

INFLUÊNCIA DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO NO PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS

Renata Nunes Martins

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Sérgio de Souza Camargo Junior, D.Sc.

Dra. Marta Elisa Rosso Dotto, D.Sc.

Prof. Marysilvia Ferreira, D.Sc.

Dr. Claudio Marcos Ziglio, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2005

MARTINS, RENATA NUNES

Influência de recobrimentos de carbono
no processo de deposição de parafinas [Rio de
janeiro] 2005

VII, 69 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Recobrimento de carbono
2. Deposição de parafina

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus maravilhosos pais, Nelson Martins e Iraci Nunes Martins, responsáveis pela minha educação e que jamais duvidaram da minha vitória, souberam me dar tranquilidade e apoio; minha amada filha Júlia Martins Dias, ao meu marido Cléber Silva Dias, à minha irmã Carla Cristina, ao meu querido sobrinho Bruno e ao meu cunhado Carlos Alberto .

AGRADECIMENTOS

À DEUS, em primeiro lugar, por ter me proporcionado condição de ingressar nesta conceituada instituição e concluir com êxito este trabalho.

À toda minha família pelo incentivo e apoio.

Ao Professor Sérgio de Souza Camargo Jr. (PEMM/COPPE/UFRJ) pela sua orientação que facilitou o desenvolvimento deste trabalho.

À Marta Elisa Rosso Dotto (PEMM/COPPE/UFRJ), pela sua orientação e principalmente sua amizade, que dispensou tempo e dedicação em todos os momentos que foi solicitada, muito obrigada pelo apoio.

À Professora Marysilvia Ferreira (PEMM/COPPE/UFRJ), que colaborou com informações e esclarecimentos sobre este trabalho.

À Professora Renata Simão (PEMM/COPPE/UFRJ) que disponibilizou Laboratório de AFM para que este trabalho fosse concluído.

À Professora Elisabete de Lucas (IMA/ UFRJ) que disponibilizou o laboratório para a realização das medidas de ângulo de contato.

Agradeço aos valorosos amigos, Eneida Regina, Luís Carlos, Fernanda Constantino, Rodrigo Tiosso, Daniele Cruz, Marcus Vinícius, Michelle Vionet, Vânia, Marília, Cosmelina, Luis Lima e Neilon.

Aos técnicos e amigos Jackson Belmiro, Júlio e Néelson pelo apoio.

Aos amigos do suporte metalmat, pelo apoio computacional.

Ao CNPq pelo apoio financeiro a esta tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INFLUÊNCIA DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS

Renata Nunes Martins

Maio/2005

Orientadores: Sérgio de Souza Camargo Junior
Marta Elisa Rosso Dotto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da utilização de recobrimentos de carbono amorfo sobre o processo de deposição de parafina utilizando a metodologia do dedo frio. Os substratos utilizados neste trabalho foram aço inox não recoberto e recobertos com carbono amorfo hidrogenado produzido por rf-PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*). Antes da deposição de parafina, os substratos foram caracterizados quanto à sua rugosidade, empregando um perfilômetro e AFM (*Atomic Force Microscope*), e energia superficial, pela técnica da gota séssil. Os resultados experimentais mostraram que, para tempos de deposição acima de 20 min, a massa de parafina depositada sobre os substratos recobertos é bem menor do que para os substratos não recobertos, parte desta diferença pode ser atribuída aos fenômenos superficiais devido à energia de superfície dos substratos recobertos ser significativamente menor que dos substratos não recobertos e a adesão pode estar influenciando na fixação de parafina sobre substrato. Pode-se observar que a rugosidade superficial não influenciou no processo de deposição de parafina sobre os substratos. Os resultados revelaram que o recobrimento de superfícies de aço com filmes de carbono amorfo têm potencial para ser utilizado para prevenir ou minimizar a formação de depósitos nas paredes dos oleodutos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INFLUENCE OF CARBON COATING IN THE PROCESS OF PARAFFIN
DEPOSITION

Renata Nunes Martins

May/2005

Advisor: Sérgio de Souza Camargo Junior

Marta Elisa Rosso Dotto

Department: Metallurgical and Material Engineering

The aim of this work is to study the influence of amorphous carbon coatings in the process of paraffin deposition using the “cold finger” methodology. Stainless steel coated with a layer of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films in a rf-PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*). Before paraffin deposition the uncoated stainless steel and coated stainless steel were characterized by surface roughness using profilemeter and AFM (*Atomic Force Microscope*) and surface energy by contact angle measurements. Experimental results showed that for deposition times longer than 20 minutes, the amount of paraffin deposited on coated substrates was smaller when compared with not coated substrates, part of this difference can be attributed to the surface energy and adhesion of paraffin deposits to the substrates. Surface roughness does not have major influence in the process of paraffin deposition. The results show that steel coated with amorphous carbon has a great potential on preventing or minimizing the paraffin deposition process inside oil pipelines.

ÍNDICE

Capítulo 1	
Introdução	2
Capítulo 2	
Revisão Bibliografia	4
2.1- Formação de depósitos de parafinas	4
2.2- Recobrimentos  Carbono Amorfo	10
2.2.1- O carbono	10
2.2.2- Carbono amorfo	12
2.3- Ângulo de contato e energia de superfície	16
2.4- Rugosidade	19
Capítulo 3	
Métodos Experimentais	26
3.1- Preparação dos Substratos	26
3.2- Deposição de carbono	27
3.3 - Caracterização dos filmes	29
3.3.1- Medidas de rugosidade	29
3.3.2- Medidas de ângulo de contato	31
3.4- Preparação da solução	32
3.5- Sistema de deposição de parafina	33
3.6- Deposição de Parafina	35
Capítulo 4	
Resultados e Discussão	37
4.1- Rugosidade	37
4.2- AFM	41
4.3- Ângulo de contato	43
4.4- Deposição de parafina	44
4.5- Aspecto dos depósitos	51
Capítulo 5	
Conclusões	56
Capítulo 6	
Sugestões para trabalhos futuros	57
Referências	58

Capítulo 1

Introdução:

Desde a descoberta e utilização do petróleo, as companhias de exploração, vêm enfrentando problemas relacionados à formação de depósitos sólidos tais como parafinas, asfaltenos, resinas e sulfetos, nos dutos submarinos, nos equipamentos de superfície, na coluna de produção. De uns anos para cá, a pesquisa científica na área do petróleo vem intensificando estudos para tentar minimizar a formação destes depósitos durante etapas de produção e transporte do óleo cru.

Segundo Bott [1], a cristalização de parafina pode ser dividida em três etapas. A primeira é a etapa de nucleação. Neste momento surgem os núcleos homogêneos de cristalização, a partir dos quais irão crescer os cristais de parafina. A segunda etapa é a de crescimento, onde ocorre o transporte de massa para núcleos que foram formados na etapa de nucleação. A terceira etapa consiste na aglomeração de cristais em crescimento que dão origem aos cristais de dimensões maiores.

O fenômeno de precipitação de parafina pode ocorrer devido à ação de três efeitos: (i) efeito termodinâmico, onde a redução de temperatura e o (abaixamento da pressão) provocam a precipitação e uma posterior deposição dos cristais; (ii) efeito da estrutura molecular, onde a linearidade da parafina e o seu alto peso molecular facilitam a sua agregação; (iii) efeito fluido-dinâmico, onde um regime turbulento, que provoca uma difusão molecular e uma dispersão cisalhante, favorece uma maior troca térmica; e um segundo regime laminar, que provoca o ancoramento e aderência na parede e, ainda, alinha esses cristais favorecendo a deposição da parafina.

Existem vários métodos preventivos e corretivos utilizados pelas indústrias petrolíferas para controlar a deposição de parafina, dentre os quais destacam-se: o uso de inibidores químicos, inibição magnética, a injeção de solventes aquecidos, a remoção mecânica com o uso de pigs (uma peça colocada no duto com alta pressão que desloca a parafina), porém se a parafinação tiver atingido um nível muito alto, esta técnica não será

eficiente e a remoção físico-química através de um sistema gerador de nitrogênio (SGN). Esta técnica SGN consiste em misturar dois sais, o cloreto de amônio e o nitrito de sódio, que produzem nitrogênio, cloreto de sódio e calor para derreter a parafina que se formou no duto, porém esta técnica é menos utilizada [2].

Tendo em vista que os problemas decorrentes do processo de parafinação não são solucionados de forma única e estão fortemente associados às condições de escoamento e à natureza química do petróleo, diversas pesquisas científicas têm sido realizadas com interesse de desenvolver novas tecnologias capazes de prevenir e evitar este problema [3].

O objetivo desta tese foi estudar a influência da utilização de recobrimentos de carbono amorfo no processo de deposição de parafina, utilizando a metodologia do dedo frio. Os substratos utilizados para este trabalho foram o aço inox não recoberto e aço inox recoberto com carbono amorfo hidrogenado produzido por rf-PACVD. O recobrimento foi escolhido pelo fato de apresentar propriedades como alta dureza, resistência ao desgaste, baixa energia de superfície, inércia química e baixo coeficiente de atrito.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1- Formação de depósitos de parafina:

O petróleo é uma mistura complexa de ocorrência natural formada por diversos componentes orgânicos, entre eles encontram-se principalmente hidrocarbonetos parafínicos (cadeias acíclicas), naftênicos e aromáticos (cadeias cíclicas). O teor de parafinas de um petróleo está relacionado com a presença de frações mais pesadas (hidrocarbonetos com mais de 18 átomos de carbonos) que precipitam a uma determinada temperatura [4]. Uma importante propriedade desses componentes do petróleo é a solubilidade que é influenciada diretamente pela disposição da cadeia carbônica, seu grau de saturação e ramificação [5].

A parafinação é um fenômeno de deposição progressiva de frações pesadas do petróleo cru ao longo da tubulação provocando gradativamente a obstrução dos dutos. A figura 1, mostra a redução do diâmetro do duto provocada pela deposição de depósitos sólidos ocasionando a diminuição do fluxo do óleo [6]. Estes depósitos acontecem devido ao gradiente de temperatura ao qual o petróleo é submetido durante seu percurso, do poço à plataforma, nos dutos submarinos, nos equipamentos de superfície e na coluna de produção. A temperatura do óleo, ao sair do poço, é em torno de 65°C, enquanto que a temperatura da água no fundo do mar é de 4°C [7]. A diferença de temperatura entre o óleo, ao sair da rocha produtora e os oleodutos em contato com águas profundas aceleram a aproximação da TIAC, que pode ser definida como a temperatura onde se inicia a formação dos primeiros cristais de parafinas, ocasionando a formação de um gradiente mássico de parafina no interior do duto. TIAC é um parâmetro bastante utilizado para prever a formação dos depósitos nos dutos [8].



Figura 1 – Fotografia da deposição da parafina no duto [9].

Diversas técnicas já foram desenvolvidas para tentar minimizar o problema de parafinação. Sarmiento [10] estudou a análise térmica da remoção de bloqueios de parafinas em linhas submarinas de petróleo utilizando o aquecimento indutivo das mesmas. Neste procedimento, a seção da linha de petróleo obstruída com parafina foi aquecida por indução utilizando-se uma bobina externa posicionada sobre a linha no fundo do mar. O objetivo foi verificar o nível de potência elétrica necessária para desobstruir a linha, porém, esta técnica de aquecimento é um processo caro e apresenta elevado gasto de energia.

Machado [11] avaliou a inclusão de substâncias que regulam as características físico-químicas do óleo a ser transportado. Como o óleo proveniente de cada bacia oceânica apresenta uma composição química característica, esta técnica torna-se limitada, sendo necessário realizar uma pesquisa para avaliar o melhor inibidor químico para cada óleo, acarretando elevado custo.

Ramirez [12], apresentou um modelo de deposição de parafinas em dutos no qual o mecanismo de deposição predominantemente efetuado foi a difusão molecular. O gradiente de temperatura entre o centro do duto e a parede interna, provoca diferenças de solubilidade no fluido, ocasionando o gradiente de concentração. Este gradiente de concentração provocará a migração de partículas em direção à parede do duto onde as partículas poderão aderir ou não. A taxa de deposição da parafina depende da composição do óleo, temperatura do óleo, da temperatura externa em torno da tubulação e da pressão. Neste estudo foi desenvolvida solução matemática utilizando equações de conservação (massa, momento e energia) para regime newtoniano e não newtoniano do fluxo do óleo em uma tubulação. Os resultados mostraram que, além de ser a difusão molecular o mecanismo responsável pela deposição, ocorre a influência de dois parâmetros na taxa de deposição, o número de Reynolds e o número de Peclet. Foi calculado o valor da constante de difusão através das seguintes equações;

$$D_M = \frac{C_1}{n} \quad (1)$$

Onde:

D_M = coeficiente de difusão médio;

C_1 = constante do peso molecular a ser determinada para cada óleo;

n = viscosidade.

Para determinar o valor de C_1 foi utilizado a expressão:

$$C_1 = 7,4 \times 10^{-8} \frac{T(\psi MW)^{\frac{1}{2}}}{V^{0,6}} \quad (2)$$

Onde:

ψ = associação de parâmetro;

MW = peso molecular;

V = volume;

T = temperatura.

Os resultados mostraram que o valor da constante de difusão influencia fortemente a quantidade de frações depositadas na parede do duto. Foram escolhidos dois valores extremos de C_1 , respectivamente $2,4 \times 10^{-12}$ e 1×10^{-10} . A figura 2 mostra a deposição dos sólidos em função do número de Reynolds por 156 dias, considerando os dois valores do C_1 . Os depósitos dos sólidos aumentam com o aumento do número de Reynolds até ($Re \approx 100$). Porém foi observado um fato interessante, para valores muito elevados de Reynolds ($Re \geq 2000$) a massa depositada diminui. O resultado descreve a influência do processo de cisalhamento quando a tensão cisalhante atinge uma grande magnitude.

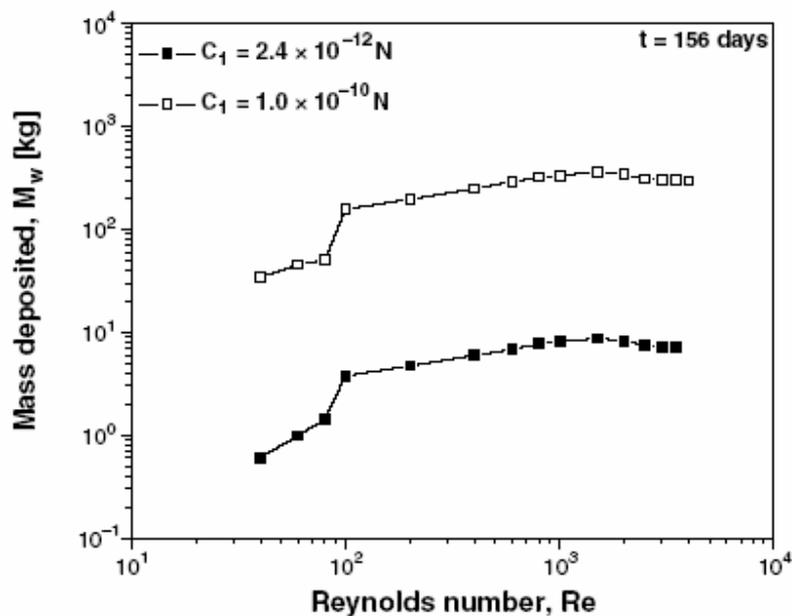


Figura 2 - Massa total dos sólidos depositados em função ao número de Reynolds após 156 dias [12].

Gentili [13] estudou aditivos poliméricos, especialmente copolímeros em bloco, os quais têm a capacidade de alterar as propriedades do óleo. Esses aditivos inibem a deposição de parafina abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais do óleo, porque possuem em sua estrutura uma porção alifática semelhante à da parafina, atraindo os cristais e, em menor quantidade, um grupo diferenciador que impede a sua agregação. Estes aditivos têm a capacidade de alterar o crescimento dos cristais, modificando a sua morfologia. Em seu trabalho, Gentili obteve um aditivo químico de base polimérica e observou que a presença do aditivo modificou o processo de cristalização

das parafinas, impedindo o fenômeno de aglomeração, responsável pela formação do depósito.

No trabalho [14] foi feita microscopia eletrônica de varredura (MEV) que mostrou que a parafina pura apresenta uma morfologia definida, na forma de placas e agulhas finas. Quando o polímero etileno vinil acetato é adicionado, os cristais não apresentam mais a morfologia definida e os cristais na forma de agulha desaparecem. Os autores acreditam que os cristais na forma de agulha são os principais responsáveis pela formação de uma rede tridimensional, que aprisiona a fase líquida impedindo a fluidez do óleo e conseqüentemente dando origem aos depósitos orgânicos.

Aplicação de campo magnético vem sendo desenvolvido para tentar reduzir e controlar a formação de depósitos parafínicos. Neste trabalho [15] foi utilizado um simulador físico que permitiu o condicionamento magnético de fluídos sob condições experimentais. O condicionador magnético, conforme mostra a figura 3, possui um reservatório, em aço inoxidável, imerso em banho termostático, onde a amostra foi deslocada pela água mediante uma bomba. A amostra passa entre duas placas magnéticas paralelas. As linhas de força geradas pelo campo magnético foram inferidas com base na resposta do simulador numérico. O programa calcula a concentração, a direção e a intensidade do campo magnético.

