

ESTUDOS DA ADESÃO DE CaCO_3 SOBRE SUPERFÍCIES
METÁLICAS UTILIZANDO A MICROBALANÇA DE CRISTAL DE
QUARTZO: CINÉTICA DE FORMAÇÃO E INIBIÇÃO DA ADESÃO

FELIPE MAURO RENA CARDOSO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
MARÇO 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

07/2008

Cardoso, Felipe Mauro Rena

Estudos da adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas utilizando a microbalança de cristal de quartzo: cinética de formação e inibição da adesão / Felipe Mauro Rena Cardoso. – Campos dos Goytacazes, 2008. xvii, 87 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientador: Alexandre Moura Stumbo.

Área de concentração: Cinética

Bibliografia: f. 98-104

1. Incrustação 2. Microbalança de cristal de quartzo 3. Carbonato de cálcio I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas II. Título

CDD 622.33827

ESTUDOS DA ADESÃO DE CaCO_3 SOBRE SUPERFÍCIES
METÁLICAS UTILIZANDO A MICROBALANÇA DE CRISTAL DE
QUARTZO: CINÉTICA DE FORMAÇÃO E INIBIÇÃO DA ADESÃO

FELIPE MAURO RENA CARDOSO

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
das exigências para obtenção do título de
Mestre em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Alexandre Moura Stumbo

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
MARÇO 2008

ESTUDOS DA ADESÃO DE CaCO_3 SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS UTILIZANDO A MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO: CINÉTICA DE FORMAÇÃO E INIBIÇÃO DA ADESÃO

FELIPE MAURO RENA CARDOSO

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovada em 05 de março de 2008

Comissão examinadora:



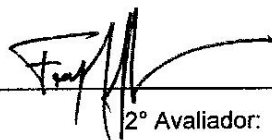
Orientador:

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo - UENF



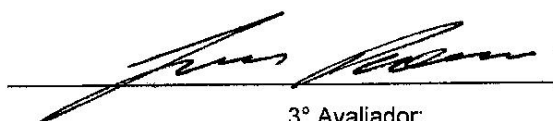
1º Avaliador:

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro - UFES



2º Avaliador:

Prof. Dr. Fernando José Luna de Oliveira - UENF



3º Avaliador:

Prof. Dr. Luis César Passoni - UENF

“Minha motivação é a busca de me aperfeiçoar sempre, de aprender sempre.”

(Ayrton Senna)

Aos meus pais José Mauro e Conceição, e aos meus irmãos Raquel e Mauro pelo afeto e apoio. À Akemi, eterna paixão, pela paciência e incentivo.

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos:

- Ao meu orientador Prof. Alexandre Moura Stumbo, pela atenção e amizade. Sou grato por ter me apoiado na mudança de tema de estudo e pelas sugestões que engrandeceram o trabalho. Obrigado pela confiança.

- Aos colegas de trabalho Cláudio Ziglio, pela valiosa co-orientação, e ao José Roberto, gerente da Tecnologia em Elevação e Escoamento (CENPES) pelo incentivo em dar continuidade aos estudos de mestrado. À técnica do Laboratório de Garantia de Escoamento Danielle Fraga pelo auxílio nas atividades experimentais. Aos demais colegas de trabalho Marcelo, Adriana Teixeira, Néelson, Márcia Khalil, Lenise, Carlos Henrique, Alexandre, Ana Paula, Humberto, Mauro, João Rodrigues e Paulo Desidério pela amizade.

- Ao Gaspar e a Livia, da Tecnologia em Processamento e Avaliação de Petróleo – CENPES, pela permissão para utilizar o goniômetro nas medidas de ângulo de contato.

- A gerência de Química – CENPES, pelos auxílios nas análises de cátions e ânions e difração de raios-X.

- Ao Prof. Bertran (IQ-UNICAMP) pelas imprescindíveis discussões acerca da microbalança de cristal de quartzo e do fenômeno de crescimento de CaCO_3 .

- Ao Prof. Sérgio Camargo (COPPE-UFRJ) e ao Ricardo pelos auxílios na obtenção de imagens por MEV.

- Ao Prof. Rodrigo Prioli (PUC-Rio) pelas imagens de MFA e MEV.

- Aos amigos: Bruno, Fabielle e Lindomar (república), Ceará, Mendelssolm, Luiz, Léo, Arivan e Jorge (UENF), Jorginho, Fera, Robinson, Vitão, Fabrício, Chiquinho, Wilsão, Romano, Dotô, Cosme, Silvinito, Sacorague e aos Cléberes (CENPES).

Lista de Figuras

Figura 1 -	Representação de uma superfície de cristal com defeitos	26
Figura 2 -	Deslocamento helicoidal no qual se baseia o modelo BCF de crescimento de cristais	27
Figura 3 -	Microbalança de cristal de quartzo	32
Figura 4 -	Sensor piezoelétrico de cristal de quartzo recoberto com ouro	32
Figura 5 -	Principais classes de agentes de superfície utilizados como inibidores de incrustação: (a) polifosfonato, (b) fosfino-policarboxilato, (c) poliacrilato e (d) polivinilsulfonato	36
Figura 6 -	Efeito da adição de inibidores para precipitação de BaSO ₄ em solução e em superfícies metálicas	38
Figura 7 -	Fórmula estrutural do ácido dietilenotriaminopenta-(metilenofosfônico) – DETPMP	44
Figura 8 -	Microscopias óticas para avaliação da limpeza de cristais de quartzo contendo carbonato de cálcio depositado sobre sua superfície com HCl 1,0% - Aumento de 200x	54
Figura 9 -	Massograma e medidas de pH referentes ao processo de adesão de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C. RS=300	55
Figura 10 -	Massograma e medidas de pH referentes ao processo de formação de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C. RS=1000.	56
Figura 11 -	Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO ₃ sobre o cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C, durante 10 horas. RS 300 e RS 1000	57
Figura 12 -	Massogramas e medidas de pH referentes ao processo de formação de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C. RS=300... ..	58
Figura 13 -	Massogramas e medidas de pH referentes ao processo de formação de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C. RS=1000.	59
Figura 14 -	Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso, a 25°C. RS=300	60
Figura 15 -	Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso, a 25°C. RS=1000	61
Figura 16 -	Esquema simplificado da relação entre tensões superficiais (σ) e ângulo de contato (θ)	63
Figura 17 -	Esquema da formação da monocamada de tiol funcionalizado sobre o ouro....	64
Figura 18 -	Ângulos de contato antes e após tratamento de modificação superficial do ouro com o ácido 3-mercaptopropiônico	65
Figura 19 -	Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido modificado, a 25°C. RS=300	66
Figura 20 -	Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO ₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido modificado, a 25°C. RS=1000	67

Figura 21 -	Massogramas referentes ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=1000	69
Figura 22 -	Massogramas referentes ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=300	69
Figura 23 -	Massograma referente ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando 250 ppb de inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=300, 20 horas de teste	71
Figura 24 -	Massograma referente ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando 1,5 ppm de inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=1000, 20 horas de teste.	71
Figura 25 -	Medidas da viscosidade do sistema precipitante com RS 300 durante três horas de teste	74
Figura 26 -	Medidas da viscosidade do sistema precipitante com RS 1000 durante três horas de teste	74
Figura 27 -	Medidas da massa específica para o sistema precipitante com RS 300, durante três horas de teste	75
Figura 28 -	Medidas da massa específica para o sistema precipitante com RS 1000, durante três horas de teste	75
Figura 29 -	Representação de uma superfície rugosa dividida em vários segmentos	76
Figura 30 -	Representação da modelagem da superfície rugosa de ouro que recobre o cristal de quartzo. $r = 1092\text{Å}$	77
Figura 31 -	Ângulo de contato aparente (θ) e ângulo de contato intrínseco (θ_i)	78
Figura 32 -	Esquema simplificado que permite calcular o incremento de área superficial de uma superfície rugosa em comparação a uma superfície lisa	79
Figura 33 -	Imagens da superfície recoberta com ouro polido do cristal de quartzo, obtidas por microscopia de força atômica	81
Figura 34 -	Imagem da superfície metálica do ouro rugoso que recobre o cristal de quartzo por microscopia eletrônica de varredura contendo cristalitos de CaCO_3 aderidos	83
Figura 35 -	Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica do ouro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons 20 keV, (a-c) 2000 X de aumento, (d) – 1000X de aumento, RS=1000, 3 horas de reação, 25°C	85
Figura 36 -	Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica do ouro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons 10 keV, RS=300, 3 horas de reação, 25°C	86
Figura 37 -	Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica do ouro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons 10 keV, RS=1000, 3 horas de reação, 25°C	87
Figura 38 -	Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica de aço, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons 20 keV, RS=5600, 24 horas de reação, 25°C	88

Figura 39 -	Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) dos cristalitos de (a) vaterita e aragonita e (b) calcita. Voltagem de aceleração dos elétrons 20 keV, RS 1000, 3 horas de reação, 25°C	89
Figura 40 -	Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) de um cristalito obtido em sistema precipitante RS 1000, com 1,0 ppm de inibidor, 3 horas de reação, 25°C	90
Figura 41 -	Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) de um cristalito obtido em sistema precipitante RS 300, com 125 ppb de inibidor, 3 horas de reação, 25°C	90
Figura 42 -	Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) de um cristalito obtido em sistema precipitante RS 300, com 125 ppb de inibidor, 3 horas de reação, 25°C	91
Figura 43 -	Difratogramas obtidos dos depósitos de CaCO ₃ aderidos sobre placas de aço inox. RS=5600, tempo de adesão 24 horas	93

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Concentração dos íons nas soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas	51
Tabela 2 -	Massa específica e molaridade das soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas. $T=25^\circ\text{C}$	51
Tabela 3 -	Molalidade dos íons nas soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas e força iônica do meio precipitante	52
Tabela 4 -	Coeficiente de atividade dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas	52
Tabela 5 -	Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste, cristal polido, $\text{RS}=300$	58
Tabela 6 -	Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal polido, $\text{RS}=1000$	59
Tabela 7 -	Comparação da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes entre os dois valores de RS , 300 e 1000. Cristal polido	59
Tabela 8 -	Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal rugoso, $\text{RS}=300$	60
Tabela 9 -	Comparação da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes entre os dois tipos de cristais. $\text{RS}=300$	61
Tabela 10 -	Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal rugoso, $\text{RS}=1000$	61
Tabela 11 -	Comparação da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes entre os dois tipos de cristais. $\text{RS}=1000$	62
Tabela 12 -	Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal polido modificado superficialmente, $\text{RS}=300$	66
Tabela 13 -	Comparação do tempo de indução e da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes nos cristais polido e polido modificado. $\text{RS}=300$	66
Tabela 14 -	Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal polido modificado superficialmente, $\text{RS}=1000$	67
Tabela 15 -	Comparação do tempo de indução e da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes nos cristais polido e polido modificado. $\text{RS}=1000$	67
Tabela 16 -	pH inicial e final do sistema precipitante RS 300 nos testes de inibição com DETPMP	70
Tabela 17 -	pH inicial e final do sistema precipitante RS 1000 nos testes de inibição com DETPMP	70

Lista de Símbolos e Abreviações

A	Fator de frequência para equação da taxa de nucleação
α	Energia da superfície
B	Parâmetro de ajuste da equação da taxa de nucleação
BCF	Burton-Cabrera-Frank
B_s	Constante da equação de BCF para o crescimento de cristais
CMI	Concentração mínima de inibidor para completa inibição
d	Espaçamento entre planos na rede cristalina
D	Coeficiente de difusão
Δf	Variação de frequência
Δm	Variação de massa
ΔG	Variação de energia livre
DETPMP	Ácido dietilenotriaminopenta-(metileno fosfônico)
DRX	Difração de raios-X
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EDS	Raios-X de energia dispersiva
f_o	Frequência natural de oscilação do cristal de quartzo
ϕ	Fator de redução da barreira de energia de nucleação
γ_i	Coeficiente de atividade do íon i
ICP-OES	Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado
I_s	Força iônica
J	Taxa de nucleação
K	Sensibilidade integral teórica do cristal de quartzo
k	Constante de Boltzmann
k_d	Constante de difusão
K_G	Constante da taxa de crescimento
k_r	Constante de reação
K_{ps_i}	Constante de solubilidade da espécie i
λ	Comprimento de onda
M_i	Molalidade da espécie i

m	Concentração do soluto no seio da solução
m_0	Concentração do soluto na solução próximo a superfície do cristal
MCQ	Microbalança de cristal de quartzo
MECQ	Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
n	Ordem de reflexão
n_c	Ordem do crescimento
μ_i	Módulo de cisalhamento da espécie i
η_i	Viscosidade da substância i
ρ_i	Massa específica da substância i
R	Constante dos gases
r	Razão entre a área superficial da superfície rugosa e da superfície lisa
r_p	Raio da partícula
R_m	Rugosidade média
RS	Razão de supersaturação
S	Área confinada entre os eletrodos de contato do cristal de quartzo
S_{LISA}	Área superficial da superfície lisa
S_{RUGOSA}	Área superficial da superfície rugosa
σ	Tensão interfacial
T	Temperatura
t	Tempo
t_i	Tempo de indução
θ	Ângulo de contato Young
θ_a	Ângulo de contato de avanço
θ_E	Ângulo de contato de equilíbrio
θ_i	Ângulo de contato intrínseco
θ_r	Ângulo de contato de retrocesso
θ_w	Ângulo de Wenzel
ω_i	Volume molecular da espécie i
x	Número de segmentos que dividem a superfície rugosa
y_x	Altura do perfil a partir da linha média
z_i	Carga do íon i

Resumo

Título: Estudos da adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas utilizando a microbalança de cristal de quartzo: Cinética de formação e inibição da adesão.

Autor: Felipe Mauro Rena Cardoso

Orientador: Alexandre Moura Stumbo

Palavras chave: incrustação, microbalança de cristal de quartzo, carbonato de cálcio.

A formação de depósitos inorgânicos em dutos de produção e equipamentos de superfície é um grande desafio da indústria do petróleo, o qual concentra esforços de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para mitigar esse problema. Os incrustantes inorgânicos aderem nas superfícies metálicas de dutos reduzindo gradualmente o diâmetro livre para o escoamento. Em alguns casos, se não tratados, podem bloquear o fluxo. A formação de CaCO_3 ocorre em virtude do deslocamento do equilíbrio do CO_2 dissolvido na água produzida, devido à depressurização dos fluidos durante a produção. A injeção de produtos químicos inibidores de incrustação é o método mais empregado no combate ao problema de incrustação. Este trabalho tem como objetivo estudar a adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas utilizando a técnica analítica da microbalança de cristal de quartzo (MCQ), com o intuito de avaliar a eficiência de produtos químicos inibidores de incrustação. Esta técnica permite avaliar os fenômenos da nucleação e crescimento de cristais sobre um substrato metálico, fenômeno que efetivamente ocasiona a formação de incrustação salina sobre superfícies metálicas. Embora os testes de adesão espontânea de CaCO_3 , realizados pela mistura de soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 mostrarem pouca repetibilidade, os resultados obtidos através da técnica da MCQ podem ser úteis para avaliar a eficiência de um inibidor de incrustação. A influência potencializadora da rugosidade da superfície metálica sobre a adesão de incrustante não foi verificada nos resultados dos testes espontâneos realizados. A maior molhabilidade da superfície metálica potencializa a adesão de CaCO_3 . Esta técnica foi considerada efetiva para avaliação da concentração ótima de inibidor de incrustação que deve ser aplicada nos campos de petróleo.

Abstract

Title: Adhesion studies of CaCO_3 on metallic surfaces using the quartz crystal microbalance: formation kinetics and adhesion inhibition.

Author: Felipe Mauro Rena Cardoso

Advisor: Alexandre Moura Stumbo

Key words: scale, quartz crystal microbalance, calcium carbonate

The scale formation in production pipes and surface equipment is a big challenge to the oil industry, which has been concentrating on research and development of new technologies to mitigate this problem. The scale adheres to metallic surfaces of pipes gradually reducing the free diameter for the flow. In some cases, if untreated, it can actually block the flow. CaCO_3 formation occurs due to CO_2 displacement from the equilibrium in produced water, caused by the fluid pressure decrease during the production. The injection of scale inhibiting products is the most used method against the scale problem. This work has the objective of studying the adhesion of CaCO_3 on metallic surfaces using the analytical technique of quartz crystal microbalance (QCM) to evaluate the efficiency of scale inhibitors. This technique allows the evaluation of the phenomena of nucleation and crystal growth on a metallic surface, which effectively causes the formation of saline deposits. Although the CaCO_3 adhesion tests, which are performed by mixing CaCl_2 and Na_2CO_3 solutions, showed low repeatability, the results obtained by the QCM technique can be used to evaluate the inhibitors performance. The expected influence of the metallic surface roughness on the scale adhesion was not found in the spontaneous tests results. The results showed that the higher the metallic surface wettability, the higher is the CaCO_3 adhesion rate. This technique was found to be effective to establish minimum scale inhibitor concentration for use in oil fields.

Sumário

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. Introdução	19
2. Revisão bibliográfica	23
2.1. Nucleação e crescimento de cristais	23
2.2. Carbonato de cálcio	29
2.3. Microbalança de cristal de quartzo	30
2.4. Inibidores de incrustação salina	35
3. Objetivos	39

CAPÍTULO II – METODOLOGIA

4. Parte Experimental	41
4.1. Análise composicional dos sistemas precipitantes	41
4.2. Cinética de adesão espontânea de CaCO ₃ sobre superfícies metálicas	41
4.2.1. Influência da rugosidade da superfície	42
4.2.2. Influência da molhabilidade da superfície	43
4.2.2.1. Modificação superficial do sensor piezoelétrico	43
4.2.2.2. Avaliação da influência da molhabilidade	43
4.2.3. Inibição da adesão de CaCO ₃ sobre superfícies metálicas	43
4.3. Estudo das variações de viscosidade e da massa específica durante a precipitação do CaCO ₃	44
4.4. Caracterização das superfícies metálicas	45
4.4.1. Medidas de ângulo de contato	45
4.4.2. Perfilometria	45
4.4.3. Microscopia de força atômica	46
4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura	46
4.5. Caracterização dos depósitos	46
4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura	46
4.5.2. Análise de raios-X por energia dispersiva	47
4.5.3. Difração de raios-X	47

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e Discussões	50
5.1. Análise composicional dos sistemas precipitantes	50
5.2. Cinética de adesão espontânea de CaCO ₃ sobre superfícies metálicas.	53
5.2.1. Influência da rugosidade da superfície	54
5.2.2. Influência da molhabilidade da superfície	62
5.2.3. Inibição da adesão de CaCO ₃ sobre superfícies metálicas	68
5.3. Estudo das variações de viscosidade e da massa específica durante a precipitação de CaCO ₃	72
5.4. Caracterização das superfícies metálicas	76
5.4.1. Perfilometria	76
5.4.2. Ângulo de contato	77
5.4.3. Microscopia de força atômica	80
5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura	82
5.5. Caracterização dos depósitos	84
5.5.1. Microscopia eletrônica de varredura	84
5.5.2. Análise de raios-X por energia dispersiva	88
5.5.3. Difração de raios-X	91

CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

6. Conclusões	95
7. Próximas etapas do estudo	97
8. Referências Bibliográficas	98

Capítulo I

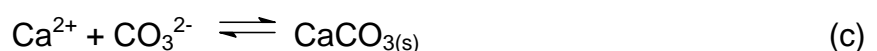
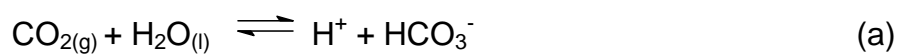
Introdução e Objetivos

1. Introdução

“Incrustação salina nos campos de petróleo pode ser definida como compostos químicos inorgânicos que precipitam de uma solução aquosa e podem aglomerar na formação, orifícios, telas de contenção de areia, dutos e equipamentos de superfície.” (Marques et al., 2001)

A formação de depósitos inorgânicos em dutos de produção e equipamentos de superfície é um dos grandes desafios da indústria do petróleo, a qual concentra esforços de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias em todo o mundo para mitigar esses problemas. Os incrustantes inorgânicos aderidos a superfícies metálicas de dutos reduzem progressivamente o diâmetro livre para o escoamento, podendo em alguns casos bloquear a passagem do fluido. A adesão do material incrustante também pode danificar válvulas e equipamentos de produção, causando prejuízos e comprometendo a segurança de muitas operações na indústria do petróleo.

Nos campos de petróleo (e gás), a água é um dos fluidos presentes no reservatório e o problema de incrustação salina se dá em virtude de sua produção. A formação dos depósitos inorgânicos ocorre porque a água presente nos reservatórios de óleo ou de gás natural, chamada de água de formação, contém íons Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de CO_2 dissolvido sob pressão. A água do mar, rica em SO_4^{2-} , é injetada nos poços para elevar o fator de recuperação de óleo do reservatório. A “incompatibilidade” entre a água de injeção (água do mar) e a água de formação promove a precipitação de BaSO_4 e SrSO_4 . O deslocamento do equilíbrio do CO_2 dissolvido na água produzida, devido à despressurização dos fluidos durante a produção, eleva a concentração de CO_3^{2-} , promovendo a precipitação de CaCO_3 conforme as equações químicas a seguir (Zangh e Dawe, 1998):



Existem diversos fatores que precisam ser investigados para compreender o processo de formação de incrustações nos campos de petróleo, dentre os quais:

- Supersaturação: uma solução supersaturada contém muito mais íons do que termodinamicamente é possível. Dessa forma, dentro de um determinado tempo haverá precipitação, para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado. O grau de supersaturação é a principal força motriz para a reação de precipitação.

- Cinética de reação: a cinética de reação determina o tempo que o sistema leva para alcançar o equilíbrio termodinâmico. Enquanto a supersaturação indica se haverá a precipitação do sal, a cinética nos informa quão rápido a reação de precipitação ocorrerá.

- Mudanças de temperatura e pressão: nas condições de reservatório, a solução salina encontra-se em equilíbrio termodinâmico, não havendo precipitação na formação rochosa. À medida que os fluidos vão sendo produzidos, o equilíbrio é perturbado devido às reduções de pressão e temperatura. Uma queda de pressão perturba o equilíbrio, liberando o CO_2 dissolvido e formando mais CaCO_3 , enquanto que a queda de temperatura tem o efeito oposto. O CaCO_3 comporta-se diferentemente da maioria dos sais, pois sua solubilidade diminui à medida que a temperatura aumenta.

- Efeito do pH e da pressão parcial do par $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$: existe uma forte dependência entre o pH e a solubilidade do CaCO_3 . Uma das principais razões para a precipitação de CaCO_3 durante a produção de petróleo é o aumento do pH da fase aquosa, devido à perda de CO_2 e H_2S para a fase gasosa pela despressurização do sistema.

- Mistura de águas incompatíveis: duas águas são ditas incompatíveis se elas interagem quimicamente formando precipitados quando misturadas. Um exemplo típico de águas incompatíveis são a água do mar (com alta concentração de SO_4^{2-}) e a água de formação (rica em Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). A mistura dessas águas promove a precipitação de BaSO_4 , SrSO_4 e CaSO_4 .

Ao passo que a incrustação de BaSO_4 foi muito estudada nos últimos anos, com grandes avanços na inibição e na previsão termodinâmica (Bezerra et al., 2003), a preocupação com a formação de CaCO_3 nas linhas de produção de petróleo vem

ganhando interesse apenas recentemente no Brasil. Este interesse surgiu principalmente pela descoberta de campos de gás na Bacia de Santos com alto potencial para a formação de CaCO_3 .

A utilização de produtos químicos inibidores de incrustação, geralmente polifosfonatos, é o método mais empregado no combate ao problema de incrustação (He et al., 1999). Os estudos realizados para avaliar o potencial de precipitação no fluido aquoso (mistura de água de formação e água do mar em diversas proporções) e para a escolha de inibidores eficientes são baseados em testes que envolvem a precipitação dos sais incrustantes a partir de um meio homogêneo. Nestes testes, conhecidos como “testes de garrafa” (*jar tests*), apenas o processo de nucleação homogênea é examinado; as soluções sintéticas de água de formação e água do mar (com adição ou não de inibidores) são misturadas e, após um período de 24 horas, a solução é filtrada e a massa de incrustante gerada no seio da solução é pesada, ou a concentração de íons na fase aquosa é analisada. Neste teste, a interação heterogênea entre o incrustante e a superfície metálica é desprezada.

A nucleação heterogênea, entretanto, é extremamente importante e vem sendo alvo de vários estudos nos últimos anos (Wang et al., 2005; Abdel-Aal e Sawada, 2001; Graham et al., 2001; Morizot et al., 1999; Neville e Morizot, 2000). Este processo é responsável pelo fenômeno da adesão do incrustante sobre a superfície metálica, o que efetivamente ocasiona os problemas de escoamento nos dutos e equipamentos de produção. Os passos importantes na formação de incrustação sobre superfícies são: (i) nucleação dos cristais; (ii) crescimento destes cristais nos sítios superficiais e (iii) adesão de novos cristais aos já existentes, para criação de camadas de incrustação (Wang et al., 2005).

A compreensão do mecanismo de adesão dos sais inorgânicos sobre superfícies metálicas é importante para o desenvolvimento de novas metodologias que permitam avaliar o potencial incrustante em equipamentos. Além disso, este estudo é essencial para avaliar o desempenho dos produtos inibidores sobre o processo de adesão, e não apenas sobre a precipitação homogênea. Considerando este novo enfoque, as técnicas de laboratório baseadas na físico-química de superfície aparecem como ferramentas extremamente importantes no estudo do problema de incrustação inorgânica (Morizot et al., 1999; Garcia et al., 2001; Neville e Morizot, 2000).

