambientes contendo agentes como gases dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, um problema comum na produção de petróleo e gás. Esse processo pode ser acelerado pela presença de enxofre elementar, levando a problemas de corrosão catastróficos, como observado por Khaksar e Shirokoff (2017).

A incrustação, por outro lado, é um problema que surge devido à água produzida ou injetada - uma preocupação central para a indústria de petróleo e gás. A água produzida aumenta à medida que o campo envelhece, trazendo custos adicionais para o projeto, incluindo custos de elevação, tratamento, manutenção, incrustação tubular, problemas de corrosão, bactérias, material radioativo naturalmente ocorrente e regulamentações ambientais (PATEL *et al.*, 2020). Também Florez e Ferrari (Anti-Corrosion Methods and Materials, v. 66, n. 4, p. 507-519, 2019) apresentam que teores elevados de cálcio na água produzida, bem como problemas de corrosão, podem levar a problemas de garantia de fluxo devido à formação de incrustações de carbonato de cálcio, além de carbonato de ferro.

Em um ambiente de CO₂ aquoso, o processo de corrosão do aço carbono ocorre através de um processo eletroquímico, o qual envolve a dissolução do ferro e evolução catódica do hidrogênio. Assim, tem-se duas reações independentes, no entanto, com relação a reação catódica, ainda não é bem estabelecido se o H₂CO₃ também pode ser diretamente reduzido ou se dissocia para formar bicarbonato (HCO₃⁻) (ROGOWSKA *et. al*, 2016).





O produto mais comum da corrosão formado em um ambiente de CO_2 aquoso é o carbonato de ferro (FeCO_3), quando as concentrações de Fe^{2+} e CO_3^{2-} ultrapassam o limite da solubilidade. Desta maneira, a formação de FeCO_3 acontece como na reação a seguir:



A formação de $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ é possível em um meio aquoso contendo os íons Fe^{2+} , íons de cálcio (Ca^{2+}) e a presença de carbonato. Diversos fatores influenciam a formação de CaCO_3 e FeCO_3 sendo o mais importante a composição da água produzida. (BEZERRA; ROSÁRIO; ROSA, 2013) apresentaram a composição de uma amostra de água de formação do fundo de um poço do pré-sal brasileiro. A composição da água de formação apresentou teores muito elevados de cálcio (14.485 ppm), magnésio (1.184 ppm), alcalinidade (386 ppm em termos de HCO_3^-) e salinidade (282.822 ppm como NaCl).

BARKER et al. (2018) enfatiza a importância do papel da química da água de formação na precipitação de FeCO_3 . A presença de sais dissolvidos adicionais, para além do cloreto de sódio, afeta a força iônica e concentrações elevadas de certas espécies (por exemplo, Ca^{2+}) podem promover a formação competitiva de diferentes camadas em detrimento às de FeCO_3 , o que pode alterar o nível de proteção da superfície do aço-carbono, visto que este precipitado, em determinadas condições de formação tende a ser protetor.

A taxa de precipitação de FeCO_3 é controlada pela taxa de crescimento do cristal e para garantir uma precipitação de incrustação rápida é necessária uma baixa taxa de corrosão e supersaturação. Assim é necessário para formação de incrustação protetiva de FeCO_3 uma alta concentração de íon Fe^{2+} e da pressão parcial de CO_2 alinhados a um pH maior que 5,9 (ROGOWSKA et al. ,2016).

Como na área de produção de petróleo e gás, os fenômenos de corrosão e incrustação podem ocorrer concomitantemente na superfície do aço-carbono, sendo que um fenômeno pode interferir no outro, este trabalho focará no efeito que as camadas de incrustação (CaCO_3 e FeCO_3) tiveram sobre a taxa de corrosão do aço-carbono. Para tal, serão utilizados dados disponíveis na literatura que possuíam foco na corrosão bem como um modelo de predição da precipitação das incrustações que utiliza o método da lei de ação das massas estendido (simulador geoquímico PHREEQC), verificando e discutindo se as predições às incrustações tiveram efeito sobre os processos corrosivos.

1.1 Objetivo

1.1.1 Geral

Correlacionar o efeito de tendência estimada da formação das camadas de incrustação (CaCO_3 e FeCO_3) teve sobre a taxa de corrosão e sobre as características delas (ex.: camadas homogêneas, com ou sem defeitos).

1.1.2 Específico

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Obter dados de concentração dos íons ferro (Fe^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), bicarbonato (HCO_3^-), sódio (Na^+), cloro (Cl^-), condições de pH, temperatura e pCO_2 de trabalhos da literatura acadêmica que focam na influência do meio corrosivo no comportamento corrosivo dos materiais aplicados na indústria de óleo e gás;
- Calcular o índice de saturação do carbonato e da siderita e assim estimar o potencial de incrustação usando o PHREEQC;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão na área de óleo e gás

A corrosão é um desafio significativo na indústria de petróleo e gás, com implicações diretas na integridade das infraestruturas, segurança operacional e eficiência econômica. Ela ocorre quando os materiais metálicos, comumente usados em tubulações, tanques de armazenamento e equipamentos de produção, interagem com o ambiente corrosivo presente nas operações de petróleo e gás. Este ambiente pode incluir água, sais, gases ácidos (como o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio) e microrganismos, todos os quais podem acelerar a taxa de corrosão (KHANFAR; SITEPU, 2021).

2.1.1 Mecanismo de corrosão relacionados a calcita e siderita

A presença de minerais como calcita e siderita pode influenciar significativamente os mecanismos de corrosão em ambientes de petróleo e gás. A calcita, por exemplo, pode formar incrustações nas superfícies metálicas, o que pode tanto proteger o metal subjacente da corrosão, quanto criar condições para a corrosão sob esta incrustação. A siderita, por outro lado, é frequentemente formada como produto da corrosão em ambientes ricos em CO_2 e pode formar uma camada protetora na superfície do metal, reduzindo a taxa de corrosão. No entanto, a formação e a estabilidade dessas camadas de minerais podem ser influenciadas por uma variedade de fatores, incluindo a composição do fluido, a temperatura, a pressão e a presença de microrganismos (KHANFAR; SITEPU, 2021).

2.2 Incrustação na área de óleo e gás

A incrustação é outro problema significativo na indústria de petróleo e gás. Ela ocorre quando os sais dissolvidos nos fluidos de produção se precipitam e se acumulam nas superfícies internas das tubulações e equipamentos. A incrustação pode reduzir a eficiência do fluxo de fluidos, danificar equipamentos e aumentar os custos operacionais. Os tipos comuns de incrustações incluem carbonatos, como a calcita, e sulfatos, como a barita e a anidrita (GANGULY; TUNGESVIK; KELLAND, 2023).

2.2.1 Mecanismo de incrustação relacionados a calcita e siderita

A formação de incrustações de calcita e siderita é influenciada por uma variedade de fatores, incluindo a concentração de íons no fluido aquoso, a temperatura, a pressão e o pH. A calcita, por exemplo, pode se precipitar quando a concentração de íons de cálcio e carbonato no fluido excede a solubilidade do mineral. A siderita, por outro lado, pode se formar em ambientes ricos em ferro e CO_2 . A formação de incrustações pode ser exacerbada por mudanças nas condições operacionais, como um aumento na temperatura ou uma queda na pressão, que podem levar à supersaturação dos sais e à subsequente precipitação. No entanto, a formação de incrustações pode ser gerenciada através do uso de inibidores de incrustação, que podem prevenir a nucleação e/ou crescimento de incrustações como a calcita (GANGULY; TUNGESVIK; KELLAND, 2023).

2.3 Relevância do PHREEQC como ferramenta acadêmica

O PHREEQC (PARKHURST et al. , 2013) é uma ferramenta de modelagem geoquímica amplamente utilizada em pesquisas acadêmicas e industriais. Ele é capaz de simular uma variedade de processos químicos e físicos, tornando-o uma ferramenta valiosa para estudar e prever fenômenos complexos em geociências e engenharia ambiental.

Um exemplo da aplicação do PHREEQC é a modelagem de interações água-rocha em sistemas de águas subterrâneas. No estudo de HAFID et al. (2023), o PHREEQC foi usado para investigar as relações hidroquímicas entre diferentes níveis de dois sistemas aquíferos na bacia de Wadi Mya, na Argélia. A modelagem geoquímica ajudou a entender a origem da mineralização, esclarecer a mistura de águas originárias de diferentes aquíferos e destacar a relação entre aquíferos profundos e rasos na bacia.

O PHREEQC também tem sido usado para investigar a recuperação de óleo durante a injeção de água de baixa salinidade. GHORBANI et al. (2022) desenvolveram um modelo geoquímico que inclui os efeitos da composição do óleo e das propriedades físicas do óleo nas interações entre o óleo, a água e a rocha. O modelo foi validado usando vários conjuntos de dados experimentais disponíveis na literatura, e os resultados estavam em linha com as medições do ângulo de contato e do potencial zeta, que são os principais índices para a determinação da molhabilidade da rocha.

Além disso, o PHREEQC tem sido usado para melhorar a avaliação geoquímica em estágios de desenvolvimento de projetos de mineração. TOUBRI et al. (2021) realizaram uma análise paramétrica que simula o efeito de várias assembleias minerais na qualidade do lixiviado recuperado de células de intemperismo. O modelo cinético utilizado simulou a difusão de elementos químicos das superfícies minerais para a água dos poros, ajudando a iluminar a evolução do pH para vários cenários de proporção mineral.

2.3.1 Modelo de Oddo-Tomson

Oddo e Tomson (TOMSON; ODDO, 1999) propuseram o cálculo do potencial de incrustação através de seu próprio índice, de Oddo-Tomson, assim relacionando os fenômenos de incrustação e corrosão, porque também estimam a taxa de corrosão no modelo. Ao fornecer uma maneira de quantificar o potencial de incrustação, a

pesquisa de Oddo e Tomson fornece uma ferramenta valiosa para prever e gerenciar a incrustação em uma variedade de contextos, incluindo a indústria de petróleo e gás.

O índice de saturação (SI) para predição da incrustação de Oddo-Tomson leva em conta o impacto da pressão e pressão parcial do dióxido de carbono no pH da água e na solubilidade do carbonato de cálcio. Este modelo empírico incorpora a correlação da presença de duas ou três fases (água, gás, óleo).

Sua equação é definida:

$$SI = \log_{10} \left[\frac{(Cation)(Anion)}{K_c} \right] \quad (5)$$

Sendo SI o índice de saturação, as concentrações do cátion e ânions não são dadas em termos de atividade e o K_c é a constante de equilíbrio condicional e é em função da temperatura, pressão e força iônica (obtida por uma correlação empírica contendo oito termos)

Neste trabalho não será utilizada esta fórmula para a predição da incrustação, já que o PHREEQC possui seu próprio modelo de cálculo de índice de saturação, o qual será aprofundado posteriormente. Entretanto, é importante mencionar que no PHREEQC parâmetros como concentração dos sais, pressão, temperatura e força iônica - abordados no modelo de Oddo-Tomson - também serão parâmetros de entrada, adicionalmente ao valor de pH, alcalinidade.

Já a predição da taxa de corrosão (V_{cor}) utilizada por Oddo-Tomson é baseada no modelo de De Waard e Lotz (NACE. 1993, pp. 1-17.), sendo função: (i) de (V_{mass}), que é a taxa de transferência de massa na camada limite (dependente do coeficiente de difusão, viscosidade cinemática, taxa de fluxo do fluido, diâmetro e concentração de ácido carbônico e dióxido de carbono). Também existem outras formas empíricas de estimar a taxa de corrosão e através do número de Reynolds e da velocidade da reação na camada limite.

2.3.2 Métodos para cálculo computacional do equilíbrio químico

A literatura científica contém uma grande variedade de métodos computacionais para cálculo de equilíbrio químico, os quais são utilizados para determinar as quantidades de espécies em um sistema químico fechado que minimiza a energia livre de Gibbs.

Para um sistema químico multifásico temos as seguintes reações:

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N V_{mi} a_i \quad (m = 1, \dots, M) \quad (6)$$

Na qual a_i é i -ésima espécie química, v_{mi} é o coeficiente estequiométrico da i -ésima espécie na m -ésima reação (positivo para produtos e negativo para reagentes), N é o número de espécies, e M é o número de reações. Assumindo que todas as reações são linearmente independentes e que $M = N - C$, nos quais N e C são números de espécies e componentes, respectivamente, com $C = \text{rank}(A)$ se a matriz da fórmula, A , é *rank-total*. As reações na equação acima representam ambas as reações homogêneas e heterogêneas.

Considerando um equilíbrio e que todas as espécies do sistema químico são estáveis, a seguinte equação de lei de ação das massas (LMA) deve ser satisfeita para cada reação na equação 7:

$$K_m = \prod_{i=1}^N a_i^{V_{mi}} \quad (7)$$

Nesta equação, temos $K_m(T,P)$ que denota a constante de equilíbrio da m -ésima reação. Essas equações LMA podem ser formuladas como problemas de minimização da energia livre de Gibbs.