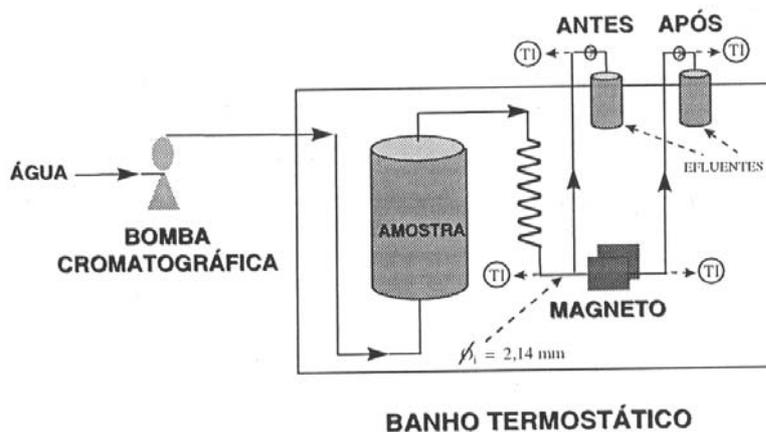


Figura 3 - Condicionador magnético [15].

A mistura de parafina foi submetida ao campo magnético de 0,83T e à temperatura de 40°C. MEV foi utilizado para observar continuamente a cristalização da parafina. Os resultados mostraram ligeiras alterações na morfologia dos cristais e desorganização na forma cristalográfica (lâminas) dos cristais. Esta observação sugere que o campo magnético atua na cristalização das parafinas de modo semelhante à inibição química onde um agente polimérico altera a sua forma de cristalização. Isto indica que o processo está relacionado com o crescimento e ordenação dos cristais.

Zhang e co-autores [16], desenvolveram um estudo com a finalidade de verificar a influência de tipos diferentes de revestimentos sobre aço inox, na prevenção da formação de parafina. Para o desenvolvimento deste estudo foi utilizado um equipamento para a deposição de parafina, mostrado na figura 4, que consiste em um tanque com um sistema de aquecimento externo, contendo óleo sob agitação aquecido por água quente circulante. Foram posicionados verticalmente dentro do tanque, dois tubos curvos com sistema de entrada e saída de água fria em cuja extremidade inferior foram colocados os substratos. Foram utilizados: substratos de aço sem revestimento e substratos de aço recobertos com vários tipos materiais tais como poli (fluoreto de vinilideno), borracha de silicone, poliuretano e resina epóxi. Com a diferença de temperatura existente, a parafina cristaliza e se deposita na superfície dos substratos. Após a deposição, a massa de parafina aderida ao substrato foi removida e pesada.

A eficiência da prevenção (PR) das parafinas foi definida como:

$$PR = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} 100 \quad (3)$$

Onde:

W_1 = massa de parafina depositada no substrato de aço sem recobrimento;

W_2 = massa de parafina depositada no substrato de aço recoberto.

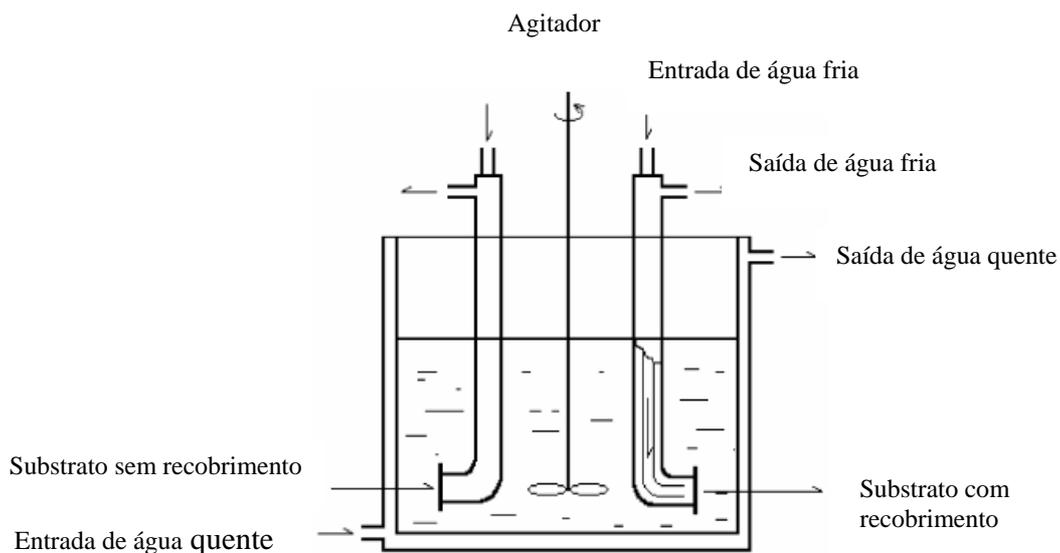


Figura 4 – Equipamento para medição da deposição da parafina [16].

Segundo os resultados obtidos, os autores observaram que dependendo do revestimento, este pode impedir acúmulos de parafina na superfície, e que a molhabilidade superficial têm influência significativa na quantidade de parafina depositada. O substrato revestido por polímeros apresentou energia superficial muito baixa em relação ao substrato sem revestimento. O revestimento mais eficiente foi o de borracha de silicone vulcanizada, que teve uma eficiência máxima de redução de 21,7%. Este resultado pode estar relacionado à composição de superfície.

2.2- Recobrimentos de carbono amorfo

2.2.1-O carbono:

O carbono é um elemento da coluna IV da tabela periódica que, em seu estado fundamental, apresenta a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$, tendo como característica a capacidade de compartilhar elétrons com átomos de outros elementos ou com outros átomos de carbono, formando quatro ligações covalentes [17]. No entanto, quando o carbono reage com outro átomo, ele sofre o fenômeno de hibridação, que consiste fundamentalmente na excitação dos elétrons do nível 2s para o orbital 2p vazio. Isso pode

ocorrer de três maneiras distintas, dando origem aos orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 , que correspondem às ligações simples, duplas e triplas, respectivamente [18].

O carbono pode existir nas formas amorfa, vítrea e cristalina. As duas formas puras e cristalinas do carbono que têm sido utilizadas durante séculos são o diamante e a grafite. O diamante é um material que apresenta propriedades mecânicas e eletrônicas únicas, logo não pode ser encontrado em abundância na natureza. A grafite é a forma alotrópica do carbono mais estável, nas CNTP [19].

O diamante é um semicondutor, no qual cada átomo está tetraedricamente coordenado. Nesta configuração os quatro elétrons de valência dos átomos de carbono formam orbitais híbridos sp^3 , formando uma ligação σ forte com um átomo adjacente. O diamante possui alta dureza e alta condutividade térmica [20].

A grafite é composta por carbonos no estado de hibridização sp^2 . Neste caso, o carbono faz três ligações σ no plano, resultantes de uma combinação linear dos estados s , p_x , p_y , com ângulos de 120° entre cada ligação [21]. Como a valência do carbono é quatro, ainda resta um elétron que fica em um orbital p_z perpendicular ao plano formado pelas ligações σ . Esse orbital p_z forma ligações fracas chamadas de π , com os orbitais vizinhos. O grafite é constituído por planos de anéis hexagonais formados por estas ligações sp^2 , onde o vínculo entre os planos é composto por interações do tipo van der Waals, formadas entre as ligações π dos planos grafíticos. São estas interações fracas que dão a característica de baixa dureza do grafite, fazendo com que estes planos deslizem facilmente um em relação ao outro gerando as boas propriedades lubrificantes do grafite. Graças às propriedades e características do grafite ele é muito utilizado na fabricação de revestimentos refratários e em ferramentas utilizadas nas indústrias de fundição, além de ser muito empregado também na fabricação de eletrodos, lubrificantes e produtos anticorrosivos [22].

2.2.2 - Carbono Amorfo:

Uma outra classe de carbono foi desenvolvida para formar uma série de substâncias carboníferas que não se encontram nem na classificação de diamante e nem de grafite, chamada de carbono amorfo.

Os filmes de carbono amorfo (a-C) são compostos por carbono nos estados sp^3 e sp^2 . Os filmes a-C com alto grau de hibridação sp^3 apresentam propriedades muito semelhantes às do diamante, tais como alta dureza e inércia química. Caso apresentem uma quantidade de hidrogênio que pode variar até 65%, aproximadamente, os filmes a-C podem ser denominados de filmes de carbono amorfo hidrogenado [23]. A tabela 1 mostra as propriedades do carbono amorfo em relação às propriedades do diamante e da grafite.

Tabela 1- Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite [22-23].

	Diamante	Carbono Amorfo	Grafite
Estrutura cristalina	Cúbica sp^3	Amorfa, mistura de sítios sp^2 e sp^3	Hexagonal sp^2
Densidade	3,51	1,8-2,0	2,26
Dureza (Vickers Kg/mm ²)	7000-10000	900-3000	...
Transparência	UV-VIS-IR	VIS-IR	Opaco
% sp^3	100	a-C: 1 - 90 a-C:H duro: 30 - 60 a-C:H macio: 50 - 80	0
% H	-	a-C: zero a-C:H duro: 10-40 a-C: macio: 40-65	-

O diagrama ternário de fases, conforme mostra a figura 6, descreve a estrutura e a composição de filmes à base de carbono, bem como as concentrações de carbono sp^3 , carbono sp^2 e hidrogênio [23].

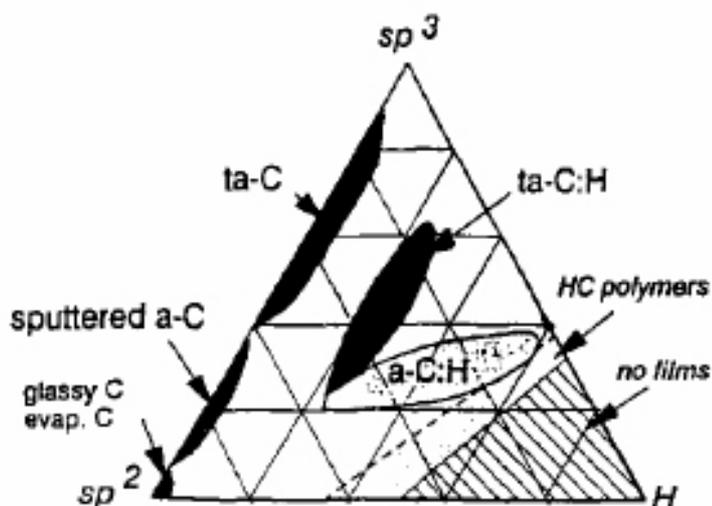


Figura 6- Diagrama ternário dos possíveis tipos de carbono amorfo [23].

A estrutura do a-C:H hidrogenado foi descrita primeiramente como uma simples rede de ligações covalentes do carbono em hibridização tetragonal, sp^3 , e trigonal, sp^2 , com ordem local, e algumas ligações terminadas com hidrogênio. O carbono sp^1 pode ocorrer em filmes de DLC (carbono amorfo do tipo diamante – *diamond like carbon*), porém em pequena quantidade [24].

Robertson [25] mostrou um modelo estrutural para o carbono amorfo e para o carbono amorfo hidrogenado, demonstrando que o arranjo mais estável dos sítios sp^2 é como “grupamentos” compactos em anéis hexagonais, em uma matriz amorfa sp^3 , cuja coordenação C-C sozinha controla a dureza do filme. Logo; Robertson pôde concluir que as ligações gráficas e poliméricas não contribuíam para a rigidez do material, pois os sítios sp^2 , ao invés de estarem dispersos apresentam aglomerados, reduzindo assim o número de vínculos da rede. Sendo assim, a estrutura do carbono amorfo pôde ser

descrita de acordo com um arranjo tridimensional destes anéis e da matriz, não havendo uma ordem de longo alcance, fazendo com que o material se apresente de forma amorfa.

Algum tempo depois, Robertson [26], propôs modificações em seu modelo. O intenso bombardeio iônico durante a deposição dos filmes causa suficiente desordem na estrutura, limitando a formação de grandes aglomerados de sítios sp^2 . Propôs então que filmes de a-C:H sejam formados por pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp^2 , ao invés de grandes ilhas dispersas de sítios sp^2 , conforme mostra a figura 5.

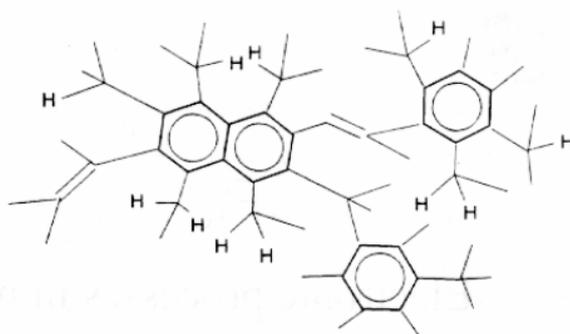


Figura 5- Esquema da estrutura do a-C:H [26]

O conteúdo de hidrogênio incorporado nos filmes de a-C:H também é uma característica importante, uma vez que tem uma relação direta com as constantes óticas, gap óptico, densidade, razão sp^3/sp^2 e resistividade elétrica. Na verdade, é possível preparar tais filmes com concentração de hidrogênio e de ligações sp^3 e sp^2 variando as condições de deposição [27].

O grande crescimento de pesquisas voltadas principalmente às técnicas de deposição e caracterização dos filmes de carbono amorfo hidrogenado ocorre devido às interessantes propriedades destes filmes. Dentre as propriedades está a alta dureza (que está diretamente correlacionada às frações de carbono do tipo sp^3 dos filmes DLC), a resistência ao desgaste, o baixo coeficiente de atrito (está relacionado com alto módulo de elasticidade do DLC), a inércia química e transparência no infravermelho [28]. Estas características fazem do carbono amorfo um excelente candidato a ser empregado como recobrimento anticorrosivo, antiabrasivo e antiatrito [29].

Os filmes de carbono amorfo também são caracterizados por altas tensões compressivas internas. Estas tensões, além de serem uma propriedade intrínseca ao material e de estarem relacionadas à estrutura amorfa desordenada, podem ser aumentadas por vários fatores como, inclusão de impurezas na interface entre o filme e o substrato, composição do filme e o intenso bombardeamento durante a sua deposição [30]. Torna-se importante o controle das tensões, pois filmes muito tensionados caracterizam-se por baixa adesão.

O grande interesse pelos filmes de diamante foi estimulado quando Aisemberg e Chabot reportaram o crescimento de uma fase não usual do carbono, extremamente dura, mediante uma técnica de deposição por feixe de íons [31]. A partir desse momento uma grande variedade de técnicas de deposição usando excitação por plasma de microondas (mw), rádio frequência (RF) ou corrente contínua (dc), deposição por vapores químicos (CVD-*Chemical Vapor Deposition*), como também métodos de deposição por feixe de íons têm sido empregadas para produzir filmes de a-C tipo diamante [32].

Os filmes de a-C:H depositados a plasma, geralmente apresentam boa adesão aos mais diferentes tipos de substratos e são resistentes ao ataque químico de solventes. Além disto, suas propriedades físicas e químicas dependem da composição química e dos parâmetros do processo de deposição, tais como: tipo de alimentação elétrica (corrente contínua ou alternada), potência aplicada, pressão, formato do reator e dos eletrodos, etc. [33]

Segundo Robertson [34], os filmes de a-C:H depositados pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (PACVD- *plasma-assisted chemical vapor deposition*) é extremamente dependente dos parâmetros de deposição que caracterizam o bombardeio dos filmes: voltagem aplicada (self-bias) e pressão no reator. Para filmes depositados a partir de metano (CH₄), a quantidade de hidrogênio e de sítios sp³ diminui com o aumento da voltagem aplicada. Filmes depositados com altos valores (negativos) de voltagem aplicada são pouco hidrogenados e possuem até 80% de ligações com coordenação tripla (sítios sp²). Filmes depositados com voltagem aplicada muito baixa possuem altas concentrações de hidrogênio e sítios sp³, pouca quantidade de carbono não-hidrogenado, gerando uma estrutura polimérica.

Para valores intermediários de voltagem aplicada, existe um máximo para fração de carbono sp^3 não-hidrogenado, gerando filmes duros do tipo diamante.

Um parâmetro importante durante a deposição dos filmes de a-C:H, é a energia dos íons que bombardeiam a superfície do substrato. Esta energia desempenha um papel importante na determinação da estrutura e das propriedades desses filmes. Por sua vez, a energia dos íons depende fortemente da tensão Vdc (voltagem de corrente contínua). No plasma de RF no intervalo $0 \text{ V} < [-V_{dc}] < 100\text{V}$, os filmes de a-C:H são moles e semelhantes aos polímeros; no intervalo $100 \text{ V} < [-V_{dc}] < 600\text{V}$, eles são duros e semelhantes ao diamante; e para $[-V_{dc}] > 600\text{V}$, eles são moles e possuem alta concentração de ligações grafíticas [35].

Tay [36], relatou que a energia de superfície de um filme de a-C:H pode ser alterada pela incorporação dos elementos tais como F, N, O ou Si. Os resultados obtidos mostram que a energia de superfície está relacionada à razão sp^3/sp^2 no filme.

Os filmes de a-C terão um maior impacto como camada ativa em dispositivos eletrônicos. Uma de suas propriedades interessantes para aplicações é a emissão de elétrons para vácuo devido à aplicação de baixos campos. Essa habilidade de facilmente emitir elétrons gerou um grande interesse em utilizar estes filmes como emissores de elétrons para televisores de tela plana. Os filmes de a-C poderiam substituir as convencionais pontas de silício utilizadas nos televisores de tela planas. O caráter amorfo e com baixa rugosidade do filme teria inúmeras vantagens em relação às pontas de silício, em termos de custo e desenvolvimento [37].