Para este estudo é necessário um procedimento analítico que permita quantificar a massa de incrustante sobre a superfície de um corpo de prova metálico. Recentemente, grupos de pesquisa vêm implementando procedimentos para ensaios de adesão baseados em diferentes técnicas analíticas (Morizot et al., 1999, 2002; Garcia et al., 2001; Neville e Morizot, 2000; Graham et al., 2004, 2005). Na maioria dos ensaios, o depósito é gerado na superfície de corpos metálicos de aço imersos em soluções saturadas dos sais incrustantes. Estes corpos metálicos podem estar acoplados a um sistema de rotação controlada, de modo que se possa estudar a influência da taxa de cisalhamento e do regime de fluxo na formação do depósito (Garcia et al., 2001; Kohler et al., 2001). A massa de material depositado na superfície metálica pode ser determinada através da análise da concentração de íons remanescentes em solução, ou através de um procedimento que envolva a dissolução do sal aderido ao metal utilizando um agente quelante, ou, no caso do CaCO_3 , utilizando uma solução ácida.

O estudo realizado neste trabalho baseou-se no fenômeno da adesão do CaCO_3 nas superfícies metálicas, utilizando a técnica da microbalança de cristal de quartzo. Este trabalho visou desenvolver um novo método analítico, baseado nos processos de nucleação e crescimento de cristais de carbonato de cálcio sobre uma superfície metálica. Esse método será capaz de prever a formação de incrustação, além de permitir avaliar a eficiência de inibidores químicos a serem utilizados na proteção dos equipamentos de produção e dutos dos campos de petróleo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Nucleação e crescimento de cristais

A principal força motriz para ocorrência da precipitação de CaCO_3 em sistemas aquosos é a razão de supersaturação (RS). A RS é definida como:

$$RS = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{ps_{\text{CaCO}_3}}} \quad (1)$$

onde $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ e $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ são os coeficientes de atividade do Ca^{2+} e do CO_3^{2-} respectivamente, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$ são as concentrações molares de Ca^{2+} e CO_3^{2-} em solução e $K_{ps_{\text{CaCO}_3}}$ o produto de solubilidade do CaCO_3 . O termo RS é um indicativo termodinâmico da ocorrência da precipitação. Se RS for maior que um, a solução está supersaturada e deve ocorrer precipitação, enquanto que RS igual a um indica que a solução está em equilíbrio com o precipitado formado. Para valores de RS menores que um não deverá ocorrer a precipitação no meio aquoso (Østvoid e Randhol, 2001).

Nucleação

O passo da nucleação é especialmente importante nas reações de precipitação. A taxa de nucleação e a duração do processo de nucleação têm influência direta no tamanho final da partícula, distribuição do tamanho de partículas e no mecanismo de crescimento (Donnet et al., 2005). O processo de precipitação inicia-se com a formação de agregados (*clusters*) contendo íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} . Quando os *clusters* atingem um raio crítico para formar um núcleo, eles crescem e formam um cristal estável (Euvrard et al., 2006). A nucleação é um fenômeno de difícil controle, especialmente em sistemas com altos valores de supersaturação, que induzem altas taxas de nucleação, e tornam o processo de nucleação caótico.

Nancollas (1979) distinguiu três mecanismos básicos de nucleação: a nucleação homogênea, a nucleação secundária e a nucleação heterogênea. Por nucleação

homogênea entende-se o processo de agrupamento iônico (Ca^{2+} e CO_3^{2-}) em solução, para formar um embrião de tamanho crítico que se mantém como um sólido em solução. A nucleação heterogênea origina-se quando existem espécies estranhas em solução (impurezas), e, a partir desse substrato, são agrupados os íons para formar o embrião de tamanho crítico, que originará o sólido. A nucleação heterogênea também pode ocorrer quando uma solução salina está em contato com uma superfície, o que ocorre no caso das tubulações que transportam os fluidos produzidos na indústria petrolífera. Por fim, a nucleação secundária descreve o fenômeno da formação de núcleos a partir do agrupamento iônico sobre um cristal do próprio soluto pré-existente em solução.

Dois parâmetros importantes para as reações de precipitação provêm do fenômeno da nucleação: a taxa de nucleação e o tempo de indução.

A taxa de nucleação J indica o número de núcleos formados por unidade de tempo e volume (na nucleação homogênea):

$$J = A' \exp \left[\frac{-16\rho\sigma\omega^2}{3k^3T^3(\ln RS)^2} \right] \quad (2)$$

onde A' é o fator de frequência, k a constante de Boltzmann, T a temperatura em K, RS a razão de supersaturação, ρ a massa específica do CaCO_3 , ω o volume molecular do CaCO_3 e σ a tensão interfacial entre os cristais formados e a solução (Euvrard et al., 2006).

Expressões para a taxa de nucleação foram obtidas para a nucleação heterogênea, levando em consideração a molhabilidade da superfície (Wang et al., 2005):

$$J = A' \exp \left[-\frac{\phi B}{kT \cdot (\ln RS)^2} \right], \quad \phi = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (3)$$

onde A' é o fator de frequência, ϕ o fator de redução da barreira de energia de nucleação, B um parâmetro de ajuste, k a constante de Boltzmann, T a temperatura em K, RS a razão de supersaturação e θ o ângulo de contato entre a superfície e água. A molhabilidade é o principal parâmetro que afeta a nucleação heterogênea. Da equação acima se verifica que, à medida que o ângulo de contato (θ) aumenta, o fator ϕ aumenta. O aumento de ϕ faz diminuir a taxa de nucleação superficial (J).

Outro parâmetro cinético de grande relevância é o tempo de indução. O tempo de indução (t_i) é o período decorrido a partir do momento da mistura dos reagentes até o momento que a precipitação é detectada. Compreende o tempo para formar um núcleo estável (t_N) mais o tempo para o subsequente crescimento do cristal a um tamanho detectável (t_C) (Gómez-Morales et al., 1996). Söhnel e Mullin (1982) relacionaram o tempo de indução (t_i) com a taxa de nucleação (J):

$$t_i \propto J^{-1} \quad (4)$$

Ostvold e Randhol (2001) desenvolveram uma equação que relaciona o tempo de indução (t_i) e a razão de supersaturação (RS) para o caso da nucleação homogênea:

$$\log t_i \propto \left[\frac{\sigma^3}{T^3 (\log RS)^2} \right] \quad (5)$$

onde σ é a tensão interfacial entre a fase sólida formada e o líquido, T a temperatura em Kelvin e RS a razão de supersaturação.

Crescimento de cristais

Diversos modelos foram desenvolvidos para explicar o crescimento de cristais. Os modelos que mereceram maior atenção da comunidade científica são os modelos de Kossel-Stranski e o de Burton-Cabrera-Frank (BCF).

O modelo de crescimento de cristais de Kossel-Stranski considera que o crescimento ocorre por uma série de passos repetitivos, que formam camadas monomoleculares em um mecanismo de crescimento camada por camada (bidimensional). A monocamada é formada pela existência de sítios não-equivalentes na superfície do cristal. Sítios de crescimento que resultam em maior energia de ligação são preenchidos primeiramente. No processo de adsorção sobre a superfície do cristal (Figura 1), íons ou moléculas podem ser ancoradas na superfície lisa (posição a), na borda (posição b) ou no canto (posição c). Destas posições, o sítio c é o preferencial, em virtude de manter contato com a nova espécie em três faces e dessa forma fornecer a maior energia de ligação (Nancollas, 1979).

O primeiro passo no processo de crescimento de cristal conforme esse modelo é a formação de um núcleo bidimensional (espécies nas posições a e d) a partir do qual a nova camada irá crescer. Do ponto de vista termodinâmico, a formação de um núcleo numa posição bidimensional é desfavorável e o modelo prevê uma barreira de energia cada vez que uma camada é completada e uma nova superfície para nucleação é requerida. Com o aumento da concentração das espécies, a taxa de nucleação será muito maior que o aumento da taxa de crescimento de cristal. Se a formação de um núcleo superficial for rápida, uma nova camada pode começar a se formar antes do desenvolvimento da camada anterior ser completada, e esse fato invalida o modelo de Kossel-Stranski (Nancollas, 1979).

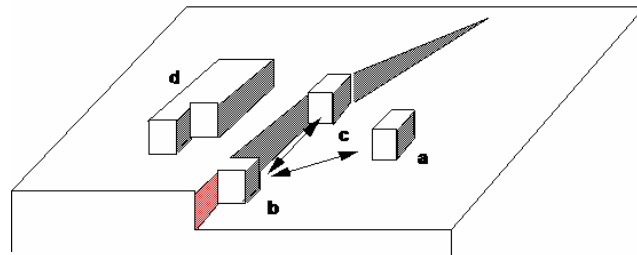


Figura 1 – Representação de uma superfície de cristal com defeitos.

O modelo BCF, desenvolvido em 1949, postulou a formação de espirais de crescimento na superfície dos cristais. Frank e colaboradores (Liu et al., 1971) demonstraram que todos os cristais reais são imperfeitos e baseou seu modelo na teoria do deslocamento. O defeito superficial formado por um deslocamento helicoidal é um degrau (Figura 2), que pode ter irregularidades, e sobre ele é possível o crescimento do cristal. As partículas que se depositam sobre o degrau reproduzem a espiral que nunca desaparece, dessa forma a nucleação bidimensional na superfície não é necessária para sustentar o crescimento através da formação de um novo plano de crescimento que nunca se completa, permitindo que o cristal cresça indefinidamente.

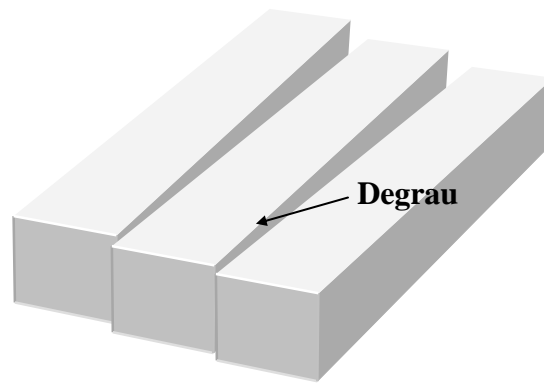


Figura 2 – Deslocamento helicoidal no qual se baseia o modelo BCF de crescimento de cristais.

A cinética de crescimento de cristais é fortemente dependente de dois fenômenos: da difusão das espécies do seio da solução para a superfície do cristal pré-existente e das reações de superfície (Ebrahimpour, 1990).

Para sistemas dependentes da difusão, a taxa de crescimento de cristais pode ser obtida através da lei de Fick e pode ser escrita na forma:

$$\frac{dm}{dt} = k_d (m - m_0)^{n_c} \quad (6)$$

onde (dm/dt) é a taxa de cristalização, k_d é a constante de difusão, m é a concentração do soluto no seio da solução no determinado tempo t , m_0 a concentração do soluto na solução próximo a superfície do cristal (correspondente à saturação) e n_c a ordem do crescimento (Liu et al., 1971).

Após o soluto ter migrado do seio da solução para a superfície do cristal em crescimento, por efeitos difusivos, a próxima etapa para o cristal crescer é a reação entre o soluto e o respectivo contra-íon do cristal. O fenômeno da reação na superfície pode ser a etapa determinante na cinética de crescimento de cristais (Nancollas, 1979).

Não existe na literatura um modelo cinético disponível para estimar a taxa de precipitação de CaCO_3 nas condições encontradas nos campos de petróleo. Porém, em condições de laboratório, diversas equações foram propostas para modelar a taxa de precipitação de carbonato de cálcio. Dentre elas, destacam-se as equações de BCF, Davies e Jones (DJ) e Nancollas e Reddy (NR) (Zhang e Dawe, 1998).

$$\text{BCF} \quad \frac{dm}{dt} = \frac{K_G \cdot (RS^{0.5} - 1)^2}{B_s \cdot \tanh\left[\frac{B_s}{(RS^{0.5} - 1)}\right]} \quad (7)$$

$$\text{DJ} \quad \frac{dm}{dt} = K_G (RS^{0.5} - 1)^{n_c} \quad (8)$$

$$\text{NR} \quad \frac{dm}{dt} = K_G (RS - 1)^{n_c} \quad (9)$$

onde dm/dt é a taxa de precipitação, K_G a constante da taxa de crescimento, que depende da temperatura, área superficial dos cristais e presença de inibidores, n_c é a ordem de crescimento dos cristais, RS a razão de supersaturação e B_s a constante BCF, dependente da difusão e da temperatura. Segundo Teng et al. (2000), os valores de n_c indicam o mecanismo de crescimento dos cristais. Para $n_c=1$, o controle da cinética de crescimento é atribuído à adsorção das espécies. Para $n_c=2$, o crescimento ocorre pelo mecanismo de deslocamento helicoidal, enquanto que valores de n_c acima de 2 podem ser aplicados ao crescimento que ocorre pelos mecanismos de deslocamento helicoidal e bidimensional simultaneamente. Essas equações são facilmente ajustadas em sistemas em que a RS é mantida constante durante todo o experimento ou, através da avaliação de alguma propriedade química do sistema precipitante que permita calcular o valor da RS em um determinado instante do experimento, como é o caso da medição dos teores de íons livres Ca^{2+} em solução, ou através da medida do pH do sistema reacional.

Outro fator importante nos processos de precipitação é a tendência de cristais maiores crescerem, em detrimento das partículas menores, pois estas apresentam maior solubilidade. A força motriz que resulta no fenômeno citado acima, conhecido como Envelhecimento de Ostwald, é a diferença de solubilidade entre cristais pequenos e os cristais grandes, descritos pela equação de Gibbs-Thomson. Para eventos com cinética de crescimento controlada por difusão, a dependência do tempo com o raio da partícula pode ser descrita por (Nancollas,1979):

$$t \approx \frac{RT r_p^3}{\alpha \omega^2 D m_0} \quad (10)$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura, r_p o raio da partícula, ω é o volume molecular do soluto, D o coeficiente de difusão, α a energia da superfície e m_0 a concentração do soluto na solução próximo à superfície do cristal. Para sistemas com taxa de crescimento controlado por reação de superfície, a expressão se torna:

$$t = \left(\frac{RT}{\alpha \omega m_0} \right)^2 \frac{r_p^3}{k_r} \quad (11)$$

em que k_r é a constante de reação. Essa última equação é aplicável aos estágios finais de um processo de precipitação. O fenômeno do envelhecimento de Ostwald também explica o fato de ocorrer a recristalização de cristais de vaterita e aragonita na forma de cristalitos de calcita, em virtude da maior solubilidade dos dois primeiros tipos de cristais.

2.2. Carbonato de cálcio

O CaCO_3 é um mineral abundante, que corresponde a aproximadamente 4% da crosta terrestre e representa o composto inorgânico mais importante no ciclo do carbono (através do processo de carbonatação natural, o CaCO_3 é o mineral que mais imobiliza o CO_2 lançado na atmosfera). Este mineral é tido como o responsável por manter constante o pH das águas naturais. É extensivamente utilizado na indústria cimenteira, de papel e de tintas. Apesar de seus atributos positivos, o CaCO_3 é um dos maiores causadores de incrustação salina em sistemas de aquecimento de água, torres de resfriamento, plantas de dessalinização e no escoamento de fluidos aquosos (Dickinson et al.,2002; Maciejewski et al.,1994; Xyla et al.,1991).

Durante o processo de precipitação em água, diversos polimorfos de CaCO_3 podem ser formados. Em ordem de decréscimo de solubilidade, são eles: carbonato de cálcio hexahidratado, carbonato de cálcio monohidratado, vaterita, aragonita e

calcita. Dentre essas formas, três polimorfismos são os mais encontrados na natureza: a calcita (estrutura romboédrica, formato cúbico), a aragonita (estrutura ortorrômbica, formato de agulhas) e a vaterita (estrutura hexagonal, formato esférico). As duas últimas formas são metaestáveis e, em condição normal de temperatura e pressão, tendem a se transformar prontamente em calcita, fase cristalina estável nessa condição (Han et al., 2006; Manoli e Dalas, 2000). A ocorrência dessas fases depende das condições de precipitação, em especial temperatura, pH e presença de aditivos inibidores. Do ponto de vista cinético, a predominância de uma fase sobre outra é fruto de um processo competitivo entre a nucleação, o crescimento e dissolução das diferentes fases (Gutjahr et al., 1996).

Estudos eletroquímicos e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que CaCO_3 amorfo é imediatamente formado após a mistura de soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 , e etapas posteriores transformam-no em vaterita, aragonita e calcita. Muita atenção tem sido dada ao processo de transformação de vaterita em calcita (Wei et al., 2003). Esta transformação em solução aquosa ocorre mediante dissolução da vaterita, seguida pela cristalização da calcita. Aditivos orgânicos têm um papel importante na taxa de cristalização, e podem prevenir a transformação da vaterita em calcita (Manoli e Dalas, 2000). Em ambientes marinhos, o efeito de vários constituintes iônicos sobre a taxa de cristalização do CaCO_3 pode explicar a existência de polimorfos metaestáveis, como é o caso da aragonita, que é encontrada em carapaças e esqueletos de animais marinhos (Nancollas e Reddy, 1971; Xyla et al., 1991).

2.3. Microbalança de cristal de quartzo

A piezoelectricidade foi descoberta há mais de cem anos pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. Seus primeiros trabalhos foram apresentados em 1880 e tratavam do efeito piezoelétrico direto. Eles verificaram que, quando era aplicada uma tensão mecânica sobre alguns cristais (quartzo, turmalina), gerava-se potencial elétrico na superfície do material. Um material é considerado piezoelétrico se a aplicação de uma tensão mecânica causa o desenvolvimento de um deslocamento elétrico na sua estrutura interna. Uma das condições básicas para um material ser piezoelétrico é a

ausência de um centro de simetria, uma vez que esta propriedade física tem sua origem justamente na anisotropia do cristal, ou seja, no fato da resposta do material a um estímulo externo não ser a mesma para todas as direções cristalográficas (Buttry e Ward, 1992).

Aschero et al. (1996) relatou que, logo após os irmãos Curie terem descoberto a piezoelectricidade, o efeito piezoelétrico inverso foi verificado por Lippman em 1881. A aplicação de campo elétrico a um cristal piezoelétrico produz uma deformação mecânica proporcional ao potencial aplicado. O efeito verificado é bastante conhecido e recebe o nome de Efeito Piezoelétrico Inverso. A expansão e a contração do material causada pela aplicação de um campo elétrico alternado ocasionarão a oscilação do cristal em uma frequência bem definida. O funcionamento da microbalança de cristal de quartzo (MCQ) se baseia nesse fenômeno (Buttry e Ward, 1992).

Uma técnica analítica que vem sendo bastante utilizada em alguns trabalhos para o estudo da adesão de incrustantes é baseada na MCQ (Garcia et al., 2001; Abdel-Aal e Sawada, 2003; Abdel-Aal et al., 2001, 2002), mostrada na Figura 3. Emmons et al. (1999) desenvolveram um método empregando um equipamento robusto de MCQ, que possibilita o monitoramento da água produzida em condições *offshore*. A principal aplicação deste método está na avaliação do tratamento de inibição com produtos químicos em tempo quase real. No caso de um tratamento de *squeeze* (injeção de inibidor de incrustação no reservatório), a água de produção pode ser avaliada periodicamente na saída do separador trifásico (gás/óleo/água) para determinação do teor residual de inibidor de incrustação, de forma a indicar a necessidade de um novo tratamento, caso o equipamento registre um crescimento acentuado na massa de depósito formado sobre o sensor piezoelétrico.

A MCQ é um equipamento constituído de um frequencímetro, que tem a função de medir a frequência de oscilação do cristal de quartzo, um circuito oscilador, que tem a função de fornecer um campo elétrico alternado entre os eletrodos contidos em uma das faces do cristal de quartzo, um computador, para fazer a aquisição dos dados, além do sensor de massa, que é o cristal de quartzo.

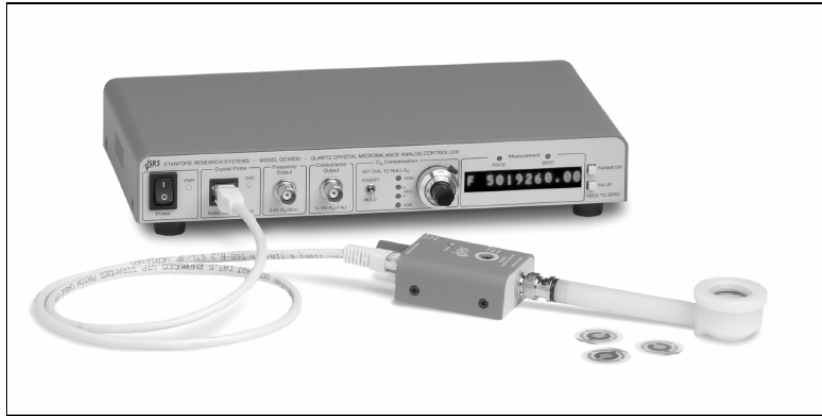


Figura 3 – Microbalança de cristal de quartzo.

O sensor é composto por um cristal de quartzo recoberto por duas camadas finas de metal, geralmente ouro, em virtude da inércia química que esse material apresenta (Figura 4). A face do cristal com recobrimento mais compacto de ouro fica em contato com a solução. A face oposta é responsável por fornecer contato elétrico com os eletrodos que provêm do circuito oscilador, permitindo dessa forma que o campo elétrico alternado aplicado force o cristal a oscilar numa frequência bem definida.

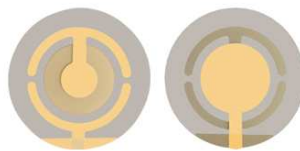


Figura 4 – Sensor piezoelétrico de cristal de quartzo recoberto com ouro.

Esses sensores são obtidos comercialmente nas versões ouro polido e ouro não polido (rugoso). As frequências naturais de oscilação destes cristais geralmente são de 5 MHz e 10 MHz, dependente da espessura de quartzo. Além disso, podem ser obtidos diferentes cristais classificados de acordo com o ângulo de corte em relação ao eixo z do monocristal de quartzo. Os mais comuns são os de corte AT e BT, 35° e -45° respectivamente. Os mais utilizados são os de corte AT, pois a frequência de oscilação é pouco dependente da temperatura aos quais os cristais são submetidos (Varela et al., 2000).

Este equipamento permite medir variações de massa muito pequenas de materiais que aderem sobre o sensor, da ordem de nanogramas, através de mudanças na

freqüência de oscilação do cristal piezoelétrico, conforme determina a equação de Sauerbrey (Abdel-Aal e Sawada, 2003):

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{S \cdot (\mu\rho)^{1/2}} \cdot \Delta m = -K\Delta m \quad (12)$$

onde Δf é a variação de freqüência, Δm a variação de massa, f_0 a freqüência natural de ressonância do cristal, S é a área confinada entre os eletrodos, ρ a massa específica do quartzo e μ o módulo de cisalhamento do quartzo. A forma reduzida da equação utiliza uma constante K (sensibilidade integral teórica), que é dependente de outras constantes f_0 , A , μ e ρ .

O sensor piezoelétrico de cristal de quartzo não é um sensor de massa propriamente dito. Na realidade, a variação de freqüência de oscilação dos cristais está relacionada com a sua espessura. A onda acústica gerada pelo movimento de vibração (expansão e contração do sensor) propaga-se através do cristal e a freqüência dessa onda acústica é dependente da espessura do material, bem como da velocidade com que essa onda é propagada no quartzo. Dessa forma, a adesão de material sobre o sensor piezoelétrico promove uma diminuição da freqüência de oscilação, conforme equação de Sauerbrey, em virtude do maior tempo que a onda acústica levará para percorrer o cristal com espessura maior (Buttry e Ward, 1992).

Para que a equação de Sauerbrey seja válida nas medidas de variação de massa aderida sobre os sensores piezoelétricos, são necessárias algumas premissas: os filmes de material aderido devem estar dispersos uniformemente, a densidade do material aderido deve ser próxima à do quartzo, não deve haver variações significativas de viscosidade do sistema durante o teste, a massa de material aderido não deve ultrapassar 2% da massa total do sensor, a coluna de líquido sobre o cristal deve ter a mesma altura (a pressão hidrostática deve ser mantida igual para comparação dos testes para que a tensão mecânica sobre o cristal seja a mesma). Cristais rugosos podem aprisionar água nas suas cavidades e fornecer valor errôneo de massa.

A alta sensibilidade desta técnica permite o monitoramento da cinética de adesão de incrustantes sobre a superfície do sensor. Porém, não é somente a massa aderida ao sensor que provoca variação de freqüência de oscilação nos cristais de quartzo.

Os maiores interferentes são as variações viscoelásticas do sistema e a tensão mecânica imposta ao cristal de quartzo. O segundo efeito é minimizado pela manutenção do cristal de quartzo imerso numa mesma altura de coluna de líquido nos diferentes testes.

O amortecimento da frequência de oscilação do cristal de quartzo devido à viscoelasticidade foi estudado por Kanazawa e Gordon (1985). Eles verificaram uma relação simples da mudança na frequência de oscilação de um cristal de quartzo e os parâmetros do fluido e do quartzo:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \cdot \left(\frac{\eta_L \cdot \rho_L}{\pi \cdot \mu_Q \cdot \rho_Q} \right)^{1/2} \quad (13)$$

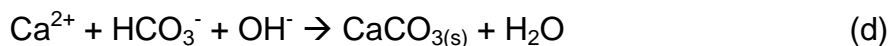
onde Δf é a variação de frequência, f_0 a frequência natural de ressonância do cristal, η_L e ρ_L , a viscosidade e a massa específica do líquido, respectivamente, μ_Q e ρ_Q o módulo de cisalhamento e a massa específica do quartzo.

Dessa forma, evita-se trabalhar com sistemas em que ocorra variação de massa e de viscosidade do fluido, para que a equação de Sauerbrey escrita na sua forma clássica seja válida.

Quando a MCQ é acoplada a um potenciostato/galvanostato, pode-se trabalhar com a técnica da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ), que vem sendo utilizada em alguns estudos de adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas (Garcia et al., 2001; Gabrielli et al., 1999, 2002). A MECQ consiste em utilizar a MCQ como o eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica. O cristal de quartzo fica em contato com uma solução eletrolítica, onde ocorrem reações redox em virtude da aplicação de corrente elétrica. Esse equipamento permite medir variações de massa *in situ* devido à formação ou dissolução de massa durante um processo eletroquímico, além de realizar a aquisição das variáveis eletroquímicas durante o processo redox (Varela et al., 2000).