No entanto, a utilização de equações de lei de ação das massas para cálculos de equilíbrio químico multifásico resulta em dificuldades algorítmicas. Já que equações de ação das massas são somente válidas quando todas as espécies participantes nas reações correspondentes são estáveis no equilíbrio. Isso sugere que em alguma iteração durante os cálculos de equilíbrio, as equações de ação das massas precisem

ser removidas ou adicionadas às válidas equações de ação das massas em uso. Essa adição ou remoção das equações de ação das massas podem ser realizadas através de rigorosos testes de estabilidade de fase ou baseadas num critério *ad-hoc* para estabilidade das fases, o que presume características específicas do sistema químico.

Assim surgiu a derivação da equação da lei de ação das massas estendida (xLMA):

$$K_m = \prod_{i=1}^N (a_i w_i)^{V_{mi}} \quad (8)$$

Aqui, w_i é o fator estabilizador necessário para cada espécie química que permite a equação xLMA ser válida mesmo quando suas reações correspondentes são espécies instáveis no equilíbrio.

Derivando a equação xLMA através das equações GEM:

$$w_i := \exp\left(-\frac{z_i}{RT}\right) \quad (9)$$

Sabendo que a i -ésima espécie é estável no equilíbrio, temos $z_i = 0$, implicando que $w_i = 1$. E se todas as espécies são estáveis no equilíbrio então a xLMA pode ser reduzida a sua forma convencional.

Podemos reescrever o índice de estabilidade de fase, em termos do fator estabilizador de espécie, w_i , como:

$$\Omega^\pi := \sum_{k=1}^{N^\pi} x_k^\pi w_k^\pi \quad (10)$$

Nas quais X_k e W_k são frações molares e fatores estabilizadores da k -ésima espécie na π -ésima fase. Caso a π -ésima fase seja uma fase pura com uma única espécie com índice global i então Ω^π reduz a w_i .

Ainda segundo LEAL et al. (2017), o método recorrido pelo software PHREEQC corresponde ao método da lei de ação das massas estendido (xLMA), no qual é utilizado o método de pontos interiores para resolver as equações xLMA. Isso inclui a

substituição da condição $n_i z_i = 0$ para $n_i z_i = \tau$, com τ sendo suficientemente pequeno ($\tau \leq 10^{-25}$).

Podemos formular o problema para encontrar a raiz multi-dimensional:

Encontrar (n, z) para:

$$f(n, z) = 0, \text{ para todo } (n, z) \geq 0' \quad (11)$$

onde f é a função residual definida como:

$$f(n, z) = \begin{bmatrix} \ln K - v \ln a + vz \\ An - b \\ NZe - re \end{bmatrix}, \quad (12)$$

com $N = \text{diag}(n_1, \dots, n_n)$, $Z = \text{diag}(z_1, \dots, z_n)$, $e = [1, \dots, 1]^T$.

2.3.3 Índice de Saturação de Langelier

O Índice de Saturação de Langelier (LSI) é um modelo de equilíbrio derivado de conceitos teóricos de saturação que indica o grau de saturação do carbonato de cálcio na água, sendo proposto por Langelier no ano de 1946 (GRADES, 2004).

Seu cálculo ocorre através da diferença entre o pH da água medido e o pH calculado quando esta água se encontra saturada com CaCO_3 ou em equilíbrio (pHe), o qual é obtido por meio da relação entre os coeficientes A, B, C e D.

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pHe} \quad (13)$$

$$\text{pHe} = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (14)$$

Em que:

$$A = (\text{Log}_{10}[\text{STD}] - 1)/10$$

$$B = [-13,12 \text{ Log}_{10}(T+273)] + 34,55$$

$$C = \text{Log}_{10}[\text{Ca}^{2+}] - 0,4$$

$$D = \text{Log}_{10}[\text{Alcalinidade}]$$

2.4 Trabalhos com foco em corrosão para extração dos dados de *input*

ESMAEELY et al. (2013) exploram o impacto do Ca^{2+} no comportamento da corrosão do aço em ambientes simulados de aquíferos salinos, relacionados à injeção e armazenamento de CO_2 . O estudo revela que concentrações baixas de Ca^{2+} (abaixo de 100 ppm) não afetam significativamente a taxa de corrosão, enquanto concentrações mais elevadas (1.000 ppm ou mais) resultam em taxas de corrosão mais altas e observação de corrosão localizada por pite em concentrações de 10.000 ppm de Ca^{2+} .

Outro trabalho de ESMAEELY et al. (2016) se concentra em identificar se o Cl^- ou Ca^{2+} são os responsáveis pela corrosão localizada do aço em soluções de CO_2 e investigar o efeito do fluxo na camada protetora de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$. Os resultados indicam que a presença de Ca^{2+} inicia a corrosão localizada e que o fluxo da solução altera a formação da camada, tornando a camada de $\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{CO}_3$ menos protetora em condições de maior agitação.

Já RIZZO et al. (2020) avalia o efeito da água do mar no comportamento da corrosão do aço L80-1Cr em um ambiente de produção de petróleo. Descobre-se que a água do mar leva à formação de uma camada de corrosão mais porosa e frágil, composta por carbonato de cálcio e ferro. Observou-se também que a redução da temperatura, devido à maior fração de água, pode ser um fator significativo na redução da vida útil do tubo de produção.

O trabalho de ROGOWSKA et al. (2016) investiga a corrosão de fios de aço em soluções com diferentes concentrações de Fe^{2+} . A pesquisa demonstra que taxas de corrosão mais baixas são alcançadas em soluções altamente supersaturadas com Fe^{2+} , onde a formação de uma camada de corrosão protetora de FeCO_3 é facilitada. Este estudo sugere que a concentração inicial de Fe^{2+} desempenha um papel crítico na formação e na eficácia da camada protetora.

O estudo realizado por MANSOORI et al. (2019) examina a influência dos íons de cálcio e da incrustação de CaCO_3 na corrosão do aço sob condições de CO_2 , enfocando especificamente em ambientes com altas concentrações de cálcio. A pesquisa aborda como a camada não protetora de CaCO_3 atua como uma barreira de transferência de massa, potencialmente favorecendo a precipitação de FeCO_3 , sem causar corrosão localizada nas condições experimentais testadas.

A Tabela 4 compreende o compilado de dados provenientes dos artigos de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELY et. al (2016), RIZZO et al. (2020), ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019) cujo escopo está dentro do estudo deste trabalho, no qual serão relacionados os índices de saturação com a presença e formação de camadas protetoras e suas respectivas taxas de corrosão.

Tabela 1 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO_3^-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO ₃ ?
Esmaeely et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	10	10	0,6 mm/ano	Sim FeCO ₃ e CaCO ₃ numa camada espessa	Não	Sim
Esmaeely et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	100	10	Não determinado	Sim camada dupla na superfície do aço	Não	Sim
Esmaeely et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	1000	10	1,3 mm/ano	Sim FeCO ₃ , CaCO ₃ e Fe _x Ca _y CO ₃ , mistura de CaCO ₃ com solução sólida de Fe _x Ca _y CO ₃ na superfície do aço	Não	Não
Esmaeely et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	10000	10	0,7 mm/ano	Sim, FeCO ₃ , CaCO ₃ e Fe _x Ca _y CO ₃ , formação de Fe _x Ca _y CO ₃ com alta concentração de Ca ²⁺ na superfície do aço	Indícios de corrosão por pite (6mm/yr)	Não

Tabela 1 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO_3^-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca (continua)

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO ₃ ?
Esmaeely et al. (2016)	80	5,5	1000*	0,5 atm	151732	24268	0	500*	1 mm/ano	Sim, FeCO ₃ , parcialmente coberto por cristais de FeCO ₃	Não	Sim, formação de camada protetora parcial
Esmaeely et al. (2016)	80	5,3	1000*	0,5 atm	3933	6067	10000	500*	0,2 mm/ano	Sim, FeCO ₃ , superfície coberta não uniformemente	Sim, profundidade de pite de 134µm	Sim, formação de camada protetora parcial
Rizzo et al. (2020)	40	5,1	140	0,9 bar	11089	20108	434	500*	1 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não
Rizzo et al. (2020)	40	5,5	400	0,9 bar	23690	40697	2209	500*	1 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não
Rizzo et al. (2020)	60	5,3	140	0,8 bar	11089	20108	434	500*	2,5 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não

Tabela 1 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO_3^-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca (continua)

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO ₃ ?
Rizzo et al. (2020)	60	5,7	400	0,8 bar	23690	40697	2209	500*	2,5 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não
Rizzo et al. (2020)	80	5,6	140	0,5 bar	11089	20108	434	500*	3mm/ano	Sim, CaCO ₃ e FeCO ₃ camada de carbonato de ferro menos compacta e quebradiça	Não	Sim, formação de camada de CaCO ₃ não protetora
Rizzo et al. (2020)	80	6	400	0,5 bar	23690	40697	2209	500*	3,5mm/ano	Sim, CaCO ₃ e FeCO ₃ , a precipitação de CaCO ₃ não protetivo interferiu na formação de FeCO ₃ protetivo	Não	Sim, formação de camada de CaCO ₃ não protetora
Rizzo et al. (2020)	80	4,7	61	1 atm	23690	40697	434	0	1339 µm/ano	Sim, Fe ₃ C, incrustação constituída por Fe ₃ C integrado a matriz FeCO ₃	Não	Não se aplica

Tabela 1 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO_3^-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca (conclusão)

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO ₃ ?
Rogowska et al. (2016)	20	5,6	869	1 atm	9656	14889	419	370	788 µm/ano	Sim, Fe ₃ C, incrustação constituída por Fe ₃ C integrado a matriz FeCO ₃	Não	Não se aplica
Rogowska et al. (2016)	20	5,7	1184	1 atm	9656	14889	419	514	373 µm/ano	Sim, FeCO ₃ , formação de dupla camada	Não	Não se aplica
Rogowska et al. (2016)	20	6,2	2901	1 atm	9656	14889	419	1300	165 µm/ano	Sim, FeCO ₃ , formação de dupla camada mais espessa do que a de 514mg/L	Não	Não se aplica
Mansoori et al. (2019)	80	5,5	1000*	0,52 atm	3933	6067	6000	500*	2,3 mm/ano	Sim, FeCO ₃ e CaCO ₃ , camada adjacente à superfície do aço	Não	Sim, formação de camada de CaCO ₃ não protetora

Fonte: Trabalhos de corrosão de Esmaeely et al. (2013), Esmaeelly et al. (2016), Rizzo et al. (2020), Rogowska et al. (2016) e Mansoori et al. (2019).

* Dados de referência da Tabela 3

3 METODOLOGIA

Neste trabalho, uma variedade de contextos ambientais, extraídos de pesquisas publicadas anteriormente com foco em corrosão, serão confrontados, cada um apresentando valores distintos para os parâmetros que controlam a taxa de corrosão por CO₂. Tais pesquisas proverão os dados necessários para o cálculo de saturação utilizando o programa PHREEQC.

Este estudo visa investigar o potencial de incrustação da siderita (FeCO₃) e da calcita (CaCO₃), utilizando dados extraídos de estudos de literatura. As variáveis consideradas incluem a concentração de íons de ferro e cálcio, pCO₂, pH, salinidade, alcalinidade e temperatura. Esses dados serão inseridos no programa PHREEQC para calcular o índice de saturação.

3.1 Entrada de dados no PHREEQC

Como valores de entrada de dados, utilizaremos as concentrações de íons de ferro (Fe²⁺) e cálcio (Ca²⁺), pH, salinidade (Na⁺ e Cl⁻) e alcalinidade (HCO₃⁻), sendo a salinidade a principal responsável pela força iônica da solução, assim como são essenciais as concentrações de íons de ferro e cálcio para que haja a possibilidade de precipitação dos carbonatos, também a alcalinidade e o pH são fatores que alteram a solubilidade sendo importantes entradas no software de PHREEQC. Para um detalhamento mais visual do uso do programa, ver Anexo A.

3.2 Checagem de dado publicado de índice de saturação utilizando PHREEQC

Para checar a utilização do software de uso livre *PHREEQC*, foram utilizados os dados da Tabela 2 de ROGOWSKA et al. (2016) como entradas no cálculo do índice de saturação do carbonato de ferro (FeCO₃). Devido ao *software* aceitar apenas entradas com as concentrações dos íons sódio (Na⁺), cloreto (Cl⁻) em mg/L foram feitos cálculos a partir das massas molares dos elementos envolvidos resultando nas concentrações necessárias para utilização.