2.3- Ângulo de contato e energia de superfície

A molhabilidade pode ser descrita como uma avaliação da afinidade do líquido com a superfície sólida e é possível relacioná-la com a energia de superfície e o ângulo de contato (θ). Quando uma gota líquida é colocada sobre uma superfície sólida, conforme mostra a figura 7, esta irá se espalhar sobre a superfície ou permanecerá em

forma de gota. O ângulo θ , formado entre o líquido e o sólido, é conhecido como ângulo de contato [38].

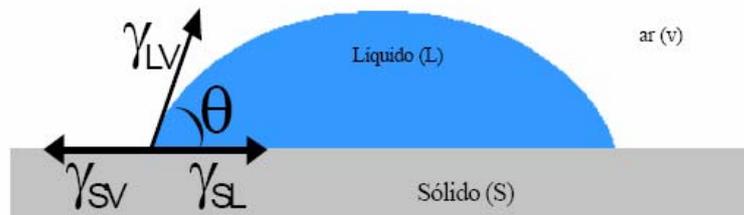


Figura 7- Representação esquematizada do ângulo de contato sobre uma superfície [38].

Pela figura 7, verifica-se que θ está diretamente relacionado com as interações entre as tensões superficiais das interfaces: sólido-vapor (γ_{SV}), líquido-vapor (γ_{LV}) e sólido-líquido (γ_{SL}). A equação que relaciona estas três energias é:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4)$$

Superfícies sólidas com $\theta < 90^\circ$, possuem maior molhabilidade e conseqüentemente maior energia de superfície. Sólidos com $\theta > 90^\circ$ possuem menor molhabilidade, menor energia de superfície. Neste caso, a gota líquida tende a se movimentar sobre a superfície com uma mínima penetração nos poros capilares.

Xie [39] em seu estudo colocou uma gota de líquido (óleo) sobre uma superfície sólida e observou que se a superfície do óleo e a superfície sólida estiverem carregadas eletricamente com o mesmo sinal de carga, haverá uma força elétrica de (repulsão ou restauradora). A conseqüência imediata da presença dessas cargas é a redução da área de contato entre o óleo e a superfície sólida, e a redução do ângulo de contato. Nesse sentido, o revestimento da superfície sólida favorecendo a geração de cargas, pode ser uma estratégia para redução dos ângulos de contato.

O estudo das forças atrativas nas interfaces entre o líquido e o sólido [40] sugere que a energia livre total numa superfície seja a soma de contribuições de diferentes forças intermoleculares. Assim, a energia de superfície pode ser dada pela equação.

$$\gamma = \gamma_P + \gamma_D \quad (5)$$

Onde P e D referem-se, respectivamente, às componentes polar e dispersiva (não polar) da energia de superfície. A componente polar inclui todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ligações de hidrogênio, etc, enquanto que a componente dispersiva é resultante de interações de dipolo momentâneo.

Dois métodos de cálculos são usados para determinação da energia de superfície considerando estas duas componentes, os métodos harmônico e o geométrico, [41] dados, respectivamente, pelas equações;

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^D \gamma_{LV}^D}{\gamma_s^D + \gamma_{LV}^D} + \frac{4\gamma_s^P \gamma_{LV}^P}{\gamma_s^P + \gamma_{LV}^P} \quad (6)$$

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \sqrt{2(\gamma_s^D \gamma_{LV}^D)} + \sqrt{2(\gamma_s^P \gamma_{LV}^P)} \quad (7)$$

Onde:

γ_{LV} = Energia superficial do líquido;

γ_{LV}^D = Componente dispersiva da energia superficial do líquido;

γ_{LV}^P = Componente polar da energia superficial do líquido;

γ_s^D = Componente dispersiva da energia superficial do substrato;

γ_s^P = Componente polar da energia superficial do substrato;

θ = ângulo de contato.

Usando-se dois líquidos diferentes para as medidas de ângulo de contato, cujas componentes polares γ_{LV}^P e dispersiva γ_{LV}^D sejam conhecidas, pode-se determinar as componentes γ_S^P e γ_S^D da energia de superfície do sólido.

Gregg [42] apresentou um modelo que relaciona o ângulo de contato com a rugosidade superficial. Utilizando a relação entre as tensões superficiais pode-se arbitrar que a área da superfície possui um acréscimo diferencial rdS , se levarmos em conta a rugosidade. Onde r é o fator rugosidade e está relacionado com a razão da área geométrica pela área projetada de uma superfície. O balanço de tensões fica:

$$\gamma_{SL} rdS + \gamma_{LV} dS \cos\theta_r - \gamma_{SV} rdS = 0 \quad (8)$$

Rearranjando a equação (8), temos:

$$\cos \theta_r = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} \quad (9)$$

Utilizando a equação (9) que relaciona o ângulo de contato (θ) com o ângulo de contato (θ_r) temos:

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \quad (10)$$

2.4- Rugosidade

A rugosidade pode ser definida como conjunto de irregularidades mais estreitamente espaçadas entre si na textura superficial. Uma definição bastante elucidativa é proposta por Dias [43], em que a rugosidade consiste de “irregularidades em pequena escala de uma superfície”, enquanto que erros de forma seriam “uma medida do desvio de forma de uma superfície de sua forma ideal (por exemplo, plana, cilíndrica ou esférica)”. Este mesmo autor admite que a distinção entre os dois conceitos é arbitrária, embora claramente envolva a escala de irregularidade paralela à superfície.

As componentes morfológicas de uma superfície são: erro de forma, ondulação e a rugosidade, conforme são vista na figura 8. A rugosidade (figura 8 b) é a componente de

menor periodicidade, em escala nanométrica, enquanto a ondulação (figura 8 c) constitui o componente microscópico de periodicidade. O erro de forma (figura 8 d) é o componente topográfico de periodicidade de ordem de centímetros, gerando o aspecto macroscópico da topografia [44].

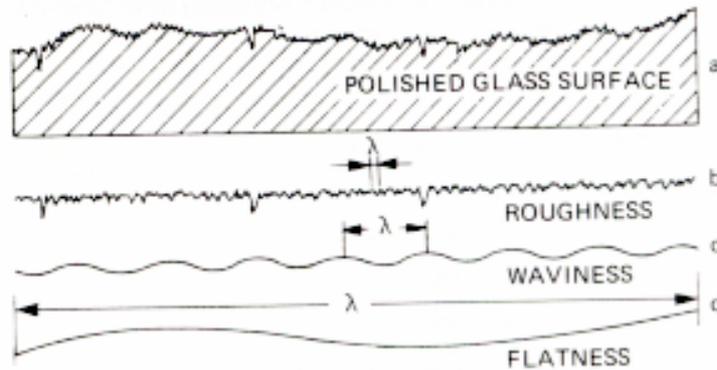


Figura 8- Características morfológicas da superfície: a) superfície real polida, b) rugosidade, c) ondulação e d) erro de forma [44].

A medição de rugosidade merece um cuidado especial, pois os parâmetros que são escolhidos para representá-la, muitas vezes fornece uma caracterização incompleta do perfil ou da superfície que se deseja analisar [43].

Os parâmetros de rugosidade R_m , R_y , R_z e R_{RMS} , dentre muitos outros, são valores numéricos resultantes de integrações ou de operações matemáticas simples de perfis amostrais de superfícies. Logo, são representações sujeitas a diversos erros de medição e interpretação [43].

Contudo, sua praticidade é inegável. É extremamente útil dispor de valores numéricos para comparação e análise de superfícies, seja para resumir diversas informações contidas em uma superfície tridimensional, ou mesmo para separar e classificar superfícies distintas.

a) Rugosidade R_m

Os valores de rugosidade médias, denominados R_m , são possivelmente os mais antigos conceitos de rugosidade ainda em uso. Sua disseminação pode ser atribuída à facilidade de cálculo, mesmo com aparelhos analógicos simples. Sua definição pode ser expressa como sendo a média aritmética da altura a partir da linha média, conforme mostra a figura 9 [45]:

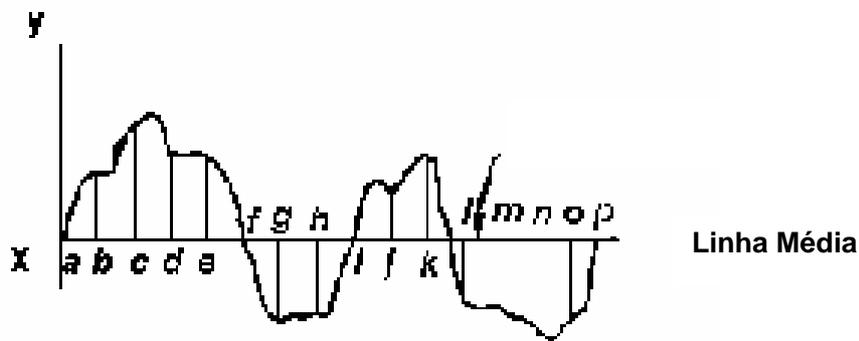


Figura 9- Superfície rugosa dividida em vários segmentos [45].

O cálculo é realizado segundo a equação:

$$R_m = \frac{y_a + y_b + y_c + y_d + y_e \dots + y_n}{n} \quad (11)$$

Onde:

R_m = Rugosidade média da superfície;

y_n = Altura do perfil a partir da linha média;

n = Números de segmentos que a superfície rugosa foi dividida.

b) Rugosidade R_y

O parâmetro R_y é definido como sendo a soma entre o maior pico (y_p) registrado entre dois cruzamentos da linha média ao perfil e o vale mais baixo (y_v), dentro de um comprimento medido de um perfil de rugosidade [45]. A figura 10 ilustra um exemplo deste parâmetro.

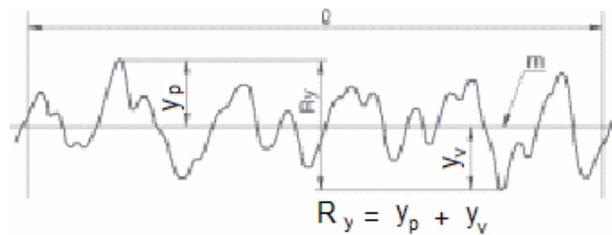


Figura 10- Ilustração do parâmetro de rugosidade R_y [45].

O parâmetro R_y tem vantagens e desvantagens; é um verdadeiro indicador da distância máxima dos limites de picos e vales de um comprimento medido. Contudo, o pico mais alto pode estar no começo do perfil analisado, enquanto o vale mais profundo pode estar no final deste perfil. Assim, estas duas ocorrências estão muito pouco correlacionadas, e o parâmetro R_y registrado pode transmitir uma idéia incorreta sobre a superfície [45].

c) Rugosidade R_z

Outro parâmetro de rugosidade é R_z , que é a distância média entre os cinco picos mais altos (y_p) e os cinco vales (Y_v) mais profundos, dentro de um comprimento medido [45], como mostrado graficamente na figura 11.



Figura 11- Ilustração do parâmetro de rugosidade R_z [45]

O cálculo é realizado segundo a equação:

$$R_z = \frac{|y_{p1} + y_{p2} + y_{p3} + y_{p4} + y_{p5}| + |y_{v1} + y_{v2} + y_{v3} + y_{v4} + y_{v5}|}{5} \quad (12)$$

d) Rugosidade R_{RMS}

A rugosidade R_{rms} (*Root Mean Square* - raiz média quadrática), é definida como uma medida da dispersão das alturas na superfície. Neste trabalho este parâmetro foi utilizado. Sua definição é dada na equação [45]:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \sum_i^L (y_i - \bar{y}_L)^2} \quad (13)$$

Onde:

R_{rms} = Rugosidade média quadrada;

\bar{y}_L = Altura média sobre todo o perfil;

y_i = Altura no ponto i ;

L = Extensão do perfil.

O microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*), opera basicamente detectando as forças atrativas e repulsivas que agem entre uma pequena ponta de dimensões quase atômicas quando esta é aproximada de uma superfície. Esta ponta é montada na extremidade livre de uma alavanca. A força de interação entre a ponta e a superfície, quando ambas são aproximadas, resulta numa flexão da alavanca, que é dada pela lei de Hooke:

$$F = k\Delta z \quad (14)$$

Onde F é a força normal entre ponta e superfície, K é a constante de mola e Δz é a flexão na direção z da haste, perpendicular a superfície devida à força normal F aplicada sobre a ponta. Quando a interação entre ponta e superfície é estabelecida, a amostra é varrida de maneira controlada por uma cerâmica piezoelétrica, com movimentação nas direções xyz ao mesmo tempo em que a deflexão da haste e o movimento da cerâmica são detectados e processados por um computador que transforma na imagem topográfica da superfície. O esquema do AFM é mostrado na figura 12.

A deflexão da haste é medida através da reflexão de um feixe de laser na parte superior da haste. A diferença de intensidade de luz entre a parte inferior, $(C+D)$, e a parte superior do detector, $(A+B)$, é proporcional a deflexão normal da haste. Este sinal é comparado com uma referência e a diferença entre os dois sinais é corrigida pelo sistema de controle através de uma voltagem aplicada na cerâmica piezolétrica.

No modo contato, pode-se trabalhar mantendo a força constante ou altura constante. As imagens de topografia são obtidas mantendo-se constante a deflexão da alavanca, através de um sistema de controle de altura da ponta por meio de uma cerâmica piezolétrica. O sinal V_z do sistema de controle que ajusta a posição vertical da amostra é graficado em função da posição (x, y) determinada pelas correspondentes voltagens V_x e V_y aplicadas à cerâmica. Conhecendo-se o movimento da cerâmica em cada uma das direções x, y e z em função da voltagem aplicada V , o sinal V_z (V_x e V_y) é transformado em uma imagem tridimensional da superfície. No modo de altura constante, usado principalmente na obtenção de imagens com resolução atômica, a altura entre a ponta e a superfície é mantida constante. A deflexão da alavanca, medida por um

fotodetector sensível a posição é graficada enquanto a amostra é varrida no plano (x, y) pelo sistema de controle. O sinal $V_{detec}(x, y)$ é transformado em uma imagem tridimensional da superfície. Este modo é usado para varredura muito pequena de maneira que a variação da força de interação entre ponta e superfície sejam muito pequenas, permitindo que as imagens sejam interpretadas da mesma maneira que as imagens obtidas operando força constante. Em ambos os modos, as imagens são determinadas pela repulsão entre os átomos mais externos da ponta e os átomos da primeira camada da superfície.

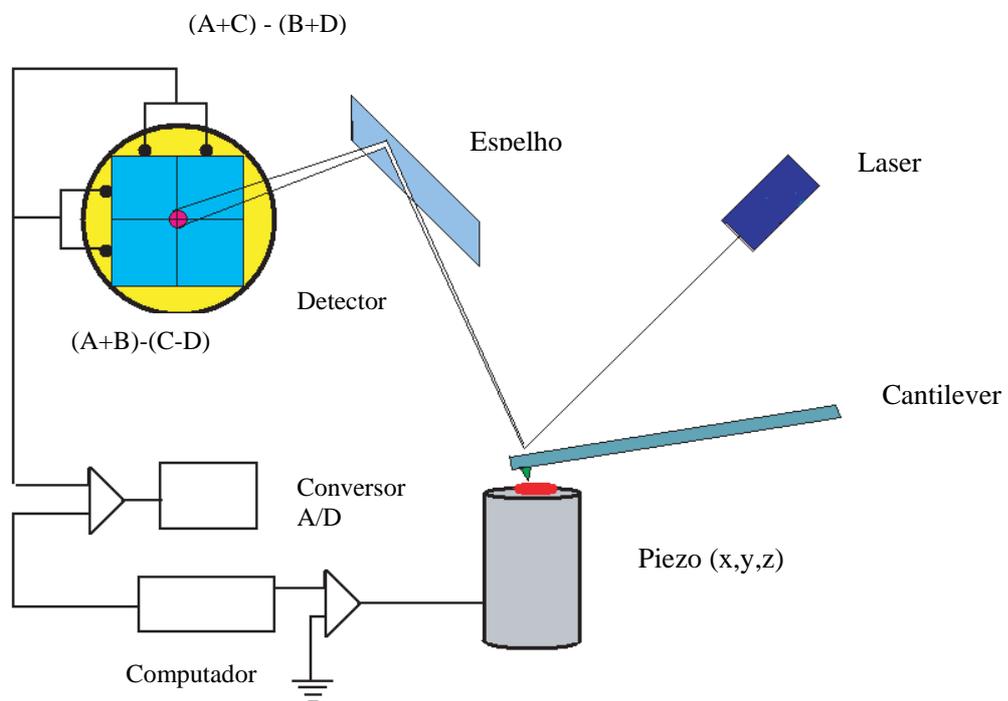


Figura 12- Esquema de funcionamento de um AFM.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Neste capítulo estão descritos os métodos e técnicas utilizadas para a preparação dos substratos, a produção de filme de carbono amorfo hidrogenado, a caracterização dos substratos e a deposição de parafina.

3.1- Preparação dos substratos:

Os substratos utilizados foram placas de aço inox 430 (aço ferrítico), pois estes apresentam propriedades magnéticas necessárias para a fixação dos substratos ao dedo frio, maior resistência à corrosão devido ao maior teor de cromo e ótima aparência superficial. Os tamanhos dos substratos utilizados são aproximadamente de 25 mm x 25 mm, com espessura inicial média de 0,9 mm.

Preliminarmente, todos os substratos de aço foram lixados no lado oposto à superfície estudada para que ficassem planos e tivessem um bom contato com o dedo-frio, proporcionando assim uma troca térmica eficiente e homogênea entre ambos.