A precipitação de CaCO_3 é um fenômeno muito complexo e algumas vezes de cinética lenta. O método eletroquímico apresenta a vantagem de acelerar a formação do depósito sobre o eletrodo de trabalho metálico (atuando como catodo), além de controlar a taxa de formação de incrustação, com menos influência das

variáveis hidrodinâmicas (Kohler et al., 2001). O teste de incrustação acelerada eletroquimicamente consiste na promoção da redução catódica de oxigênio dissolvido, gerando hidroxila na solução teste pela polarização em um valor de potencial elétrico suficientemente negativo (Neville et al., 2002). A taxa de produção de carbonato de cálcio é então acelerada pelo excesso de OH⁻ formado, conforme:



É certo que a natureza da precipitação gerada pela aplicação de um potencial eletroquímico é diferente da precipitação que ocorre pela mistura espontânea de soluções salinas supersaturadas, mas o método de adesão induzida possibilita a avaliação do potencial de incrustação de uma determinada mistura de águas, bem como permite avaliar a eficiência de inibidores químicos de incrustação.

2.4. Inibidores de incrustação

Os inibidores de incrustação são produtos químicos capazes de interferir no processo de formação das incrustações inorgânicas, impedindo-o completamente ou reduzindo a extensão desse fenômeno. São divididos em dois principais grupos: os inibidores, que agem como complexantes, e os modificadores de superfície.

Os inibidores de incrustação que agem como complexantes interagem com os cátions da solução, formando complexos solúveis em água e impedindo a precipitação dos sais. O principal agente complexante utilizado para evitar a formação de depósitos inorgânicos é o ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA). A utilização desses agentes como inibidores de incrustação limita-se ao uso em sistemas fechados, uma vez que é alta a concentração para que o agente quelante seja eficaz, tornando o processo de inibição química dispendioso (Souza, 2007).

Os agentes modificadores de superfície possuem a vantagem de serem eficazes em concentrações sub-estequiométricas, quando comparadas às concentrações de cátions precipitantes em uma solução aquosa. As principais classes químicas desses agentes utilizados como inibidores de incrustação são: polifosfonatos, fosfino-polycarboxilatos, poliácridatos e polivinilsulfonatos (Figura 5). Além dessas

classes químicas, atualmente vêm sendo desenvolvidos inibidores verdes à base de polissacarídeos e poliaminoácidos, que são menos agressivos ao meio ambiente.

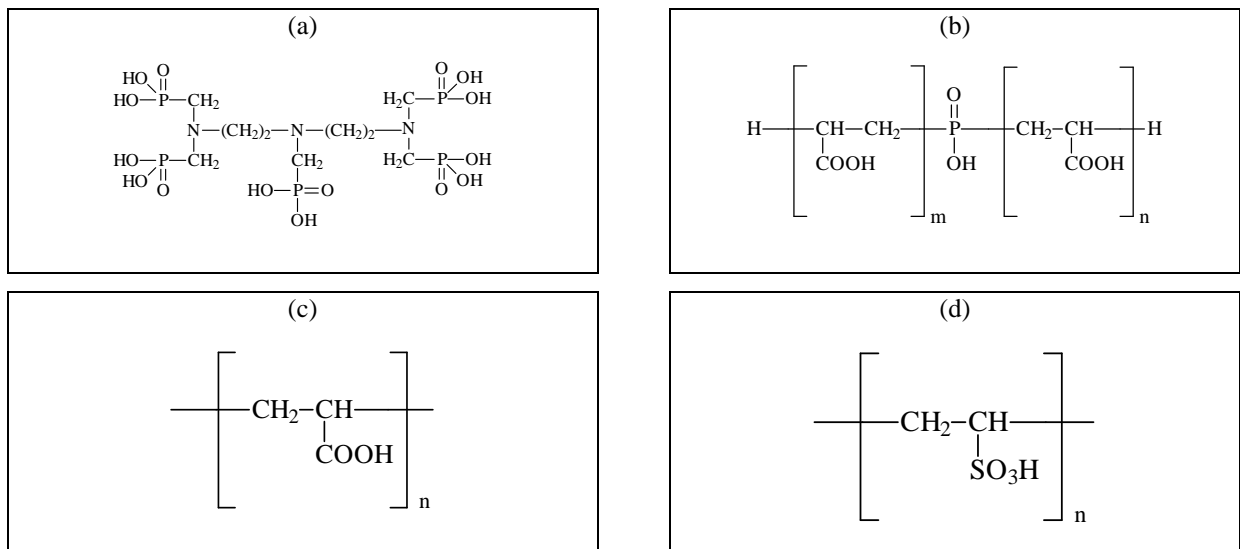


Figura 5: Principais classes de agentes de superfície utilizados como inibidores de incrustação: (a) polifosfonato, (b) fosfino-policarboxilato, (c) poliacrilato e (d) polivinilsulfonato.

Os inibidores de incrustação mais comumente utilizados atuam como modificadores de superfície, uma vez que são eficientes em concentrações sub-estequiométricas. Vários mecanismos são propostos para a atuação dos inibidores, que envolvem os fenômenos de inibição da nucleação dos cristais ou o fenômeno de inibição do crescimento dos cristais pré-existentes (Wylde et al., 2001; Graham et al., 2001).

O mecanismo para inibição da nucleação é baseado na adsorção endotérmica dos inibidores de incrustação nos cátions dos núcleos em crescimento, tornando positiva a energia livre de nucleação (ΔG) e dificultando que se atinja o raio crítico para formação dos cristais. Posteriormente, os núcleos são dissociados, liberando o inibidor de incrustação para a solução aquosa, possibilitando-o atuar novamente no processo de nucleação. Por este último motivo é que se explica o fato de os inibidores atuarem em concentrações sub-estequiométricas (Graham et al., 2001). Inibidores com massa molecular mais baixa são os mais eficientes na inibição da nucleação, em virtude da maior facilidade do inibidor adsorver na estrutura dos núcleos.

Os inibidores podem atuar mediante interações eletrostáticas com os cátions expostos (defeitos cristalinos) dos cristais pré-existentes. Acredita-se que esse

fenômeno é o responsável pelo mecanismo de retardamento do crescimento de cristais. Os cátions expostos são os principais sítios de crescimento, de modo que a interação entre os cátions superficiais e o inibidor de incrustação previne o crescimento dos cristais. Em virtude da ocorrência dessa interação, o hábito de crescimento dos cristais é modificado, fato relatado em diversos estudos (Labille et al., 2002; Neville et al., 2000, 2002). Inibidores com massa molecular mais alta apresentam maior eficiência na inibição do crescimento, em virtude da maior área recoberta dos cristais pela adsorção do inibidor, diminuindo-se então o número dos sítios de crescimento.

Garcia et al. (2001) estudaram o fenômeno da adição de polifosfonatos como inibidor de crescimento de CaCO_3 e verificaram que, à medida que aumentou-se a concentração de inibidor adicionado ao sistema precipitante, o número de cristais de carbonato de cálcio aderido ao sensor piezoelétrico diminuiu, ao passo que o tamanho dos cristais aumentou em relação ao sistema sem adição de inibidor. Essa observação revela que os inibidores podem atuar através de dois mecanismos, inibindo a nucleação e o crescimento de cristais. Inibindo a nucleação de novos cristais, o CaCO_3 tende a crescer sobre os cristais pré-existentes, porém sobre eles estão adsorvidos moléculas do inibidor de incrustação. Os cátions expostos que não mantêm interação com o inibidor tornam-se pontos de crescimento em um processo desordenado, que gera a mudança no hábito cristalino do CaCO_3 . Como não são formados novos núcleos, os cristais crescem bastante, contudo a massa de incrustante gerada é diminuída.

Existe uma concentração mínima do inibidor de incrustação (CMI), acima da qual haverá inibição total da precipitação, tanto nos testes realizados em solução (*jar tests*) quanto nos testes realizados sobre superfície metálica. Graham et al. (2004, 2005) estudaram a precipitação de BaSO_4 , tanto em solução quanto em superfícies metálicas, e verificaram que, quando a concentração de inibidor está abaixo de um valor sub-crítico (X), inferior à CMI, há favorecimento do crescimento dos cristais de BaSO_4 sobre o metal, fato não observado nos testes em solução, conforme esquematizado na Figura 6. A explicação para tal observação baseia-se na formação de filme de inibidor sobre a superfície metálica. Como a concentração de inibidor é insuficiente para formar um filme bem disperso e homogêneo sobre a superfície metálica, a maior disponibilidade de íons Ba^{2+} para a nucleação

heterogênea e o elevado número de sítios de crescimento de cristais na superfície metálica sem inibidor adsorvido fazem com que a presença do aditivo químico em concentrações abaixo da sub-crítica favoreça a adesão do BaSO_4 . A aplicação de inibidor de incrustação nos campos de petróleo abaixo da concentração sub-crítica favoreceria a formação de incrustação, ao invés de proteger as tubulações e os equipamentos de produção de petróleo.

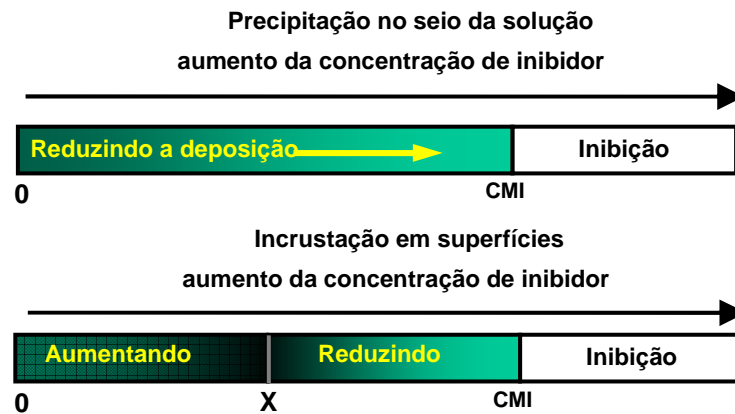


Figura 6 – Efeito da adição de inibidores para precipitação de BaSO_4 em solução e em superfícies metálicas.

O estudo da influência de um inibidor de incrustação utilizando a técnica de MCQ permitirá avaliar se esse efeito também é verificado para o CaCO_3 .

3. Objetivos

- Estudar o processo de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas, acompanhando a cinética de crescimento de seus cristais através da utilização da microbalança de cristal de quartzo (MCQ).
- Avaliar a influência da razão de supersaturação, da rugosidade e da molhabilidade da superfície metálica sobre o processo de adesão de CaCO_3 sobre o sensor piezoelétrico recoberto com ouro da MCQ.
- Avaliar a influência de inibidor de incrustação sobre o processo de adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas, observando as mudanças de fase e hábitos cristalinos do CaCO_3 .
- Desenvolver um método analítico para a avaliação da eficiência de inibidores de incrustação, baseado na cinética de crescimento de cristais de CaCO_3 sobre superfícies metálicas.

Capítulo II

Metodología

4. Parte Experimental

A parte experimental foi realizada no laboratório de Garantia de Escoamento, da Gerência de Tecnologia em Elevação e Escoamento, localizado no Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES.

4.1. Análise composicional dos sistemas precipitantes

As soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 , com concentrações molares de Ca^{2+} e CO_3^{2-} para fornecer razões de supersaturação próximas de 300, 1400 e 27500, foram submetidas à análise de Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- e CO_3^{2-} . Os cátions foram analisados por ICP-OES (Optima 4300 DV – Perkin Elmer Instruments), avaliando-se os picos de emissão a 317,9 nm (para o Ca^{2+}) e a 589,6 nm (para o Na^+). Os ânions foram determinados por titulação potenciométrica (Titrand 809 – Metrohm), utilizando-se como agentes titulantes o HCl 0,01 mol/L (para o CO_3^{2-}) e o AgNO_3 0,01 mol/L (para o Cl^-).

Para o cálculo da molalidade das soluções aquosas de CaCl_2 e Na_2CO_3 dos sistemas precipitantes RS 300, 1400 e 27500, foram realizadas medidas de massa específica a 25°C dessas soluções, utilizando um densímetro (DMA 4500 – Anton Paar).

4.2. Cinética de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas

Os testes de adesão espontânea de CaCO_3 em superfícies metálicas foram acompanhados com o auxílio de uma microbalança de cristal de quartzo (MCQ) (QCM200 - Stanford Research Systems), utilizando cristais piezoelétricos de corte AT, recobertos superficialmente com ouro, com frequência de oscilação natural próxima a 5 MHz. O portador do cristal de quartzo foi mantido na posição vertical para evitar a deposição de cristais de CaCO_3 sobre o sensor por ação da gravidade.

Os testes foram realizados à temperatura constante de 25°C, utilizando uma célula com jaqueta externa para circulação de fluido termostaticado e um banho

ultratermostatzado (GD 120 - Grant Instruments Inc.). A precipitação espontânea de CaCO_3 foi realizada a partir da mistura de 50 mL de cada uma das soluções, CaCl_2 (Merck) e Na_2CO_3 (Merck), com iguais concentrações molares ($1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L para RS 300 e $4,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L para RS 1400). Os testes foram realizados em quadruplicatas e o tempo de reação observado foi de três horas.

Foram avaliadas as influências da razão de supersaturação, da rugosidade e da hidrofobicidade da superfície recoberta com ouro dos cristais de quartzo. Também foi avaliada a eficiência de um aditivo químico à base de polifosfonato.

A limpeza dos cristais de quartzo com carbonato de cálcio aderido sobre sua superfície foi realizada pela imersão dos cristais em HCl 1,0% (v/v) durante dez minutos. Em seguida, os cristais foram enxaguados durante um minuto utilizando água purificada por osmose reversa. O procedimento de limpeza foi consolidado por estudos de microscopia óptica (Axio Imager.A1m – Zeiss), avaliando-se os cristais antes e após a limpeza com HCl.

4.2.1. Influência da rugosidade da superfície

Para avaliar a influência da rugosidade sobre o processo de adesão de carbonato de cálcio, foram realizados testes de precipitação espontânea utilizando cristais de quartzo recobertos com ouro polido (Stanford Research Systems) e rugoso (Maxtek Inc.). Os testes foram realizados para RS 300 e RS 1400, a partir de soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 , mantendo a temperatura em 25°C . A cinética de adesão de carbonato de cálcio sobre o cristal de quartzo foi acompanhada pela microbalança de cristal de quartzo durante 3 horas.

Nos testes utilizando cristal de quartzo recoberto com ouro polido, foi feito um acompanhamento da variação do pH do sistema reacional durante a adesão de CaCO_3 com auxílio de um pHmetro (827 pH Lab – Metrohm). A aquisição dos dados foi realizada de 15 em 15 minutos, durante as três horas de teste.

4.2.2. Influência da molhabilidade da superfície

Para avaliação da influência da molhabilidade da superfície metálica sobre o processo de adesão de carbonato de cálcio foram utilizados cristais de quartzo recobertos com ouro polido, modificado superficialmente com ácido 3-mercaptopropiônico.

4.2.2.1. Modificação superficial do sensor piezoelétrico

Os sensores piezoelétricos de cristal de quartzo contendo recobrimento de ouro foram modificados superficialmente mediante imersão em solução etanólica a 0,75% em peso de ácido 3-mercaptopropiônico (Aldrich) durante 72 horas. Após as 72 horas de imersão, os cristais foram enxaguados com etanol absoluto (Vetec).

4.2.2.2. Avaliação da influência da molhabilidade

O teste espontâneo de adesão de carbonato de cálcio foi realizado conforme procedimento apresentado em 4.2.1., substituindo os cristais de quartzo recoberto com ouro polido ou rugoso pelo cristal de quartzo recoberto com ouro polido modificado superficialmente, com molhabilidade alterada.

4.2.3. Inibição da adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas

Para avaliar a influência da adição de produtos inibidores sobre o processo de adesão de carbonato de cálcio sobre a superfície metálica, foram realizados testes de precipitação utilizando cristais de quartzo recobertos com ouro polido (Stanford Research Systems). Os testes foram realizados para RS 300 e RS 1400, a partir de soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 , mantendo temperatura em 25°C. O inibidor de incrustação foi misturado na concentração desejada à solução de carbonato de sódio para evitar um possível efeito complexante sobre os íons cálcio, caso fosse adicionado à solução de CaCl_2 .

Foi utilizado como inibidor de incrustação uma solução aquosa composta de 47% de um sal derivado do ácido dietilenotriaminopenta-(metileno-fosfônico) – DETPMP (Figura 7).

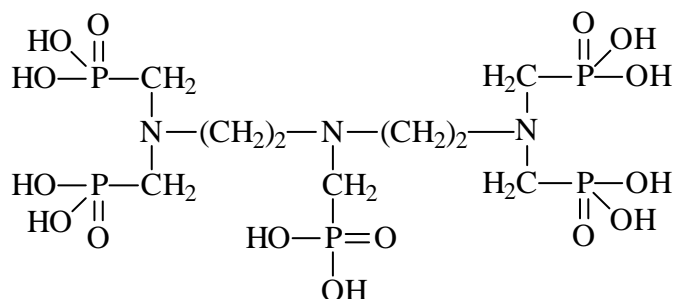


Figura 7 – Fórmula estrutural do ácido dietilenotriaminopenta-(metileno-fosfônico) – DETPMP

A cinética de adesão de carbonato de cálcio sobre o cristal de quartzo foi acompanhada pela microbalança de cristal de quartzo durante 3 horas, dosando diferentes concentrações de inibidor de incrustação. Definida a concentração ótima (CMI) de aditivo químico para inibição total da adesão de CaCO_3 sobre o sensor piezoelétrico, foi realizado um teste de adesão espontânea contendo inibidor na CMI, durante 20 horas, para os sistemas precipitantes com RS 300 e RS 1400.

Nos testes de inibição da adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas utilizando cristal de quartzo com recobrimento de ouro polido, foram feitas duas medidas do pH do sistema reacional com auxílio de um pHmetro (827 pH Lab – Metrohm), no início e no final do teste.

4.3. Estudo das variações de viscosidade e da massa específica durante a precipitação de CaCO_3

As variações de viscosidade dos sistemas precipitantes com RS 300 e 1400 foram avaliadas em duplicatas. As amostras foram analisadas a 25°C , mantidas nessa temperatura com auxílio de banho ultratermostatzado (FS18 – Julabo). Para medições das viscosidades foi utilizado um reômetro (ARES LS-1 – TA Instruments) equipado com um cilindro coaxial Couette de 34 mm. A taxa de cisalhamento utilizada foi de 70 s^{-1} . O tempo de experimento avaliado foi de 3 horas.

As medidas de massa específica desses sistemas precipitantes foram obtidas em duplicatas, a 25°C, utilizando um densímetro (DMA 4 500 – Anton Paar). O tempo de experimento avaliado foi de 3 horas e os dados foram coletados de 15 em 15 minutos.

4.4. Caracterização das superfícies metálicas

Os cristais piezoelétricos de quartzo com o recobrimento metálico de ouro foram caracterizados por diversas técnicas, a fim de fornecer informações sobre a molhabilidade e rugosidade da superfície, além da indicação da modificação superficial com ácido 3-mercaptopropiônico.

4.4.1. Medidas de ângulo de contato

Os cristais piezoelétricos recobertos com ouro modificados com ácido 3-mercaptopropiônico foram submetidos à análise de ângulo de contato entre a superfície metálica e uma gota de água de osmose reversa, utilizando-se goniômetro (NRL CA Goniometer – Ramé-Hart Inc.) através do método da gota séssil. As medidas de ângulo de contato foram realizadas antes e após o tratamento químico de modificação superficial. O cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso foi avaliado por goniometria utilizando o método da gota pendente, a fim de determinar os ângulos de contato de avanço e de retrocesso entre a superfície metálica e uma gota de água de osmose reversa.

4.4.2. Perfilometria

O perfil topográfico da superfície do cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso foi medido com auxílio do perfilômetro (Dektak IIA – Sloan Technology). O aparelho foi ajustado para percorrer 8 mm da amostra, e as medidas foram obtidas em três regiões distintas da amostra.

4.4.3. Microscopia de força atômica

Os cristais de quartzo recobertos com ouro polido foram submetidos à microscopia de força atômica para avaliação qualitativa da superfície metálica, utilizando um microscópio de força atômica (Multimode – Veeco) equipado com uma eletrônica Nanoscope III A no modo de *Tapping* com ponta de Si. As imagens foram obtidas com um taxa de varredura de 1000 linhas por segundo.

4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

Uma imagem do cristal piezoelétrico de quartzo recoberto com ouro rugoso foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JSM 6460LV – Jeol), com aceleração dos elétrons de 20 keV e aumento de 2000 vezes.

4.5. Caracterização dos depósitos

Os cristalitos de CaCO_3 depositados sobre os cristais piezoelétricos de quartzo contendo o recobrimento metálico de ouro foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e raios-X por energia dispersiva (EDS), a fim de fornecer informações sobre a morfologia e a composição química do material depositado. Os cristais de CaCO_3 aderidos sobre uma superfície de aço inox foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) com a finalidade de determinar suas fases cristalinas.

4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura

Os depósitos de CaCO_3 aderidos sobre a camada de ouro dos sensores piezoelétricos de cristal de quartzo foram avaliados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de elétrons secundários. Para avaliação dos diferentes cristalitos de CaCO_3 aderidos sobre a superfície recoberta com ouro dos

cristais piezoelétricos de quartzo, foram registradas imagens de MEV para os depósitos obtidos em sistemas precipitantes com razão de supersaturação 1400, utilizando um microscópio eletrônico (DSM 960 – ZEISS) com aceleração dos elétrons de 20 keV e aumento de 1000 ou 2000 vezes.

As imagens para avaliação da influência de inibidores de incrustação sobre a morfologia dos cristalitos de CaCO_3 foram obtidas em um microscópio eletrônico (JSM 6460LV – Jeol), utilizando feixe eletrônico com energia de 10 keV e aumentos de 50, 300 e 1000 vezes. As amostras obtidas sobre as chapas de aço a partir do sistema precipitante RS 27500 também foram submetidas à análise por MEV utilizando o mesmo microscópio com feixe eletrônico com energia de 20 keV e aumentos de 300, 500 e 1000 vezes.

4.5.2. Análise de raios-X por energia dispersiva

Os cristalitos de CaCO_3 foram analisados pela técnica de raios-X por energia dispersiva (EDS), com vácuo de $6,9 \cdot 10^{-5}$ atm e energia do feixe de elétrons de 20 keV, para confirmação qualitativa de sua composição química, utilizando-se um detector de raios-X (NORAN System SIX – Thermo Fisher Scientific) acoplado ao MEV.

Os cristalitos obtidos a partir das RS 300 e 1400, na presença de inibidor de incrustação, também foram avaliados por EDS, com energia do feixe de elétrons de 10 keV.

4.5.3. Difração de raios-X

Para a identificação das fases cristalinas do CaCO_3 presentes nos depósitos, foi realizado o estudo de difração de raios-X, a partir de amostras obtidas sobre uma superfície de aço inox (nas dimensões de 10x15 cm). O CaCO_3 foi gerado através da mistura de dois litros de cada uma das soluções, CaCl_2 e Na_2CO_3 , com concentrações molares próximas a $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol/L (suficientes para obtenção de

razão de supersaturação 27500). Os depósitos foram obtidos na ausência e na presença de 1,0, 2,0 e 3,0 ppm de inibidor de incrustação à base de polifosfonato (DETPMP). O tempo de adesão dos incrustantes salinos sobre as chapas de aço foi de 24 horas.

Os difratogramas de raios-X das amostras de CaCO_3 obtidas a partir do sistema precipitante com razão de supersaturação 27500 foram registrados em um difratômetro (X'pert Pro - Panalytical) com radiação $K\alpha$ do Cu com tensão de 35 kV ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) e corrente de 35 mA, para 2θ entre 6° e 70° . A varredura foi realizada com passo de $0,05^\circ$ numa taxa de 21 s por passo.

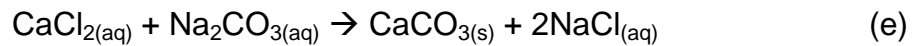
Capítulo III

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

5.1. Análise composicional dos sistemas precipitantes

A adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas foi realizada pela precipitação do sal a partir de soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 , conforme a reação química:



Os testes utilizando a microbalança de cristal de quartzo (MCQ) foram realizados para razões de supersaturação (RS) esperadas de 300 e 1400, caso os coeficientes de atividade dos íons fossem iguais a um, à temperatura de 25°C. Para o teste de adesão de CaCO_3 sobre a superfície de aço (amostra obtida para difração de raios-X) foi utilizado um sistema precipitante com RS esperado de 27500.

Sabe-se que o carbonato de cálcio apresenta três principais formas cristalinas, a calcita, a vaterita e a aragonita. Cada uma dessas fases apresenta uma solubilidade diferente (Abdel-Aal e Sawada, 2003; Gabrielli et al., 1999), porém, para o cálculo da razão de supersaturação foi utilizado o produto de solubilidade da calcita, fase cristalina mais estável dentre as três ($K_{ps} = 3,16 \cdot 10^{-9}$). Conforme a expressão abaixo, a razão de supersaturação é a razão entre o produto das atividades dos íons precipitantes e o produto de solubilidade do sal:

$$RS = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{ps_{\text{CaCO}_3}}} \quad (14)$$

A atividade de um íon, que é igual ao produto do coeficiente de atividade (γ_i) e da concentração molar $[i]$, é uma propriedade relacionada à interação soluto-soluto que expressa a concentração efetiva de íons que podem precipitar:

$$a_i = \gamma_i \cdot [i] \quad (15)$$

A força iônica do meio é calculada através da expressão de Debye-Hückel (16) e as atividades dos íons são obtidas através da expressão de Davies (17).

$$I_s = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 M_i \quad (16)$$

onde I_s é a força iônica, z_i e M_i a carga e a molalidade do íon respectivamente.

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0,5 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_s}}{1 + \sqrt{I_s}} - 0,30 I_s \right) \quad (17)$$

onde γ é o coeficiente de atividade do íon, z_i a carga do íon e I_s a força iônica do meio. A partir dos coeficientes de atividade do Ca^{2+} e do CO_3^{2-} obtidos foi possível calcular a razão de supersaturação dos sistemas precipitantes utilizando a equação 1.