Na Tabela 2 são apresentados dados obtidos do trabalho de ROGOWSKA et al. (2016), considerando uma das concentrações apresentadas pelo autor, em termos de Fe^{2+} , pH e alcalinidade.

Tabela 2 - Dados de entrada para validação do PHREEQC

Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂ (atm)	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)
20	5,7	1184	1	9656	14889	419	514

Fonte: Rogowska et al. (2016)

A Tabela 3 representa os valores de SI obtidos através da simulação no software *PHREEQC* com os dados da Tabela 2.

Tabela 3 - Índice e razão de saturação para Calcita e Siderita considerando os dados da Tabela 2

	Calcita	Siderita
SI (PHREEQC)	-0,46	1,7
SR* (Rogowska et al. 2016)	Não estimado	16

Fonte: Próprio autor

* SI = $\text{Log}_{10}(\text{SR}) = 1,2$

Isso indica que com essas condições da Tabela 2 haverá precipitação de siderita e não de calcita, já que seus respectivos índices de saturação foram 1,7 e -0,46 o que corrobora com o obtido por ROGOWSKA et al. (2016) no caso da siderita, a diferença do SI de ROGOWSKA para SI calculado se dá devido as bases de dados de reações utilizadas serem diferentes. Essa mesma abordagem será utilizada quanto ao uso do *PHREEQC* para estimar os valores de SI dos trabalhos com foco em corrosão.

3.3 Dados de entrada para cálculo do SI retirados dos trabalhos com foco em corrosão

Assim como já introduzido no item 3.2, para simulação no software *PHREEQC* foram definidos e são necessários os seguintes dados de entrada: pCO₂, concentração de Na⁺, concentração de Cl⁻, concentração de Fe²⁺, concentração de Ca²⁺, pH, temperatura e alcalinidade. No entanto, nem todos os trabalhos com foco em corrosão

apresentarão todos os dados necessários para o cálculo do índice de saturação da calcita e da siderita, por isso serão utilizados como referência alguns valores retirados da literatura apresentados na Tabela 4. Esses valores não prejudicam, de forma alguma, os ensaios e análises consequentes da simulação, visto que o foco deste trabalho é desenvolver uma frente de análise dos fenômenos de incrustação não abordados pela literatura utilizada.

Tabela 4 - Dados de entrada: valores de referência para teores de íons de cálcio, bicarbonato e íons de ferro dos trabalhos de Neville et al. (2005) e Rogowska et al. (2016) para serem utilizados no caso de informações faltantes dos trabalhos de corrosão

Alcalinidade	Ca ²⁺	Fe ²⁺
(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
1000	1000	500

Fonte: Neville et al.(2005), Rogowska et al. (2016)

Alguns trabalhos serão selecionados para o cálculo dos índices de saturação na ausência dos íons de cálcio para verificar este efeito sob a formação da camada de siderita.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme apresentado na Tabela 1, nenhum dos trabalhos de corrosão estimaram ou registraram o índice de saturação (*S*) de CaCO_3 e de FeCO_3 , com exceção de ROGOWSKA et al. (2016), cujo artigo calculou a razão de saturação (*SR*) através da fórmula apresentada na seção 3.2.

A Tabela 5 apresenta os resultados dos cálculos dos índices de saturação simulados através do software *PHREEQC* associados às respectivas taxas de corrosão.

Tabela 1 – Índices de saturação da calcita e siderita calculados no PHREEQC a partir dos dados retirados da Tabela 4

Autor	Índice de saturação da Calcita	Índice de saturação da Siderita	Resumo da abordagem experimental
ESMAEELY et al. (2013)	-0,89	1,09	Variação da
	0,43	1,08	concentração de
	1,31	0,98	cálcio (Ca^{2+})
	1,68	0,39	
ESMAEELY et al. (2016)	Não se aplica	2,16	Variação da concentração de Na^+ , Cl^- , Ca^{2+}
	1,62	2,04	
	-1,89	0,29	Variação da
RIZZO et al. (2020)	-0,4	0,95	concentração de
	-1,43	0,6	Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ,
	0,06	1,26	temperatura,
	-0,94	0,84	alcalinidade e pH
	-0,07	1,61	
	-1,62	Não se aplica	
ROGOWSKA et al. (2016)	-0,7	1,34	Variação de
	-0,46	1,7	temperatura, pH,
	0,2	2,67	alcalinidade, da concentração Fe^{2+}
MANSOORI et al. (2019)	1,59	2,23	Não se aplica

Fonte: De autoria própria.

Também para considerar o efeito da presença de cálcio, foram simulados o índice de saturação da siderita para cada cenário individual sem a presença de íons de Ca^{2+} . A Tabela 6 contém as especificações de cada concentração e seus respectivos índices de saturação calculados através do *software PHREEQC*. No índice de saturação da siderita, os valores entre parênteses, referem-se aos valores estimados considerando a presença de Ca^{2+} , conforme Tabela 5.

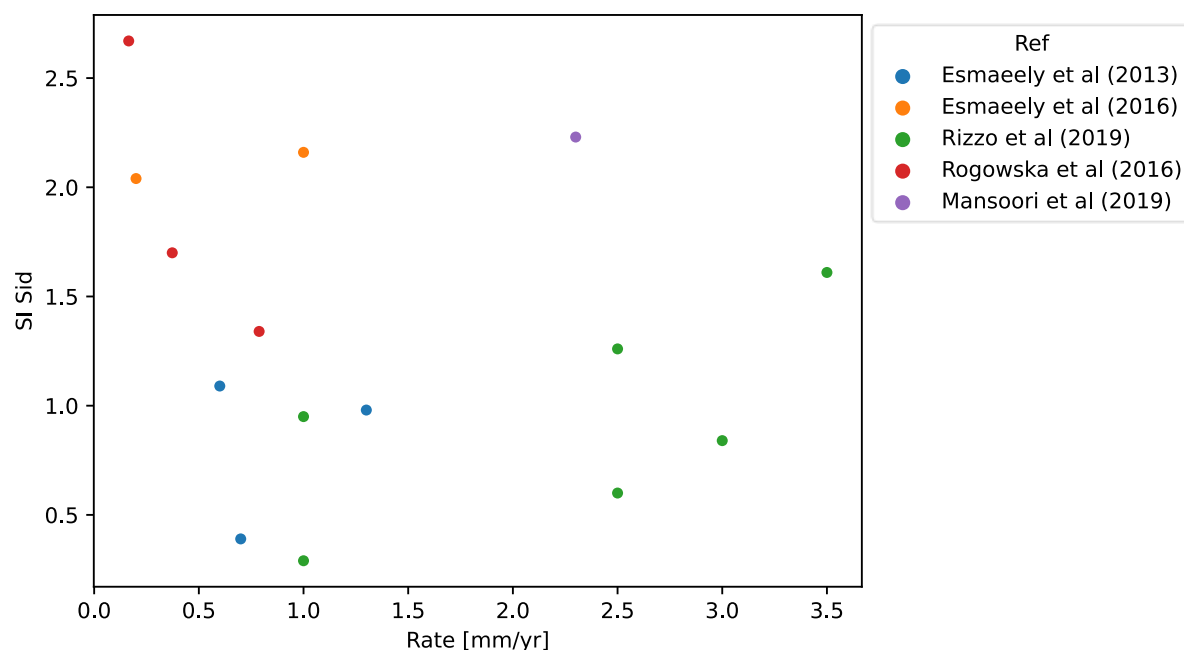
Tabela 2 – Cálculo do Índice de Saturação da siderita para cenários individuais de simulação, porém na ausência de Ca^{2+}

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO_2	Na^+ (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	Índice de Saturação da FeCO_3
ESMAEELY et al. (2013)	80	6,6	1000	0,49 (atm)	3933	6067	0	10	1,09 (1,09)
	40	5,1	140	0,89 (atm)	11089	20108	0	500	0,32 (0,29)
RIZZO et al. (2020)	60	5,3	140	0,79 (atm)	11089	20108	0	500	0,63 (0,60)
	80	5,6	140	0,49 (atm)	11089	20108	0	500	0,88 (0,84)
ROGOWSKA et al. (2016)	20	5,6	869	1 (atm)	9656	14889	0	370	1,37 (1,34)
	20	5,7	1184	1 (atm)	9656	14889	0	514	1,72 (1,70)
	20	6,2	2901	1 (atm)	9656	14889	0	1300	2,68 (2,37)
	80	5,5	1000	0,52 (atm)	3933	6067	0	500	2,67 (2,23)

Fonte: De autoria própria.

Assim foram calculados os índices de saturação da calcita e da siderita conforme mencionado na Tabela 5. A Figura 1 relaciona todas as taxas de corrosão obtidas dos trabalhos de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELY et al. (2016), RIZZO et al. (2020) ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019), com os respectivos índices de saturação calculados da FeCO_3 .

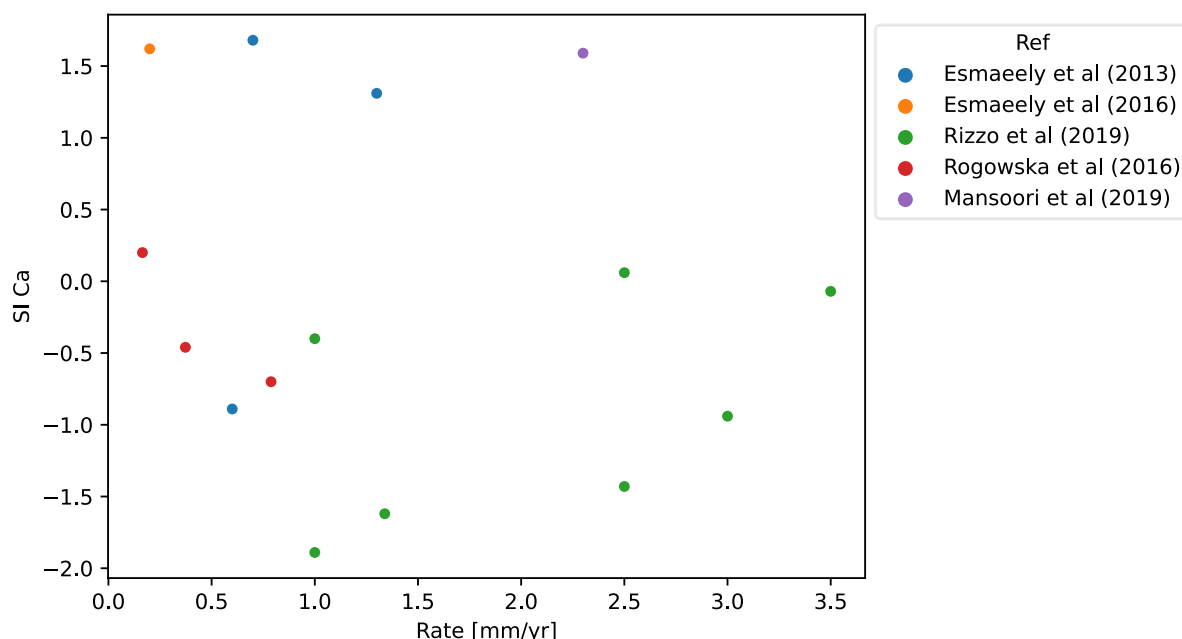
Figura 1 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI para a siderita (FeCO_3) (Dados da Tabelas 1 e 5)



Fonte: De autoria própria.

Já a Figura 2 relaciona todas as taxas de corrosão obtidas dos trabalhos de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELY et al. (2016), RIZZO et al. (2020) ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019), com os respectivos índices de saturação calculados da CaCO_3 .

Figura 2- Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI da calcita (CaCO_3). (Dados das Tabelas 1 e 5)



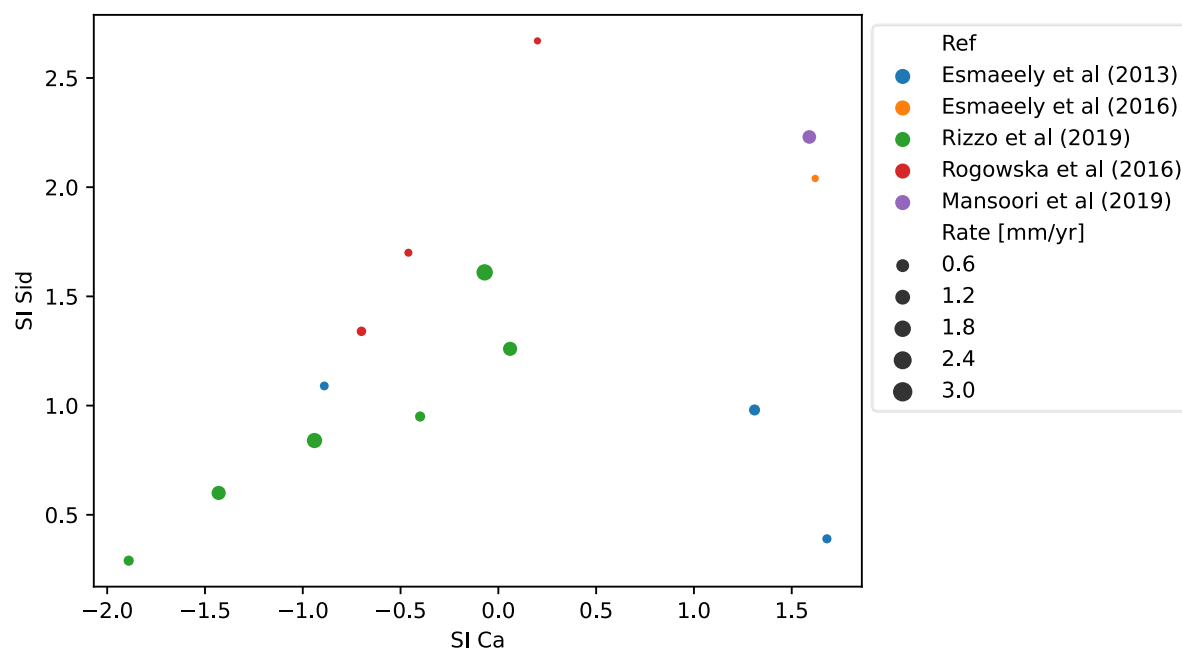
Fonte: De autoria própria.