O procedimento de preparação dos substratos consiste em um lixamento progressivo das superfícies, conforme ilustra a figura 13. A superfície dos substratos que entrou em contato térmico com as placas de cobre do dedo frio recebeu um lixamento com as seguintes lixas d'água: de # 100, # 220 e # 320, para manter a superfície plana e uniforme. O outro lado da superfície dos substratos que foi usado para a deposição de parafina recebeu lixamento com lixas # 100, # 220, # 320, # 400, # 500 e # 600.

Em seguida, os substratos foram submetidos a um polimento em um feltro embebido em uma suspensão aquosa neutra de alumina com granulometria de 1,0 microm, para retirar os óxidos e riscos presentes na superfície, obtendo assim uma superfície com aparência espelhada. A espessura final média dos dezesseis substratos polidos foi de aproximadamente 0,6 mm.

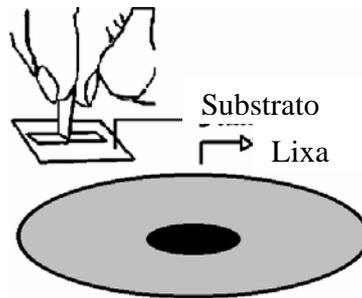


Figura 13 - Polimento Mecânico

3.2 - Deposição do Filme de Carbono:

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado foram produzidos pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma de rádio frequência (rf-PACVD) sobre substrato de aço inoxidável polido, utilizando como gás de trabalho CH_4 .

A técnica de rf-PACVD [34] consiste na deposição de filmes a partir da decomposição de gases hidrocarbonetos em um reator que possui um eletrodo alimentado por um gerador de rádio frequência. Ao se introduzir o gás no reator a uma pressão adequada ocorre a formação de um plasma pela aplicação de rádio frequência; qualquer partícula no interior do reator portadora de carga será acelerada em direção ao eletrodo com polaridade oposta. Nesta técnica, o processo de bombardeamento do substrato e conseqüentemente a deposição do filme ocorre devido à formação de um potencial negativo no catodo. Esse potencial é denominado potencial de autopolarização “self-bias”, irá atrair os íons positivos do gás em direção ao substrato formando o filme. O “self-bias” é formado em conseqüência dos elétrons serem mais móveis que os íons e terem pouca dificuldade em seguir a mudança periódica na direção do campo elétrico. O “self-bias” representa a energia média com que os íons bombardeiam o substrato. A figura 14, mostra esquema do sistema de deposição por rf-PACVD.

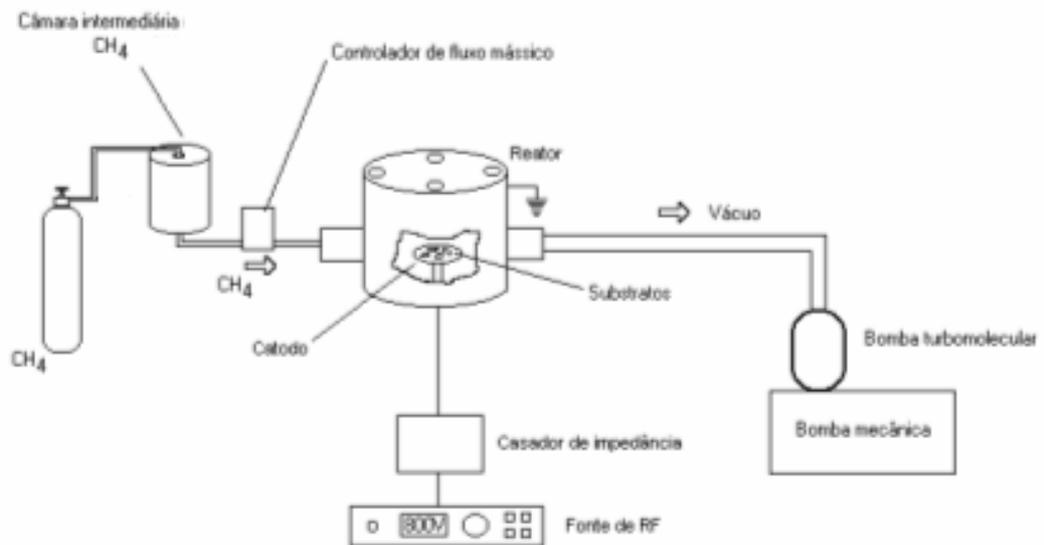


Figura 14- Esquema do sistema de deposição rf-PACVD [21].

Antes de iniciar a deposição o substrato de aço sem recobrimento foi submetido a um processo de limpeza, com acetona em um aparelho de ultra-som, que é essencial para garantir a eliminação de gorduras e poeiras.

Os substratos foram colocados dentro da câmara de deposição onde foi realizado um pré-vácuo durante duas horas. Após o período de vácuo e antes da deposição do filme de carbono, as amostras foram submetidas a um plasma de argônio durante 30 minutos com -800 V , para limpeza das mesmas. Em seguida foi depositada, sobre o substrato, uma camada de adesão formada por intercamada de a-Si:H (silício amorfo hidrogenado), durante 3 minutos, e a seguir foi depositado o filme de carbono amorfo. O filme de carbono (a-C:H) foi depositado a partir do gás CH_4 durante aproximadamente 60 minutos.

Os parâmetros de deposição foram os seguintes: a temperatura do substrato foi de 25° C , a pressão no reator foi de $1,5 \times 10^{-2}\text{ Torr}$, o “self-bias” foi de -800 V e espessura do filme depositado foi $1,27\mu\text{m}$ aproximadamente.

3.3 –Caracterização dos filmes

3.3.1- Medidas da rugosidade:

a) Perfilômetro

Uma das técnicas para se medir qualitativamente e quantitativamente as irregularidades da superfície é a perfilometria. Esta técnica utiliza uma agulha com formato semi-esférico que funciona como uma ponta de prova deslizando sobre a superfície a ser analisada [43], efetuando o registro gráfico do perfil medido, conforme ilustra a figura 15.

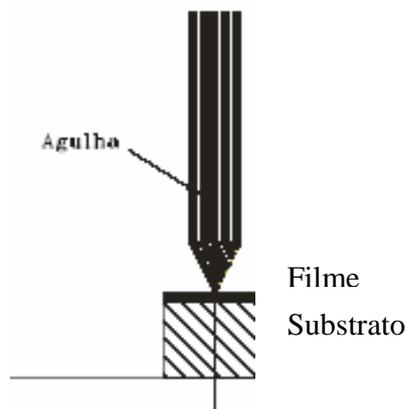


Figura 15 – Ilustração das medidas obtidas por perfilometria [43].

O aparelho utilizado para medir o perfil topográfico da superfície do substrato foi o perfilômetro (Sloan Technology Dektak IIA). Este equipamento é composto por uma ponteira que percorre a superfície do substrato, fornecendo informações quantitativas a respeito da sua topografia. O aparelho foi ajustado para percorrer 20 mm da superfície de cada substrato. Em cada substrato foram realizadas 10 medidas da superfície, a varredura superficial foi feita de forma perpendicular com um certo espaçamento entre as linhas, obtendo 10 perfis em cada substrato.

A curva típica gerada pelo perfilômetro é constituída por um perfil com erro de forma, conforme mostra o gráfico da figura 16. Para eliminar o erro de forma da curva foi

ajustada uma curva polinomial nos perfis. Em seguida, os dados dos perfis foram subtraídos pelos dados obtidos pelo polinômio, obtendo assim um perfil sem erro de forma, conforme mostra o gráfico da figura 17.

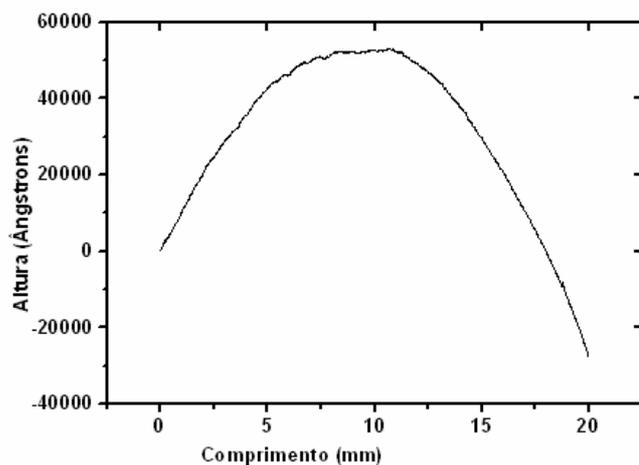


Figura 16 - Perfil da superfície do substrato recoberto C11 com erro de forma.

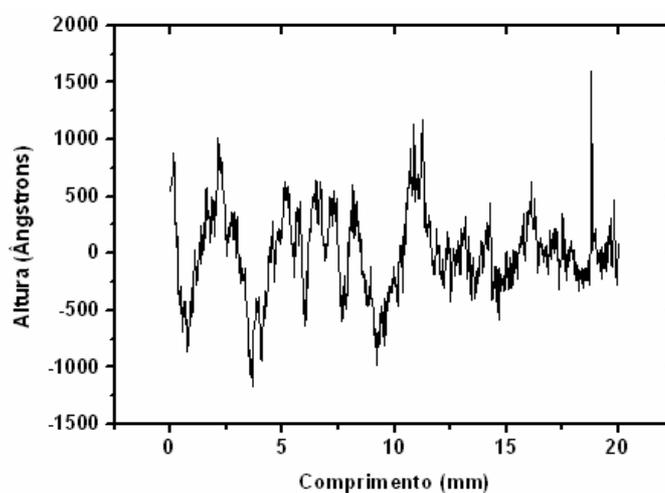


Figura 17- Perfil da superfície do substrato recoberto C11 sem erro de forma.

Após esta subtração pode-se calcular a rugosidade da seguinte forma: para cada substrato obteve-se dez perfis, para cada perfil foi calculada a diferença entre a altura do perfil no ponto i com a altura média sobre todo o perfil, elevado ao quadrado. Em seguida

foi feita a média aritmética destes valores obtidos. Então foi calculado a R_{RMS} para cada perfil e depois foi feito a média aritmética dos valores médios de R_{RMS} , \bar{R} .

$$\bar{R} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N=10} R_{RMS}(p_i) \quad (15)$$

Onde:

p_i = perfil i

b) AFM

As informações topográficas e a definição qualitativa da morfologia do substrato recoberto e não recoberto foram obtidas utilizando o microscópio de força atômica Topometrix modelo Accurex II e as medidas foram realizadas em modo de contato. Foram adquiridas imagens em mais de uma região em cada amostra.

3.3.2- Medidas de ângulos de contato:

As medidas de ângulo de contato (θ) foram realizadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da UFRJ, utilizando um Goniômetro (NRLA - 100). O equipamento mostrado na figura 18 é composto por um sistema de análise de imagens, câmera CCD acoplada a um computador que captura a imagem da gota depositada sobre o substrato.

Para as medidas de ângulo de contato foram utilizados os seguintes líquidos: água deionizada como líquido polar, e o etileno glicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) como líquido apolar ou dispersivo. Para cada substrato foram depositadas 5 gotas e em cada gota foram realizadas 10 medidas.



Figura 18 - Goniômetro NRL A -100

3.4 - Preparo da solução:

Baseando-se em trabalhos já realizados [46], foi utilizada uma solução de parafina com massa molar média de aproximadamente 440 g/mol. A proporção da solução foi 40 partes em massa de heptano para cada parte de parafina. A figura 19 mostra a distribuição da cadeias parafínicas por número de átomos de carbono e grau de ramificação

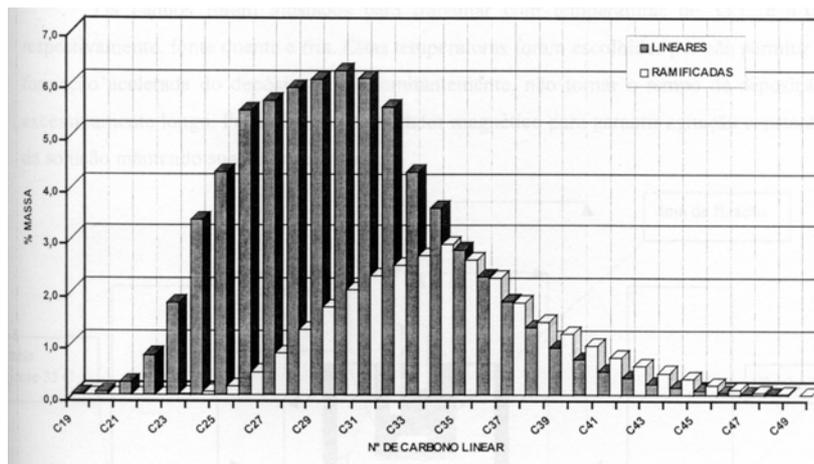


Figura 19 - Distribuição das cadeias parafínicas por número de átomos de carbono e grau de ramificação.

Utilizou-se como solvente heptano (mistura de isômeros C₇H₁₆) PA, com massa molar de 100,20 g/mol e massa específica de 0,68 g/cm³, pois a parafina apresenta alta solubilidade na presença deste.

A solução de parafina foi preparada utilizando a seguinte expressão:

$$C = \frac{M_p}{M_p + V \cdot D_H} \quad (16)$$

Onde:

C = Concentração da solução;

M_p = Massa de parafina (g);

D_H = Densidade do heptano (g/cm³);

V = Volume do heptano (cm³).

Antes de iniciar a deposição de parafina foi verificada a concentração da solução. Para manter o controle da concentração da solução de parafina e heptano foi utilizado o método gravimétrico. Uma placa de petri foi pesada, em seguida foi colocada uma alíquota de 25 mL da solução, esta foi aquecida sobre uma placa aquecedora até a evaporação total do heptano. A placa foi posta no dessecador acoplado a uma bomba de vácuo por 24 h, após este período a placa de petri com a parafina depositada foi pesada. Pela diferença do peso inicial e final da placa de petri, obtém-se a massa de parafina. Com os valores obtidos da massa de parafina e o volume da alíquota utilizada, verifica-se a concentração da solução. A concentração inicial da solução encontrada foi de 1/39,94 massa de parafina/massa de solução.

3.5 – Sistema de deposição de parafina

O sistema de deposição de parafina utilizado se baseia na chamada técnica do dedo frio. Para realização dos ensaios de deposição de parafina com o tempo, foi necessária a utilização de um aparato experimental que simulasse o gradiente de temperatura necessário para gerar um fluxo de calor e massa capaz de formar o depósito.

O aparato utilizado para deposição de parafina, conforme mostra a figura 20 (a), consiste em um reator em aço, constituído de um recipiente externo com cerca de 200 mm de diâmetro por onde circulam água quente, proveniente de um banho ultratermostático e um recipiente intermediário com capacidade aproximadamente de 1,5 L onde é colocada a solução de parafina em heptano para deposição sobre o substrato.

O sistema dedo frio é um recipiente cilíndrico fechado em aço, por onde circula água fria, oriunda de um segundo banho ultratermostático, conforme ilustra a figura 20 (b). Dentro do dedo-frio há um ímã para a fixação dos substratos na parte interna e inferior do recipiente. Uma chapa de cobre intermediária é utilizada na organização dos quatro substratos durante a deposição de parafina. Esta chapa de cobre intermediária permite que a colocação e retirada dos substratos seja feita sem que a força magnética, responsável pela fixação, dificulte a disposição dos substratos sobre o dedo frio e venha danificar o depósito de parafina formado pela movimentação indesejada dos substratos. Na colocação, torne-se difícil posicionar corretamente os substratos por conta da força magnética.

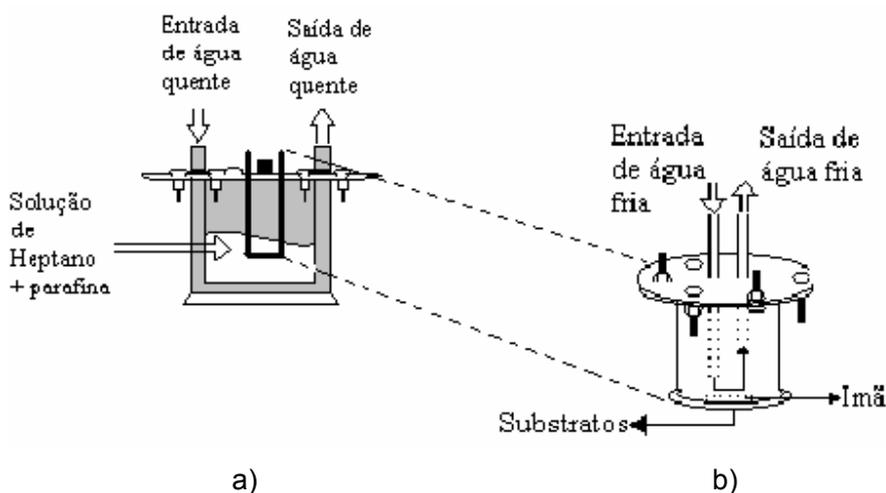


Figura 20 - Esquema do aparato experimental da técnica do dedo frio: a) Reator com sistema de aquecimento e b) Recipiente com circulação de água fria.

3.6 – Deposição de parafinas

Os banhos da fonte quente e fria foram ajustados com temperatura de 35°C e 4°C, respectivamente, estas temperaturas foram escolhidas devido à taxa de deposição. A solução de heptano e parafina, foi agitada com auxílio da placa de agitação, para garantir uma solução homogênea. A figura 21 ilustra o aparato experimental.