Para o cálculo correto da RS, as amostras das soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 foram submetidas às análises por absorção atômica (Ca^{2+} e Na^+) e titulação potenciométrica (Cl^- e CO_3^{2-}). Os resultados das análises da concentração de íons estão listados na Tabela 1. A massa específica das soluções também foi medida para calcular a molalidade, utilizada no cálculo da força iônica do meio. Na Tabela 2 encontram-se os valores de massa específica medida e a molaridade calculada. Na Tabela 3 encontra-se a molalidade das espécies e a força iônica do meio esperada para a mistura de CaCl_2 e Na_2CO_3 nos três sistemas precipitantes.

Tabela 1 – Concentração dos íons nas soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas.

	RS 300	RS 1400	RS 27500
Ca^{2+} (ppm)	68	157	734
Na^+ (ppm)	88	198	853
Cl^- (ppm)	117	272	1393
CO_3^{2-} (ppm)	133	249	1129

Tabela 2 – Massa específica e molaridade das soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas. T = 25°C.

	RS 300		RS 1400		RS 27500	
	CaCl_2	Na_2CO_3	CaCl_2	Na_2CO_3	CaCl_2	Na_2CO_3
Massa específica (g/cm ³)	0,9974	0,9974	0,9976	0,9977	0,9988	0,9992
Molaridade (mol/L)	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^{-3}$	$4,15 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$

Tabela 3 – Molalidade dos íons nas soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas e força iônica do meio precipitante.

	Molalidade (10^{-3} .mol/kg)		
	RS 300	RS 1400	RS 27500
Ca^{2+}	1,70	3,93	18,33
Na^+	3,84	8,63	37,13
Cl^-	3,35	7,69	39,35
CO_3^{2-}	2,23	4,16	18,84
Força iônica (10^{-3} .mol/kg)	3,93	12,2	56,3

De posse dos valores da força iônica dos sistemas precipitantes, foi possível calcular os coeficientes de atividade do Ca^{2+} e do CO_3^{2-} . Os valores de coeficientes de atividade obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficiente de atividade dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} utilizadas nos testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre superfícies metálicas.

	Coeficientes de atividade (γ)		
	RS 300	RS 1400	RS 27500
Ca^{2+}	0,96	0,87	0,45
CO_3^{2-}	0,96	0,87	0,45

É possível verificar, analisando os dados da Tabela 4 e observando a força iônica do meio reacional (Tabela 3), que, à medida que há uma maior população de íons em solução, a interação soluto-soluto reduz a atividade das espécies iônicas. A partir dos valores de coeficiente de atividade (Tabela 4) e da molaridade dos íons (Tabela 2), foi calculado o valor real de supersaturação do meio precipitante, conforme equação 1. Os valores reais da RS dos sistemas precipitantes são 275, 973 e 5595. É certo que esses valores só expressam a RS no início dos testes de adesão espontânea, ao passo que, com a ocorrência de precipitação, de acordo com o tempo, ocorre a queda do valor de RS no meio reacional.

Para fins práticos, serão utilizados os valores de RS 300, 1000 e 5600 para designar os sistemas precipitantes com RS reais de 275, 973 e 5595.

5.2. Cinética de adesão espontânea de CaCO₃ sobre superfícies metálicas

Conforme discutido no item 2.3, para que a equação de Sauerbrey seja válida a massa específica do material aderido deve ser próxima à massa específica do quartzo. A densidade da fase mais estável do carbonato de cálcio, a calcita, é de 2,71 g/cm³, enquanto que a massa específica do quartzo é de 2,65 g/cm³. Dessa forma, em relação à densidade dos materiais, a equação de Sauerbrey é válida.

A massa do cristal de quartzo recoberto com ouro é da ordem de 450 mg. Significa, então, que a massa máxima de CaCO₃ que pode aderir ao sensor piezoelétrico, sem interferir na equação de Sauerbrey, é de 9 mg, atendendo à premissa de adesão de material de no máximo 2% da massa total do sensor. Considerando que a área exposta dos sensores piezoelétricos utilizados seja de 1,37 cm², a maior massa de incrustante aderida sobre o cristal piezoelétrico de quartzo nos testes de adesão espontânea de CaCO₃, descritos abaixo foi de aproximadamente 60 µg, o que valida a lei de Sauerbrey.

Para evitar a influência da pressão hidrostática sobre a equação de Sauerbrey nos testes comparativos, manteve-se a coluna de líquido sobre o cristal com a mesma altura, de forma a garantir que a tensão mecânica sobre o cristal seja a mesma para todos os testes.

Conforme algumas imagens de microscopias ótica e eletrônica de varredura, que serão apresentadas posteriormente, verificou-se que os cristais de CaCO₃ estão distribuídos homogeneamente sobre o sensor piezoelétrico de cristal de quartzo, pouco influenciando na equação de Sauerbrey.

Foram realizados estudos de variação de viscosidade dos dois sistemas precipitantes (RS 300 e 1000), durante as três horas de reação, para avaliar a influência dessa propriedade na frequência de oscilação do cristal de quartzo, conforme equação de Kanazawa e Gordon. Esse assunto será discutido no item 5.3.

O procedimento de limpeza dos cristais de quartzo contendo CaCO₃ aderido sobre sua superfície foi consolidado mediante estudos de microscopia óptica. As imagens foram obtidas antes e após a limpeza da superfície com HCl 1,0%. A Figura 8 mostra

que a limpeza mediante imersão por 10 minutos em ácido clorídrico, seguida pelo enxágüe com água purificada por osmose reversa, é efetiva.

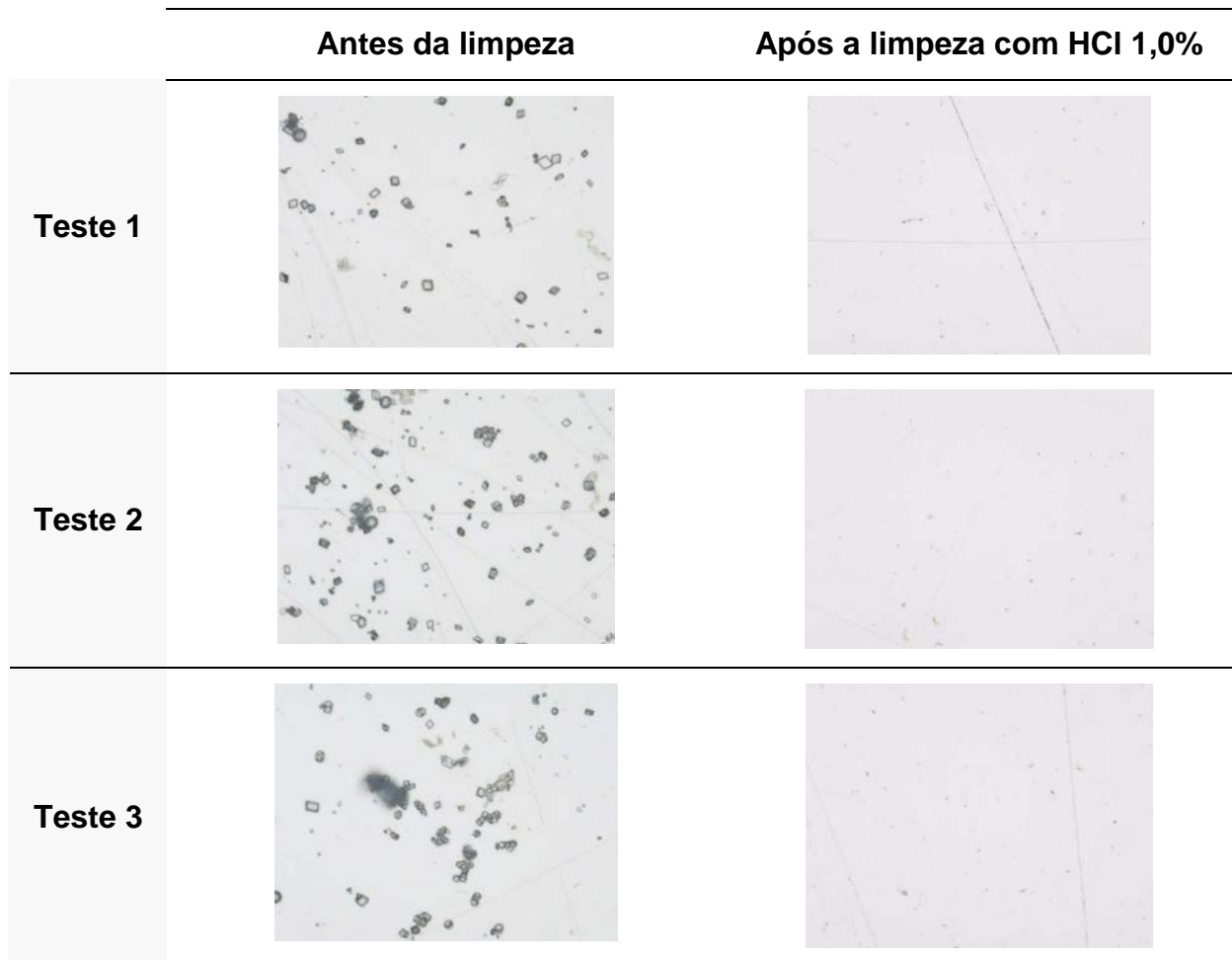


Figura 8 – Microscopias ópticas para avaliação da limpeza de cristais de quartzo contendo carbonato de cálcio depositado sobre sua superfície com HCl 1,0%- Aumento de 200x.

5.2.1. Influência da rugosidade da superfície

Para verificar a influência da rugosidade da superfície sobre o processo de adesão de carbonato de cálcio sobre uma superfície metálica, utilizou-se cristais de quartzo recobertos com ouro polido e rugoso. Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 9-17.

A Figura 9 representa um massograma (gráfico de massa versus tempo) e foi obtida para o teste contendo o sistema precipitante com RS 300. Durante o teste, foi

medido o pH do meio reacional, para verificar a variação dessa medida durante a adesão de carbonato de cálcio sobre o cristal de quartzo.

Alguns parâmetros importantes que são obtidos dessas curvas são o tempo de indução (t_i) e a massa total de carbonato de cálcio aderida sobre o sensor piezoelétrico.

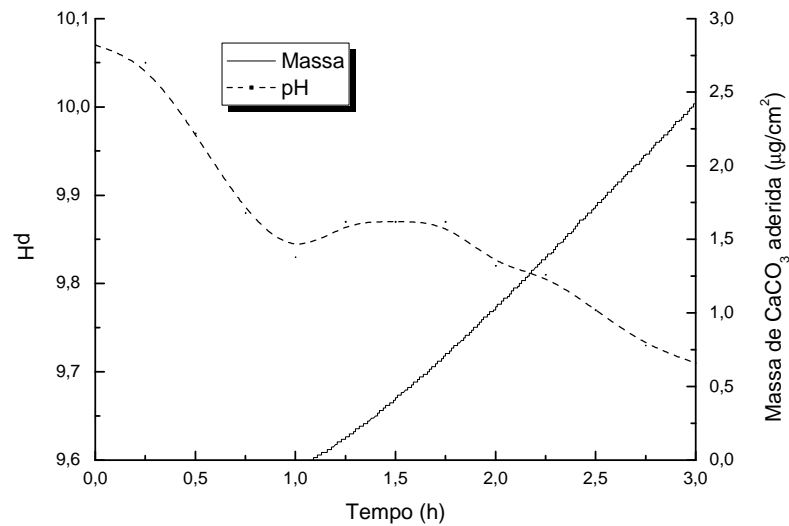


Figura 9 – Massograma e medidas de pH referentes ao processo de adesão de CaCO₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C. RS=30 0.

A variação de pH observada durante os testes é explicada em virtude do equilíbrio carbonato-bicarbonato (reação química b). À medida que o carbonato de cálcio precipita, liberam-se ao meio reacional íons H⁺ conforme reação química a seguir, diminuindo o pH do sistema.



Para o sistema precipitante com RS 300 (Figura 9), observa-se que o pH da solução passa por um ligeiro aumento próximo a uma hora de teste, indicando que há uma competição entre dissolução e formação do carbonato de cálcio. Esse fato não é observado para o sistema precipitante RS 1000 (Figura 10), e a explicação para tal fato é que no sistema com maior grau de supersaturação a taxa de nucleação é tão alta que o crescimento do cristal prevalece fortemente sobre a dissolução.

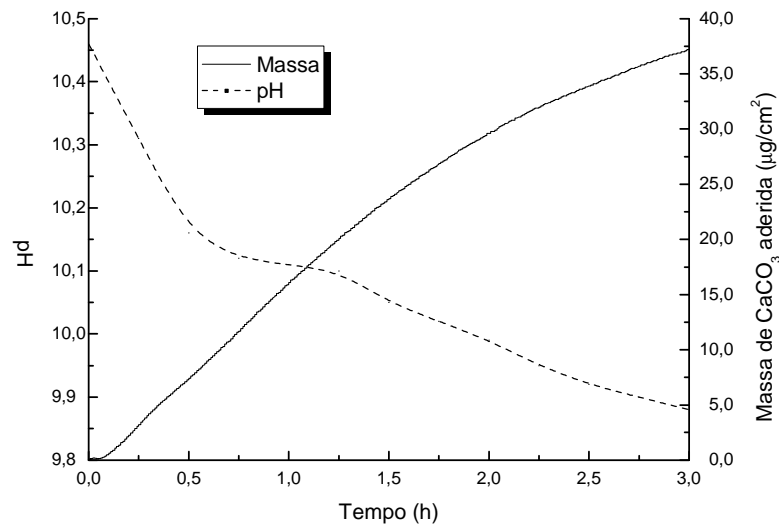


Figura 10 – Massograma e medidas de pH referentes ao processo de formação de CaCO₃ sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C. RS=1000.

A taxa de crescimento de cristais de CaCO₃ sobre o sensor piezoelétrico de quartzo foi avaliada durante um tempo máximo de 10 horas de experimento, a 25°C. O resultado obtido está demonstrado na Figura 11. Conforme se pode verificar, a taxa instantânea de crescimento de cristais para o sistema precipitante com RS 300 aproxima-se de zero após 5 horas de experimento. Por outro lado, para o sistema com RS 1000, o patamar horizontal de taxa de crescimento já é alcançado após 3 horas de experimento. Em virtude da maior taxa de nucleação para o sistema precipitante com RS 1000, dentro das dez horas de experimento há maior adesão de carbonato de cálcio sobre o cristal de quartzo, e, portanto, o patamar de crescimento nulo é atingido mais rapidamente. Esse fenômeno é bem conhecido e, segundo as equações 8 e 9, quanto maior a RS do sistema, maior será a taxa de crescimento de cristais.

De acordo com o massograma apresentado na Figura 11, à medida que ocorre a precipitação, a taxa de crescimento instantânea diminui, em virtude da diminuição do termo do gradiente de concentração ($m-m_0$), o que está de acordo com a equação 6. A equação 6 (lei de Fick) é a forma geral das equações 7 a 9, onde a diminuição do termo ($m-m_0$) corresponde ao decréscimo da razão de supersaturação do sistema enquanto ocorre a precipitação espontânea, em virtude de o sistema precipitante ocorrer em um reator onde não há renovação do sistema precipitante. Vale ressaltar

que a RS do sistema não é mantida constante durante os testes. Para manter o valor da RS constante, seria necessário trabalhar com sistema em fluxo.

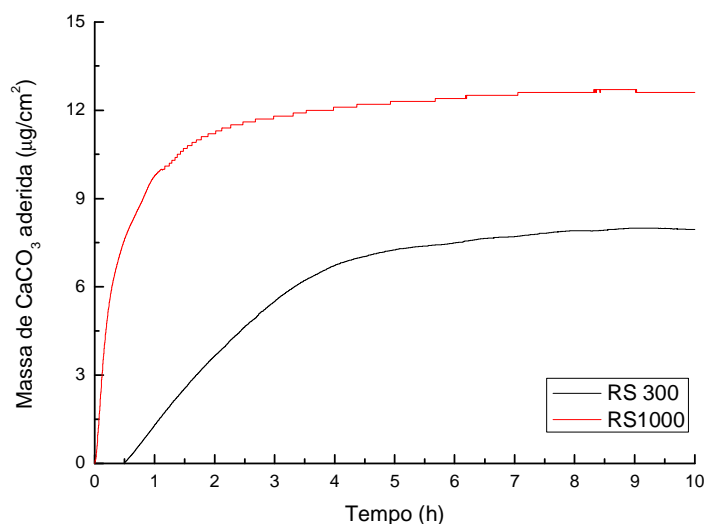


Figura 11 – Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO_3 sobre o cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C , durante 10 horas . RS 300 e RS1000.

Os massogramas obtidos pela adesão espontânea de CaCO_3 sobre a área recoberta com ouro dos cristais de quartzo mostraram-se pouco repetitivos. Uma explicação para tal fato é obtida pela observação do tempo de indução dos quatro massogramas obtidos no processo de adesão espontânea do carbonato de cálcio (Figuras 12 e 13). O tempo de indução experimental é definido como o tempo decorrido entre a mistura dos sais utilizados para formar CaCO_3 e uma primeira mudança observável em alguma propriedade física do sistema precipitante (no caso desse experimento, detecção de massa pelo cristal de quartzo). Este período é então fortemente dependente do método de detecção empregado e da taxa de nucleação (J) (Söhnel e Mullin, 1982). A taxa de nucleação J representa o número de núcleos formados por unidade de tempo e volume, e, de acordo com a equação 2, J é fortemente dependente da razão de supersaturação do sistema precipitante. Quanto maior o valor de RS, maior será a taxa de nucleação, e, conseqüentemente menor será o tempo de indução. Formando-se mais núcleos, a taxa de crescimento tende a ser maior, pois haverá mais sítios de crescimento sobre a superfície metálica, o que possibilita a adesão de maior massa de CaCO_3 . Observa-se, nos massogramas da Figura 12, que os testes com o sistema precipitante utilizando RS

300 apresentam tempo de indução próximo de uma hora de experimento (Tabela 5), ao passo que, nos testes com o sistema precipitante utilizando RS 1000 (Figura 13), o tempo de indução foi muito pequeno (Tabela 6). Porém, em uma bateria de testes com as mesmas condições (por exemplo RS 300, Figura 12), o tempo de indução variou significativamente para as quatro repetições, evidenciando que, embora a taxa de nucleação esperada para os quatro testes seja a mesma, o tempo de indução dos cristalitos de CaCO_3 a um valor de massa detectável não é o mesmo. Observa-se também na Figura 12 que os testes que apresentam tempos de indução próximos (testes 2 e 3), possuem curvas cinéticas semelhantes. A mesma observação vale para os massogramas das Figuras 13-15.

Tabela 5 – Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal polido, RS=300.

	Tempo de indução (h)	Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Teste 1	1,09	2,42
Teste 2	1,26	2,17
Teste 3	1,26	2,21
Teste 4	0,86	4,31
Média	1,12	2,78

O pH medido para os diferentes testes mostra pouca variação entre si, descartando a possibilidade da interferência do pH sobre a repetibilidade dos testes.

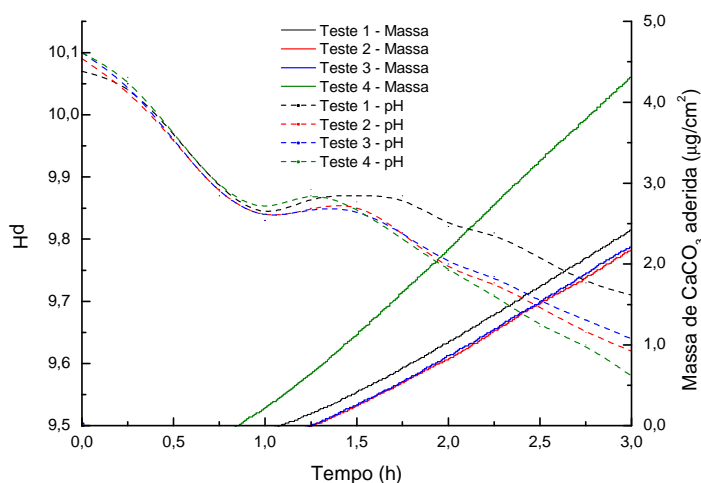


Figura 12 – Massogramas e medidas de pH referentes ao processo de formação de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C. RS=300.

Tabela 6 – Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal polido, RS=1000.

	Tempo de indução (h)	Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Teste 1	0,004	37,17
Teste 2	0,178	22,70
Teste 3	0,089	25,44
Teste 4	0,170	24,88
Média	0,110	27,55

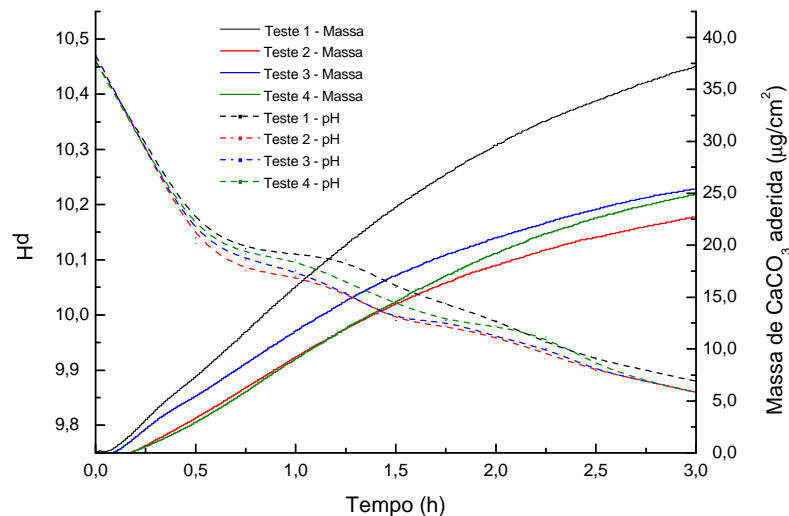


Figura 13 – Massogramas e medidas de pH referentes ao processo de formação de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido, a 25°C . RS=1000.

Em relação à quantidade de massa de carbonato de cálcio aderida ao cristal de quartzo recoberto com ouro polido, verifica-se que, quanto maior a RS, maior a massa aderida (Tabela 7). Quanto maior o RS, mais precipitado deve se formar, em virtude do maior grau de supersaturação que o sistema precipitante deve sofrer para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado.

Tabela 7 – Comparação da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes entre os dois valores de RS 300 e 1000. Cristal polido.

Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
RS 300	RS 1000
2,17	22,70
2,21	24,88
2,42	25,44
4,31	37,17

A influência potencializadora da rugosidade da superfície sobre o processo de adesão de CaCO_3 não foi observada nos resultados dos testes de adesão espontânea nos sistemas precipitantes com RS 300 e RS 1000. Esperava-se obter maior massa de carbonato de cálcio aderida ao sensor piezoelétrico contendo ouro rugoso, em virtude dos defeitos na superfície metálica poderem servir como sítios de crescimento de cristais, além de fornecer maior área superficial para adesão. As Figuras 14 e 15 e as Tabelas 8-11 mostram que o teste utilizando o cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso apresentou menor massa aderida, quando comparada ao cristal polido. Mostraram também baixa repetibilidade em relação à curva cinética de adesão espontânea de CaCO_3 sobre o sensor piezoelétrico.

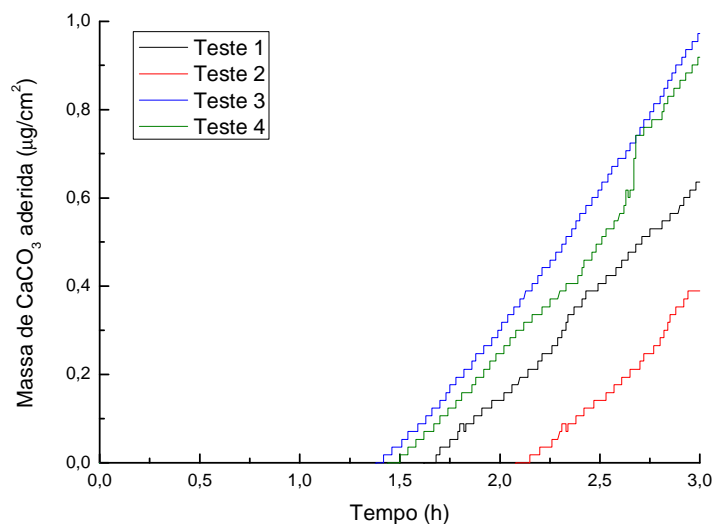


Figura 14 – Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso, a 25°C. RS=300.

Tabela 8 – Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal rugoso, RS=300.

	Tempo de indução (h)	Massa aderida (µg/cm²)
Teste 1	1,68	0,64
Teste 2	2,15	0,39
Teste 3	1,42	0,97
Teste 4	1,50	0,92
Média	1,69	0,73

Tabela 9 – Comparação da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes entre os dois tipos de cristais. RS=300.

Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
Cristal polido	Cristal rugoso
2,17	0,39
2,21	0,64
2,42	0,92
4,31	0,97

Segundo Keysar et al. (1994), são diversos os motivos pela qual a rugosidade potencializa o processo de adesão de incrustantes sobre uma superfície metálica: (i) a rugosidade fornece maior área superficial e também aumenta a força de adesão por unidade de área, em virtude de os sítios rugosos serem mais energéticos, (ii) a rugosidade cria uma topografia que aumenta a densidade de sítios de ancoragem, (iii) a rugosidade aumenta a molhabilidade da superfície, e, conseqüentemente aumenta a taxa de nucleação e as forças de adesão.

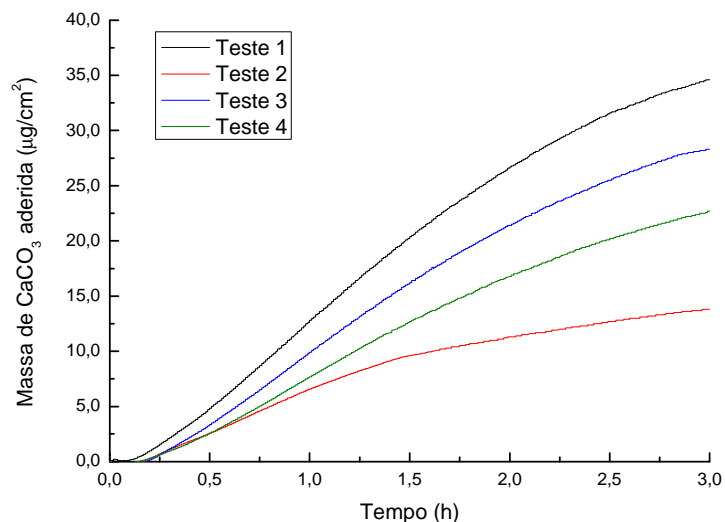


Figura 15 – Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso, a 25°C . RS=1000.