A análise dos resultados obtidos a partir das Figura 1 e Figura 2 tende a propor a hipótese de que altas taxas de corrosão estão associadas a cenários de baixos potenciais de incrustação. Entretanto, como as condições dos experimentos e cálculos foram diferentes em cada trabalho, se vê a dificuldade de determinar a razão para diminuição das taxas de corrosão ser devido a uma possível camada protetora de FeCO_3 e/ou uma camada de CaCO_3 .

Desta forma, decidiu-se então calcular os índices de saturação da siderita sem a presença de íons Ca^{2+} para cada cenário individual, como apresentado na Tabela 6. Nesta Tabela 6, os valores entre parênteses apresentados referem-se aos dados de SI da Tabela 5, ou seja, na presença de Ca^{2+} .

Analisando os dados dessa tabela e relacionando com a Tabela 5 é possível observar que a ausência íons de cálcio (Ca^{2+}) na solução aumenta a disponibilidade de carbonato, o qual geraria um aumento no SI da siderita quando comparados a mesma simulação contendo íons de cálcio, o que em teoria aumentaria a proteção contra a corrosão, considerando que a siderita é mais protetora que a calcita.

Figura 3 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI para a siderita (FeCO_3) e para calcita (CaCO_3) (Dados da Tabelas 1 e 5)



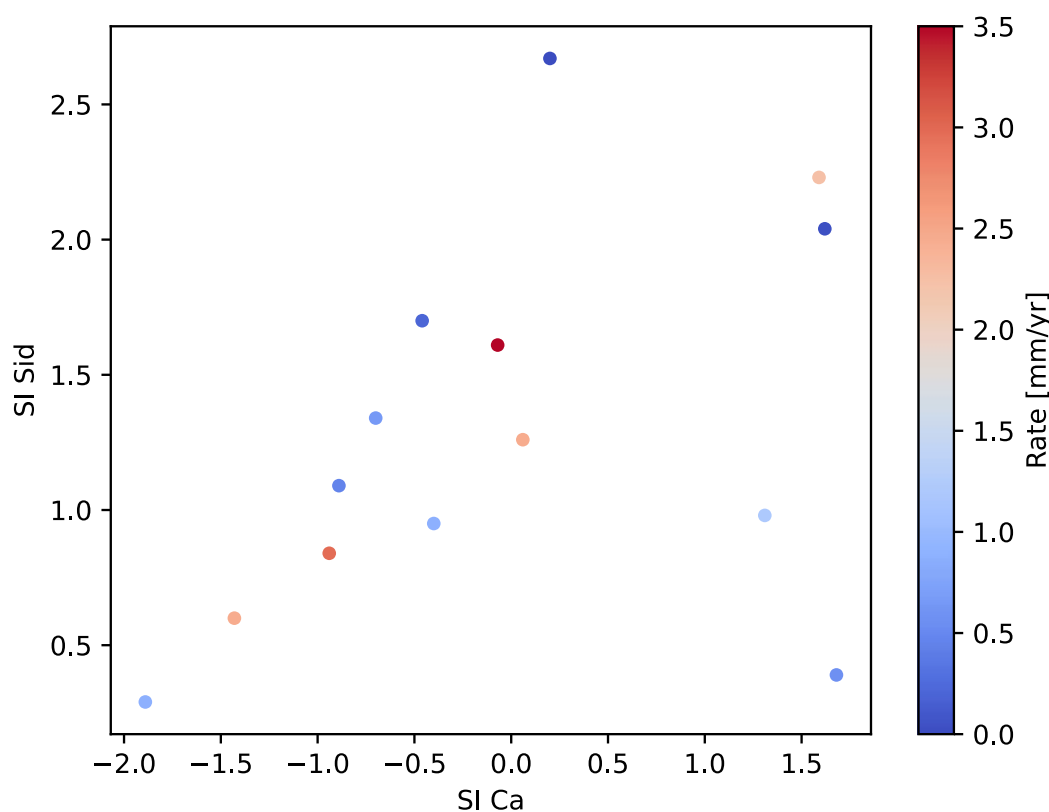
Fonte: De autoria própria.

ESMAEELY et al. (2013) citam que com baixas concentrações de cálcio (10 ppm), a taxa de corrosão diminuiu com o tempo de exposição como resultado da formação de camada protetora de carbonato de ferro (FeCO_3) e/ou carbonato misto ($\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$) ($x + y = 1$), apesar de que na Tabela 1, verifica-se um baixo teor de Fe^{2+} na água para todas as condições analisadas, indicando processo corrosivo do substrato ferroso. Da Figura 3, verifica-se o maior valor de SI para o FeCO_3 e o menor valor de SI para o CaCO_3 na menor taxa de corrosão determinada (com 10 ppm de Ca^{2+}), indicando um efeito protetor da camada de FeCO_3 formada quando não há a presença da camada de CaCO_3 . ESMAEELY et al. (2013) também citam que as maiores concentrações de Ca^{2+} (1000 ppm e 10000 ppm) resultaram na mudança do produto de corrosão de FeCO_3 para CaCO_3 , e uma taxa de corrosão crescente com o tempo.

Também para o outro trabalho de ESMAEELY et al. (2016), houve a presença de camada parcialmente coberta por cristais de FeCO_3 na ausência de Ca^{2+} e camada superficial não uniforme na concentração de 10000 ppm deste íon, ocorrendo inclusive corrosão localizada por pite com profundidade de 134 μm .

Para os experimentos de RIZZO et al. (2020) foram observadas camadas pouco densas e compactadas de Fe_3C e FeCO_3 nas concentrações sob 40°C e 60°C , já os resultados obtidos nas concentrações de 80°C nota-se camada de carbonato de ferro menos compacta e mais quebradiça em relação aos experimentos com as demais temperaturas. Também foi constatada formação de camada não protetora de CaCO_3 (os valores de SI estimados foram quase todos negativos) a qual interferiu na formação e uniformidade da uma camada de FeCO_3 . Neste mesmo sentido, o maior valor de SI calculado para a siderita (Fig. 4) foi justamente, o que foi associado com a maior taxa de corrosão (3,5 mm/ano), o que pode ser indicar o efeito do cálcio sobre a proteção das camadas de FeCO_3 .

Figura 4 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão e SI (Dados da Tabelas 4 e 5)



Fonte: De autoria própria.

No caso de ROGOWSKA et al. (2016) foi verificado incrustação constituída por Fe_3C integrado a matriz de FeCO_3 na concentração de 300 mg/L de Fe^{2+} , formação de dupla camada de FeCO_3 na concentração de 514 mg/L de Fe^{2+} , e dupla camada mais espessa na concentração de 1300 mg/L de Fe^{2+} , com todas as concentrações não

apresentaram corrosão localizada. MANSOORI et al. (2019) destaca a presença de camada de FeCO_3 adjacente à superfície do aço e uma camada não protetora de CaCO_3 sem a presença de corrosão localizada.

Os maiores SI para siderita foram obtidos nas maiores concentrações de ferro associadas com as maiores concentrações de alcalinidade, o que tiveram efeito na redução das taxas de corrosão. No caso da calcita, o efeito sobre a proteção da camada de FeCO_3 foi menor devido provavelmente ao fato dos valores de SI calculados também terem sido negativos (menor tendência de formação de CaCO_3).

Deve-se salientar que nos trabalhos de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELY et al. (2016), RIZZO et al. (2020), ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019) as condições de teste (temperatura, pressão e composição da solução) eram diferentes, de modo que os resultados não seguem uma tendência totalmente linear. No entanto, pela análise da Figura 3 e Figura 4, é possível observar que valores maiores de SI de FeCO_3 indicam menores taxas de corrosão ao contraponto que menores valores de SI de CaCO_3 também apresentam valores menores de taxa de corrosão. Isso possivelmente acontece devido a formação de CaCO_3 diminuir a disponibilidade de carbonato para formação de FeCO_3 e sendo a camada de CaCO_3 menos aderente do que a FeCO_3 apresentando assim uma proteção menor as reações de corrosão.

6 CONCLUSÃO

Verificou-se que a concentração de Ca^{2+} influencia o valor do índice de saturação da siderita. Comparando os dados obtidos, os casos cuja concentração de Ca^{2+} foi nula apresentaram maiores potenciais de incrustação por FeCO_3 devido a uma maior disponibilidade do íon CO_3^- .

Os resultados obtidos a partir dos dados de input dos experimentos de RIZZO et al. (2020) e MANSOORI et al. (2019) permitiram concluir que, mesmo que ocorra a formação de camada de CaCO_3 , não houve proteção significativa associada a corrosão por meio desta camada.

Pela análise dos resultados de maneira global confirmou-se a hipótese de que as taxas de corrosão mais elevadas estão associadas a cenários com menor potencial de incrustação da siderita.

Ainda, há um efeito mais protetor da camada de FeCO_3 formada quando não há a presença de precipitação de CaCO_3 . Este efeito pode ser observado nos resultados de RIZZO et al. (2020), no qual a maior tendência de formação de siderita não foi acompanhada por uma menor taxa de corrosão devido a maior tendência de formação da calcita.

REFERÊNCIAS

- AKPABIO, E. J.; NBSP, E. J. E. Application of Physico-Technological Principles in Demulsification of Water-In-Crude Oil System. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 1–5, 9 ago. 2013.
- ALFALAH, M.; ALBDIRY, M. A Critical Review on Corrosion and its Prevention in the Oilfield Equipment. v. 7, p. 162–189, 1 maio 2017.
- ARISMENDI FLOREZ, Jhonatan Jair e FERRARI, Jean Vicente. Fluid flow effects on CO₂ corrosion: a review of applications of rotating cage methodology. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 66, n. 4, p. 507-519, 2019 Tradução . . Disponível em: <https://doi.org/10.1108/ACMM-08-2018-1986>. Acesso em: 16 nov. 2023.
- BARKER, R. et al. A review of iron carbonate (FeCO₃) formation in the oil and gas industry. *Corrosion Science*, v. 142, p. 312–341, 1 set. 2018.
- BEZERRA, M. C. M.; ROSÁRIO, F. F.; ROSA, K. R. S. A. Scale management in deep and ultradeep water fields. In: *Offshore Technology Conference Brasil, 2013, Rio de Janeiro. Proceedings [...]. Rio de Janeiro: Offshore Technology Conference, 2013.*
- CHEN, T.; NEVILLE, A.; YUAN, M. Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 46, n. 3, p. 185–194, 15 mar. 2005.
- ESMAEELY, S. et al. Effect of Calcium on the Formation and Protectiveness of Iron Carbonate Layer in CO₂ Corrosion. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 912–920, 1 set. 2013.
- ESMAEELY, S. N. et al. Effect of Incorporation of Calcium into Iron Carbonate Protective Layers in CO₂ Corrosion of Mild Steel. **CORROSION**, v. 73, n. 3, p. 238–246, mar. 2017.
- GANGULY, S.; TUNGESVIK, S.; KELLAND, M. A. Phosphonated Iminodisuccinates—A Calcite Scale Inhibitor with Excellent Biodegradability. **ACS Omega**, v. 8, n. 1, p. 1182–1190, 10 jan. 2023.
- GHORBANI, M.; RASHIDI, F.; MOUSAVI-DEHGHANI, A. Investigation of crude oil properties impact on wettability alteration during low salinity water flooding using an improved geochemical model. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6600, 22 abr. 2022.