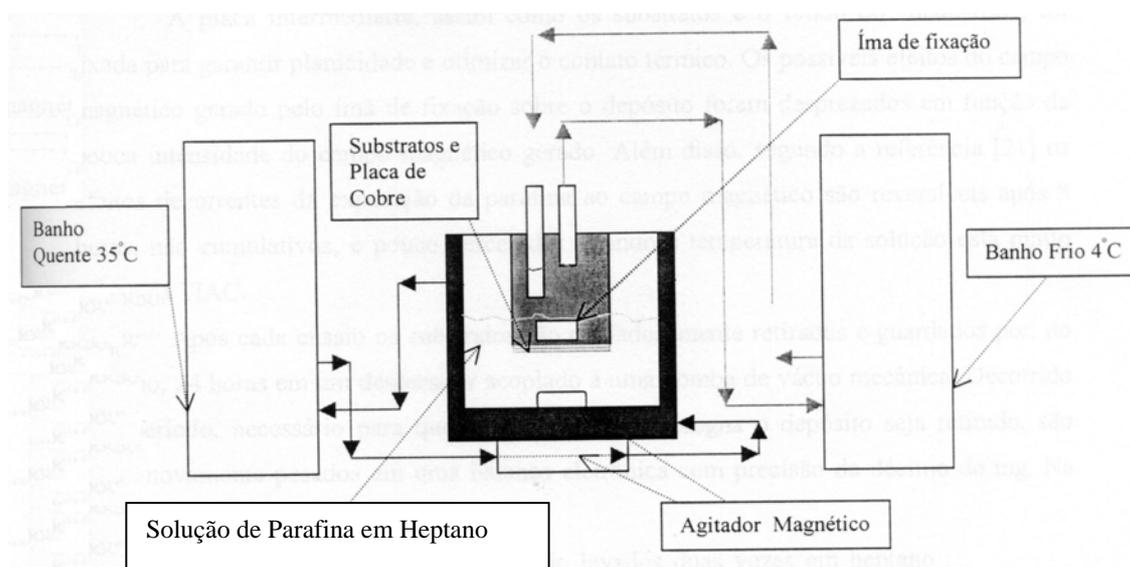


Figura 21 - Aparato experimental utilizado.

Os substratos foram organizados em uma porta substrato dentro de um becker contendo acetona e colocados no ultra-som por três vezes para garantir sua limpeza. Após isto, os substratos foram secados e pesados. O fundo de cobre do dedo frio e as placas de cobre intermediárias foram limpas a cada ensaio, pois o contato térmico entre substratos, placa de cobre intermediária e o fundo do dedo frio são fundamentais para a formação uniforme dos depósitos.

Em seguida, foram organizados os quatro substratos sobre a placa de cobre intermediária e fixados no fundo de cobre do dedo frio. O dedo frio foi imerso no reator e a diferença de temperatura existente entre a solução de parafina e heptano e o dedo frio proporciona a deposição da parafina nos substratos.

As deposições foram realizadas nos seguintes intervalos de tempo: 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 240 minutos. Nos substratos recobertos e não recobertos foram feitas duas deposições em cada tempo. Ao final de cada deposição, a parafina depositada ao redor da placa de cobre intermediária e do fundo de cobre do dedo frio foi retirada cuidadosamente com uma pinça e devolvida ao reator com a solução. Estes cuidados foram tomados para não alterar a concentração da solução.

Os substratos foram guardados em um dessecador por 24h e posteriormente pesados. A parafina depositada nos substratos foi removida com heptano puro em ultrassom. O heptano de primeira e segunda lavagem foram devolvidos para o reator. Semanalmente a concentração da solução foi verificada.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1- Rugosidade

As figuras 22 e 23 mostram os perfis da topografia superficial dos quatros substratos não recobertos e recobertos, respectivamente, obtidos com o perfilômetro.

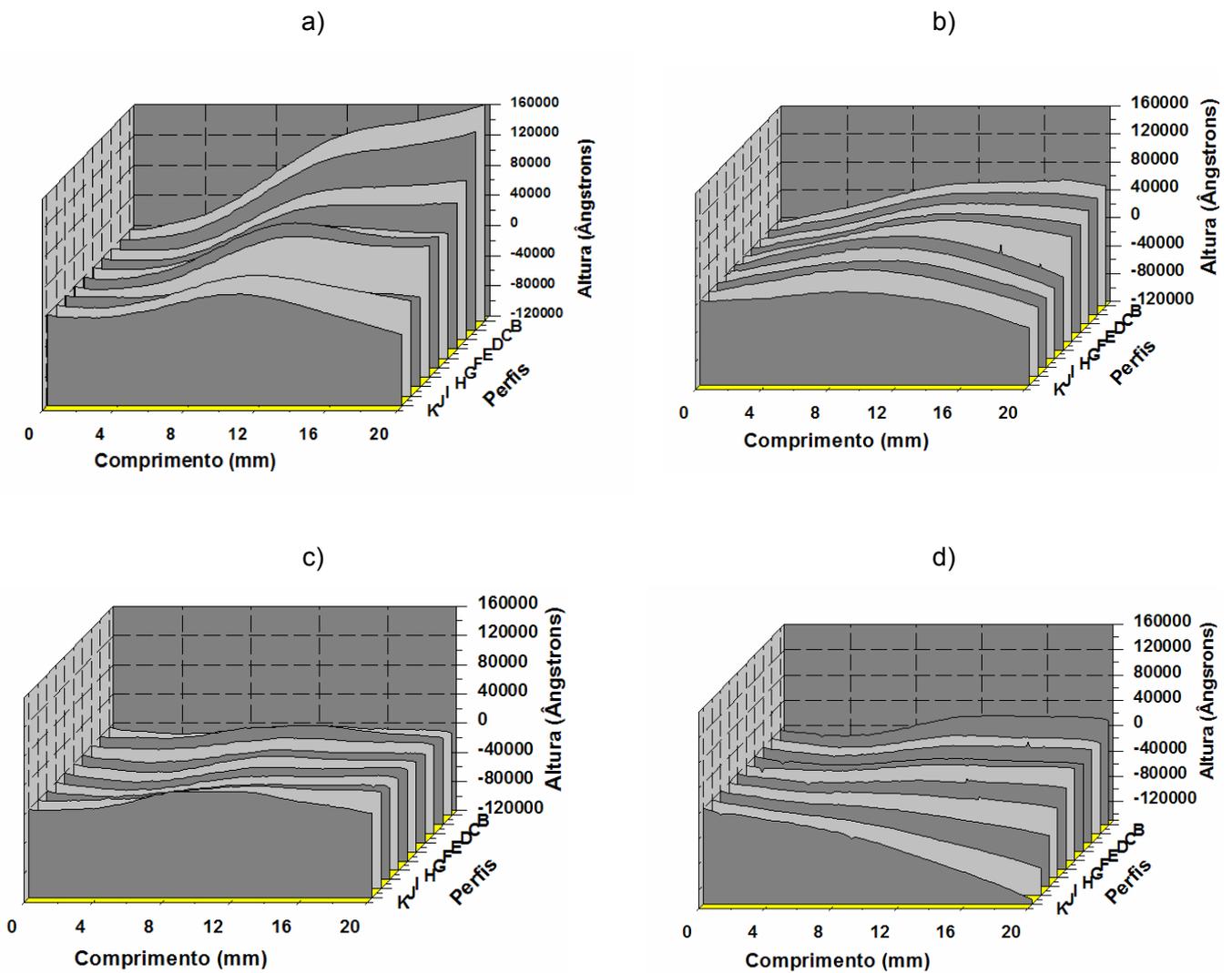


Figura 22 – Perfis da superfície dos substratos não recobertos: a) P1, b) P2, c) P3, e d) P4.

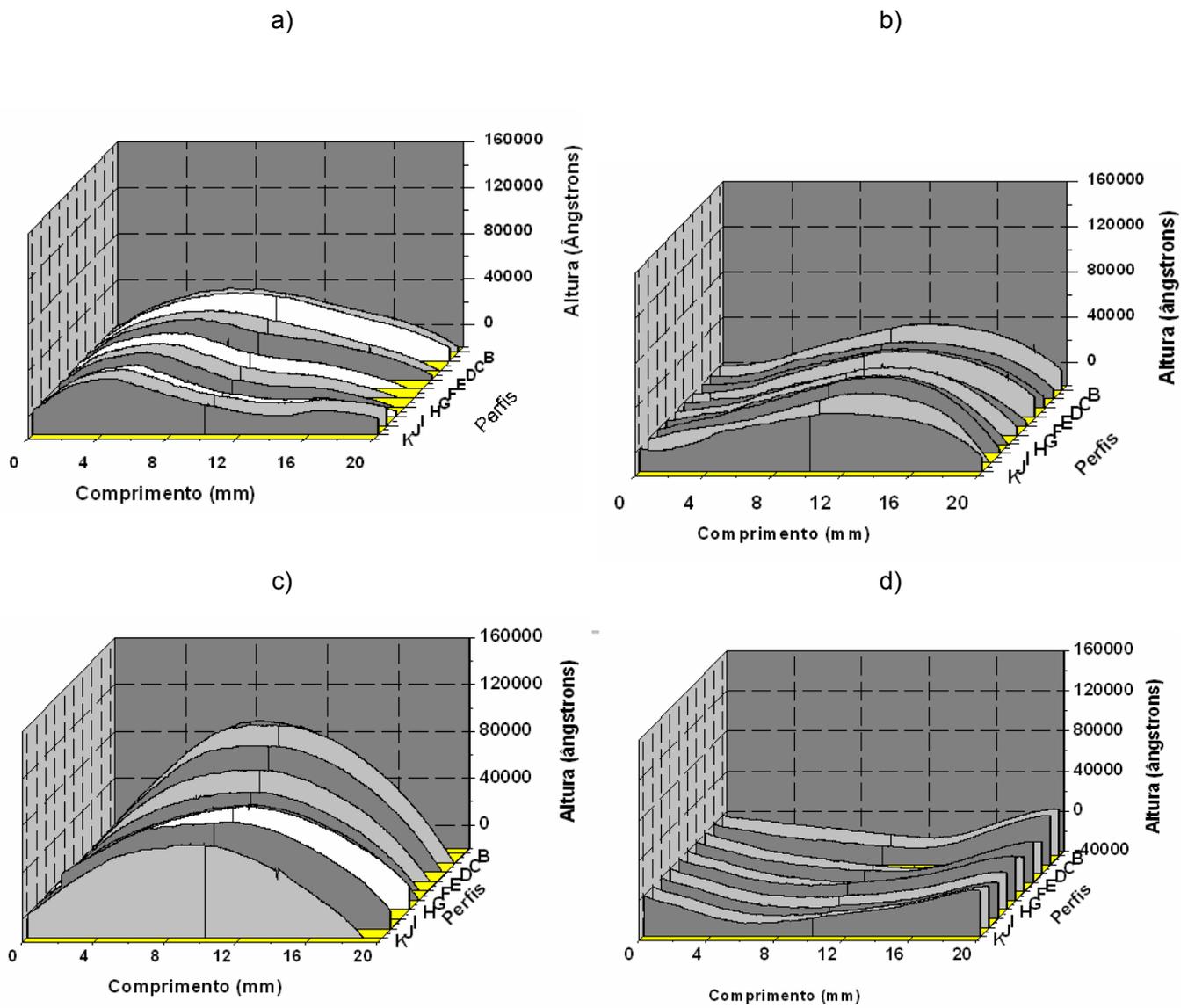


Figura 23 - Perfis da superfície dos substratos recobertos: a) C9, b) C10, c) C11 e d) C12.

Já nas figuras 24 e 25, observa os perfis da topografia da superfície dos substratos recobertos e não recobertos, sem o erro de forma. Os resultados apresentados não mostram diferença nem quantitativamente e nem qualitativamente nas irregularidades da superfície.

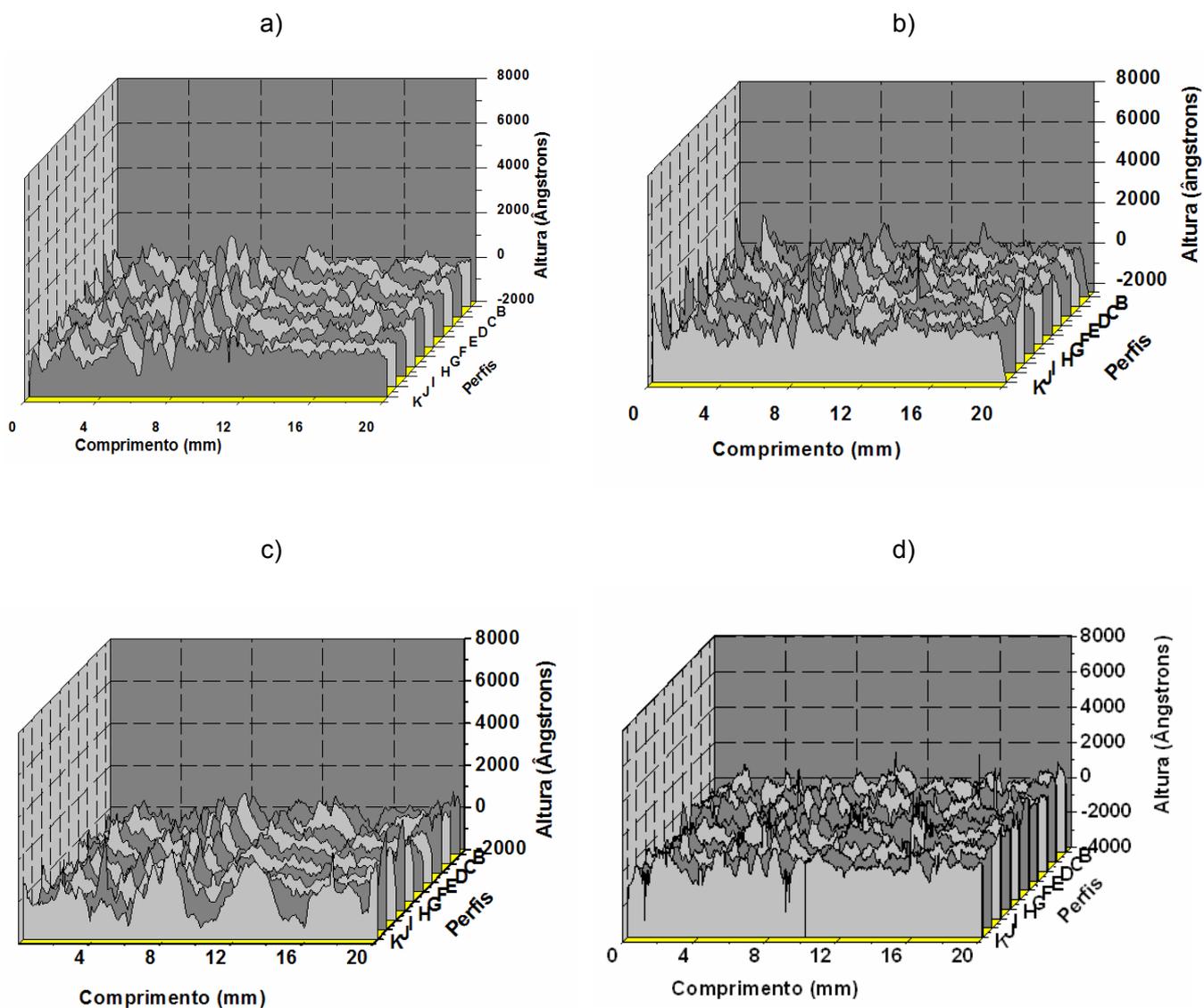


Figura 24 – Perfis da superfície dos substratos não recobertos sem erro de forma: a) P1, b) P2, c) P3, e d) P4.

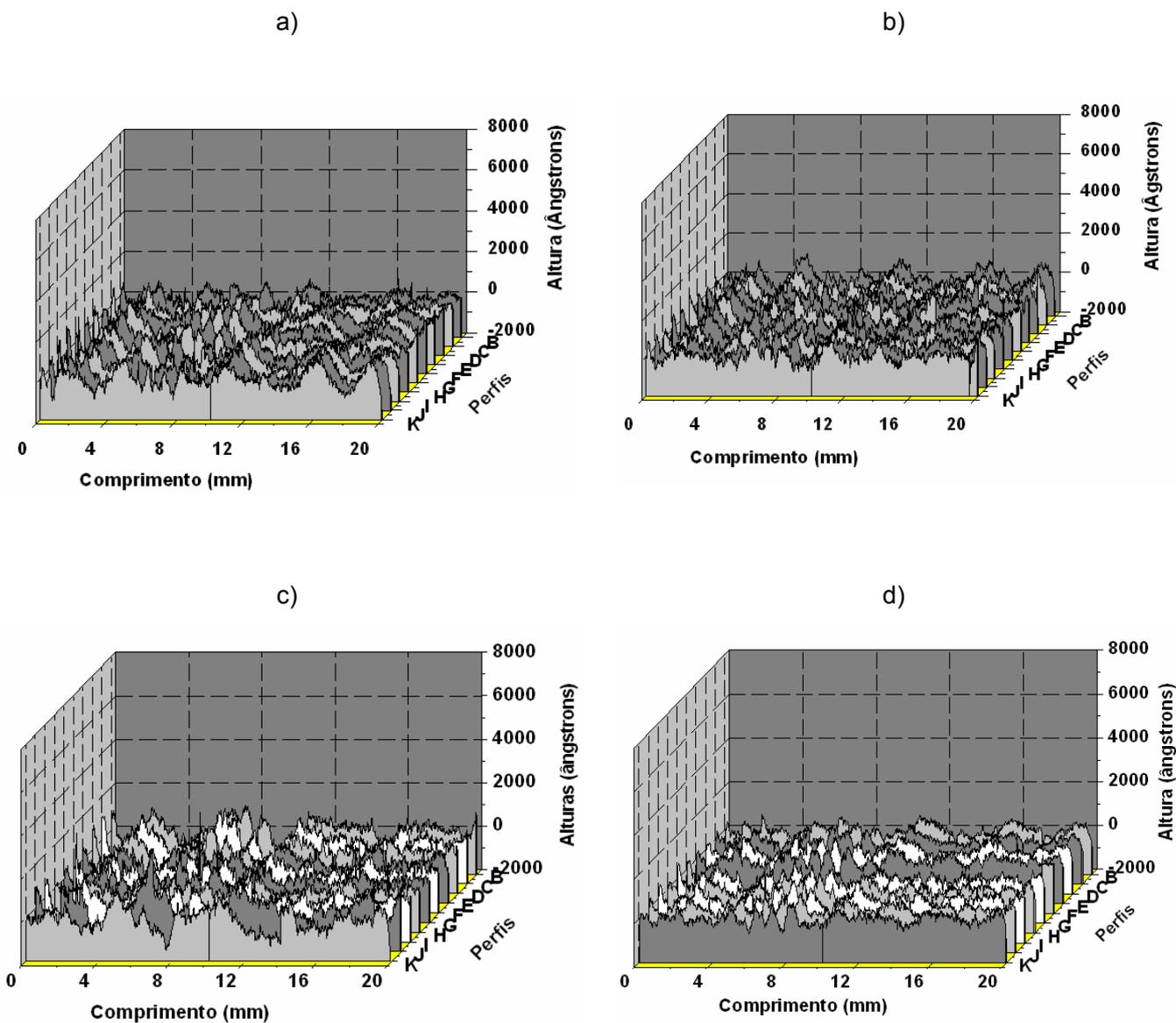


Figura 25 – Perfis das superfícies dos substratos recobertos sem erro de forma : a) C9, b) C10, c) C11 e d) C12.