Tabela 10 – Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal rugoso, RS=1000.

	Tempo de indução (h)	Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Teste 1	0,004	34,61
Teste 2	0,170	13,82
Teste 3	0,189	28,32
Teste 4	0,145	22,65
Média	0,127	24,85

Tabela 11 – Comparação da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes entre os dois tipos de cristais. RS=1000.

Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
Cristal polido	Cristal rugoso
22,70	13,82
24,88	22,65
25,44	28,32
37,17	34,61

Dessa forma, os resultados dos experimentos realizados não mostraram o efeito potencializador da rugosidade sobre o processo de adesão de CaCO_3 sobre uma superfície metálica. Três motivos podem ter influenciado nestes resultados: primeiro, a rugosidade da superfície metálica pode ser de tamanho e formato tal que aprisione ar em suas cavidades por efeito capilar, diminuindo o contato efetivo entre a solução e a superfície metálica, e impactando negativamente sobre a taxa de adesão de CaCO_3 ; segundo, as rugosidades da superfície podem ser de tamanho tão grande que a área superficial da superfície rugosa não seja muito maior que a respectiva superfície polida; terceiro, o aprisionamento de solução aquosa nas cavidades sem ocorrência de renovação dela pode dificultar o processo de transferência de massa.

5.2.2. Influência da molhabilidade da superfície

O fenômeno da tensão interfacial ocorre em função das forças atrativas. As moléculas que estão localizadas no seio de um líquido são, em média, sujeitas a forças de atração em todas as direções, enquanto que aquelas situadas na interface líquido-ar experimentam forças atrativas não-balanceadas, resultando na atração das moléculas superficiais para o interior do líquido. Esse fenômeno resulta em excesso de energia para essas moléculas. A tensão interfacial é a energia coesiva resultante desse desequilíbrio de forças entre as moléculas na interface (Shaw, 1978; Somorjai, 1972).

O ângulo de contato de uma gota de um líquido sobre um sólido é determinado pelo equilíbrio mecânico da ação de três tensões interfaciais: a tensão superficial líquido-vapor, σ_{LV} , a tensão superficial sólido-vapor, σ_{SV} , e a tensão superficial sólido-líquido, σ_{SL} . Esta relação de equilíbrio é conhecida como equação de Young:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (18)$$

onde θ é o ângulo de contato entre o sólido e a gota do líquido, conforme a Figura 16 (Tavana e Neumann, 2007). Nas condições de equilíbrio entre as três fases, este ângulo é resultante das energias interfaciais e de superfície. O ângulo de contato pode ser utilizado para caracterizar fenômenos de interface e a molhabilidade de superfícies sólidas (Kumar e Prabhu, 2007).

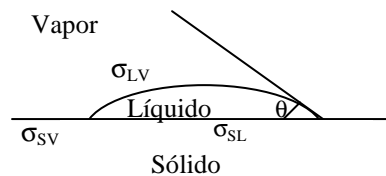
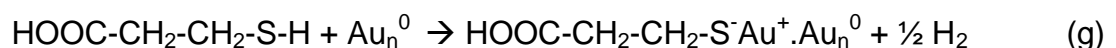


Figura 16 – Esquema simplificado da relação entre tensões superficiais (σ) e ângulo de contato (θ).

A molhabilidade pode ser definida como a tendência de um líquido espalhar sobre um substrato sólido. Ela descreve o grau de contato íntimo entre um líquido e um sólido. A superfície do sólido é dita molhável pelo líquido quando o ângulo de contato é menor que 90° (quanto mais próximo de 0° , mais molhável é a superfície). Se o ângulo de contato for maior que 90° , o líquido não molha a superfície do sólido (Shaw, 1978).

Com a finalidade de modificar a molhabilidade da superfície recoberta com ouro do cristal de quartzo, foi realizada a reação do ouro com o ácido 3-mercaptopropiônico. De acordo com Ulman (1996), ocorre a formação de monocamadas de tiol funcionalizado sobre o ouro de acordo com a reação química:



A orientação do grupo carboxilato, conforme a Figura 17, é capaz de aumentar a molhabilidade da superfície metálica, e, dessa forma, reduzir o fator da barreira de energia de nucleação (ϕ) e, de acordo com a equação 3, aumentar a taxa de nucleação heterogênea. É importante salientar que o grau de afinidade do substrato metálico pela fase líquida aumenta à medida que o ângulo de contato (θ) diminui,

permitindo então que maior quantidade de espécies precipitantes contidas na solução possa nuclear sobre a superfície metálica.

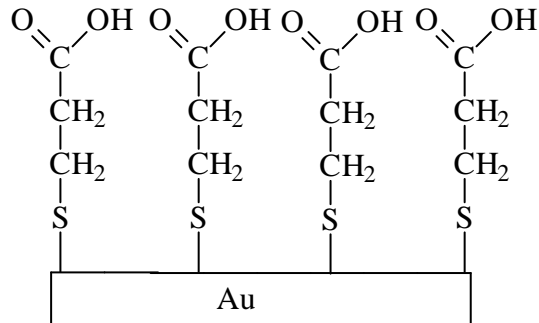


Figura 17 – Esquema da formação da monocamada de tiol funcionalizado sobre o ouro.

Os resultados de ângulo de contato obtidos com auxílio do goniômetro, através do método da gota séssil, antes e após a modificação superficial, mostram o aumento da molhabilidade da superfície do ouro. De acordo com a Figura 18, os ângulos de contato iniciais eram de aproximadamente 70° e, com o tratamento químico de modificação superficial, passaram a ser de aproximadamente 45° .

A influência da hidrofiliabilidade da superfície sobre o processo de adesão de CaCO_3 foi visivelmente notada para os testes com RS 300. Em virtude da maior afinidade da solução aquosa pela superfície metálica, a taxa de nucleação heterogênea é elevada, conforme a equação 3. As Figuras 19 e 20 e as Tabelas 12-15 mostram que o teste utilizando o cristal de quartzo modificado superficialmente apresentou maior massa aderida de carbonato de cálcio, quando comparada ao cristal polido sem modificação. Essas figuras mostram também que as curvas cinéticas de crescimento de cristais não são coincidentes.

Para o teste utilizando RS 1000, não foi observado o efeito potencializador da modificação superficial sobre a cinética de adesão de CaCO_3 sobre a superfície metálica. Tal observação é explicada avaliando-se qualitativamente a equação para a taxa de nucleação heterogênea (Equação 3). Nessa equação, o termo RS aparece como um termo ao quadrado, evidenciando que a influência da supersaturação sobre a taxa de nucleação é bem maior que o possível aumento da taxa de nucleação em virtude da diminuição do fator barreira de energia (ϕ), que é diretamente proporcional à molhabilidade da superfície. Dessa forma, há uma

competição entre a influência da RS e da molhabilidade da superfície no processo de nucleação heterogênea, interferindo na cinética de crescimento e adesão de cristais sobre uma superfície metálica.

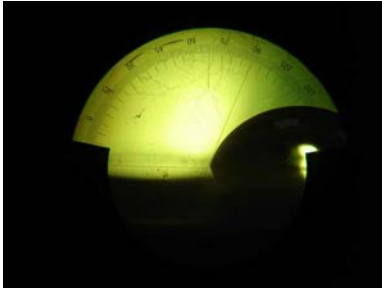
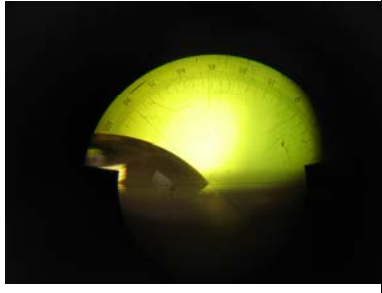
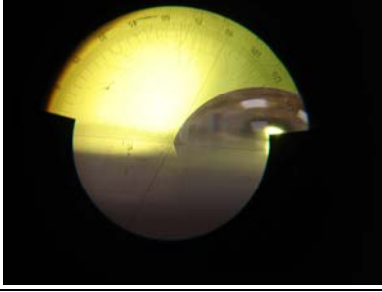
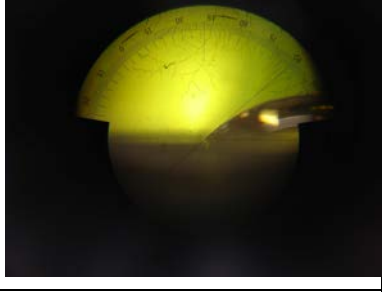
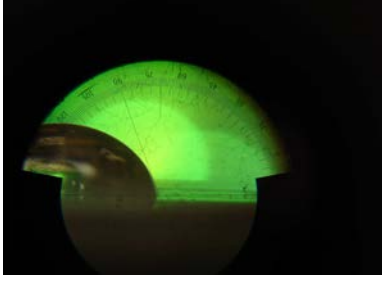
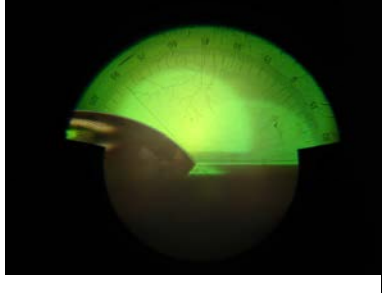
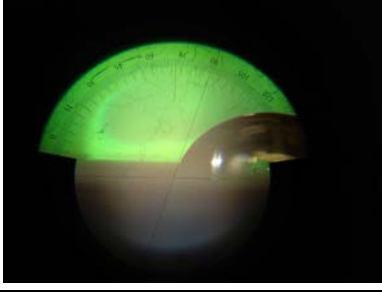
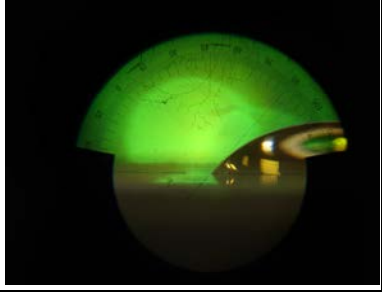
	Antes do tratamento	θ (°)	Após o tratamento	θ (°)
Cristal 1		68		47
Cristal 2		67		42
Cristal 3		70		46
Cristal 4		72		47

Figura 18 – Ângulos de contato antes e após tratamento de modificação superficial do ouro com o ácido 3-mercaptopropiônico.

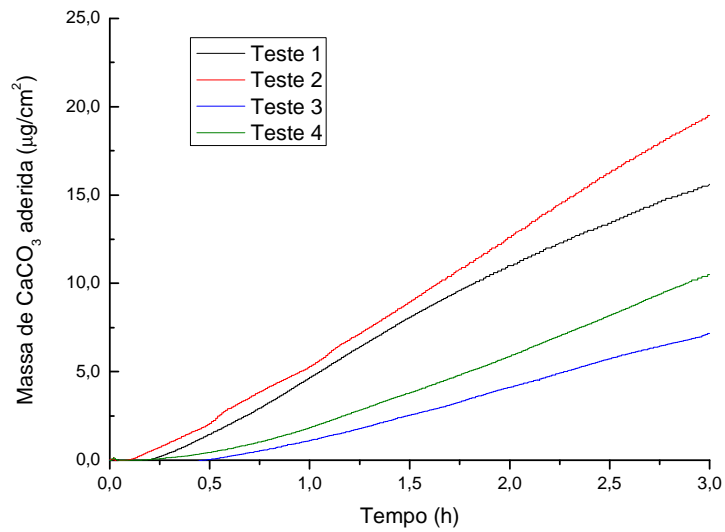


Figura 19 – Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido modificado, a 25°C . $\text{RS}=300$.

Tabela 12 – Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal polido modificado superficialmente, $\text{RS}=300$.

	Tempo de indução (h)	Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Teste 1	0,20	15,57
Teste 2	0,09	19,47
Teste 3	0,48	7,16
Teste 4	0,16	10,50
Média	0,23	13,18

Tabela 13 – Comparação do tempo de indução e da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes nos cristais polido e polido modificado. $\text{RS}=300$.

Tempo de indução (h)		Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
Cristal polido	Cristal polido modificado	Cristal polido	Cristal polido modificado
1,09	0,20	2,42	15,57
1,26	0,09	2,17	19,47
1,26	0,48	2,21	7,16
0,86	0,16	4,31	10,50

Através dos resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que a maior molhabilidade da superfície potencializa a adesão de carbonato de cálcio para RS

300, mediante diminuição do tempo de indução e aumento da massa aderida de carbonato de cálcio sobre sua superfície.

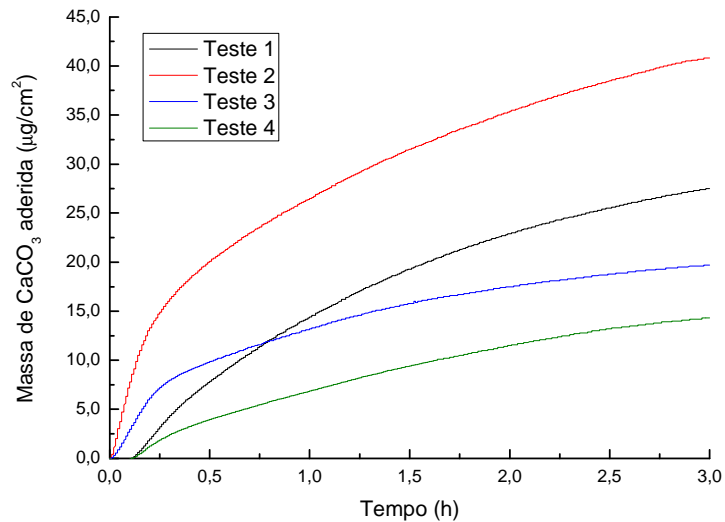


Figura 20 – Massogramas referentes ao processo de adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido modificado, a 25°C . $\text{RS}=10\ 00$.

Tabela 14 – Tempo de indução e massa de carbonato de cálcio aderida durante as 3 horas de teste em cristal polido modificado superficialmente, $\text{RS}=1000$.

	Tempo de indução (h)	Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Teste 1	0,114	27,51
Teste 2	0,005	40,85
Teste 3	0,012	19,70
Teste 4	0,114	14,34
Média	0,061	25,60

Tabela 15 – Comparação do tempo de indução e da massa de carbonato de cálcio aderida após 3 horas de testes nos cristais polido e polido modificado. $\text{RS}=1000$.

Tempo de indução (h)		Massa aderida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
Cristal polido	Cristal polido modificado	Cristal polido	Cristal polido modificado
0,004	0,114	37,17	27,51
0,178	0,005	22,70	40,85
0,089	0,012	25,44	19,70
0,170	0,114	24,88	14,34

5.2.3. Inibição da adesão de CaCO_3 sobre superfícies metálicas

A inibição da adesão de sais pouco solúveis sobre superfícies metálicas é importante para a manutenção das condições operacionais dos equipamentos de exploração e produção de petróleo. Para a realização desse estudo, utilizou-se como inibidor de incrustação um sal derivado do ácido dietilenotriaminopenta-(metileno-fosfônico). Geralmente, inibidores à base de polifosfonatos controlam eficientemente a deposição de CaCO_3 e BaSO_4 , simultaneamente.

Conforme verificado nos resultados obtidos em 5.2.1 e 5.2.2, os testes de adesão espontânea de carbonato de cálcio sobre o sensor piezoelétrico de quartzo recoberto com ouro são pouco repetitivos, o que dificulta a utilização do método para o estudo mais aprofundado dos processos de adesão. Entretanto, esta metodologia pode ser adequada, quando comparada com outras metodologias empregadas na determinação ou comprovação da CMI (concentração de inibidor que inibe totalmente a formação de um incrustante salino) para um determinado inibidor de incrustação. Esta concentração é detectada pela ausência completa de massa aderida sobre o sensor piezoelétrico. Cabe ressaltar, que atualmente, a CMI é determinada pelo teste de garrafa (*jar test*), que, além de não simular o processo de nucleação heterogênea, também está sujeito aos problemas de repetibilidade devido ao controle limitado sobre o processo de nucleação dos cristais de CaCO_3 .

O massograma da Figura 21 mostra que, à medida que se aumenta a concentração de inibidor de incrustação à base de DETPMP, a massa de incrustante aderida sobre o sensor piezoelétrico da microbalança de cristal de quartzo diminui, de forma que, entre 1,0 e 1,5 ppm, há inibição total da formação de carbonato de cálcio para o sistema precipitante com RS 1000. Portanto, ao aplicar 1,5 ppm de inibidor à solução supersaturada com RS 1000, haverá inibição total da adesão de CaCO_3 sobre uma superfície metálica. Além da diminuição da massa aderida de CaCO_3 sobre o sensor piezoelétrico, verifica-se que o tempo de indução da reação foi deslocado para tempos maiores à medida que aumentou-se a dosagem de inibidor, mostrando que, além do efeito de inibição do crescimento dos cristais, o inibidor também atua inibindo a nucleação.

O mesmo experimento foi realizado para o sistema precipitante com RS 300 (Figura 22), e os massogramas obtidos mostraram que ocorre inibição total da adesão de CaCO_3 , mesmo em concentrações baixas de inibidor (250ppb), indicando que a CMI aumenta com o aumento da razão de supersaturação do sistema precipitante.

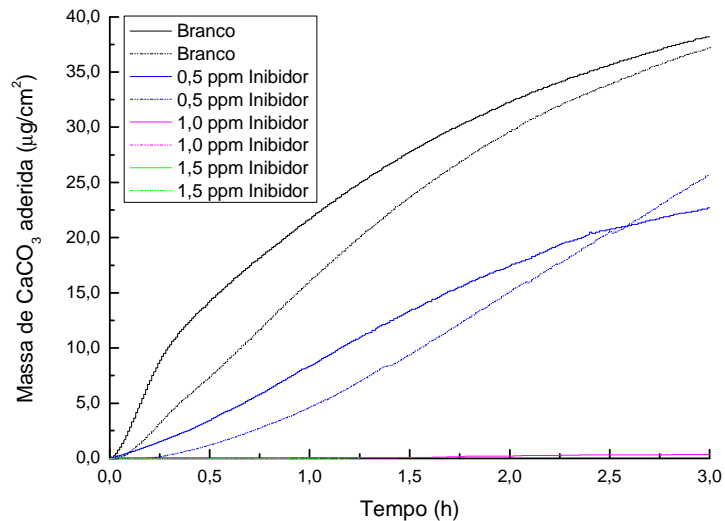


Figura 21 – Massogramas referentes ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=1000.

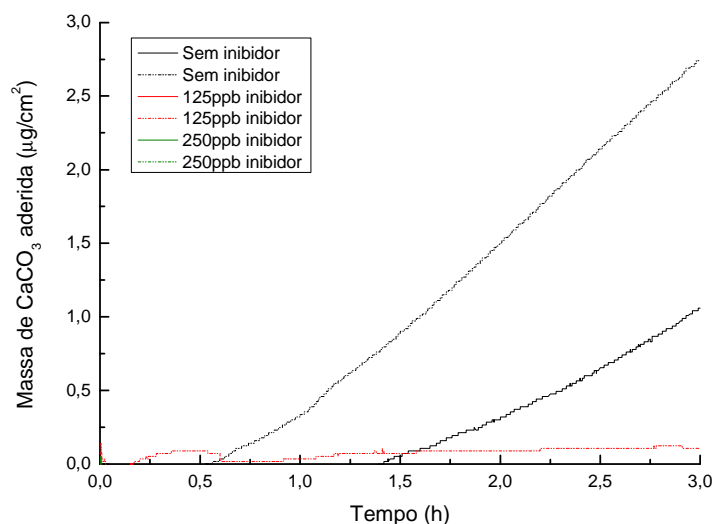
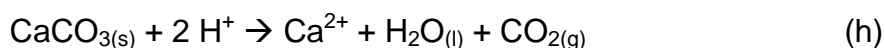


Figura 22 – Massogramas referentes ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=300.

Com o intuito de verificar que a ação do inibidor à base de DETPMP não ocorre por acidificação do meio reacional, foram feitas medidas para monitorar o pH dos sistemas precipitantes com RS 300 e RS 1000, contendo inibidor nas concentrações utilizadas no estudo da CMI. Os resultados são apresentados nas Tabelas 16 e 17. A reação abaixo mostra que, em pH ácido, o CaCO_3 formado é dissolvido, constituindo um modo de inibição por ação ácida.



Conforme pode ser observado nos dados das Tabelas 16 e 17, o mecanismo de inibição da adesão de CaCO_3 utilizando um sal à base de DETPMP não ocorre por ação ácida.

Tabela 16 – pH inicial e final do sistema precipitante RS 300 nos testes de inibição com DETPMP.

	pH		
	Branco	125 ppb inibidor	250 ppb inibidor
Início	10,19	10,18	10,19
Fim	9,92	10,02	10,02

Tabela 17 – pH inicial e final do sistema precipitante RS 1000 nos testes de inibição com DETPMP.

	pH			
	Branco	0,5 ppm inibidor	1,0 ppm inibidor	1,5 ppm inibidor
Início	10,16	9,91	9,90	9,91
Fim	9,64	9,87	9,89	9,89

Em virtude da constatação experimental do efeito dos inibidores em relação ao retardamento do tempo de indução dos sistemas precipitantes, quando presentes em concentrações abaixo da CMI, foram realizados testes de inibição de longa duração para verificar a eficácia dos inibidores nesta condição. As Figuras 23 e 24 mostram os resultados das inibições dos sistemas precipitantes RS 300 e RS 1000 durante o período de 20 horas. Nestes testes, foram utilizados os valores de CMI encontrados nos testes monitorados durante três horas, 250 ppb e 1,5 ppm, para os sistemas precipitantes RS 300 e RS 1000, respectivamente. Conforme pode ser verificado, essas concentrações são apropriadas para inibir o processo de adesão de CaCO_3 sobre a superfície metálica do sensor piezoelétrico durante as 20 horas de teste.

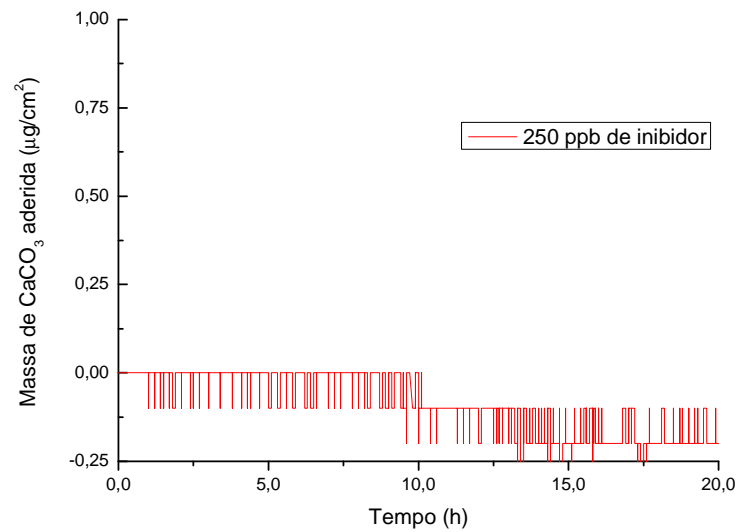


Figura 23 – Massograma referente ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando 250 ppb de inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=300, 20 horas de teste.

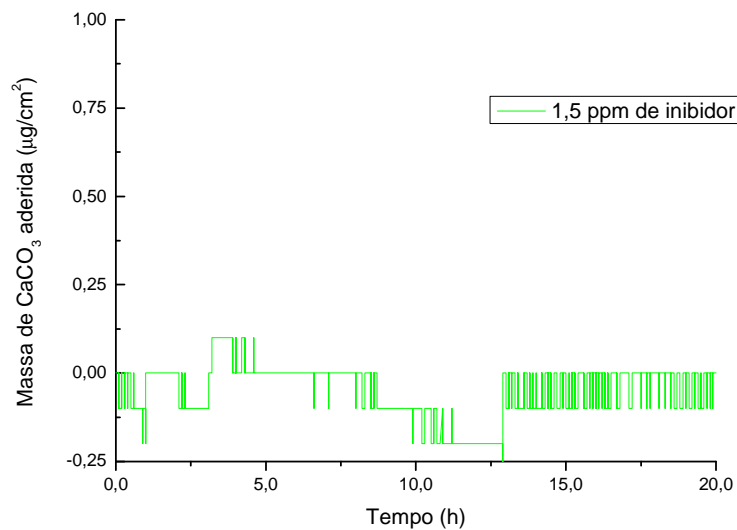


Figura 24 – Massograma referente ao processo de inibição da adesão de CaCO_3 sobre cristal de quartzo recoberto com ouro polido utilizando 1,5 ppm de inibidor à base de DETPMP, a 25°C. RS=1000, 20 horas de teste.

5.3. Estudo das variações de viscosidade e da massa específica durante a precipitação de CaCO₃

A viscosidade é uma medida da resistência de um fluido ao escoamento. Em condições de escoamento cisalhante, a viscosidade η é definida pela razão entre a tensão cisalhante τ e a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (Macosko,1994):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (19)$$

Um instrumento projetado para medir a viscosidade é chamado de viscosímetro. Um viscosímetro é um tipo especial de reômetro (instrumento para medir propriedades reológicas - Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação dos materiais) limitado à medição de viscosidades. Um viscosímetro é projetado para medir unicamente a função material conhecida como viscosidade de cisalhamento em regime permanente, $\eta(\dot{\gamma})$ (Macosko,1994).

Viscosimetria é a ciência da medição da viscosidade. Medições viscométricas geralmente estão relacionadas com a aplicação tanto de uma força F quanto de uma velocidade V a uma superfície em contato com um líquido em teste. A resposta deste líquido, tanto à velocidade quanto à força, é medida naquela superfície ou em alguma outra superfície próxima que também está em contato com o líquido. O objetivo da viscosimetria é (Barnes et al., 2001):

- (a) converter a força aplicada F em tensão de cisalhamento τ , e
- (b) converter a velocidade V em taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$.