GODOI, J. M. A.; DOS SANTOS MATAI, P. H. L. Enhanced oil recovery with carbon dioxide geosequestration: first steps at Pre-salt in Brazil. **Journal of Petroleum Exploration and Production**, v. 11, n. 3, p. 1429–1441, 1 mar. 2021.

GONZALEZ-DAVILA, M. et al. The water column distribution of carbonate system variables at the ESTOC site from 1995 to 2004. **Biogeosciences Discussions**, v. 7, 1 mar. 2010.

GOODWIN, M.; MUSA, O.; STEED, J. Problems Associated with Sour Gas in the Oilfield Industry and Their Solutions. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 150730142154006, 30 jul. 2015.

GRADES, E. des A. Modelling and simulation of CO₂ release in multiple-effect distillers for seawater desalination. Jordanien, 184 f. Dissertation (Doktor-Ingenieur). 46 Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-LutherUniversität Halle-Wittenberg in Tafilah, 2004.

HAFID, F. et al. Use of Hydro-chemical Tools to Improve Definitions of the North-Western Sahara Aquifer System, Case of Ouargla Groundwater, Algeria. **Environmental Research, Engineering and Management**, v. 79, n. 1, p. 133–147, 11 abr. 2023.

KHAKSAR, L.; SHIROKOFF, J. Effect of Elemental Sulfur and Sulfide on the Corrosion Behavior of Cr-Mo Low Alloy Steel for Tubing and Tubular Components in Oil and Gas Industry. **Materials**, v. 10, n. 4, p. 430, abr. 2017.

KHANFAR, H. S.; SITEPU, H. Lab Case Study of Microbiologically Influenced Corrosion and Rietveld Quantitative Phase Analysis of X-ray Powder Diffraction Data of Deposits from a Refinery. **ACS Omega**, v. 6, n. 18, p. 11822–11831, 11 maio 2021.

KRISHAN, G. et al. Role of Ion Chemistry and Hydro-Geochemical Processes in Aquifer Salinization—A Case Study from a Semi-Arid Region of Haryana, India. **Water**, v. 13, n. 5, p. 617, jan. 2021.

LEAL, A. M. M. et al. An overview of computational methods for chemical equilibrium and kinetic calculations for geochemical and reactive transport modeling. *Pure and Applied Chemistry*. v. 89, n. 5, p. 597–643, 2017.

LITTLE, M. G.; JACKSON, R. B. Potential impacts of leakage from deep CO₂ geosequestration on overlying freshwater aquifers. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 23, p. 9225–9232, 1 dez. 2010.

MANSOORI, H. et al. Effect of Calcium Ions and CaCO₃ Scale on the CO₂ Corrosion Mechanism of Mild Steel. Em: CORROSION 2019. 24 mar. 2019. . Acesso em: 18 dez. 2023

OKIONGBO, K.; AKPOFURE, E. Identification of hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: a case study of Yenagoa and environs, southern Nigeria. **Global Journal of Geological Sciences**, v. 12, p. 39, 19 jan. 2015.

PATEL, M. et al. Membrane-based downhole oil–water separation (DOWS) technology: an alternative to hydrocyclone-based DOWS. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 5, p. 2079–2088, 1 jun. 2020.

ROGOWSKA, M. et al. Effect of Fe ion concentration on corrosion of carbon steel in CO₂ environment. *Corrosion Engineering Science and Technology*, v. 51, n. 1, p. 25–36, 2 jan. 2016.

RIZZO, R. et al. Corrosion of carbon steel under CO₂ conditions: Effect of CaCO₃ precipitation on the stability of the FeCO₃ protective layer. **Corrosion Science**, v. 162, p. 108214, jan. 2020.

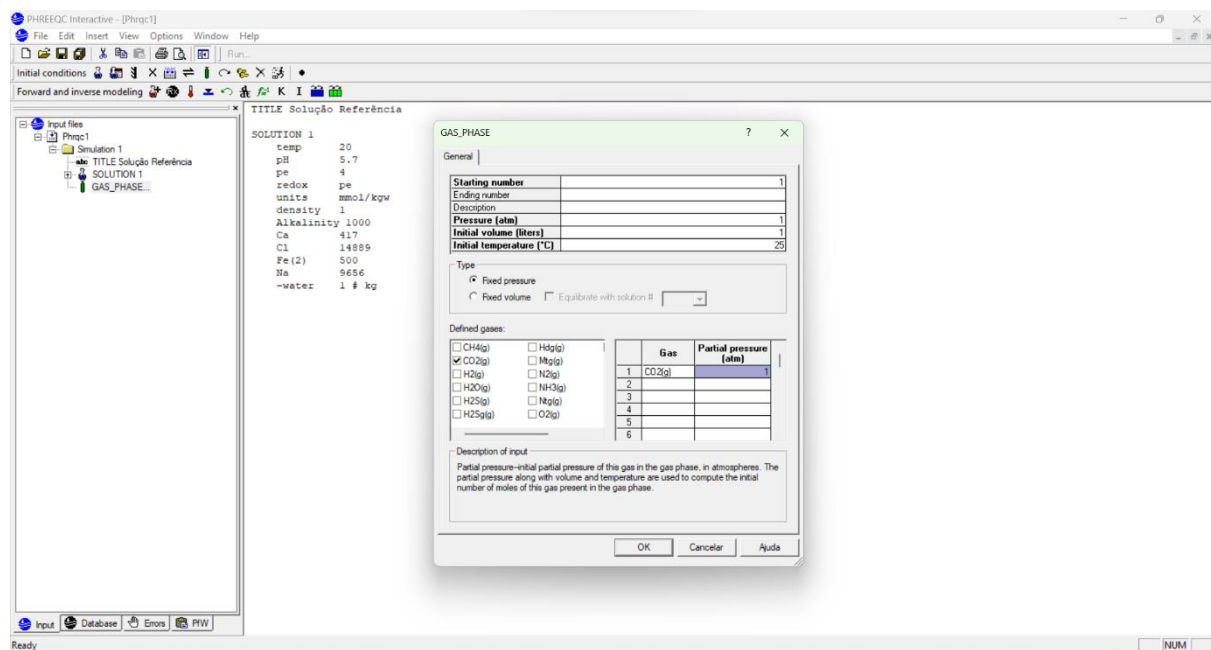
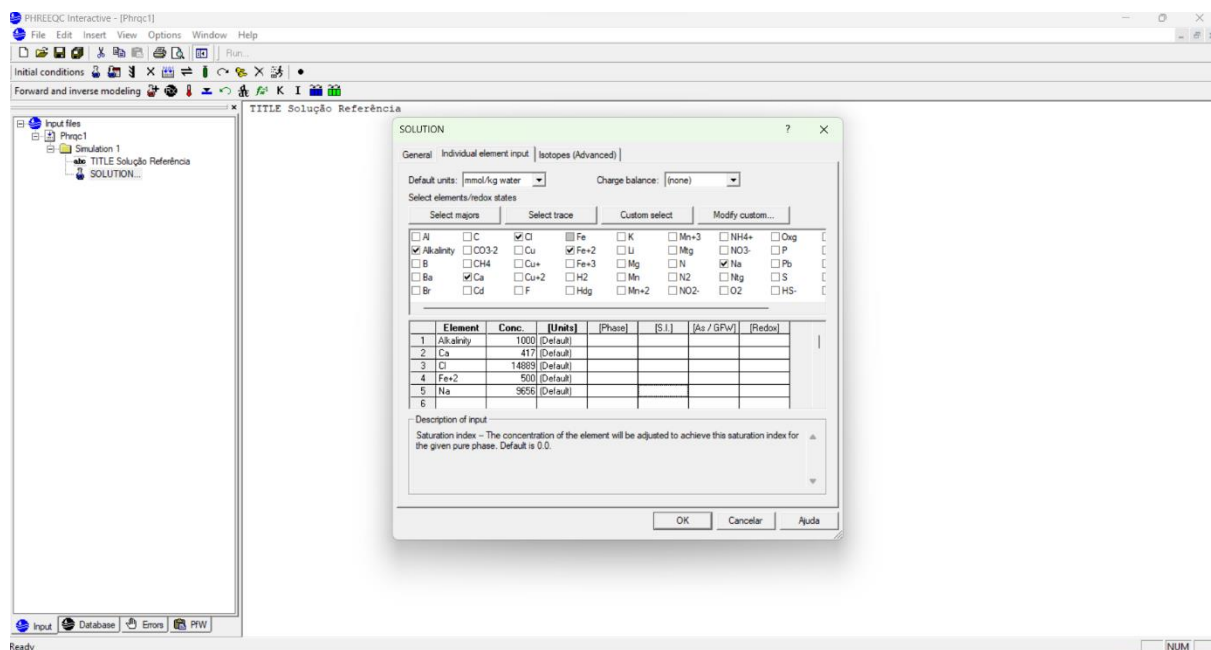
TAVARES, L. M. et al. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 143–152, dez. 2015.

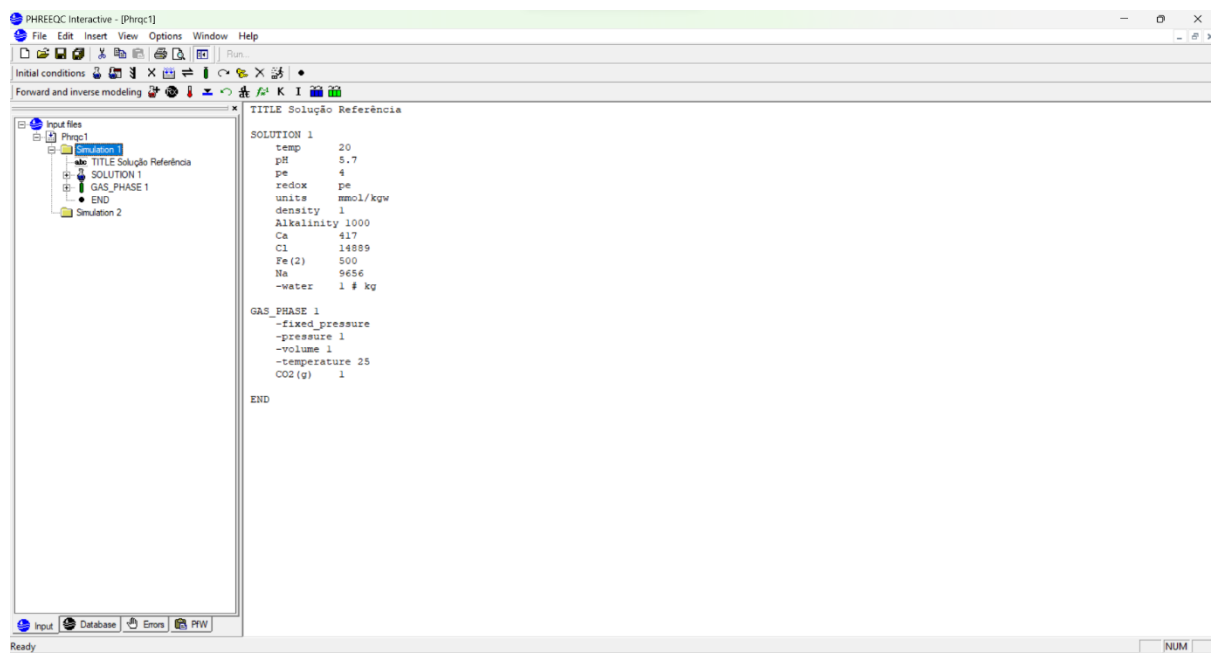
TOMSON, M. B.; ODDO, J. E. **The Prediction of Scale and CO₂ Corrosion in Oil Field Systems**. . Em: CORROSION 99. OnePetro, 25 abr. 1999. Disponível em: <<https://dx.doi.org/>>. Acesso em: 20 jul. 2023

TOUBRI, Y. et al. Incorporating Kinetic Modeling in the Development Stages of Hard Rock Mine Projects. **Minerals**, v. 11, n. 12, p. 1306, dez. 2021.