Após a subtração do erro de forma calculou-se a rugosidade R_{RMS} utilizando a equação 14. A tabela 2 mostra os valores da rugosidade média obtidos para cada substrato. Pode-se observar que a rugosidade média dos substratos não recobertos variou de 35 nm a 47 nm. Já nos substratos recobertos, a rugosidade média variou de 26

nm a 43 nm, aproximadamente. Os substratos recobertos apresentaram uma rugosidade com valores próximos à rugosidade dos substratos não recobertos.

Tabela 2 - Dados experimentais obtidos para rugosidade.

Média da Rugosidade dos substratos não recobertos (nm)			
P 1	P 2	P 3	P 4
35,4 ± 4,7	42,5 ± 9,4	44,2 ± 16,4	46,24 ± 13,7
Média da Rugosidade dos substratos recoberto (nm)			
C 9	C 10	C 11	C 12
42,70 ± 9,3	39,4 ± 8,9	36,71 ± 7,13	26,29 ± 2,0

4.2- AFM

Foram adquiridas imagens por AFM das amostras não recobertas e recobertas. A figura 26 mostra imagem adquirida por AFM da superfície de um substrato não recoberto com tamanho de 50 μm x 50 μm e altura máxima de 21nm. Pode-se observar a presença de riscos sobre a superfície devido ao polimento que as amostras foram submetidas e as flutuações das alturas da superfície estão distribuídas de forma homogênea. A rugosidade R_{RMS} calculada foi de 1,7 nm.

A figura 27 mostra a imagem adquirida por AFM da superfície do substrato recoberto com tamanho de 50 μm x 50 μm e altura máxima de 136 nm, foi calculada a média aritmética da rugosidade R_{RMS} dos quatro substratos recobertos, o valor médio encontrado foi de 18,71 ± 2,9 nm. A estrutura do a-C:H tende acompanhar a orientação cristalográfica do substrato. Pode-se notar na figura 27, diversas regiões do filme. Vale lembrar que, durante a deposição do filme de a-C:H, fez-se um tratamento com plasma de argônio, para retirar a camada de óxido e impurezas depositadas sobre o aço. O bombardeamento das espécies neutras revelaram os grão cristalinos do substrato.

A rugosidade do substrato recoberto foi maior em relação ao substrato não recoberto por AFM. Mediante a este resultado era esperado uma maior deposição de parafina sobre estes substratos, pois superfícies mais rugosas apresentam uma maior área superficial de contato conseqüentemente gera um número maior de sítios onde as

partículas podem se depositar, promovendo uma adesão mecânica mais forte. Nota-se neste trabalho um desacordo da previsão teórica com os dados experimentais, pois a quantidade de parafina depositada sobre substratos recobertos foi menor que nos substratos não recobertos.

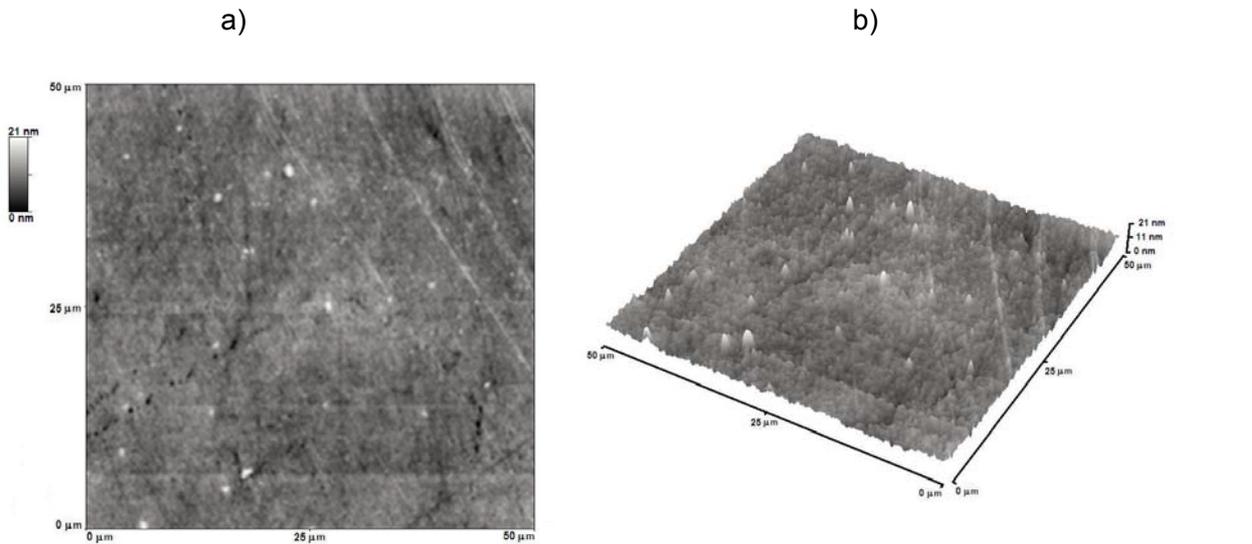


Figura 26- Imagem por AFM da superfície do substrato sem recobrimento com $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m} \times 21\text{nm}$.

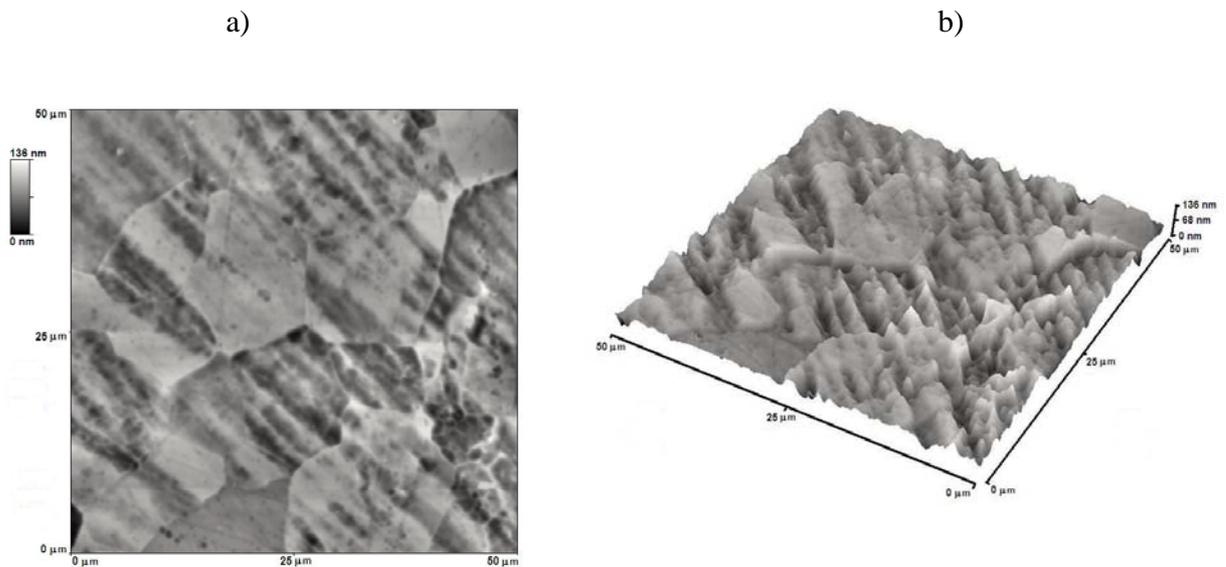


Figura 27- Imagem por AFM da superfície do substrato recoberto com $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m} \times 136\text{nm}$.

4.3- Ângulo de contato

A energia superficial dos substratos foi calculada pelo método harmônico, conforme descrito na seção 2.3, por meio das medidas dos ângulos de contato.

Pode-se observar pelos resultados apresentados na tabela 3, que o valor do ângulo de contato obtido sobre o substrato recoberto foi superior ao do substrato aço polido. Em consequência, a energia superficial obtida para o substrato recoberto foi menor que o não recoberto, conforme mostrado na figura 28.

Tabela 3- Dados experimentais dos ângulos de contato e as energias superficiais dos substratos.

Substratos	Ângulos de contato		Componente Polar (mN/m)	Componente Dispersiva (mN/m)	Energia Total (mN/m)
	Água milli-Q	Etileno glicol			
Não recoberto	$66,0^{\circ} \pm 2,5^{\circ}$	$37,0^{\circ} \pm 2,1^{\circ}$	20,38	20,96	41,3
Recoberto	$82,4^{\circ} \pm 1,1^{\circ}$	$62,8^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$	14,45	15,73	30,1

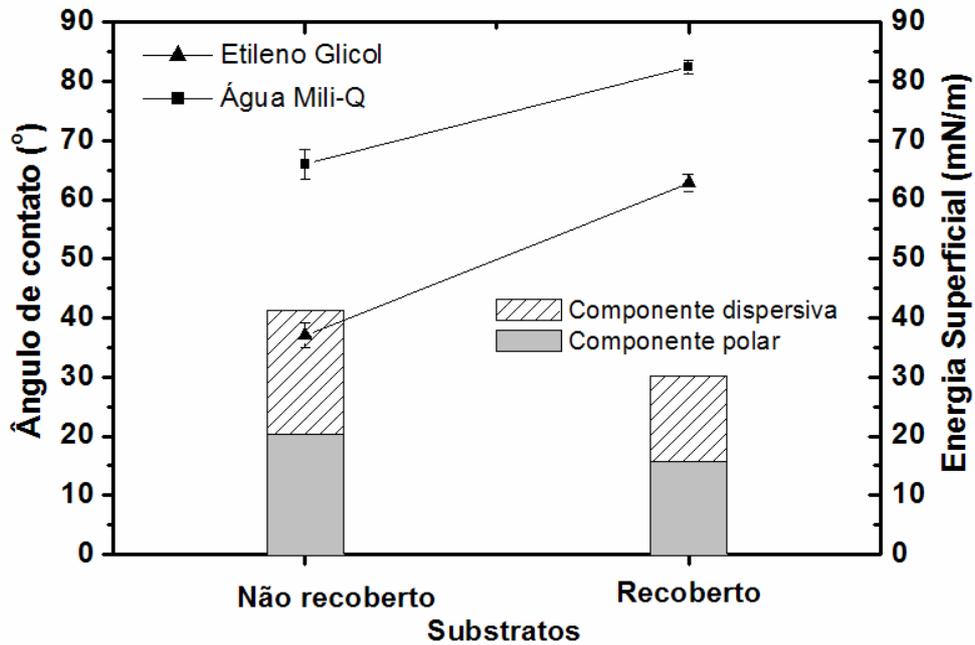


Figura 28- Gráfico do ângulo de contato e energia superficial para os substratos recobertos e não recobertos.

4.4- Deposição de parafina

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da deposição de parafina utilizando a metodologia dedo frio em função do tempo.

A tabela 4 mostra os dados experimentais da média da massa de parafina depositada e a média da massa depositada por unidade de área em função do tempo nos substratos recoberto e não recoberto. A tabela 5 mostra os valores das áreas dos substratos recobertos e não recobertos.

Tabela 4 - Dados experimentais da média de massa depositada e média da massa depositada por área nos substratos não recobertos e recobertos.

Média de massa depositada (mg)		
Tempo de deposição (min)	Substrato não recoberto	Substrato recoberto
2	1,55 ± 0,24	1,46 ± 0,31
5	3,55 ± 0,32	2,59 ± 0,3
8	8,38 ± 0,59	7,34 ± 0,67
10	16,96 ± 1,11	10,52 ± 0,78
20	23,21 ± 1,43	11,65 ± 0,46
30	28,02 ± 1,10	13,2 ± 0,74
45	33,52 ± 1,30	14,36 ± 0,64
60	38,17 ± 1,36	15,4 ± 0,72
90	47,36 ± 1,99	18,00 ± 1,00
120	57,05 ± 1,41	19,76 ± 0,78
150	64,28 ± 1,42	20,65 ± 0,76
240	68,1 ± 1,41	20,71 ± 0,51
Média da massa por área (mg/mm²)		
Tempo de deposição (min)	Substrato não recoberto	Substrato recoberto
2	2,4 x 10 ⁻³ ± 3,6 x 10 ⁻⁴	2,2 x 10 ⁻³ ± 4,7 x 10 ⁻⁴
5	5,3 x 10 ⁻³ ± 4,6 x 10 ⁻⁴	4 x 10 ⁻³ ± 4,6 x 10 ⁻⁴
8	1,3x10 ⁻² ± 9,8 x 10 ⁻⁴	1,1 x10 ⁻² ± 1 x 10 ⁻³
10	2,6 x10 ⁻² ± 1,7 x 10 ⁻³	1,6 x10 ⁻² ± 1,2 x 10 ⁻³
20	3,5 x10 ⁻² ± 2,5 x 10 ⁻³	1,8 x10 ⁻² ± 7,9 x 10 ⁻⁴
30	4,3 x10 ⁻² ± 1,6 x 10 ⁻³	2 x10 ⁻² ± 1,1 x 10 ⁻³
45	5,1 x10 ⁻² ± 2,2 x 10 ⁻³	2,2 x10 ⁻² ± 1 x 10 ⁻³
60	5,8 x10 ⁻² ± 2,2 x 10 ⁻³	2,4 x10 ⁻² ± 1,1 x 10 ⁻³
90	7,3 x10 ⁻² ± 3,3 x 10 ⁻³	2,8 x10 ⁻² ± 1,5 x 10 ⁻³
120	8,7 x10 ⁻² ± 2,2 x 10 ⁻³	3,1 x10 ⁻² ± 1,1 x 10 ⁻³
150	9,8 x10 ⁻² ± 3,2 x 10 ⁻³	3,2 x10 ⁻² ± 1,2 x 10 ⁻³
240	1,0x10 ⁻¹ ± 2,1 x 10 ⁻³	3,2 x10 ⁻² ± 7,9 x 10 ⁻⁴

Tabela 5 - Dados experimentais das áreas dos substratos.

Média das áreas dos substratos (mm²)		
Numeração	Substrato não recoberto	Substrato recoberto
1	637,56	-
2	658,53	-
3	652,24	-
4	639,45	-
5	657,86	-
6	642,06	-
7	649,61	-
8	657,62	-
9	631,80	632,10
10	635,00	635,20
11	629,76	629,89
12	634,88	634,89

No apêndice está a tabela com todos os valores encontrados da massa de parafina da primeira e segunda deposição sobre os substratos.

A deposição de parafina ocorre devido ao gradiente térmico entre a solução e contato com o dedo frio. Este gradiente, por sua vez, gera um fluxo de calor e massa entre a solução e a fonte fria, precipitando o depósito de parafina no substrato com temperatura inferior à TIAC da solução. A figura 29 mostra o gráfico da massa de parafina depositada por unidade de área em função do tempo de deposição. Pode-se observar nos resultados obtidos que a média da massa de parafina depositada por área para os substratos recobertos e não recobertos em tempos menores que 10 minutos, são bastante próximas, à medida que o tempo aumenta, a partir de 10 min, ocorre uma aumento da média da massa depositada nos mesmos.

A figura 30 mostra o gráfico com a ampliação na faixa de tempos menores, até 20 minutos, da média da massa de parafina depositada por área, possibilitando uma melhor visualização do comportamento de deposição da parafina, uma vez que os valores obtidos para os substratos foram próximos.

Analisando separadamente o comportamento dos depósitos de parafina sobre os substratos recobertos e não recobertos, conforme ilustram as figuras 31 e 32, percebe-se uma não-linearidade nos valores obtidos da deposição. Foi utilizada uma equação (16) para ajustar os pontos experimentais da deposição da massa de parafina sobre os substratos recobertos e não recobertos.

$$Y = a + M_0 * (T + T_0)^n + b \quad (16)$$

Os parâmetros a, b mantidos constantes. Massa de parafina (M_0), tempo (T_0) e coeficiente (n) variaram. A função proposta tem comportamento não linear, na faixa de tempo utilizada para a deposição de parafina, conforme ilustra a tabela 6.