Isto é feito usando constantes geométricas, e é avaliado em um ponto de referência padrão, tal como a vizinhança imediata da parede de um tubo, ou de um cilindro interno, ou da borda externa de uma placa. Assim, a tensão de cisalhamento τ e a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ calculada podem ser colocadas em um gráfico, uma em função da outra, ou então a tensão de cisalhamento pode ser dividida pela taxa de cisalhamento para dar a viscosidade η (Barnes et al., 2001).

O objetivo do estudo das variações de viscosidade e da massa específica dos sistemas precipitantes é verificar se há influência dessas variáveis na variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo, conforme a equação de Kanazawa e Gordon (equação 13).

Como o sensor piezoelétrico de cristal de quartzo está em contato direto com o meio aquoso, existe uma interface líquido/sólido na qual o líquido se move com a mesma velocidade do sólido imposta pela oscilação do cristal de quartzo. A viscosidade da solução interfere diretamente na frequência de oscilação do sensor, uma vez que um líquido com uma viscosidade maior possui maior resistência ao escoamento próximo ao cristal de quartzo, sendo capaz de amortecer a frequência de oscilação do sensor piezoelétrico.

Os resultados das medições de viscosidade do sistema precipitante durante três horas de reação são apresentados nas Figuras 25 e 26. Conforme pode ser observado, as viscosidades dos dois sistemas precipitantes apresentaram a mesma ordem de grandeza e oscilaram em torno de 0,0010 Pa.s. A pequena diferença de viscosidade apresentada nesses gráficos, para dois testes com mesmo sistema precipitante (Figura 25, por exemplo), não é capaz de interferir significativamente na frequência de oscilação do cristal de quartzo, possibilitando deste modo descartar a influência da viscosidade sobre as medidas de massa de CaCO_3 aderida sobre os sensores piezoelétricos. O comportamento próximo ao linear apresentado nas Figuras 25 e 26 era esperado, em virtude da precipitação de CaCO_3 acontecer sem a ocorrência de estruturação das partículas no meio aquoso nas condições utilizadas nos testes. De acordo com Donnet et al. (2005), para concentrações das soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 acima de 0,01 mol/L (2,5 vezes a concentração utilizada no teste para RS 1000), há a formação de um gel metaestável composto de um agregado de partículas esféricas com 30 nm de diâmetro, antes de ocorrer a precipitação do CaCO_3 .

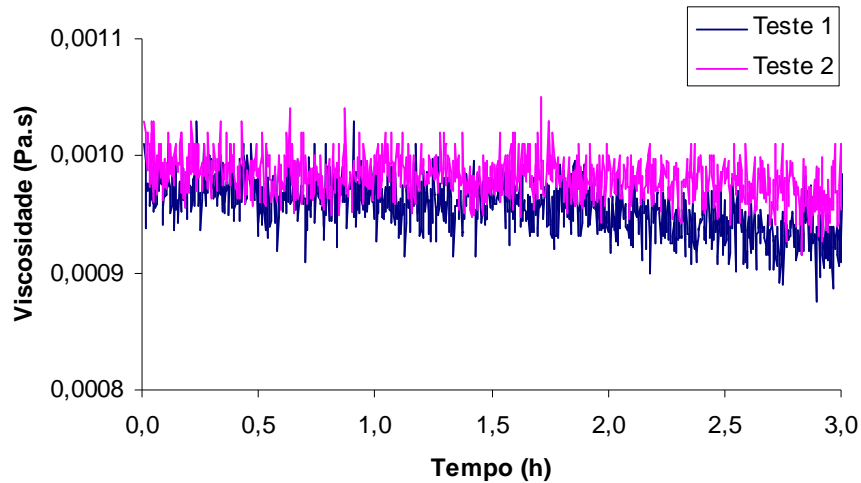


Figura 25 - Medidas da viscosidade do sistema precipitante com RS 300 durante três horas de teste.

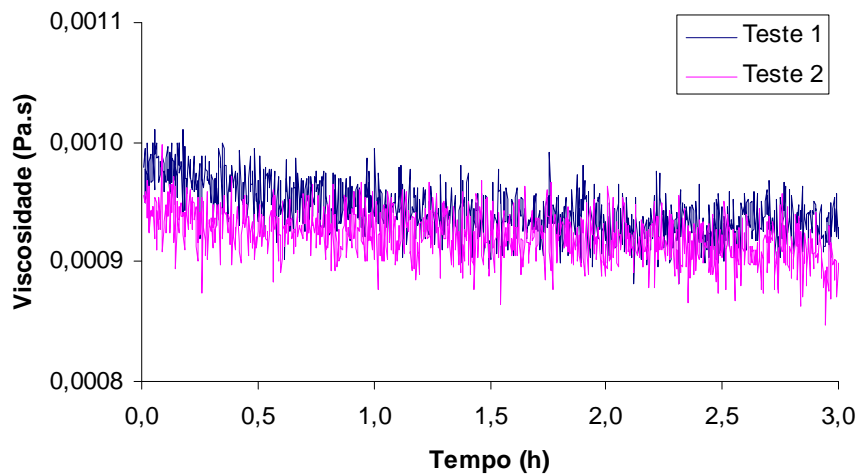


Figura 26 - Medidas da viscosidade do sistema precipitante com RS 1000 durante três horas de teste.

A influência da massa específica sobre a frequência de oscilação do cristal de quartzo ocorre em virtude do aumento ou diminuição da pressão hidrostática exercida sobre o cristal. Quanto maior a massa específica do líquido, maior será o amortecimento da frequência de oscilação do cristal. Dessa forma, durante um teste para que a resposta em relação à variação de frequência de oscilação do cristal seja somente em função da adesão de massa sobre o sensor, é necessário que o sistema precipitante apresente a mesma massa específica durante todo o teste. Conforme pode ser observado nas Figuras 27 e 28, a massa específica dos sistemas precipitantes com RS 300 e RS 1000 são constantes durante as três horas

de teste. Este comportamento já era esperado, pois não há mudança significativa de volume do sistema durante os testes, em virtude da massa de sólido gerada ser muito pequena.

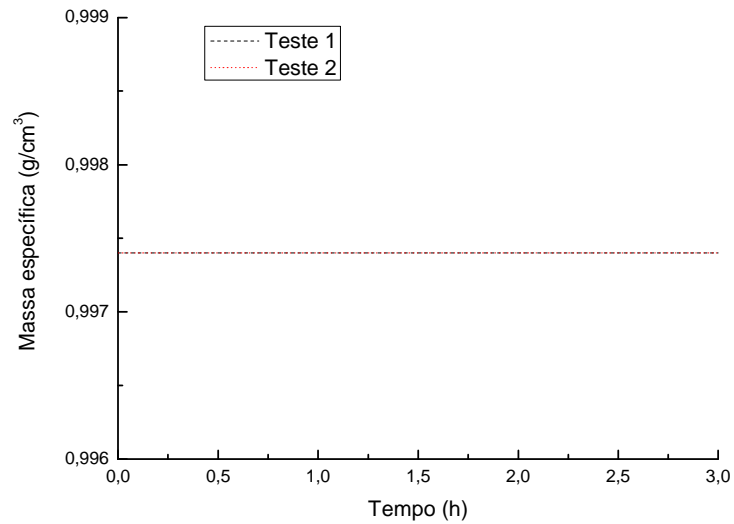


Figura 27 - Medidas da massa específica para o sistema precipitante com RS 300, durante três horas de teste.

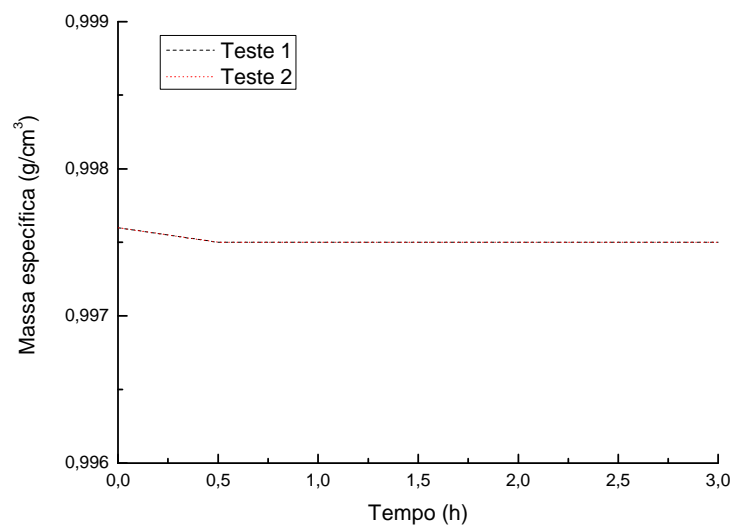


Figura 28 - Medidas da massa específica para o sistema precipitante com RS 1000, durante três horas de teste.

5.4. Caracterização das superfícies metálicas

A seguir, são apresentados os resultados de caracterização qualitativa e quantitativa das superfícies de ouro que recobrem os cristais de quartzo. Para o cristal polido, foram obtidas imagens por microscopia de força atômica, para avaliar a topografia da superfície metálica. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter uma imagem que representasse a superfície dos cristais de quartzo recoberto com ouro rugoso, superfície que também foi caracterizada por perfilometria e medição do ângulo de contato. A avaliação dos ângulos de contato para as superfícies de ouro modificadas com ácido 3-mercaptopropiônico foi apresentada no item 5.2.2.

5.4.1. Perfilometria

A perfilometria é uma das técnicas utilizadas para realizar medidas qualitativas e quantitativas da topografia de uma superfície. A técnica utiliza uma agulha com uma ponta semi-esférica que funciona como uma sonda que desliza sobre a amostra, registrando o perfil medido através da oscilação vertical da agulha quando em contato com vales e picos presentes na superfície (Martins, 2005).

A definição teórica de rugosidade consiste na presença de irregularidades em pequena escala na superfície. A rugosidade média (R_m) é um dos parâmetros mais utilizados para a avaliação do perfil topográfico de uma superfície. A R_m é a média aritmética dos módulos das alturas dos picos e dos vales em relação à linha média (Figura 29) (Lin e Hopfe, 1986).

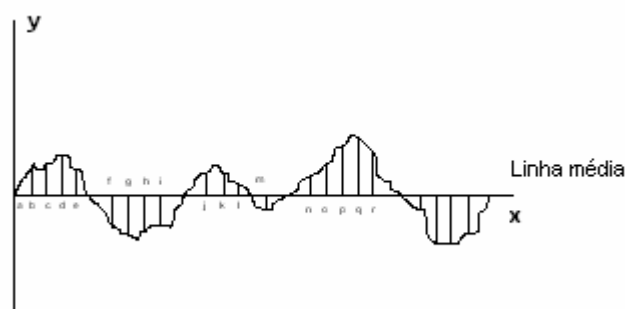


Figura 29 – Representação de uma superfície rugosa dividida em vários segmentos.

A R_m é calculada conforme a equação:

$$R_m = \frac{1}{x} \cdot (|y_a| + |y_b| + |y_c| + |y_d| + \dots + |y_x|) \quad (20)$$

onde y_x é a altura do perfil a partir da linha média e x o número de segmentos que a superfície rugosa foi dividida.

Os valores de R_m obtidos a partir das três varreduras foram 1071Å, 1094Å e 1111Å, que fornecem R_m média de 1092Å, valor sete vezes maior que a rugosidade do cristal de quartzo recoberto com ouro liso. Esse incremento de rugosidade em relação ao cristal liso deveria potencializar o processo de adesão de CaCO_3 sobre a superfície recoberta com ouro, contudo, essa previsão teórica não foi verificada nos resultados dos testes.

Duas aproximações foram feitas para modelar a superfície metálica rugosa que recobre o cristal de quartzo (Figura 30). Primeiro, a distribuição das alturas dos picos e dos vales sobre a superfície metálica segue uma disposição senoidal e, segundo, o raio dos vales e dos picos, a partir da linha média, foi aproximado ao valor de R_m obtido através da perfilometria.

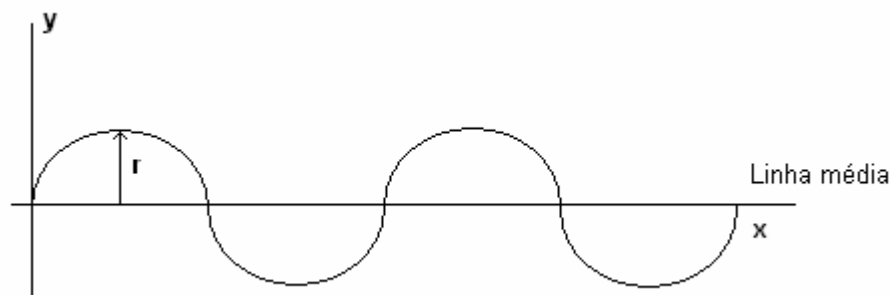


Figura 30 – Representação da modelagem da superfície rugosa de ouro que recobre o cristal de quartzo. $r = 1092\text{Å}$.

5.4.2. Ângulo de contato

O ângulo de contato determinado pelo equilíbrio das tensões superficiais é conhecido como ângulo de contato Young. A equação de Young é aplicável a uma superfície ideal (lisa, homogênea, rígida e insolúvel) em condições de equilíbrio

termodinâmico. O ângulo de contato medido quando uma gota de um líquido é colocada sobre uma superfície real é conhecido como ângulo de contato aparente (θ), como demonstrado na Figura 31. O ângulo de contato intrínseco (θ_i) é o verdadeiro ângulo de contato entre a superfície e a gota do líquido, porém este parâmetro é de difícil determinação (Kumar e Prabhu, 2007).

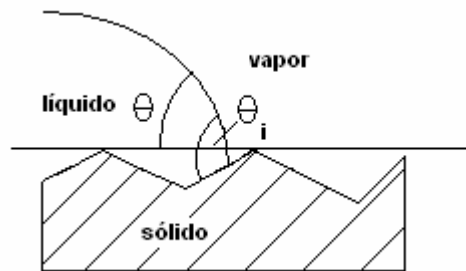


Figura 31 – Ângulo de contato aparente (θ) e ângulo de contato intrínseco (θ_i)

O ângulo de contato aparente medido em uma superfície rugosa é conhecido como ângulo de Wenzel (θ_w) e sua relação com o ângulo de Young (θ) é dado por (Uelzen e Muller, 2003):

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad (21)$$

onde r é a razão de rugosidade média, fator que expressa o aumento da área superficial em função da rugosidade, quando comparada a uma superfície lisa. O valor de r para a superfície do cristal de quartzo recoberto com ouro rugoso pode ser calculado (equação 22) levando-se em conta o modelo representativo da Figura 30. A Figura 32 esquematiza o aumento de área superficial da superfície rugosa, quando comparada a uma superfície lisa com os mesmos comprimentos na direção x e mesma largura d .

$$r = \frac{S_{\text{rugosa}}}{S_{\text{lisa}}} \quad (22)$$

onde S representa a área superficial. A partir da Figura 32, é possível calcular o valor de r , que para a superfície rugosa em questão foi de 1,57. A medida do ângulo de Wenzel utilizando o método da gota séssil é bastante difícil de ser realizada, em virtude de as superfícies rugosas provocarem o fenômeno da histerese.

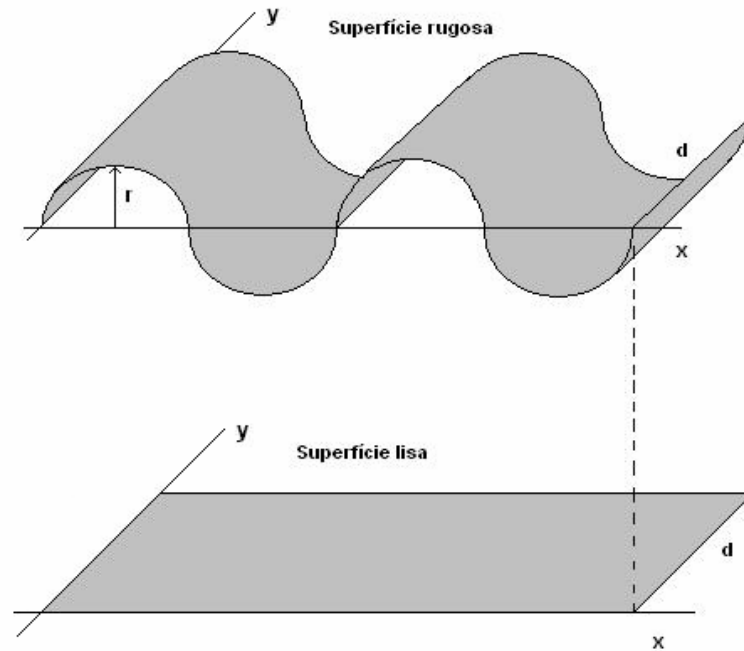


Figura 32 – Esquema simplificado que permite calcular o incremento de área superficial de uma superfície rugosa em comparação a uma superfície lisa.

A histerese do ângulo de contato é o fenômeno que consiste na existência de múltiplos ângulos de contato para uma mesma gota depositada sobre uma superfície. Os dois ângulos de contato extremos provocados pela histerese são o ângulo de avanço e o ângulo de retrocesso. O ângulo de avanço é medido para uma gota de um líquido avançando sobre a superfície de um sólido, enquanto que o ângulo de retrocesso é medido quando uma gota de um líquido retrocede sobre a superfície do sólido. Geralmente, o ângulo de avanço é maior que o ângulo de retrocesso, em virtude da existência de um filme substrato-ar que dificulta o avanço da frente de líquido sobre a superfície (Tavana e Neumann, 2007). As medidas dos ângulos de avanço (θ_a) e de retrocesso (θ_r) são importantes, pois permitem calcular o ângulo de equilíbrio (θ_E), que se assemelha bastante ao ângulo de Young. Uma das equações mais utilizadas para o cálculo de θ_E a partir de θ_a e θ_r é a equação de Wolfram e Faust (Scales et al., 1986):

$$\cos \theta_E = \frac{\cos \theta_a + \cos \theta_r}{2} \quad (23)$$

Esta equação fornece bons resultados quando a diferença entre θ_a e θ_r é de até 10° . Os valores de θ_a e θ_r obtidos através do método da gota pendente entre uma gota de

água e a superfície recoberta com ouro rugoso do cristal de quartzo foi de 51° e 31°, respectivamente. A diferença entre esses dois ângulos é de 20°, o que impossibilita a utilização da equação de Wolfram e Faust para o cálculo de θ_E . Para efeitos de comparação das molhabilidades das superfícies recobertas com ouro rugoso e com ouro polido, pode-se inferir que o θ_E da superfície rugosa encontra-se no intervalo entre 31° e 51°, valor menor que os ângulos de contato apresentados pela superfície lisa ($\theta \cong 70^\circ$), indicando que a afinidade entre a superfície metálica e a solução aquosa é maior para o caso da superfície rugosa. Esse maior grau de afinidade, conforme discutido anteriormente, deveria potencializar o processo de adesão de CaCO_3 sobre o sensor piezoelétrico rugoso.

Diante das diversas caracterizações realizadas com a superfície rugosa de ouro que recobre o cristal de quartzo, a explicação mais plausível para o fato da previsão teórica de potencialização da adesão de CaCO_3 não ter sido verificada nos resultados dos testes estáticos realizados é que ocorre o aprisionamento de solução aquosa nas cavidades da superfície metálica, o que, com a conseqüente falta da renovação da solução, dificulta o processo de transferência de massa, impactando nos processos de nucleação e crescimento de cristais.

5.4.3. Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (MFA) faz parte do grupo da microscopia de sonda que registra a imagem de uma amostra por meio da varredura de sua superfície através de um padrão de rastreamento x/y, com uma ponta muito fina que se move para cima e para baixo ao longo do eixo z, acompanhando a topografia da superfície. Inventada em 1986 por Binnig, a MFA permite a resolução de átomos individuais, tanto em superfícies condutoras como isolantes (Skoog et al. 2002). Seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um braço de suporte (cantilever), em cuja extremidade está montada a sonda (ponteira). Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a ponteira e a amostra, e um atuador piezoelétrico (cerâmica) é responsável por manter a força ou peso entre a ponteira e amostra constante (Jalili e Laxminarayana, 2004).

A superfície recoberta com ouro polido do cristal de quartzo foi analisada por MFA. Os resultados apresentados na Figura 33 mostram que a superfície apresenta pequenas rugosidades em virtude da superfície ser policristalina. De acordo com o fabricante, a rugosidade média é de 50 Å. De acordo com as imagens obtidas por MFA, a rugosidade média desta superfície é de aproximadamente 150 Å. A presença dessas nanorugosidades devem favorecer a nucleação heterogênea e a adesão dos cristais de CaCO_3 sobre a superfície polida de ouro que recobre o sensor piezoelétrico.

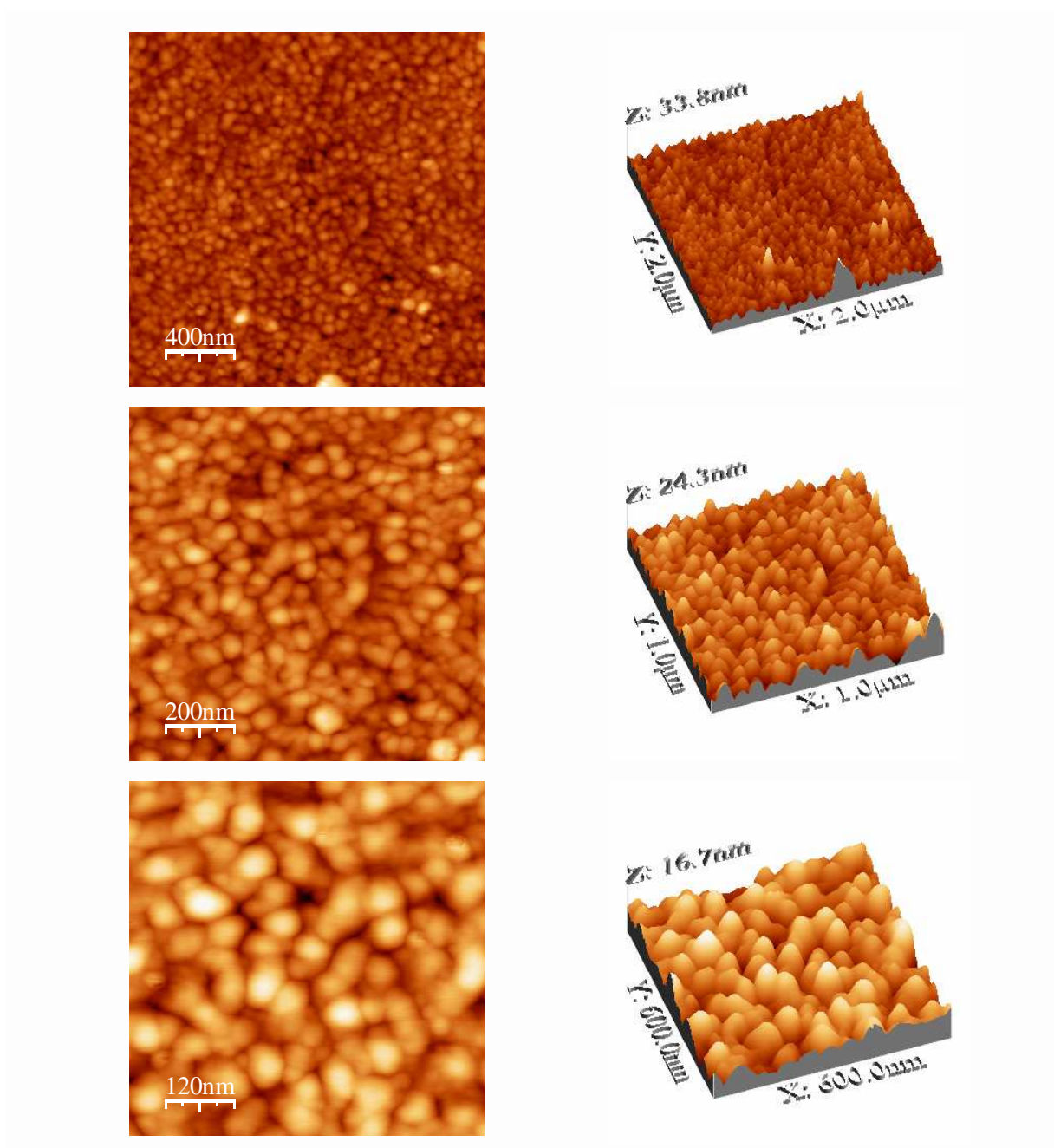


Figura 33 – Imagens da superfície recoberta com ouro polido do cristal de quartzo, obtidas por microscopia de força atômica.

5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas das superfícies de sólidos e é largamente utilizada nos campos da biologia, da física e da química.

A MEV é uma técnica análoga à microscopia de luz refletida. Enquanto o microscópio de luz refletida forma uma imagem a partir da reflexão de luz de uma superfície, a MEV usa elétrons para formar a imagem. Os diferentes comprimentos de onda dessas fontes de radiação resultam em diferentes resoluções: elétrons têm um comprimento de onda muito menor do que fótons de luz; e menores comprimentos de onda são capazes de gerar informações com resolução mais alta. Maior resolução permite trabalhar com maiores aumentos sem perder a qualidade da imagem. O aumento máximo de um microscópio ótico é da ordem de 2000 vezes. Este limite máximo de aumento é função do comprimento de onda da luz visível, 2000 Å, que é igual à máxima resolução dos microscópios óticos convencionais. Em comparação, o comprimento de onda dos elétrons é de 0,5 Å, e, teoricamente, o aumento máximo conseguido nos instrumentos de microscopia eletrônica é de 800000 vezes (Gabriel, 1985).

Irradiando a superfície da amostra em análise com um feixe de elétrons, vários tipos de sinais de saída são produzidos neste processo, incluindo elétrons retroespalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios-X e demais radiações. Os elétrons retroespalhados e secundários servem de base para a MEV. A energia do feixe eletrônico nesses equipamentos pode atingir de 1 a 30 keV e a seleção da voltagem de aceleração dos elétrons depende do tipo de amostra e da informação requerida na análise (Wells, 1974).