ANEXO A – Tutorial de entrada de dados no PHREEQC







ANEXO B – Transcrição de uma saída de dados do PHREEQC

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Alkalinity	1.000e+00	1.000e+00
Ca	4.170e-01	4.170e-01
Cl	1.489e+01	1.489e+01
Fe (2)	5.000e-01	5.000e-01
Na	9.656e+00	9.656e+00

-----Description of solution-----

	pH	=	5.700
	pe	=	4.000
Specific Conductance (μS/cm, 20°C)		=	308830
Density (g/cm³)		=	1.37056
Volume (L)		=	1.35608
Activity of water		=	0.561
Ionic strength (mol/kgw)		=	1.344e+01
Mass of water (kg)		=	1.000e+00
Total carbon (mol/kg)		=	1.070e+00
Total CO2 (mol/kg)		=	1.070e+00
Temperature (°C)		=	20.00
Electrical balance (eq)		=	-4.399e+00
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)		=	-16.95
Iterations		=	10
Total H		=	1.120117e+02
Total O		=	5.864569e+01

-----Distribution of species-----

mole V			Log	Log	Log
Species	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma
cm³/mol					
H+	2.864e-06	1.995e-06	-5.543	-5.700	-0.157
0.00					
OH-	4.372e-09	1.925e-09	-8.359	-8.716	-0.356
13.59					
H2O	5.551e+01	5.611e-01	1.744	-0.251	0.000
18.05					
C(4)	1.070e+00				
CaHCO3+	4.087e-01	2.429e-01	-0.389	-0.615	-0.226
9.88					

HCO ₃ ⁻	3.063e-01	1.732e-01	-0.514	-0.761	-0.248	
60.43						
NaHCO ₃	2.617e-01	5.780e+00	-0.582	0.762	1.344	
1.80						
CO ₂	6.719e-02	1.484e+00	-1.173	0.171	1.344	
34.19						
FeHCO ₃ ⁺	2.253e-02	9.881e-01	-1.647	-0.005	1.642	
(0)						
(CO ₂) ₂	1.544e-03	3.410e-02	-2.811	-1.467	1.344	
68.37						
FeCO ₃	2.265e-04	5.003e-03	-3.645	-2.301	1.344	
(0)						
NaCO ₃ ⁻	6.926e-05	3.037e-03	-4.160	-2.518	1.642	
63.35						
CO ₃ ⁻²	3.577e-05	3.656e-06	-4.446	-5.437	-0.991	
17.60						
CaCO ₃	3.039e-05	6.710e-04	-4.517	-3.173	1.344	-
14.62						
Ca	4.170e-01					
CaHCO ₃ ⁺	4.087e-01	2.429e-01	-0.389	-0.615	-0.226	
9.88						
Ca ⁺²	8.293e-03	1.197e-01	-2.081	-0.922	1.159	-
12.06						
CaCO ₃	3.039e-05	6.710e-04	-4.517	-3.173	1.344	-
14.62						
CaOH ⁺	1.274e-10	5.585e-09	-9.895	-8.253	1.642	
(0)						
Cl	1.489e+01					
Cl ⁻	1.487e+01	1.135e+01	1.172	1.055	-0.117	
20.89						
FeCl ⁺	2.038e-02	8.936e-01	-1.691	-0.049	1.642	
(0)						
Fe(2)	5.000e-01					
Fe ⁺²	4.569e-01	5.705e-02	-0.340	-1.244	-0.904	-
13.34						
FeHCO ₃ ⁺	2.253e-02	9.881e-01	-1.647	-0.005	1.642	
(0)						
FeCl ⁺	2.038e-02	8.936e-01	-1.691	-0.049	1.642	
(0)						
FeCO ₃	2.265e-04	5.003e-03	-3.645	-2.301	1.344	
(0)						
FeOH ⁺	6.381e-06	3.469e-06	-5.195	-5.460	-0.265	
(0)						
Fe(OH) ₂	2.416e-13	5.336e-12	-12.617	-11.273	1.344	
(0)						
Fe(OH) ₃ ⁻	9.754e-17	5.304e-17	-16.011	-16.275	-0.265	
(0)						
H(0)	2.685e-24					
H ₂	1.342e-24	2.965e-23	-23.872	-22.528	1.344	
28.61						
Na	9.656e+00					
Na ⁺	9.394e+00	5.765e+01	0.973	1.761	0.788	
2.60						
NaHCO ₃	2.617e-01	5.780e+00	-0.582	0.762	1.344	
1.80						

NaCO3-	6.926e-05	3.037e-03	-4.160	-2.518	1.642
63.35					
NaOH	5.026e-19	1.110e-17	-18.299	-16.955	1.344
(0)					
O(0)	0.000e+00				
O2	0.000e+00	0.000e+00	-50.811	-49.467	1.344
29.98					

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(293 K,	1 atm)	
Aragonite	1.95	-6.36	-8.31	CaCO3	
Calcite	2.09	-6.36	-8.45	CaCO3	
CO2(g)	1.58	0.17	-1.41	CO2 Pressure	1.0 atm, phi
0.994					
H2(g)	-19.44	-22.53	-3.09	H2	
H2O(g)	-1.88	-0.25	1.63	H2O	
Halite	1.25	2.82	1.57	NaCl	
O2(g)	-46.61	-49.47	-2.85	O2	
Siderite	4.18	-6.68	-10.86	FeCO3	

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
 For ideal gases, phi = 1.

 Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1.
 Using gas phase 1.

-----Gas phase-----

Total pressure: 1.00 atmospheres (Peng-Robinson calculation)
 Gas volume: 2.92e+00 liters
 Molar volume: 2.39e+01 liters/mole
 P * Vm / RT: 0.99416 (Compressibility Factor Z)

Component	log P	P	phi	Moles in gas	
				Initial	Final
Delta					
CO2(g)	-0.00	1.000e+00	0.994	4.110e-02	1.221e-01
8.102e-02					

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
----------	----------	-------

C	9.887e-01	9.889e-01
Ca	4.169e-01	4.170e-01
Cl	1.489e+01	1.489e+01
Fe	4.999e-01	5.000e-01
Na	9.654e+00	9.656e+00

-----Description of solution-----

	pH	=	7.262	Charge balance
	pe	=	-2.800	Adjusted to redox
equilibrium				
Specific Conductance ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 20°C)	=	309177		
Density (g/cm^3)	=	1.37066		
Volume (L)	=	1.35337		
Activity of water	=	0.563		
Ionic strength (mol/kgw)	=	1.343e+01		
Mass of water (kg)	=	1.000e+00		
Total alkalinity (eq/kg)	=	9.998e-01		
Total CO2 (mol/kg)	=	9.887e-01		
Temperature (°C)	=	20.00		
Electrical balance (eq)	=	-4.399e+00		
Percent error, $100 \cdot (\text{Cat} - \text{An}) / (\text{Cat} + \text{An})$	=	-16.96		
Iterations	=	13		
Total H	=	1.120117e+02		
Total O	=	5.848364e+01		

-----Distribution of species-----

mole V			Log	Log	Log
Species	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma
cm^3/mol					
OH-	1.599e-07	7.043e-08	-6.796	-7.152	-0.356
13.57					
H+	7.848e-08	5.467e-08	-7.105	-7.262	-0.157
0.00					
H2O	5.551e+01	5.625e-01	1.744	-0.250	0.000
18.05					
C(-4)	1.342e-13				
CH4	1.342e-13	2.953e-12	-12.872	-11.530	1.343
35.01					
C(4)	9.887e-01				
CaHCO3+	4.071e-01	2.420e-01	-0.390	-0.616	-0.226
9.88					
HCO3-	2.941e-01	1.663e-01	-0.532	-0.779	-0.248
60.38					
NaHCO3	2.516e-01	5.537e+00	-0.599	0.743	1.343
1.80					
FeHCO3+	2.143e-02	9.349e-01	-1.669	-0.029	1.640
(0)					
FeCO3	7.850e-03	1.728e-01	-2.105	-0.763	1.343
(0)					

NaCO3-	2.434e-03	1.062e-01	-2.614	-0.974	1.640	
63.26						
CO2	1.769e-03	3.894e-02	-2.752	-1.410	1.343	
34.19						
CO3-2	1.253e-03	1.281e-04	-2.902	-3.892	-0.990	
17.58						
CaCO3	1.109e-03	2.440e-02	-2.955	-1.613	1.343	-
14.62						
(CO2) 2	1.067e-06	2.348e-05	-5.972	-4.629	1.343	
68.37						
Ca	4.169e-01					
CaHCO3+	4.071e-01	2.420e-01	-0.390	-0.616	-0.226	
9.88						
Ca+2	8.654e-03	1.242e-01	-2.063	-0.906	1.157	-
12.07						
CaCO3	1.109e-03	2.440e-02	-2.955	-1.613	1.343	-
14.62						
CaOH+	4.861e-09	2.121e-07	-8.313	-6.674	1.640	
(0)						
Cl	1.489e+01					
Cl-	1.487e+01	1.134e+01	1.172	1.055	-0.118	
20.89						
FeCl+	2.017e-02	8.800e-01	-1.695	-0.055	1.640	
(0)						
FeCl2+	2.054e-13	1.117e-13	-12.687	-12.952	-0.265	
(0)						
FeCl+2	2.146e-14	1.876e-15	-13.668	-14.727	-1.058	
(0)						
FeCl3	5.754e-15	1.266e-13	-14.240	-12.897	1.343	
(0)						
Fe (2)	4.999e-01					
Fe+2	4.502e-01	5.622e-02	-0.347	-1.250	-0.903	-
13.35						
FeHCO3+	2.143e-02	9.349e-01	-1.669	-0.029	1.640	
(0)						
FeCl+	2.017e-02	8.800e-01	-1.695	-0.055	1.640	
(0)						
FeCO3	7.850e-03	1.728e-01	-2.105	-0.763	1.343	
(0)						
FeOH+	2.301e-04	1.251e-04	-3.638	-3.903	-0.265	
(0)						
Fe (OH) 2	3.199e-10	7.039e-09	-9.495	-8.152	1.343	
(0)						
Fe (OH) 3-	4.708e-12	2.560e-12	-11.327	-11.592	-0.265	
(0)						
Fe (3)	1.635e-09					
Fe (OH) 2+	1.575e-09	8.906e-10	-8.803	-9.050	-0.248	
(0)						
Fe (OH) 3	4.298e-11	9.458e-10	-10.367	-9.024	1.343	
(0)						
Fe (OH) 4-	1.279e-11	7.234e-12	-10.893	-11.141	-0.248	
(0)						
FeOH+2	3.626e-12	3.170e-13	-11.441	-12.499	-1.058	
(0)						
FeCl2+	2.054e-13	1.117e-13	-12.687	-12.952	-0.265	
(0)						

FeCl+2	2.146e-14	1.876e-15	-13.668	-14.727	-1.058
(0)					
FeCl3	5.754e-15	1.266e-13	-14.240	-12.897	1.343
(0)					
Fe+3	1.665e-16	6.438e-18	-15.779	-17.191	-1.413
(0)					
Fe2 (OH) 2+4	0.000e+00	3.338e-24	-49.712	-23.477	26.235
(0)					
Fe3 (OH) 4+5	0.000e+00	9.929e-31	-70.996	-30.003	40.993
(0)					
H(0)	8.060e-14				
H2	4.030e-14	8.869e-13	-13.395	-12.052	1.343
28.61					
Na	9.654e+00				
Na+	9.400e+00	5.753e+01	0.973	1.760	0.787
2.59					
NaHCO3	2.516e-01	5.537e+00	-0.599	0.743	1.343
1.80					
NaCO3-	2.434e-03	1.062e-01	-2.614	-0.974	1.640
63.26					
NaOH	1.841e-17	4.052e-16	-16.735	-15.392	1.343
(0)					
O(0)	0.000e+00				
O2	0.000e+00	0.000e+00	-71.759	-70.417	1.343
29.98					

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(293 K,	1 atm)	
Aragonite	3.51	-4.80	-8.31	CaCO3	
Calcite	3.65	-4.80	-8.45	CaCO3	
CH4 (g)	-8.78	-11.53	-2.75	CH4	
CO2 (g)	-0.00	-1.41	-1.41	CO2 Pressure	1.0 atm, phi
0.994					
Fe (OH) 3 (a)	-1.05	3.85	4.89	Fe (OH) 3	
Goethite	4.91	4.10	-0.82	FeOOH	
H2 (g)	-8.96	-12.05	-3.09	H2	
H2O (g)	-1.88	-0.25	1.63	H2O	
Halite	1.25	2.81	1.57	NaCl	
Hematite	12.06	8.44	-3.62	Fe2O3	
O2 (g)	-67.56	-70.42	-2.85	O2	
Siderite	5.72	-5.14	-10.86	FeCO3	

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
 For ideal gases, phi = 1.

 End of simulation.

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica

Número: 10771952USP

Data: 16/11/2023



Análise dos fenômenos de corrosão e incrustação:

USO DA FERRAMENTA DE COMPUTAÇÃO *PHREEQC* COM UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A SATURAÇÃO DO CaCO_3 E DA FeCO_3

Pedro Diniz Lima Murakoshi

Orientador: Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Resumo

Na área de produção de petróleo e gás, os fenômenos de corrosão e incrustação ocorrem na superfície do aço-carbono ao mesmo tempo, sendo que um fenômeno pode interferir no outro. A proteção que as camadas de incrustação de CaCO_3 (calcita) e FeCO_3 (siderita) formadas conferem contra a corrosão dependem da competição entre o fenômeno da precipitação destes sais e da corrosão do aço-carbono, que é um material comumente utilizado associado à presença de inibidores de corrosão. Este trabalho objetiva utilizar dados publicados de trabalhos focados em corrosão e que disponibilizaram dados de concentração salina (ex.: íons Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-}), pressão parcial de CO_2 e temperatura e suas respectivas taxas de corrosão generalizadas para serem utilizados em modelos focados na predição de precipitação de FeCO_3 e de CaCO_3 . Ao final, relaciona-se o efeito que as camadas de incrustação tiveram sobre as respectivas taxas de corrosão.