Tabela 6- Valores dos ajustes para os pontos experimentais da deposição da massa de parafina sobre os substratos.

Substrato Recoberto	Valor correspondente
Massa de parafina (M_0)	$0,988 \pm 2,01$
Tempo (T_0)	$0,604 \pm 0,84$
Coeficiente (n)	0,4976
Substrato Não Recoberto	Valor Correspondente
Massa de parafina (M_0)	$0,976 \pm 2,6$
Tempo (T_0)	$0,236 \pm 1,8$
Coeficiente (n)	$0,495 \pm 0,59$

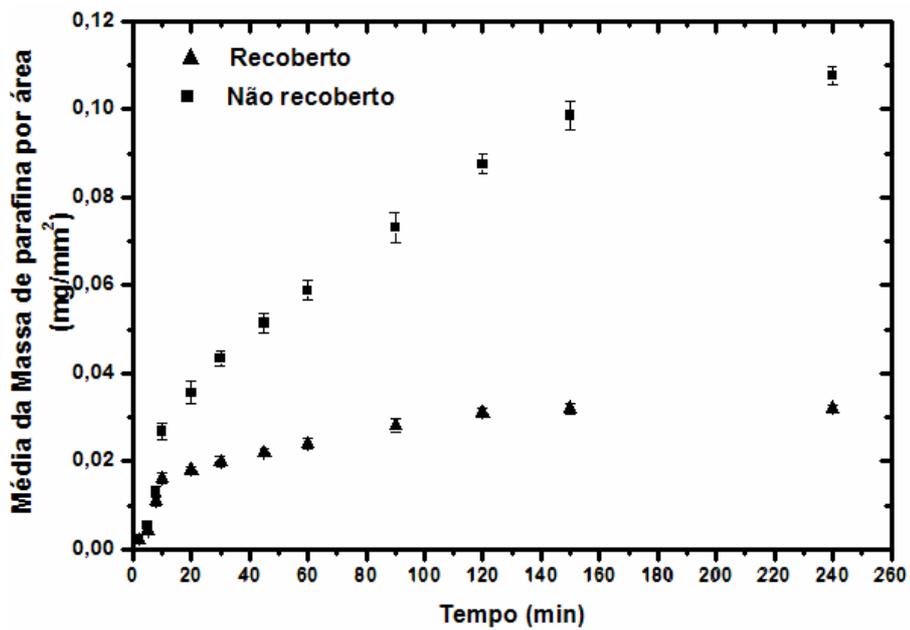


Figura 29- Variação da média da massa de parafina depositada por área em função do tempo de deposição para os substratos recobertos e não recobertos.

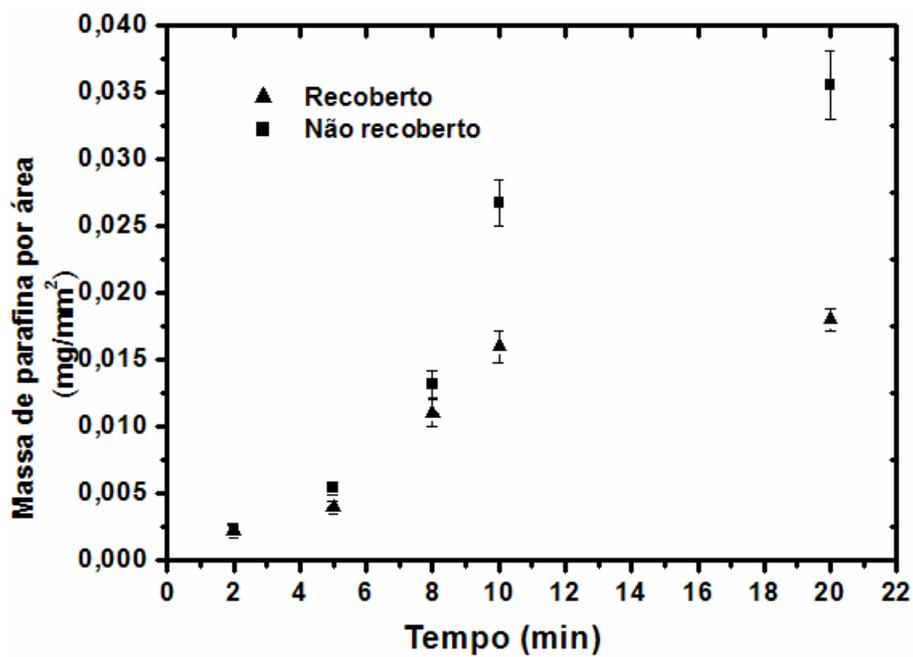


Figura 30- Variação da média da massa de parafina depositada por área em função dos tempos iniciais de deposição.

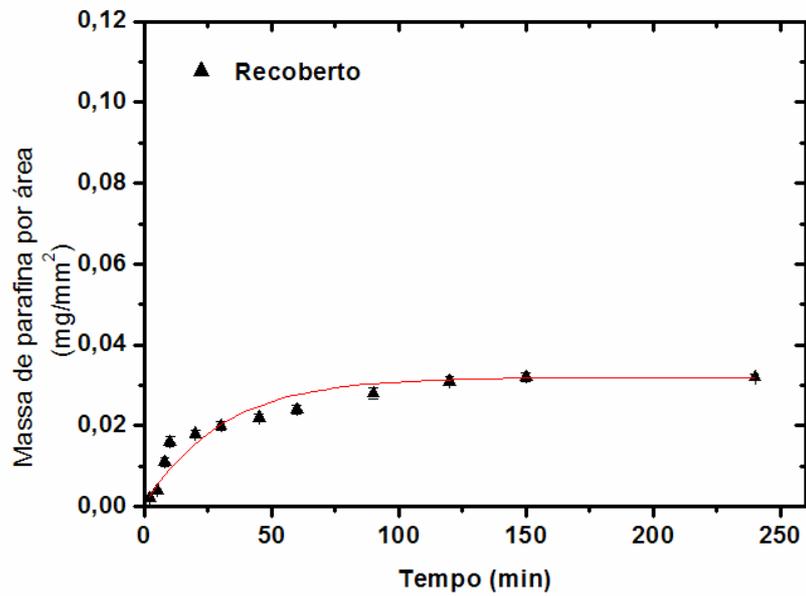


Figura 31- Variação da média da massa de parafina depositada por área em função do tempo de deposição nos substratos recobertos.

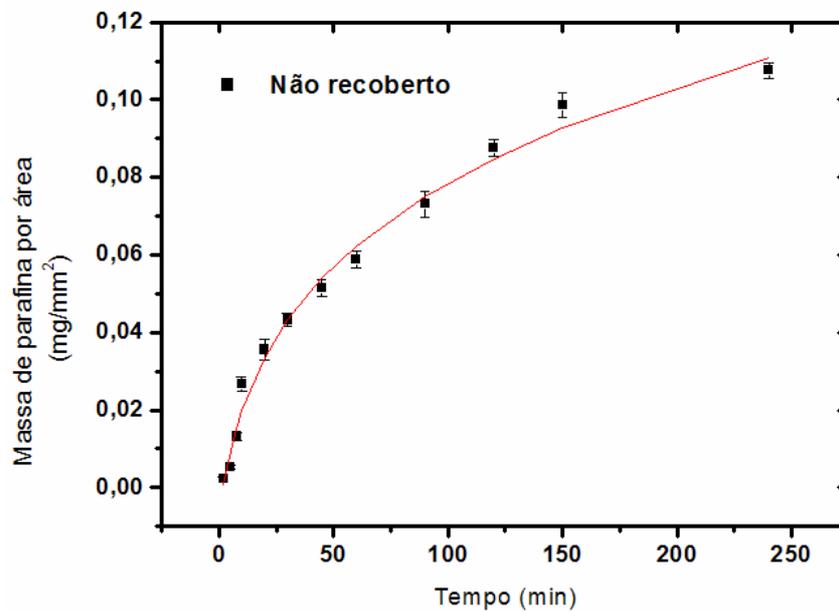


Figura 32- Variação da média da massa de parafina depositada por área em função do tempo de deposição nos substratos não cobertos.

O processo difusivo descreve de maneira genérica a deposição de parafina no substrato. Neste processo as partículas são transportadas do seio da solução até a superfície do substrato, devido a um gradiente de concentração que é formado entre estas regiões. Este gradiente ocorre devido à temperatura da solução próxima a superfície do substrato ficar abaixo da TIAC, nestas condições ocorre à cristalização das partículas de parafina nesta região. Nos gráficos 31 e 32, pode-se observar que o perfil encontrado além do processo difusivo, o processo de adesão mecânica pode estar influenciando também no resultado.

Neste trabalho, a hidrodinâmica do aparato experimental foi diferente da verificada numa situação de escoamento do fluido em duto. No escoamento do fluido, um parâmetro que influencia na deposição de parafina é o número de Reynolds. Já no sistema de laboratório a solução de parafina em heptano foi colocada dentro do reator aquecido por um banho ultratermostático com temperatura aproximadamente a 35°C e o sistema de dedo frio com temperatura de 4°C, então foi calculado o número de Rayleigh através da equação (18), para verificar o tipo de regime. Para o regime turbulento ($Ra \geq 10^9$) e para o regime laminar ($Ra < 10^9$).

$$Ra = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\alpha\nu} \quad (18)$$

Onde:

Ra = número de Rayleigh;

g= aceleração da gravidade (m/s^2);

β = coeficiente volumétrico de expansão térmica (K^{-1});

α = difusividade térmica (m^2/s);

ν = viscosidade cinemática (m^2/s);

ΔT = Variação de temperatura (K);

L = A distância entre o dedo frio e o reator (m)

No cálculo foram utilizados os valores das propriedades físicas do heptano mostradas na tabela 7.

Tabela 7- Constantes físicas do heptano [47].

Propriedade	Valor correspondente
Coeficiente volumétrico de expansão térmica (β)	$1,12 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$
Difusividade térmica (α)	$0,801 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$
Viscosidade cinemática (ν)	$9,5 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$

O comprimento utilizado no cálculo foi de 0,08 m, aceleração da gravidade é $9,8 \text{ m/s}^2$ e a variação de temperatura foi de 31 K. O valor do número de Rayleigh encontrado foi de $2,289 \times 10^{11}$. Verifica-se que o regime do sistema de laboratório é turbulento.

4.5- Aspecto do depósito

A microscopia óptica foi utilizada para verificar a morfologia da parafina depositada nos substratos em tempos diferentes. Após realizar a deposição de parafina nos tempos de 5 minutos e 20 minutos nos substratos não recobertos e recobertos, foram feitas imagens de cinco regiões diferentes de cada substrato em cada tempo e pode-se verificar que as micrografias escolhidas são amostras representativas.

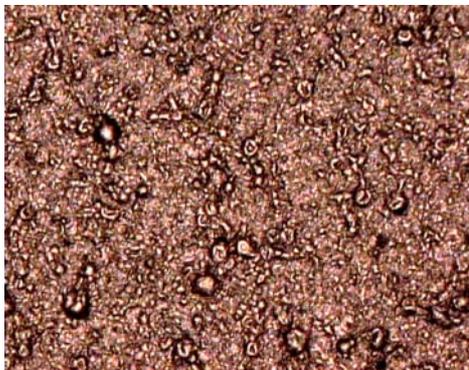
A figura 33 mostra imagens dos depósitos de parafina sobre substratos não recoberto e recoberto no tempo de deposição de 5 minutos com aumento de 50X, 100X, 200X e 500X. Comparando as micrografias dos substratos não recobertos e recobertos da figura 33, pode-se perceber que, no caso dos substratos recobertos, os aglomerados parecem ser maiores que no caso dos não recobertos. A distribuição de tamanhos parece ser mais homogênea no caso dos não recobertos, embora seja difícil de afirmar isto por inspeção visual.

A figura 34, mostra imagens dos depósitos de parafina sobre substratos recoberto e não recoberto no tempo de deposição de 20 minutos com aumento de 50X, 100X, 200X e 500X. As imagens da figura 34 também permitem tirar a mesma conclusão com respeito aos tamanhos dos aglomerados, embora com menor clareza, devido talvez ao tamanho reduzido destes.

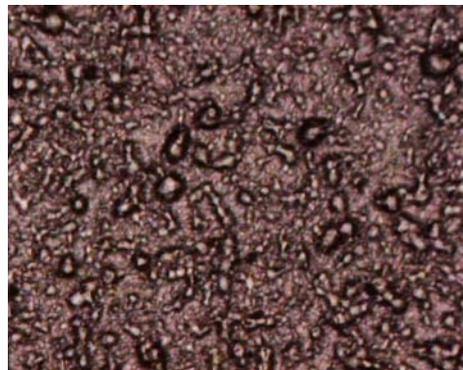
Comparando o tempo de deposição de 5 minutos e 20 minutos, é bastante claro que o tamanho dos aglomerados de parafina diminui com o tempo. Isto nos permite sugerir que talvez na comparação entre o substrato não recoberto e recoberto, a diferença de tamanhos observada deve ser devida ao fato que forma mais depósito de parafina sobre os substratos não recobertos.

A figura 35 mostra imagens do depósito de parafina sobre substrato não recoberto e recoberto com aumento de 500x nos tempos de 5 e 20 minutos.

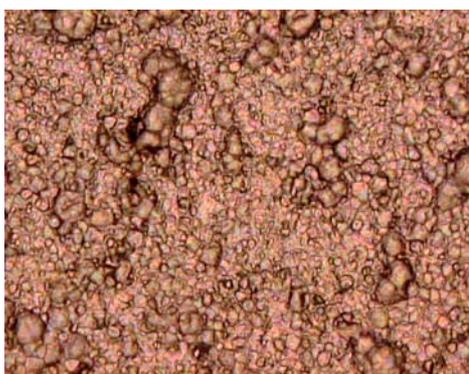
a) Não recoberto 50x



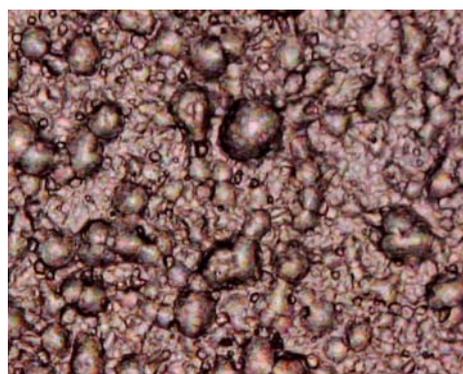
b) Recoberto 50x



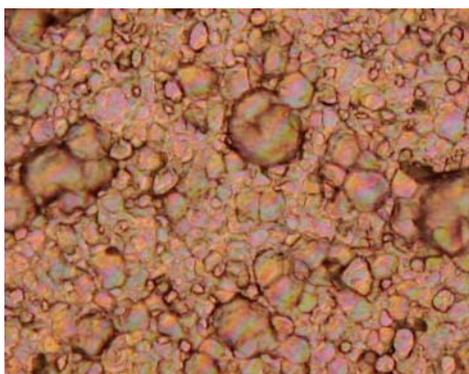
c) Não recoberto 100x



d) Recoberto 100x



e) Não recoberto 200x



f) Recoberto 200x

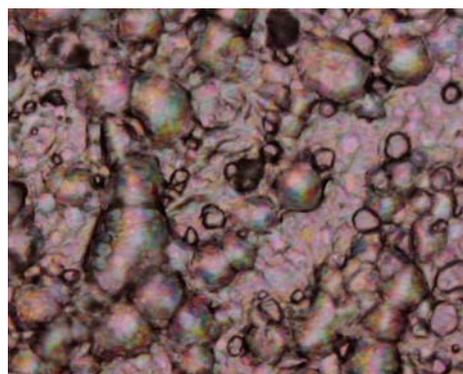


Figura 33- Imagens dos substratos não recobertos e recobertos com depósitos de parafina tempo de 5 minutos com aumento de 50X, 100X e 200X.

a) Não recoberto 50x



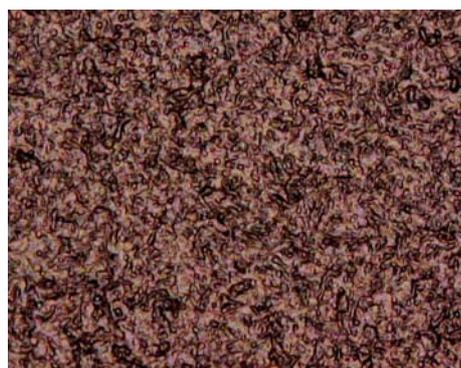
b) Recoberto 50x



c) Não recoberto 100x



d) Recoberto 100x



e) Não recoberto 200x



f) Recoberto 200x

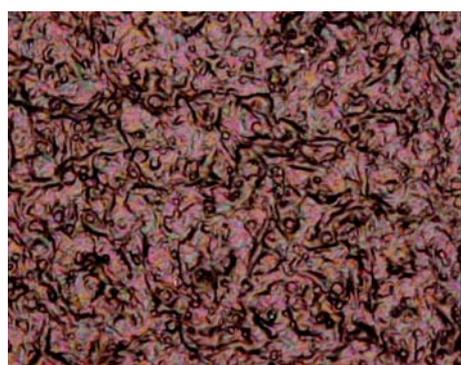
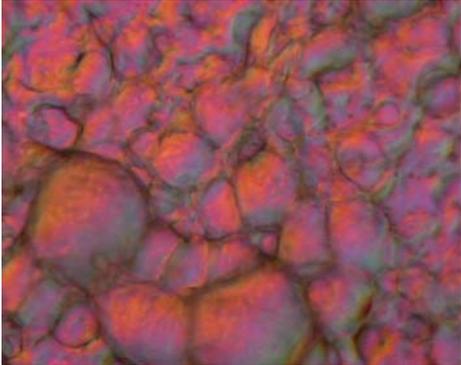
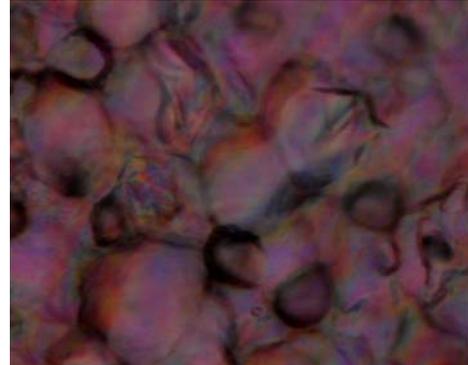


Figura 34- Imagens dos substratos não recobertos e recobertos com depósitos de parafina tempo de 20 minutos com aumento de 50X, 100X e 200X.