Os elétrons secundários são produzidos como resultado de interações entre os elétrons energéticos do feixe e os elétrons de condução fracamente ligados ao sólido, o que leva à ejeção desses últimos elétrons com alguns poucos elétrons-volt de energia. Alguns dos elétrons do feixe proveniente do canhão do MEV eventualmente perdem energia por colisões inelásticas e permanecem dentro dos sólidos, enquanto que a maioria dos elétrons sofre numerosas colisões e saem da superfície como elétrons retroespalhados (Skoog et al. 2002). Os elétrons

secundários possuem energia menor que 50 eV, enquanto que os elétrons retroespalhados são mais energéticos. Contudo, a imagem fornecida pelos elétrons secundários é de alta definição, em virtude desses elétrons terem sido produzidos por um feixe eletrônico que atingiu camadas mais internas da amostra (Wells, 1974).

Um detector sensível à energia dos elétrons é responsável pela geração da imagem em um tubo de raios catódicos. O brilho em um ponto da amostra dependerá da intensidade do sinal detectado, e a imagem da superfície da amostra é então construída na tela de um tubo de raios catódicos ponto por ponto, em tons de cinza e branco (Wells, 1974).

A superfície do cristal rugoso não foi estudada por MFA, em virtude de as rugosidades serem de dimensões muito elevadas e impossibilitarem uma varredura bem efetiva. Conforme pode ser observado na imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, Figura 34, as rugosidades possuem grandes dimensões. Era esperado que tais rugosidades potencializassem o processo de adesão de carbonato de cálcio sobre a superfície metálica do cristal de quartzo. No entanto, a metodologia empregando a precipitação espontânea em condições estáticas indicou que a presença de rugosidades nessas dimensões não potencializam a adesão de CaCO_3 , por motivos já discutidos no item 5.4.2.

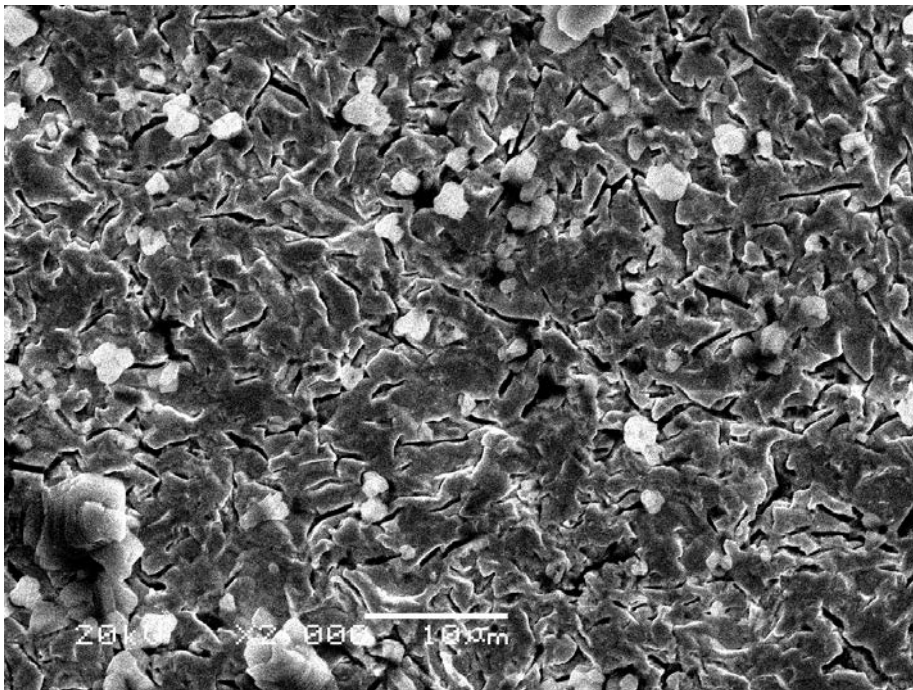


Figura 34 – Imagem da superfície metálica do ouro rugoso que recobre o cristal de quartzo por microscopia eletrônica de varredura contendo cristais de CaCO_3 aderidos.

5.5. Caracterização dos depósitos

Os cristalitos de CaCO_3 aderidos sobre as superfícies metálicas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliação de sua morfologia. A composição química qualitativa de alguns cristalitos foi determinada através de microanálise de raios-X por energia dispersiva (EDS). A difração de raios-X foi utilizada para determinar as fases cristalinas de CaCO_3 presentes nos depósitos obtidos na presença e na ausência de inibidor de incrustação.

5.5.1. Microscopia eletrônica de varredura

Os estudos das fases e hábitos cristalinos de depósitos gerados sobre superfícies metálicas em diferentes condições são valiosos para a compreensão do mecanismo de formação, inibição e dissolução das incrustações inorgânicas (Morizot et al., 2002; Risthaus et al., 2001). Através da microscopia, é possível estudar o processo de nucleação heterogênea e avaliar a influência de variáveis tais como o tempo, a temperatura, a rugosidade da superfície e a presença de inibidores.

Os depósitos de carbonato de cálcio obtidos pela adesão espontânea foram caracterizados através da MEV. Como pode ser notado na Figura 35 (a-d), vários polimorfos de carbonato de cálcio aderiram sobre a superfície metálica recoberta com ouro do cristal de quartzo nas condições de teste (RS 1000, 25°C, 3 horas de reação). Na Figura 35(a) consegue-se distinguir três polimorfos do CaCO_3 : possivelmente, o cristal com formato cúbico corresponde à calcita, o cristal em forma de agulhas corresponde à aragonita e o cristal com formato esférico, à vaterita. Já nas Figuras 35(b-c), verifica-se a presença de calcita e vaterita. Na Figura 35 (d), podemos verificar que os cristais de CaCO_3 estão bem dispersos sobre a superfície metálica, fato imprescindível para a confiabilidade da equação de Sauerbrey.

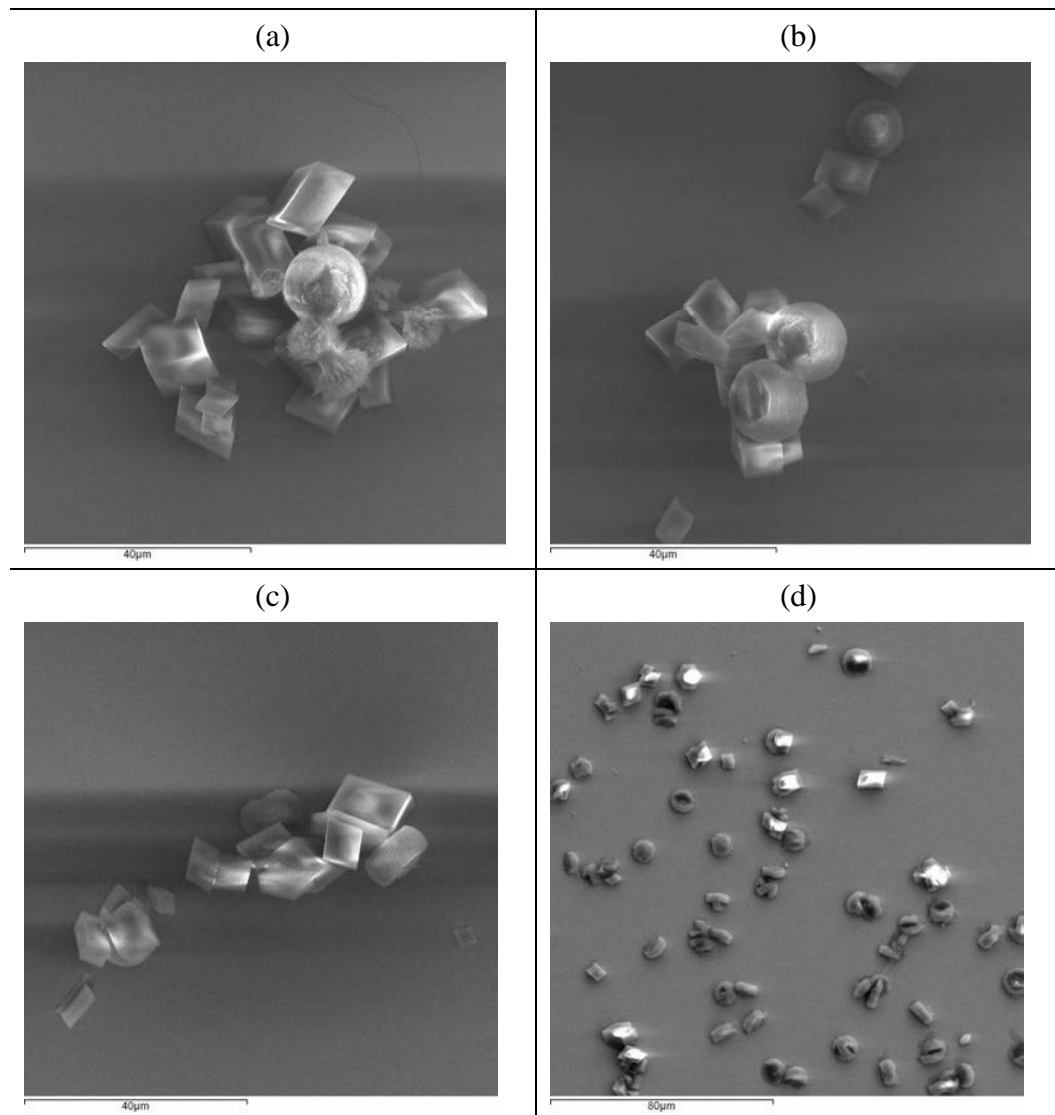


Figura 35 – Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica do ouro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons= 20 keV, (a-c) 2000 X de aumento, (d) – 1000X de aumento, RS=1000, 3 horas de reação, 25°C.

Para avaliar a influência do inibidor químico de incrustação à base de DETPMP sobre o hábito cristalino do carbonato de cálcio, foram obtidas imagens por MEV. Os depósitos foram gerados sobre a superfície recoberta com ouro dos cristais piezoelétricos em sistemas precipitantes com RS 300 e RS 1000, durante 3 horas, a 25°C, na ausência e na presença de inibidor de incrustação.

Como pode ser verificado na Figura 36, as imagens dos cristais obtidos com ampliação de 1000 vezes mostram claramente a presença de cristais cúbicos, possivelmente a fase mais estável, a calcita. A dimensão desses cristais é bem reduzida, próximo de 10µm de largura. Com a adição de 125 ppb de inibidor, a população de cristais torna-se menor, contudo os cristais tornam-se maiores e com

hábito cristalino não usual para cristaltos de CaCO_3 . A razão pela qual os cristais tornam-se maiores relaciona-se ao poder de inibição da nucleação do aditivo à base de DETPMP. Como são gerados menos núcleos na presença do inibidor, os cristais pré-existentes são os preferíveis para crescerem, formando então cristais grandes. O fato de o cristal apresentar hábito cristalino fora dos padrões das três fases cristalinas do CaCO_3 se dá em virtude do poder que o DETPMP tem para inibir o crescimento de cristais. As moléculas do aditivo químico adsorvem sobre a superfície do cristal já formado, diminuindo o número de sítios de crescimento. O cristal cresce então nas direções onde não há inibidor adsorvido, distorcendo completamente a forma dos cristais de carbonato de cálcio.

As mesmas observações feitas para os depósitos gerados a partir do sistema precipitante com RS 300, em relação ao tamanho e forma dos cristais, valem para os depósitos gerados a partir da razão de supersaturação 1000, conforme a Figura 37.

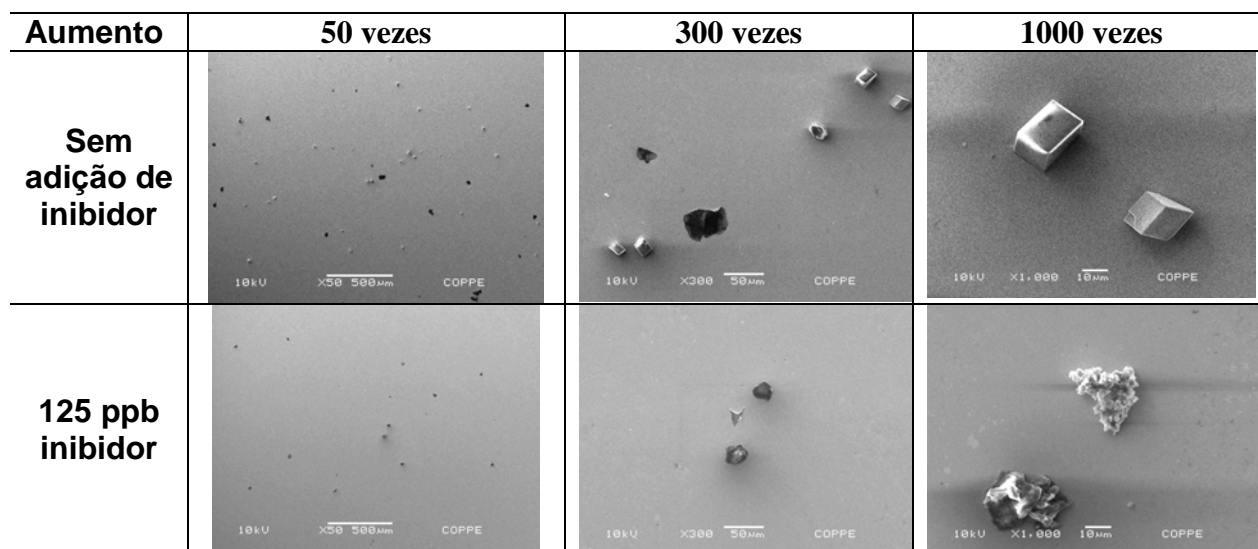


Figura 36 – Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica do ouro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons= 10 keV, RS=300, 3 horas de reação, 25°C.

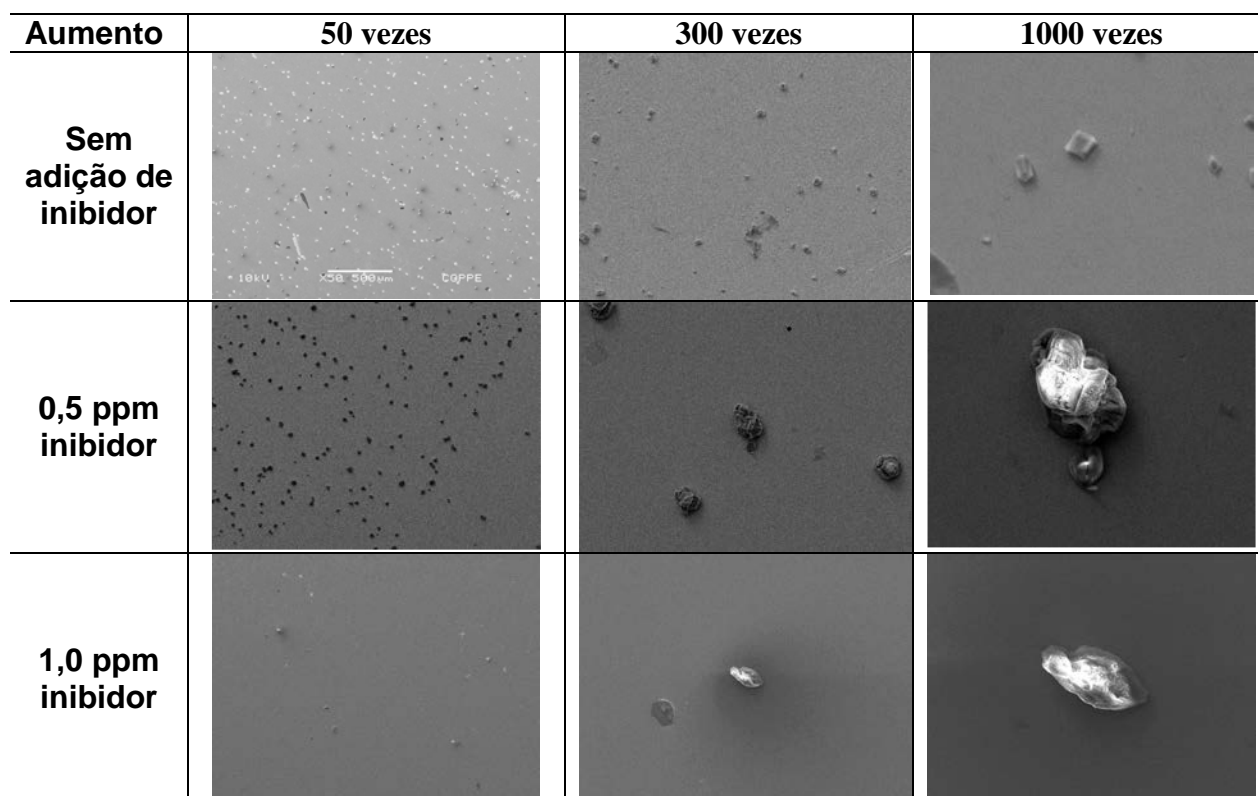


Figura 37 – Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica do ouro obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons= 10 keV, RS=1000, 3 horas de reação, 25°C.

Na Figura 38, são apresentadas imagens por MEV dos depósitos obtidos sobre a superfície de aço inox em sistema precipitante com RS 5600, durante 24 horas a 25°C, na ausência e na presença de inibidor de incrustação. Assim como nas Figuras 36 e 37, pode-se verificar que, na ausência de inibidor de incrustação, a forma cúbica da calcita é predominante, certamente em virtude do elevado tempo de reação, que permite que as fases metaestáveis aragonita e calcita se redissolvam e precipitem como calcita. Outros fatos que também já foram observados nas duas figuras anteriores relacionam-se ao tamanho e forma dos cristalitos na presença de inibidor de incrustação. Em relação à forma dos cristalitos, três observações são importantes: a morfologia dos cristais adquire hábitos incomuns ao CaCO_3 ; a presença de cristalitos esféricos indica a possível estabilização por parte do inibidor de incrustação da fase metaestável e mais solúvel vaterita; e, por fim, é visivelmente notada a presença massiva de defeitos cristalinos nas superfícies dos cristais de CaCO_3 , mostrando que o inibidor atua nas superfícies dos cristais em crescimento. Em relação ao tamanho dos cristalitos, verifica-se que a presença de inibidor permite

que os cristais adquiram tamanhos maiores comparado ao sistema sem adição de inibidor.

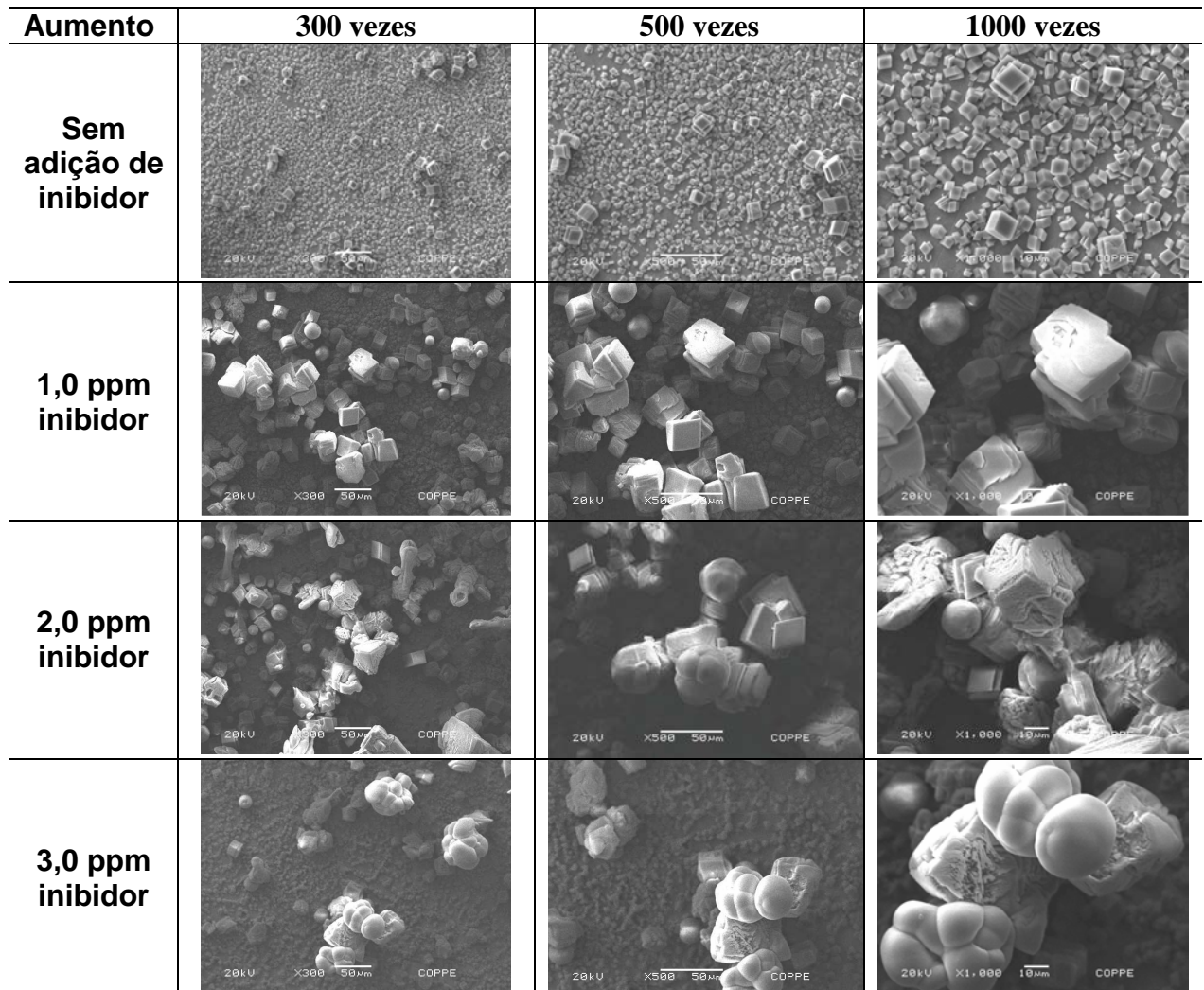


Figura 38 – Imagens de CaCO_3 sobre a superfície metálica de aço, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Voltagem de aceleração dos elétrons= 20 keV, RS=5600, 24 horas de reação, 25°C.

5.5.2. Análise de raios-X por energia dispersiva

O microscópio eletrônico de varredura frequentemente é equipado com um espectrômetro capaz de detectar raios-X emitidos por um átomo durante a excitação pelo canhão de elétrons. Estes raios-X possuem energia e comprimento de onda característicos, dependentes do número atômico da espécie, que, quando medidos, revelam a composição elementar da amostra. A habilidade da microscopia eletrônica de varredura (MEV) de combinar informações da morfologia superficial com a

microanálise de raios-X é única e muito valiosa para os estudos de química de superfícies (Wells, 1974).

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS), técnica que envolve a detecção da energia dos raios-X emitidos pelas espécies da superfície da amostra, é o método de microanálise de raios-X mais utilizado em conjunto com a MEV. A origem dos raios-X ocorre quando o feixe eletrônico proveniente do MEV excita os elétrons das camadas eletrônicas mais internas dos átomos da superfície. Essa excitação pode ter como consequência a ejeção de um desses elétrons das camadas internas, deixando uma vacância nessa camada, que prontamente é preenchida por um elétron da camada posterior, emitindo raios-X de energia igual à diferença entre os níveis de energia dos dois orbitais envolvidos nesse processo (Gabriel, 1985).

Com o intuito de mostrar que os polimorfos cúbicos, esféricos e em formato de agulhas são constituídos de CaCO_3 , foi realizada análise de raios-X de energia dispersiva (EDS) sobre os cristais que apresentaram as três formas habituais do CaCO_3 . Os espectros obtidos (Figura 39 a-b) indicam que a composição química dos cristalitos é à base de Ca, C e O, confirmando que sua composição é CaCO_3 .

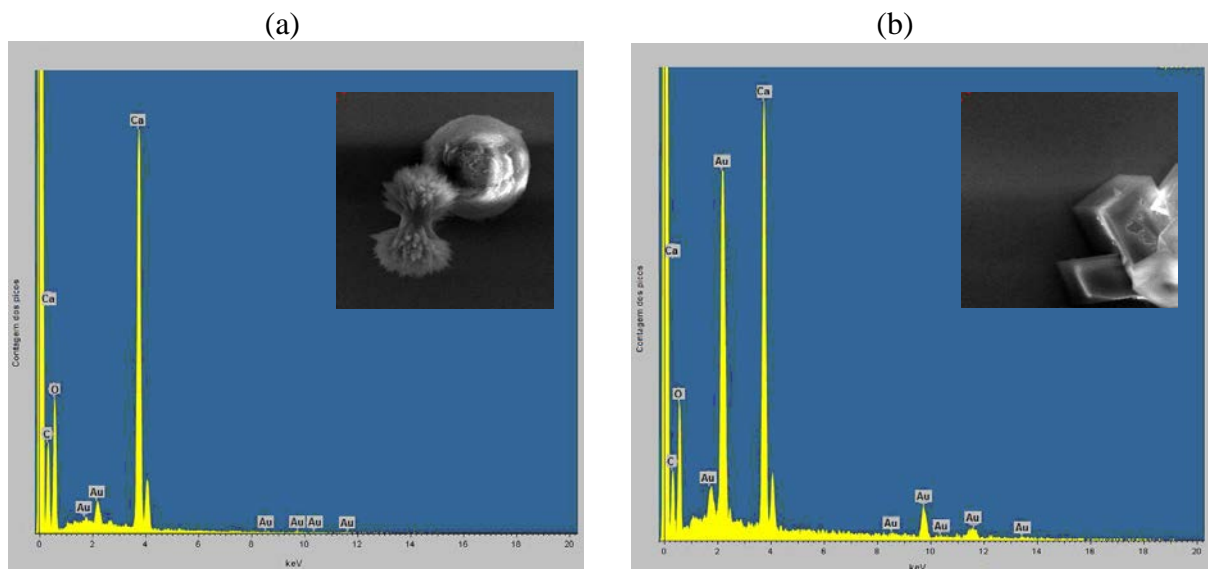


Figura 39 – Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) dos cristalitos de (a) vaterita e aragonita e (b) calcita. Voltagem de aceleração dos elétrons= 20 keV, RS 1000, 3 horas de reação, 25°C.