Palavras-chave: corrosão, incrustação, CaCO_3 .

Abstract

In the oil and gas production field, corrosion and scaling co-occur on the surface of carbon steel, with one phenomenon potentially interfering with the other. Protection against corrosion of CaCO_3 (calcite) and FeCO_3 (siderite) scale layers depends on the competition between these salts' precipitation phenomenon and the corrosion of carbon steel, which is a commonly used material in conjunction with corrosion inhibitors. This study aims to utilize published data from corrosion-focused works that provided information on saline concentration (e.g., Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} ions), CO_2 partial pressure and temperature and their corresponding generalized corrosion rates to be used in models focused on predicting the precipitation of FeCO_3 and CaCO_3 . Ultimately, it is expected to relate the scaling layers' effect on the respective corrosion rates.

Keywords: corrosion, scaling, CaCO_3 .

1. Introdução

A corrosão e a incrustação são problemas significativos na indústria do petróleo, afetando a eficiência e a segurança das operações. O primeiro é um fenômeno que envolve a degradação de ligas metálicas ferrosas (como o aço-carbono) ou não ferrosas (como as de níquel) em ambientes contendo agentes como gases CO_2 e H_2S , um problema comum na produção de petróleo e gás. Esse processo pode ser acelerado pela presença de enxofre elementar, levando a problemas de corrosão catastróficos, como observado por Khaksar e Shirokoff (2017).

A incrustação, por outro lado, é um problema que surge devido à água produzida ou injetada - uma preocupação central para a indústria de petróleo e gás. A água produzida aumenta à medida que o campo envelhece, trazendo custos adicionais para o projeto, incluindo custos de elevação, tratamento, manutenção, incrustação tubular, problemas de corrosão, bactérias, material radioativo naturalmente ocorrente e regulamentações ambientais (PATEL et al., 2020).

Íons elevados de cálcio na água produzida, bem como problemas de corrosão, podem levar a problemas de garantia de fluxo devido à formação de incrustações de CaCO_3 , além de carbonato de ferro (FeCO_3) (ARISMENDI FLOREZ; FERRARI, 2013).

Como na área de produção de petróleo e gás, os fenômenos de corrosão e incrustação podem ocorrer concomitantemente na superfície do aço-carbono, sendo que um fenômeno pode interferir no outro, este trabalho

focará no efeito que as camadas de incrustação (CaCO_3 e FeCO_3) tiveram sobre a taxa de corrosão do aço-carbono. Para tal, serão utilizados dados disponíveis na literatura que possuam foco na corrosão bem como um modelo de predição da precipitação das incrustações (simulador geoquímico PHREEQC), verificando e discutindo se as predições às incrustações tiveram efeito sobre os processos corrosivos.

2. Metodologia

Este estudo visa investigar o potencial de incrustação da siderita (FeCO_3) e da calcita (CaCO_3), utilizando dados extraídos de estudos de literatura. As variáveis consideradas incluem a concentração de íons de ferro e cálcio, pCO_2 , pH, salinidade, alcalinidade e temperatura. Esses dados serão inseridos no programa PHREEQC para calcular o índice de saturação.

Como valores de entrada de dados, utilizaremos as concentrações de íons de ferro (Fe^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}), pH, salinidade (Na^+ e Cl^-) e alcalinidade (HCO_3^-), sendo a salinidade a principal responsável pela força iônica da solução, assim como são essenciais as concentrações de íons de ferro e cálcio para que haja a possibilidade de precipitação dos carbonatos, também a alcalinidade e o pH são fatores que alteram a solubilidade sendo importantes entradas no PHREEQC.

2.1. Validação do PHREEQC

A Tabela 2 representa os valores de SI obtidos através da simulação no software PHREEQC com os dados da Tabela 1

Tabela 1 - Índice e razão de saturação para Calcita e Siderita considerando os dados da Tabela 1

	Calcita	Siderita
SI (PHREEQC)	-0,46	1,7
SR* (Rogowska et al. 2016)	Não estimado	16

Fonte: Próprio autor

* $\text{SI} = \text{Log}_{10}(\text{SR}) = 1,2$

2.2. Trabalhos com foco em corrosão para extração dos dados de input

Assim como já introduzido no item 3.2, para simulação no software PHREEQC foram definidos e serão necessários os seguintes dados de entrada: pCO_2 , Na^+ , Cl^- , Fe^{2+} , Ca^{2+} , pH, temperatura e alcalinidade. No entanto, nem todos os trabalhos com foco em corrosão apresentarão todos os dados necessários para o cálculo do índice de saturação da calcita e da siderita, por isso serão utilizados como referência alguns valores retirados da literatura apresentados na Tabela 3. Esses valores não prejudicam, de forma alguma, os ensaios e análises consequentes da simulação, visto que o foco deste trabalho é desenvolver uma frente de análise dos fenômenos de incrustação não abordados pela literatura utilizada.

Quando não forem disponibilizados dados de concentração de íons cálcio (Ca^{2+}) ou bicarbonato (alcalinidade) serão utilizados os valores de 1000 mg/L e 1000 mg/L como referência do trabalho de NEVILLE et al. (2005). Quando não forem disponibilizados dados de concentração de íons de ferro (Fe^{2+}) será utilizado o valor de 500 mg/L como referência do trabalho de ROGOWSKA et al. (2016).

Tabela 2 - Dados de entrada: valores de referência para teores de íons de cálcio, bicarbonato e íons de ferro dos trabalhos de NEVILLE et al. (2005) e ROGOWSKA et al. (2016) para serem utilizados no caso de informações faltantes dos trabalhos de corrosão

Alcalinidade (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)
1000	1000	500

Fonte: NEVILLE et al. (2005), ROGOWSKA et al. (2016)

A Tabela 4 compreende o compilado de dados provenientes dos artigos de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELY et al. (2016), RIZZO et al. (2019), ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019) cujo escopo está dentro do estudo deste trabalho, no qual serão relacionados os índices de saturação com a presença e formação de camadas protetoras e suas respectivas taxas de corrosão.

Tabela 3 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO_3^-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de CaCO_3

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO_3 ?
ESMAEELY et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	10	10	0,6 mm/ano	Sim FeCO_3 e CaCO_3 numa camada espessa	Não	Sim
ESMAEELY et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	100	10	Não determinado	Sim camada dupla na superfície do aço	Não	Sim
ESMAEELY et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	1000	10	1,3 mm/ano	Sim FeCO_3 , CaCO_3 e $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$, mistura de CaCO_3 com solução sólida de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ na superfície do aço	Não	Não
ESMAEELY et al. (2013)	80	6,6	1000*	0,49 atm	3933	6067	10000	10	0,7 mm/ano	Sim, FeCO_3 , CaCO_3 e $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$, formação de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ com alta concentração de Ca^{2+} na superfície do aço	Indícios de corrosão por pite (6mm/yr)	Não

Tabela 4 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO_3^-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca (continua)

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO ₃ ?
ESMAEELY et al. (2016)	80	5,5	1000*	0,5 atm	151732	24268	0	500*	1 mm/ano	Sim, FeCO ₃ , parcialmente coberto por cristais de FeCO ₃	Não	Sim, formação de camada protetora parcial
ESMAEELY et al. (2016)	80	5,3	1000*	0,5 atm	3933	6067	10000	500*	0,2 mm/ano	Sim, FeCO ₃ , superfície coberta não uniformemente	Sim, profundidade de pite de 134µm	Sim, formação de camada protetora parcial
RIZZO et al. (2019)	40	5,1	140	0,9 bar	11089	20108	434	500*	1 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não
RIZZO et al. (2019)	40	5,5	400	0,9 bar	23690	40697	2209	500*	1 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não
RIZZO et al. (2019)	60	5,3	140	0,8 bar	11089	20108	434	500*	2,5 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não

Tabela 4 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO₃⁻), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca (continua)

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO ₃ ?
RIZZO et al. (2019)	60	5,7	400	0,8 bar	23690	40697	2209	500*	2,5 mm/ano	Sim, Fe ₃ C e FeCO ₃ , camadas pouco densas e compactadas	Não	Não
RIZZO et al. (2019)	80	5,6	140	0,5 bar	11089	20108	434	500*	3mm/ano	Sim, CaCO ₃ e FeCO ₃ camada de carbonato de ferro menos compacta e quebradiça	Não	Sim, formação de camada de CaCO ₃ não protetora
RIZZO et al. (2019)	80	6	400	0,5 bar	23690	40697	2209	500*	3,5mm/ano	Sim, CaCO ₃ e FeCO ₃ , a precipitação de CaCO ₃ não protetivo interferiu na formação de FeCO ₃ protetivo	Não	Sim, formação de camada de CaCO ₃ não protetora
RIZZO et al. (2019)	80	4,7	61	1 atm	23690	40697	434	0	1339 µm/ano	Sim, Fe ₃ C, incrustação constituída por Fe ₃ C integrado a matriz FeCO ₃	Não	Não se aplica

Tabela 4 – Dados dos trabalhos de corrosão: inputs de temperatura, pH, alcalinidade (HCO₃-), concentração dos íons de sódio, cloro, cálcio, ferro, taxas de corrosão obtidas, produtos de corrosão, presença de corrosão localizada e destaque de camada de Ca (conclusão)

Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Taxa de corrosão generalizada	Produto de corrosão	Corrosão Localizada?	Destacou efeito da camada de CaCO ₃ ?
ROGOWSKA et al. (2016)	20	5,6	869	1 atm	9656	14889	419	370	788 µm/ano	Sim, Fe ₃ C, incrustação constituída por Fe ₃ C integrado a matriz FeCO ₃	Não	Não se aplica
ROGOWSKA et al. (2016)	20	5,7	1184	1 atm	9656	14889	419	514	373 µm/ano	Sim, FeCO ₃ , formação de dupla camada	Não	Não se aplica
ROGOWSKA et al. (2016)	20	6,2	2901	1 atm	9656	14889	419	1300	165 µm/ano	Sim, FeCO ₃ , formação de dupla camada mais espessa do que a de 514mg/L	Não	Não se aplica
MANSOORI et al. (2019)	80	5,5	1000*	0,52 atm	3933	6067	6000	500*	2,3 mm/ano	Sim, FeCO ₃ e CaCO ₃ , camada adjacente à superfície do aço	Não	Sim, formação de camada de CaCO ₃ não protetora

Fonte: Trabalhos de corrosão de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELLY et al. (2016), RIZZO et al. (2019), ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019).

* Dados de referência da Tabela

3. Resultados e Discussões

A Tabela 5 apresenta os resultados dos cálculos dos índices de saturação simulados através do software PHREEQC associados às respectivas taxas de corrosão. Na seção 5, tais resultados serão analisados e discutidos.

Tabela 4 – Índices de saturação da calcita e siderita calculados no PHREEQC a partir dos dados retirados da Tabela 4

Autor	Índice de saturação da Calcita	Índice de saturação da Siderita
ESMAEELY et al. (2013)	-0,89	1,09
	0,43	1,08
	1,31	0,98
	1,68	0,39
ESMAEELY et al. (2016)	Não se aplica	2,16
	1,62	2,04
RIZZO et al. (2019)	-1,89	0,29
	-0,4	0,95
	-1,43	0,6
	0,06	1,26
	-0,94	0,84
	-0,07	1,61
	-1,62	Não se aplica
ROGOWSKA et al. (2016)	-0,7	1,34
	-0,46	1,7
	0,2	2,67
MANSOORI et al. (2019)	1,59	2,23

Fonte: De autoria própria.

Também para considerar o efeito da presença de cálcio, foram simulados o índice de saturação da siderita para cada cenário individual sem a presença de íons de Ca^{2+} . A Tabela 6 contém as especificações de cada concentração e seus respectivos índices de saturação calculados através do *software PHREEQC*.

Tabela 5 – Cálculo do Índice de Saturação da siderita para cenários individuais de simulação, porém na ausência de Ca^{2+}

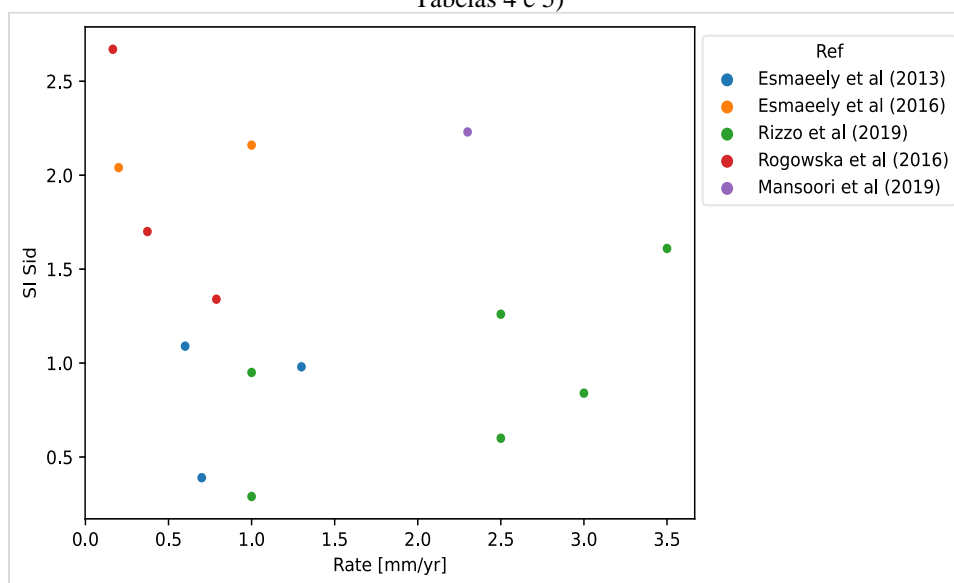
Autor	Temperatura (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	pCO ₂	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Índice de Saturação da FeCO ₃
ESMAEELY et al. (2013)	80	6,6	1000	0,49 (atm)	3933	6067	0	10	1,09 (1,09)
	40	5,1	140	0,89 (atm)	11089	20108	0	500	0,32 (0,29)
RIZZO et al. (2019)	60	5,3	140	0,79 (atm)	11089	20108	0	500	0,63 (0,60)
	80	5,6	140	0,49 (atm)	11089	20108	0	500	0,88 (0,84)
	20	5,6	869	1 (atm)	9656	14889	0	370	1,37 (1,34)
ROGOWSKA et al. (2016)	20	5,7	1184	1 (atm)	9656	14889	0	514	1,72 (1,70)
	20	6,2	2901	1 (atm)	9656	14889	0	1300	2,68 (2,37)
MANSOORI et al. (2019)	80	5,5	1000	0,52 (atm)	3933	6067	0	500	2,67 (2,23)

Fonte: De autoria própria. No índice de saturação da siderita, os valores entre parênteses, referem-se aos valores estimados considerando a presença de Ca^{2+} , conforme Tabela 5.

Conforme apresentado na Tabela 4, nenhum dos trabalhos de corrosão estimaram ou registraram o índice de saturação (SI) da CaCO_3 e da FeCO_3 , com exceção de ROGOWSKA et al. (2016), cujo artigo calculou a razão de saturação (SR) através da fórmula apresentada na seção 3.2.

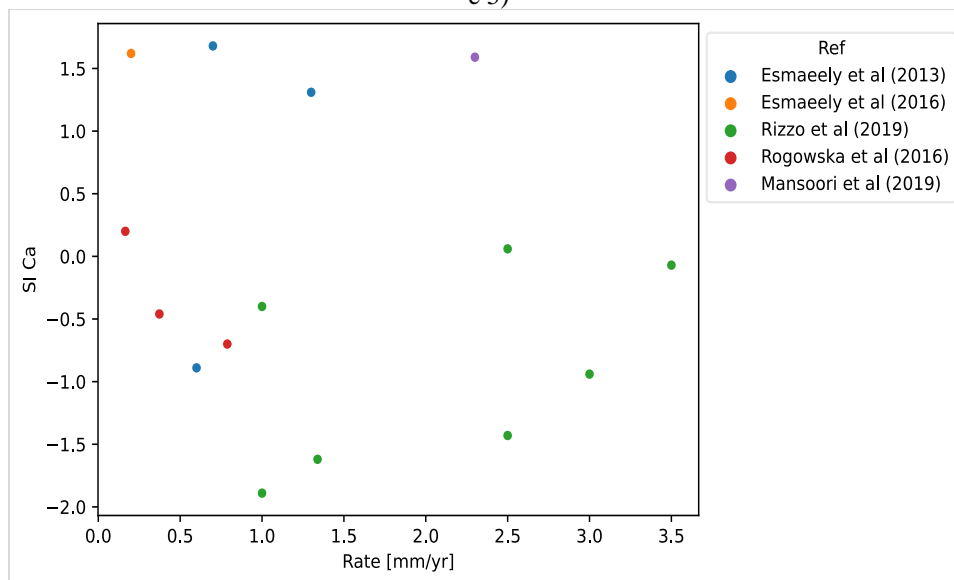
Assim foram calculados os índices de saturação da calcita e da siderita conforme mencionado na Tabela 5. A Figura 1 relaciona todas as taxas de corrosão obtidas dos trabalhos de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELY et al. (2016), RIZZO et al. (2019) ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019), com os respectivos índices de saturação calculados da FeCO_3 . Já a Figura 2 relaciona todas as taxas de corrosão obtidas dos trabalhos de ESMAEELY et al. (2013), ESMAEELY et al. (2016), RIZZO et al. (2019) ROGOWSKA et al. (2016) e MANSOORI et al. (2019), com os respectivos índices de saturação calculados da CaCO_3 .

Figura 1 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI para a siderita (FeCO_3) (Dados da Tabelas 4 e 5)



Fonte: De autoria própria.

Figura 2 - Gráfico que relaciona todas as taxas de corrosão com seus respectivos SI da calcita (CaCO_3). (Dados das Tabelas 4 e 5)



Fonte: De autoria própria

4. Conclusão

Verificou-se que a concentração de Ca^{2+} influencia o valor do índice de saturação da siderita. Comparando os dados da Tabela 4 com a Figura 1 e Figura 2, os casos cuja concentração de Ca^{2+} foi nula apresentaram maiores potenciais de incrustação por FeCO_3 devido a uma maior disponibilidade do íon CO_3^{2-} .

Os resultados obtidos a partir dos dados de input dos experimentos de RIZZO et al. (2019) e MANSOORI et al. (2019) permitiram concluir que, mesmo que ocorra a formação de camada de CaCO_3 , não houve proteção significativa associada a corrosão por meio desta camada.

Pela análise dos resultados de maneira global conforme feito na Figura 1 e Figura 2, confirmou-se a hipótese de que as taxas de corrosão mais elevadas estão associadas a cenários com menor potencial de incrustação da siderita. Ainda, há um efeito mais protetor da camada de FeCO_3 formada quando não há a presença de precipitação de CaCO_3 .

5. Referências

- AKPABIO, E. J.; NBSP, E. J. E. Application of Physico-Technological Principles in Demulsification of Water-In-Crude Oil System. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 1–5, 9 ago. 2013.
- ALFALAH, M.; ALBDIRY, M. A Critical Review on Corrosion and its Prevention in the Oilfield Equipment. v. 7, p. 162–189, 1 maio 2017.
- ARISMENDI FLOREZ, Jhonatan Jair e FERRARI, Jean Vicente. Fluid flow effects on CO_2 corrosion: a review of applications of rotating cage methodology. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 66, n. 4, p. 507–519, 2019 Tradução . . Disponível em: <https://doi.org/10.1108/ACMM-08-2018-1986>. Acesso em: 16 nov. 2023.
- BARKER, R. et al. A review of iron carbonate (FeCO_3) formation in the oil and gas industry. *Corrosion Science*, v. 142, p. 312–341, 1 set. 2018.
- BEZERRA, M. C. M.; ROSÁRIO, F. F.; ROSA, K. R. S. A. Scale management in deep and ultra-deep water fields. In: Offshore Technology Conference Brasil, 2013, Rio de Janeiro. Proceedings [...]. Rio de Janeiro: Offshore Technology Conference, 2013.
- CHEN, T.; NEVILLE, A.; YUAN, M. Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 46, n. 3, p. 185–194, 15 mar. 2005.
- ESMAEELY, S. et al. Effect of Calcium on the Formation and Protectiveness of Iron Carbonate Layer in CO_2 Corrosion. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 912–920, 1 set. 2013.
- ESMAEELY, S. N. et al. Effect of Incorporation of Calcium into Iron Carbonate Protective Layers in CO_2 Corrosion of Mild Steel. **CORROSION**, v. 73, n. 3, p. 238–246, mar. 2017.
- GANGULY, S.; TUNGESVIK, S.; KELLAND, M. A. Phosphonated Iminodisuccinates—A Calcite Scale Inhibitor with Excellent Biodegradability. **ACS Omega**, v. 8, n. 1, p. 1182–1190, 10 jan. 2023.
- GHORBANI, M.; RASHIDI, F.; MOUSAVI-DEHGHANI, A. Investigation of crude oil properties impact on wettability alteration during low salinity water flooding using an improved geochemical model. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6600, 22 abr. 2022.
- GODOI, J. M. A.; DOS SANTOS MATAI, P. H. L. Enhanced oil recovery with carbon dioxide geosequestration: first steps at Pre-salt in Brazil. **Journal of Petroleum Exploration and Production**, v. 11, n. 3, p. 1429–1441, 1 mar. 2021.
- GONZALEZ-DAVILA, M. et al. The water column distribution of carbonate system variables at the ESTOC site from 1995 to 2004. **Biogeosciences Discussions**, v. 7, 1 mar. 2010.
- GOODWIN, M.; MUSA, O.; STEED, J. Problems Associated with Sour Gas in the Oilfield Industry and Their Solutions. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 150730142154006, 30 jul. 2015.
- GRADES, E. des A. Modelling and simulation of CO_2 release in multiple-effect distillers for seawater desalination. Jordanien, 184 f. Dissertation (Doktor-Ingenieur). 46 Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Tafilah, 2004.
- HAFID, F. et al. Use of Hydro-chemical Tools to Improve Definitions of the North-Western Sahara Aquifer System, Case of Ouargla Groundwater, Algeria. **Environmental Research, Engineering and Management**, v. 79, n. 1, p. 133–147, 11 abr. 2023.
- KHAKSAR, L.; SHIROKOFF, J. Effect of Elemental Sulfur and Sulfide on the Corrosion Behavior of Cr-Mo Low Alloy Steel for Tubing and Tubular Components in Oil and Gas Industry. **Materials**, v. 10, n. 4, p. 430, abr. 2017.
- KHANFAR, H. S.; SITEPU, H. Lab Case Study of Microbiologically Influenced Corrosion and Rietveld Quantitative Phase Analysis of X-ray Powder Diffraction Data of Deposits from a Refinery. **ACS Omega**, v. 6, n. 18, p. 11822–11831, 11 maio 2021.
- KRISHAN, G. et al. Role of Ion Chemistry and Hydro-Geochemical Processes in Aquifer Salinization—A Case Study from a Semi-Arid Region of Haryana, India. **Water**, v. 13, n. 5, p. 617, jan. 2021.
- LEAL, A. M. M. et al. An overview of computational methods for chemical equilibrium and kinetic calculations for geochemical and reactive transport modeling. *Pure and Applied Chemistry*. v. 89, n. 5, p. 597–643, 2017.
- LITTLE, M. G.; JACKSON, R. B. Potential impacts of leakage from deep CO_2 geosequestration on overlying freshwater aquifers. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 23, p. 9225–9232, 1 dez. 2010.
- MANSOORI, H. et al. Effect of Calcium Ions and CaCO_3 Scale on the CO_2 Corrosion Mechanism of Mild Steel. Em: **CORROSION** 2019. 24 mar. 2019. . Acesso em: 18 dez. 2023

- OKIONGBO, K.; AKPOFURE, E. Identification of hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: a case study of Yenagoa and environs, southern Nigeria. **Global Journal of Geological Sciences**, v. 12, p. 39, 19 jan. 2015.
- PATEL, M. et al. Membrane-based downhole oil–water separation (DOWS) technology: an alternative to hydrocyclone-based DOWS. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 5, p. 2079–2088, 1 jun. 2020.
- ROGOWSKA, M. et al. Effect of Fe ion concentration on corrosion of carbon steel in CO_2 environment. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 25–36, 2 jan. 2016.
- RIZZO, R. et al. Corrosion of carbon steel under CO_2 conditions: Effect of CaCO_3 precipitation on the stability of the FeCO_3 protective layer. **Corrosion Science**, v. 162, p. 108214, jan. 2020.
- TAVARES, L. M. et al. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO_2 high pressure environments. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 143–152, dez. 2015.
- TOMSON, M. B.; ODDO, J. E. **The Prediction of Scale and CO_2 Corrosion in Oil Field Systems**. . Em: CORROSION 99. OnePetro, 25 abr. 1999. Disponível em: <<https://dx.doi.org/>>. Acesso em: 20 jul. 2023
- TOUBRI, Y. et al. Incorporating Kinetic Modeling in the Development Stages of Hard Rock Mine Projects. **Minerals**, v. 11, n. 12, p. 1306, dez. 2021.