Alguns cristalitos com morfologia não usual para o CaCO_3 , obtidos em sistemas precipitantes com aplicação de inibidor de incrustação, foram avaliados por EDS (Figuras 40-42). Em todos os espectros foi constatada que a composição química dos cristalitos é CaCO_3 . Nas Figuras 41 e 42, é possível ver a linha de emissão de raios-X do nitrogênio, provavelmente devido à presença do inibidor DETPMP adsorvido sobre a superfície dos cristais de CaCO_3 . A molécula de DETPMP apresenta também em sua estrutura átomos de fósforo, que deveriam aparecer em aproximadamente 2,1 keV, porém a linha do ouro encobre essa região e não permite constatar a presença de fósforo adsorvido sobre os cristalitos.

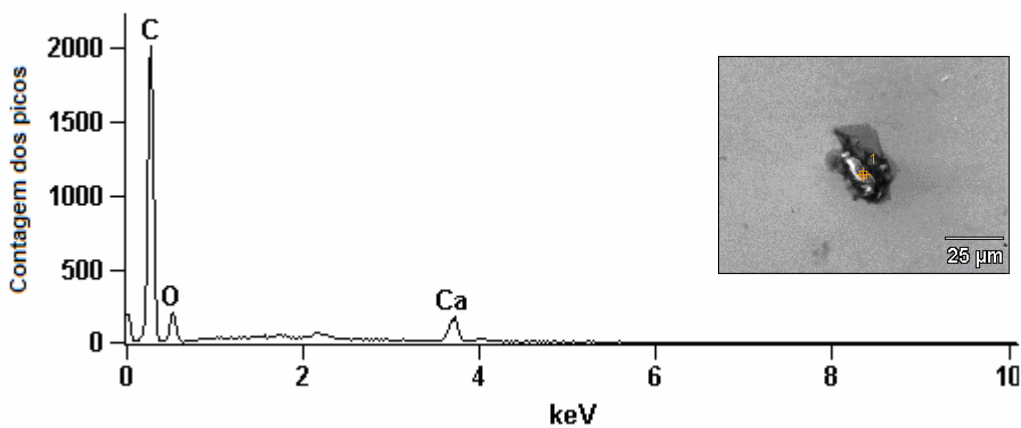


Figura 40 – Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) de um cristalito obtido em sistema precipitante RS 1000, com 1,0 ppm de inibidor, 3 horas de reação, 25°C.

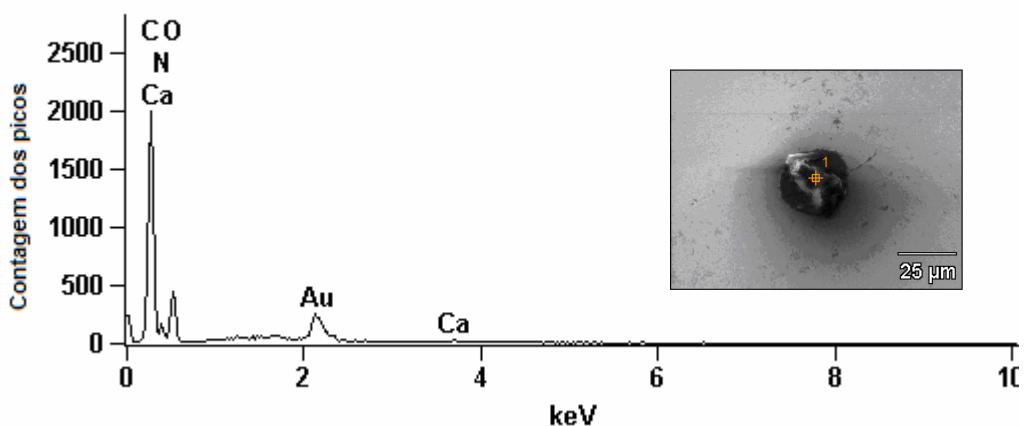


Figura 41 – Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) de um cristalito obtido em sistema precipitante RS 300, com 125 ppb de inibidor, 3 horas de reação, 25°C.

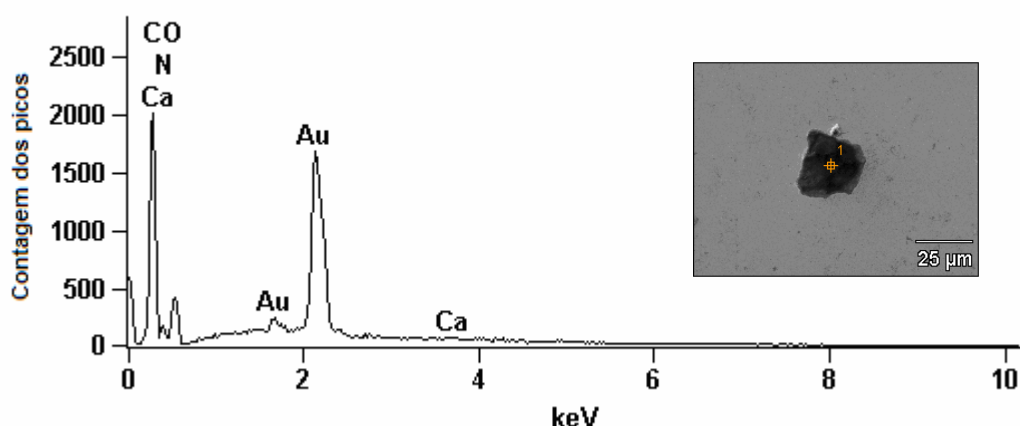


Figura 42 – Espectros de raios-X por energia dispersiva (EDS) de um cristalito obtido em sistema precipitante RS 300, com 125 ppb de inibidor, 3 horas de reação, 25°C.

5.5.3. Difração de raios-X

Os raios-X, radiação eletromagnética com comprimentos de onda da ordem de 10 Å, são gerados pelo bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Foram descobertos por Röntgen em 1895. Em 1912, Max von Laue sugeriu que poderiam ser difratados por um cristal, pois percebeu que os respectivos comprimentos de onda eram comparáveis às separações entre os planos da rede do cristal. Walter Friedrich e Paul Knipping foram os primeiros a confirmar as observações de von Laue (Skoog et al., 2002).

A lei de Bragg, equação abaixo que considera a interferência construtiva do feixe de raios-X, é usada na determinação do espaçamento entre os planos da rede do cristal, pois a distância d pode ser facilmente calculada quando o ângulo θ de incidência da radiação for determinado experimentalmente (Atkins, 1999):

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (24)$$

onde n é a ordem de reflexão (n são números inteiros), λ o comprimento de onda do feixe de raios-X, d o espaçamento entre os planos da rede cristalina e θ o ângulo de incidência do feixe.

A difração de raios-X pelo método do pó é uma técnica bastante utilizada para identificar qualitativamente e quantitativamente amostras de substâncias sólidas,

através da comparação das posições e intensidades das linhas de difração apresentadas nos difratogramas com uma base de dados. Esta técnica consiste em utilizar a amostra a ser analisada na forma de pó e parte da premissa que pelo menos alguns cristalitos presentes estarão orientados de modo a cumprir a condição de Bragg para cada conjunto de planos indicados pelo índice de Miller (hkl). Esses cristalitos, além de estarem orientados em um plano (hkl), devem estar presentes em uma quantidade tal que forneça um sinal de reflexão intenso (Jeffery, 1971).

Como a quantidade diminuta de massa aderida sobre o cristal de quartzo inviabiliza a caracterização dos depósitos por difração de raios-X (DRX), utilizou-se pequenas chapas de aço inox sobre as quais foi aderido espontaneamente CaCO_3 em um sistema supersaturado, com RS de 5600, na ausência e na presença de 1,0, 2,0 e 3,0 ppm de inibidor de incrustação. O valor da RS igual a 5600 foi selecionado em virtude de fornecer uma boa quantidade de massa, em 24 horas de reação, suficiente para realizar a análise de DRX. Os resultados obtidos através dos estudos de difração de raios-X (Figura 43) permitiram verificar que, na ausência de inibidor, a fase calcita predomina sobre as demais, aragonita e vaterita. À medida que é dosado mais inibidor de incrustação à base de DETPMP, os picos correspondentes à calcita perdem intensidade, e os picos da vaterita começam a aparecer em meio à calcita. Na presença de 3,0 ppm de inibidor, o pico corresponde à calcita (104) atinge a menor intensidade quando comparado aos demais difratogramas, enquanto que o pico da vaterita (112) atinge a maior intensidade. Através da observação dos difratogramas apresentados na Figura 43, há indicação de que o inibidor estabiliza a fase metaestável vaterita, mais solúvel e mais instável em solução do que a calcita. Os picos de difração característicos avaliados foram: $2\theta = 29,4^\circ$, 27° e $26,2^\circ$ [calcita (114), vaterita (112) e aragonita (111) respectivamente].

Em virtude do elevado tempo de reação, a fase metaestável aragonita, que é uma fase estável em ambientes com altas pressões, não aparece nos difratogramas. A ausência da fase aragonita é explicada através do Envelhecimento de Ostwald, processo em que partículas mais instáveis tendem a se dissolver com o tempo e crescerem como partículas menos solúveis. O fato da inexistência da fase aragonita, fase mais estável que a vaterita, nos difratogramas da Figura 43, reforça a indicação de que o inibidor de incrustação estabiliza a fase metaestável vaterita.

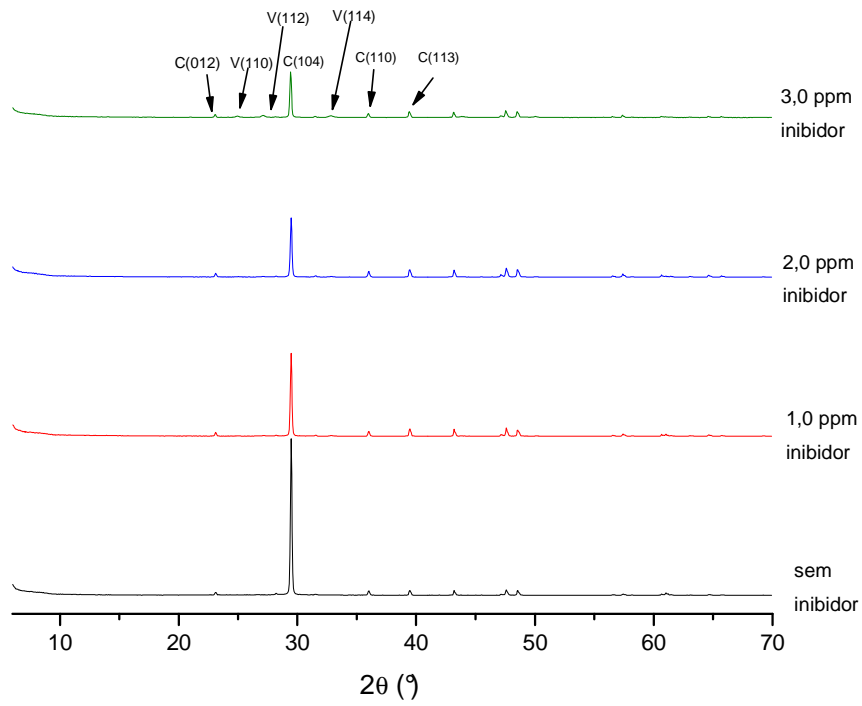


Figura 43 – Difractogramas obtidos dos depósitos de CaCO_3 aderidos sobre placas de aço inox. RS=5600, tempo de adesão 24 horas. C = calcita, V = vaterita.

Capítulo IV

Conclusões e Considerações Finais

6. Conclusões

Os ensaios realizados a partir da adesão espontânea de CaCO_3 sobre a superfície do cristal de quartzo recoberta com ouro da MCQ permitiram chegar às seguintes conclusões:

- Os testes de adesão espontânea de CaCO_3 sobre a superfície metálica para uma série de testes utilizando as mesmas variáveis (temperatura, tipo de superfície do sensor piezoelétrico e razão de supersaturação fixas) mostraram pouca repetibilidade. Os dados de tempo de indução obtidos no processo de adesão de CaCO_3 , indicam que a etapa de nucleação heterogênea ocorre de forma caótica, refletindo na cinética de crescimento dos cristais de CaCO_3 sobre a superfície metálica.
- A influência da razão de supersaturação (RS) sobre a massa de CaCO_3 aderida sobre a superfície metálica e sobre o tempo de indução é bem notada. A nucleação e o crescimento de cristais são fortemente dependentes da razão de supersaturação. Quanto maior a RS do sistema precipitante, maior é a quantidade de CaCO_3 aderida sobre a superfície metálica. O tempo de indução, conforme verificado nos testes realizados, é inversamente proporcional ao valor da RS.
- A influência potencializadora da rugosidade sobre o processo de adesão de CaCO_3 sobre a superfície recoberta com ouro não foi observada nos testes realizados. A presença de nanorugosidades na superfície do cristal polido possivelmente impossibilitou a comparação entre os diferentes tipos de cristais na formação de incrustação. Pode ter contribuído para a menor adesão de CaCO_3 sobre a superfície metálica rugosa a possibilidade da ocorrência do aprisionamento de solução aquosa nas cavidades presentes na superfície metálica, impedindo a renovação do solvente contendo os íons formadores de CaCO_3 , dificultando o processo de transferência de massa.
- A maior molhabilidade da superfície potencializa a adesão de sais inorgânicos pouco solúveis sobre superfícies metálicas. O efeito foi mais notado para o sistema precipitante com RS 300, em virtude possivelmente de o fator energia de barreira da

nucleação heterogênea impactar muito menos que a razão de supersaturação na taxa de nucleação, para o sistema precipitante com RS 1000, de acordo com a equação 3. A molhabilidade influencia fortemente a nucleação, conforme dados obtidos para o tempo de indução das reações espontâneas.

- Os ensaios de inibição da adesão espontânea de CaCO_3 sobre a superfície metálica, apesar de serem pouco repetitivos, podem indicar a eficácia de um inibidor de incrustação. A partir dos resultados obtidos, pôde-se verificar que a concentração mínima para total inibição (CMI) é fortemente dependente da razão de supersaturação do sistema. Para o sistema precipitante com RS 1000, a CMI utilizando inibidor de incrustação à base de DETPMP está entre 1,0 e 1,5 ppm de matéria ativa do aditivo químico. Já para o sistema com RS 300, a concentração de 250ppb é capaz de inibir o processo de adesão nos testes de três e vinte horas de duração.

- Através da caracterização dos cristais de CaCO_3 aderidos sobre a superfície metálica por microscopia eletrônica de varredura, pôde-se verificar que o inibidor à base de DETPMP atua modificando o hábito cristalino, formando cristais que não apresentam características morfológicas da calcita, aragonita ou da vaterita. Pôde-se notar também a diminuição do número de cristais formados à medida que se dosava mais inibidor. Outra observação importante foi o fato de os cristais de CaCO_3 tornarem-se maiores na presença de inibidor. Essas últimas observações são um bom indicativo que o inibidor de incrustação atua tanto na nucleação, quanto no crescimento de cristais.

- O estudo de difração de raios-X dos cristais de CaCO_3 obtidos na ausência de inibidor de incrustação permitiu verificar que os cristais aderidos à superfície metálica de aço inox possuem majoritariamente a fase cristalina calcita. Na presença de inibidor, a fase cristalina da vaterita, polimorfo metaestável, aparece em meio à estrutura mais estável da calcita, indicando que possivelmente o inibidor estabiliza a fase metaestável por adsorção em sua superfície.

7. Próximas etapas do estudo

Como próximas etapas do estudo, listam-se as seguintes atividades:

- Estudo da adesão espontânea de CaCO_3 utilizando a microbalança de cristal de quartzo com uma célula de fluxo acoplada ao sensor piezoelétrico. A utilização da célula de fluxo permitirá manter a razão de supersaturação em um valor constante durante todo o processo de nucleação e crescimento dos cristais de CaCO_3 , possibilitando ajustar as curvas cinéticas às equações de crescimento de cristais de CaCO_3 . Com estas curvas, serão obtidos importantes parâmetros relativos ao crescimento de cristais de CaCO_3 .

- Estudo da adesão induzida eletroquimicamente de CaCO_3 sobre a superfície recoberta com ouro dos sensores piezoelétricos utilizando a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). A utilização da MECQ possibilitará induzir os processos de nucleação e crescimento de cristais de CaCO_3 sobre a superfície metálica dos sensores piezoelétricos, o que possibilitará controlar o processo de crescimento desses cristais.

- Estudo da adesão induzida eletroquimicamente de CaCO_3 sobre uma superfície recoberta com platina utilizando o eletrodo de disco rotatório. O eletrodo de disco rotatório permitirá induzir o processo de adesão de CaCO_3 sobre uma superfície metálica e avaliar a influência do regime de fluxo sobre o processo de adesão.

8. Referências Bibliográficas

- Abdel-Aal, N., Satoh, K., Sawada, K. (2001) Study of adhesion mechanism of calcareous scaling by using quartz crystal microbalance technique, *Analytical Sciences*, 17:825-828.
- Abdel-Aal, N., Satoh, K., Sawada, K. (2002) Study of the adhesion mechanism of CaCO_3 using a combined bulk chemistry/QCM technique, *Journal of Crystal Growth*, 245:87-100.
- Abdel-Aal, N., Sawada, K. (2003) Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO_3 by aminopolyphosphonate, *Journal of Crystal Growth*, 256:188-200.
- Aschero, G., Gizdulich, P., Mango, F., Romano, S. M. (1996) Converse piezoelectric effect detected in fresh cow femur bone, *Journal of Biomechanics*, 29:1169-1174.
- Atkins, P. W. (1999) *Físico-Química*, 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, volume 2, 382p.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. (2001) *An Introduction to Rheology*, 5th edition, UK, Elsevier Science, 210p.
- Bezerra, M. C. M., Rosário, F. F., Rocha, A. A. (2003) Scale prediction and remediation for deep water fields, 5th SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 80403 p. 1-10.
- Buttry, D. A., Ward, M. D. (1992) Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance, *Chemical Reviews*, 92:1355-1379.
- Dickinson, S. R., Henderson, G. E., McGrath, K. M. (2002) Controlling the kinetic versus thermodynamic crystallization of calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 244:369-378.
- Donnet, M., Bowen, P., Jongen, N., Lemaître, J., Hofmann, H. (2005) Use of seeds to control precipitation of calcium carbonate and determination of seed nature, *Langmuir*, 21:100-108.

Ebrahimpour, A. (1990) *Kinetics of dissolution growth and transformation of calcium salts and the development of spectroscopic and dual constant composition*. PhD thesis, State University of New York, USA, 169p.

Emmons, D. H., Graham, G. C., Holt, S. P., Jordan, M. M., Locardel, B. (1999) On-site, near-real-time monitoring of scale deposition, *1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston, USA: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 56776 p.1-6.

Euvrard, M., Membrey, F., Filiatre, C., Pignolet, C., Foissy, A. (2006) Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates, *Journal of Crystal Growth*, 291:428-435.

Gabriel, B. L. (1985) *SEM: A user's manual for material science*, US: American Society for Metals, 198 p.

Gabrielli, C., Maurin, G., Poindessous, G., Rosset, R. (1999) Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process, *Journal of Crystal Growth*, 200:236-250.

Gabrielli, C., Maurin, G., Perrot, H., Poindessous, G., Rosset, R. (2002) Investigation of electrochemical calcareous scaling Potentiostatic current – and mass-time transients, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 538-539:133-143.

Garcia, C., Courbin, G., Ropital, F., Fiaud, C. (2001) Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance, *Electrochimica Acta*, 46:973-985.

Gómez-Morales, J., Torrent-Burgués, J., Rodríguez-Clemente, R. (1996) Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions, *Journal of Crystal Growth*, 169:331-338.

Graham, A. L., Vieille, E., Neville, A., Boak, L. S., Sorbie, K. S. (2004) Inhibition of BaSO₄ at a hastelloy metal and in solution: The consequences of falling below the

minimum inhibitor concentration (MIC), 6th *SPE International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 87444, p. 1-7.

Graham, A. L., Boak, L. S., Neville, A., Sorbie, K. S. (2005) How minimum inhibitor concentration (MIC) and sub-MIC concentrations affect bulk precipitation and surface scaling rates, 2005 *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, USA: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 93311 p.1-10.

Graham, G. M., Boak, L. S., Hobden, C. M. (2001) Examination of the effect of generically different scale inhibitor species (PPCA and DETPMP) on the adherence and growth of barium sulphate scale on metal surfaces, 3rd *International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 68298 p. 1-13.

Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lacmann, R. (1996) Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water, *Journal of Crystal Growth*, 158:296-309.

Han, Y. S., Hadiko, G., Fuji, M., Takahashi, M. (2006) Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH, *Journal of Crystal Growth*, 289:269-274.

He, S., Kan, A. T., Tomson, M. B. (1999) Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C, *Applied Geochemistry*, 14:17-25.

Jalili, N., Laxminarayana, K. (2004) A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological processes, *Mechatronics*, 14:907-945.

Jeffery, J. W. (1971) *Methods in X-Ray Crystallography*, London: Academic Press, 571 p.

Kohler, N., Courbin, G., Ropital, F. (2001) Static and dynamic evaluation of calcium carbonate scale formation and inhibition, *SPE European Formation Damage Conference*, The Hague, The Netherlands: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 68963 p.1-11.

Kumar, G., Prabhu, K. N. (2007) Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 133:61-89.

Labille, S., Neville, A., Graham, G. M., Boak, L. S. (2002) An assessment of adhesion of scale and electrochemical pre-treatment for the prevention of scale deposition on metal surfaces, *SPE Oilfield Scale Symposium*, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 74676 p. 1-10.

Lin, C. C., Hopfe, H. H. (1986) A surface roughness characterization system, *Wear*, 109:79-85.

Liu, C. Y., Tsuei, H. S., Youngquist, G. R. (1971) Crystal Growth from solution, *Chemical Engineering Progress*, 67:43-52.

Maciejewski, M., Oswald, H-R., Reller, A. (1994) Thermal transformations of vaterite and calcite, *Thermochimica Acta*, 234:315-328.

Macosko, C. W. (1994) *Rheology: principles, measurements and applications: Advances in interfacial engineering*, USA, Wiley-VCH, 574p.

Manoli, F., Dalas, E. (2000) Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol, *Journal of Crystal Growth*, 218:359-364.

Marques, L. C. C., Pereira, A. Z. I.; Meirelles Jr, R. O., Gonçalves, M. A. C. (2001) How Petrobras has faced oilfield scale problems: Evolution of concepts and lessons learned in Campos basin, Brazil, *3rd SPE International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 68327 p.1-4.

Martins, R. N. (2005) Influência de recobrimentos de carbono no processo de deposição de parafinas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Brasil, 69p.

Morizot, A., Neville, A., Hodgkiess, T. (1999) Studies of the deposition of CaCO₃ on a stainless steel surface by a novel electrochemical technique, *Journal of Crystal Growth*, 198/199:738-743.

Morizot, A. P., Neville, A., Taylor, J. D. (2002) An assessment of the formation of electrodeposited scales using scanning electron and atomic force microscopy, *Journal of Crystal Growth*, 237-239:2160-2165.

Nancollas, G. H. (1979) The growth of crystals in solution, *Advances in Colloid Interface Science*, 10:215-252.

Nancollas, G. H., Reddy, M. M. (1971) The crystallization of calcium carbonate: II. Calcite growth mechanism, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 37:824-830.

Neville, A., Morizot, A. P. (2000) A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃, *Chemical Engineering Science*, 55:4737-4743.

Neville, A., Bepoix, M., Graham, G., Morizot, A. P. (2002) Assessing the potential of atomic force microscopy to study the formation of electrodeposited calcareous scales in uninhibited and inhibited conditions, *SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, Kuala Lumpur, Malaysia: Society of Petroleum Engineers Inc., SPE 74653 p. 1-7.

Østvold, T., Randhol, P., (2001) Kinetics of CaCO₃ scale formation. The influence of temperature, supersaturation and ionic composition, *SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc., SPE 68302 p. 1-9.

Risthaus, P., Bosbach, D., Becker, U., Putnis, A. (2001) Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with atomic force microscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191:201-214.

Scales, P. J., Grieser, F., Furlong, D. N., Healy, T. W. (1986) Contact angle changes for hydrophobic and hydrophilic surfaces induced by nonionic surfactants, *Colloids and Surfaces*, 21:55-68

Shaw, D. J. (1978) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 2nd edition, UK, Butterworths, 236 p.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (2002) *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a edição, Porto Alegre: Bookman, 836 p.

Söhnel, O., Mullin, J. W. (1982) Precipitation of calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 60:239-250.

Somorjai, G. A. (1972) *Principles of Surface Chemistry*, US, Prentice-Hall, 283 p.

Souza, E. A. (2007) Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Brasil, 124p.

Uelzen, T., Müller, J. (2003) Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin film technology, *Thin Solid Films*, 434:311-315.

Ulman, A (1996) Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chemical Reviews*, 96:1533-1554.

Tavana, H., Neumann, A. W. (2007) Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 132:1-32.

Teng, H. H., Dove, P. M., de Yoreo, J. J. (2000) Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:2255-2266.

Varela, H., Malta, M., Torresi, R. M. (2000) Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: A microbalança a cristal de quartzo, *Química Nova*, 23(5):664:679.

Wang, Z., Neville, A., Meredith, A. W. (2005) How and why does scale stick - Can the surface be engineered to decrease scale formation and adhesion?, 7th *SPE International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc, SPE 94993 p.1-8.

Wei, H., Shen, Q., Zhao, Y., Wang, D-J., Xu, D-F. (2003) Influence of polyvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite, *Journal of Crystal Growth*, 250:516-524.

Wells, O. C. (1974) *Scanning electron microscopy*. US: McGraw-Hill Inc., 421p.

Wylde, J. J., Allen, G. C., Collins, I. R. (2001) A novel, surface sensitive approach to quantitatively measure the prediction and inhibition of scale growth, *SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineers Inc., SPE 68299 p.1-6.

Xyla, A. G., Giannimaras, E. K., Koutsoukos, P. G. (1991) The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces*, 53:241-255.

Zhang, Y., Dawe, R. (1998) The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water, *Applied Geochemistry*, 13:177-184.