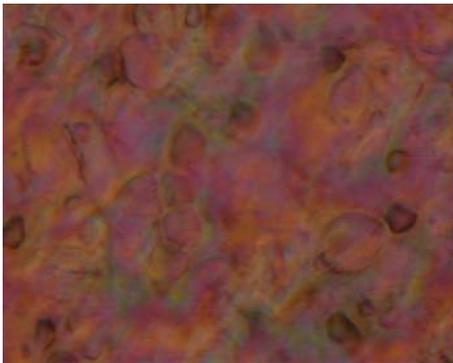
a) Não recoberto 500x



b) Recoberto 500x



c) Não recoberto 500x



d) Recoberto 500x

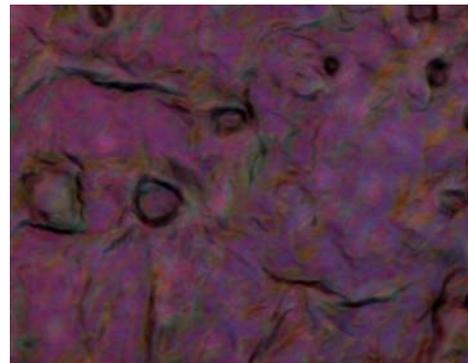


Figura 35- Imagens dos substratos com depósitos de parafina com aumento de 500X: a) não recoberto 5 minutos, b) recoberto 5 minutos, c) não recoberto 20 minutos e d) recoberto 20 minuto.

Capítulo 5

5 - Conclusões

A caracterização da rugosidade dos substratos recobertos e não recobertos por perfilometria e AFM revelou que este parâmetro não influenciou o processo de deposição de parafina. Os valores de rugosidade encontrados por AFM em escala nanométrica, mostraram uma elevada rugosidade dos substratos recobertos, logo era esperado pela previsão teórica uma maior deposição de parafina sobre estes substratos, pois superfícies rugosas apresentam uma maior área superficial de contato gerando um número maior de sítios onde as partículas podem se depositar, proporcionando uma adesão mecânica, porém foi verificado nos dados experimentais uma quantidade de parafina depositada sobre substratos recobertos menor do que nos substratos não recobertos.

Com relação à menor quantidade de depósito de parafina encontrada nos substratos recobertos, parte desta diferença pode ser atribuída aos fenômenos superficiais devido à energia de superfície dos substratos recobertos ser significativamente menor que dos substratos não recobertos. Os dados experimentais obtidos na deposição de parafina mostraram que para substratos não recobertos a deposição de parafina é governada por um processo difusivo, porém para os substratos recobertos pode estar ocorrendo a influência de um outro mecanismo. O fenômeno de adesão pode estar limitado a fixação dos núcleos estáveis de parafina nos substratos.

Os resultados obtidos permitem concluir que o recobrimento de superfícies de aço com filmes de carbono amorfo têm potencial para ser utilizado para prevenir ou minimizar a formação de depósitos nas paredes dos oleodutos.

Capítulo 6

6 – Sugestões para trabalhos futuros

Seria interessante desenvolver um estudo com substratos recobertos com outros materiais tais como DLC, a-C:H:F, para verificar a influência da energia superficial e rugosidade no processo de deposição de parafina.

A deposição de parafina é dependente de um gradiente de temperatura, este gradiente gera um fluxo de calor e massa entre a solução e massa entre a solução e a fonte fria. Poderia ser desenvolvido um aparato experimental que permitisse o controle da quantidade de calor entre a superfície fria e a fonte da parafina e o controle da temperatura da superfície, rampa de gradiente de temperatura. Esse tipo de análise poderia fornecer informações sobre a deposição de parafina no fluxo de calor.

Capítulo 7

7 - Referências Bibliográficas:

[1]- BOTT, T.R., 1997, "Aspects of crystallization fouling", Thermal and Fluid Science, v.14, pp. 356-360.

[2]- SILVA, R.C.R., 2003, "Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow", Tese de D.Sc., UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil.

[3]- MANSOORI, G.A., VASQUEZ, D., 1999, "Identification and measurement of petroleum precipitates", Journal of Petroleum Science and Engineering, v.26, pp. 49-55.

[4]- PASO, K.G., FOGLER, H.S., 2004, "Bulk stabilization in wax deposition systems", Energy and Fuels, v.4, pp. 1-8.

[5]- BURGER, E.D., et. al., 1981, "Studies of wax deposition in the trans-alaska pipeline", SPE, v.5, pp. 348.

[6]- RIBEIRO, F.S., et. al., 1997, "Obstruction of pipelines due to paraffin deposition during the flow of crude oils", J. Heat Mass Transfer, v. 40, pp.28-33.

[7]- LOPES, R.T., et. al., 2003, "Detection of paraffin deposition insides draining tubulation by Compton scattering technique", Appl. Radial, vol.48, pp. 1443-1450.

[8]- WEBBER, R.M., 2001, "Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils", American Chemical Society, v.40, pp. 130-134.

[9]- Paraffin / Wax and Waxy Crude Oil, ([www.tigger.uic.edu/~mansoori/Wax and Waxy. Crude_html](http://www.tigger.uic.edu/~mansoori/Wax%20and%20Waxy%20Crude.html)).

[10]- SARMENTO, R.C., 2002, "Análise térmica da remoção de bloqueios de parafina em linhas submarinas de petróleo utilizando aquecimento indutivo", Tese de M.Sc., Puc, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[11]- MACHADO, A.L.C., 1998, "Utilização de polímero na inibição da deposição de parafina", Química Nova, v.20, pp. 10-16.

[12]- RAMIREZ, E.J., et. al., 2004, "Modeling wax deposition in pipelines", Petroleum Science and Technology, v.22, pp. 821-861.

[13]- GENTILI, D.O., 2004, "Avaliação de aditivos poliméricos à base de éster como modificadores da cristalização de parafina", Tese de D.Sc., IMA / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[14]- MAMEDKULIEVA, M.M., et. al., 1983, "Effects of intensity of magnetic field deposition of paraffin from petroleum", NTR Azerb gos naucho-issled, v. 27, pp. 103.

[15]- ROCHA, N.O., et. al., 1997, "Efeito do campo magnético na precipitação de parafina", M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[16]- ZHANG, X.T., et. al., 2001, "Wettability effect of coatings on drag reduction and paraffin deposition prevention in oil", Journal of Petroleum, v 36, pp. 273-279.

[17]- RUSSEL, J. B., 1994, Química Geral, 2 ed, São Paulo, Makron Books.

[18]- BRAD, J. E., 1995, Química Geral, 1ed, São Paulo, Livros técnicos e científicos editora.

[19]- RODIL, S.E., 2003, Diamond and Related Materials, v. 12, pp. 931-932.

[20]- ROBERTSON, J., 1997, "Mechanical properties and structure of diamond-like carbon", Diamond and related Materials, v. 1, pp. 397-406.

[21]- DESHPANDEY, C.V., 1989, "Diamond and diamond-like films deposition process and properties", Journal of Vacuum Science and Technology, v. 3, pp. 2294-2302.

[22]- LIFSHITZ, Y., 1999, "Diamond-like carbon-present status", Diamond and Related Materials, v.8, pp. 1659-1676.

[23]- GRILL, A., 1999, "Diamond like carbon: state of the art", Diamond and Related Materials, v. 8, pp. 428-434.

[24]- ROBERTSON, J., 1995, "Structural models of a-C and a-C:H, Diamond and Related Materials, v. 4, pp. 297-301.

[25]- ROBERTSON, J., 1996, "Electronic processes in hydrogenated amorphous carbon", Journal of Non-Crystalline Solids, v. 200, pp. 615-618.

[26]- ROBERTSON, J., 2002, "Diamond Like Amorphous Carbon", Review Journal, v.1, pp. 97-159.

[27]- GRILL, A., 1994, "Development and status of diamond-like carbon", John Wiley & Sons, Inc pp. 92-141.

[28]- ROBERTSON, J., 1986, "Amorphous carbon", Advances in Physics, v. 8, pp. 317-374.

[29]- FONTAINE, J., 2001, "Tribiochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films surface and coating technology", v. 146, pp. 286-291.

[30]- GRILL A., 1999, "Plasma-deposited diamond like carbon and related materials", Journal of Research and development, v 43, pp. 2953-2959.

[31]- AISEMBERG, R., CHABOT, R., 1971, "Ion-Beam deposition of thin films of diamond-like carbon", Journal of Applied Physics, v.42, pp. 2953.

[32]- BULL, S.J., 1995, "Tribology of carbon coating diamond", Diamond and Related Materials, v.4, pp. 827-836.

[33]- OHRING, M., 1992, The materials science of thin films, Academic Press, Inc.

[34]- ROBERTSON, J., 1994, "The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H", Diamond and Related Material, v.3, pp. 361-368.

[35]- ROBERTSON, J., 1992, "The electronic and atomic structure of hydrogenated amorphous Si-C alloys", Philosophical Magazine B, v.6, pp. 615-638.

[36]- TAY, B.K., et. al., 2003, "Study of surface energy of tetrahedral amorphous carbon films modified in various gas plasma", Diamond and Related materials, v.12, pp. 2072-2076.

[37]- MATTHEUS, A., 1994, "Engineering applications for diamond-like carbon", Diamond and Related Materials, v.3, pp. 902-911.

[38]- SMITH, A.L, 1980, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", 1ed, Butterwerth.

[39]- Xie, X., et al., 2002, "Contact angle hysteresis and the stability of wetting changes induced by adsorption from crude oil", Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 33, pp. 21-36.

[40]- CHIEN, T. H., et al., 2004, "Influence of surface roughness on water and oil repellent surfaces coated with nanoparticles", Elsevier, v. 07, pp. 16.

[41]- CHUNG, M.A., 2000, "Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide", Thin Solid Film, v. 371, p. 140-147.

[42]- GREGG, S.J., 1965, Surface chemistry of solids, 2 ed. London, Chapman and Hall LTD.

[43]- DIAS, S.I.S., 1980, "Estudo das superfícies técnicas", Nobel, São Paulo.

[44] BUNSHAH, R.F., 1982, "Deposition technologies for films and coatings ", 2 ed, London, Noyes Publications.

[45] SHEN, F.J. et. al., 2003, Tool engineers handbook, 2 ed., London, Mc Graw-Hill Book Company.

[46] ABRUNHOSA, R.P., 2003, "Estudo da formação de depósito de parafina em superfícies planas", M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[47]- INCROPERA, P. F., 1998, "Fundamentos de transferência de calor e de massa", 4ª edição, editora ABOR, São Paulo.

Apêndice

Tempo (min)	Substrato recoberto	Massa depositada (mg)		Média massa depositada (mg)	Massa depositada por área (mg/mm ²)		Média massa depositada por área (mg/mm ²)
		Primeira deposição	Segunda deposição		Primeira deposição	Segunda deposição	
2	9	1.8	1.6	1,4 ± 0,31	0.0017	0.0017	2,2E-3 ± 4,7E-4
	10	1.7	1.9		0.0022	0.0029	
	11	1.2	1.3		0.0025	0.0019	
	12	1.5	1.4		0.0028	0.0025	
5	9	2.1	2.2	2,5 ± 0,3	0.0033	0.0034	4,0E-3 ± 4,7E-4
	10	2.9	2.5		0.0045	0.0039	
	11	2.6	2.8		0.0041	0.0044	
	12	2.7	2.9		0.0042	0.0045	
8	9	8.4	7.9	7,3 ± 0,67	0.0132	0.0125	1,1E-2 ± 1,0E-3
	10	7.2	7.6		0.0113	0.0119	
	11	6.2	6.8		0.0098	0.0108	
	12	7.5	7.1		0.0113	0.0111	
10	9	10.1	10.5	10,5 ± 0,7	0.016	0.016	1,6E-2 ± 1,2E-3
	10	9.5	10.3		0.0149	0.0162	
	11	11.2	11.9		0.0177	0.0188	
	12	10.9	9.8		0.0171	0.0154	
20	9	10.9	11.3	11,6 ± 0,4	0.017	0.0178	1,8E-2 ± 7,9E-4
	10	11.5	12		0.0181	0.0188	
	11	12.4	11.9		0.0196	0.0188	

Tempo (min)	Substrato recoberto	Massa depositada (mg)		Média massa depositada (mg)	Massa depositada por área (mg/mm ²)		Média massa depositada por área (mg/mm ²)
		Primeira deposição	Segunda deposição		Primeira deposição	Segunda deposição	
20	12	11.8	11.4		0.0185	0.0179	
30	9	12.6	14.6	13,2 ± 0,7	0.0199	0.023	2,0E-2 ± 1,1E-3
	10	13.1	12.2		0.0206	0.0192	
	11	13.8	12.9		0.0219	0.0204	
	12	13.5	13.1		0.0212	0.0206	
45	9	13.1	14.1	14,3 ± 0,6	0.0207	0.0223	2,2E-2 ± 1,0E-3
	10	14.2	14.5		0.0223	0.0228	
	11	15.3	14.8		0.0242	0.0234	
	12	14.7	14.2		0.0231	0.0223	
60	9	16.2	15.7	15,4 ± 0,7	0.025	0.0246	2,4E-2 ± 1,1E-3
	10	14.5	15.6		0.0228	0.0245	
	11	15.3	16.4		0.0242	0.026	
	12	14.4	15.1		0.0226	0.0237	
90	9	19.2	18.1	18,0 ± 1,0	0.0303	0.0286	2,8E-2 ± 1,5E-3
	10	18.3	17.3		0.0288	0.0272	
	11	16.1	18.8		0.0255	0.0298	
	12	18.9	17.9		0.0297	0.0281	
120	9	20.9	19.1	19,7 ± 0,7	0.033	0.0302	3,1E-2 ± 1,1E-3
	10	19.7	18.9		0.031	0.0297	
	11	18.8	19.9		0.0298	0.0315	

Tempo (min)	Substrato recoberto	Massa depositada (mg)		Média massa depositada (mg)	Massa depositada por área (mg/mm ²)		Média massa depositada por área (mg/mm ²)
		Primeira deposição	Segunda deposição		Primeira deposição	Segunda deposição	
120	12	20.5	20.3		0.032	0.0319	
150	9	19.8	19.6	20,6 ± 0,7	0.0313	0.031	3,2E-2 ± 1,2E-3
	10	20.7	21.6		0.0325	0.034	
	11	21.8	20.7		0.0346	0.0328	
	12	20.4	20.6		0.0321	0.0324	
240	9	21.4	20.3	20,7 ± 0,5	0.0338	0.0321	3,2E-2 ± 7,9E-4
	10	20.1	20.9		0.0316	0.0329	
	11	20.6	20.4		0.0327	0.0323	
	12	21.5	20.5		0.0338	0.0322	

Tempo (min)	Substrato Não recoberto	Massa depositada (mg)		Média massa depositada (mg)	Massa depositada por área (mg/mm ²)		Média massa depositada por área (mg/mm ²)
		Primeira deposição	Segunda deposição		Primeira deposição	Segunda deposição	
2	9	1.8	1.6	1,5 ± 0,24	0.0028	0.0025	2,4E-3 ± 6,6E-4
	10	1.7	1.9		0.0026	0.0029	
	11	1.2	1.3		0.0019	0.002	
	12	1.5	1.4		0.0023	0.0022	
5	5	3.7	3.5	3,5 ± 0,32	0.0056	0.0053	5,3E-3 ± 4,6E-4
	6	3	3.4		0.0046	0.0052	
	7	3.3	3.6		0.005	0.0055	
	8	4	3.9		0.006	0.0059	
8	9	8.4	8.6	8,3 ± 0,59	0.0136	0.0132	1,3E-2 ± 9,8E-4
	10	7.6	7.9		0.0124	0.0119	
	11	9	9.4		0.0149	0.0142	
	12	8	8.2		0.0129	0.0126	
10	9	17	17.4	16,9 ± 1,1	0.0269	0.0275	2,6E-2 ± 1,7E-3
	10	15.3	16		0.024	0.0251	
	11	16.4	16.9		0.026	0.0268	
	12	18.9	17.8		0.0297	0.028	
20	5	23.4	23	23,2 ± 1,4	0.0355	0.0349	3,5E-2 ± 2,5E-3
	6	25.7	24.9		0.04	0.0387	
	7	22.6	22.7		0.0347	0.0349	
	8	21.9	21.5		0.0333	0.0326	

Tempo (min)	Substrato não recoberto	Massa depositada (mg)		Média massa depositada (mg)	Massa depositada por área (mg/mm ²)		Média massa depositada por área (mg/mm ²)
		Primeira deposição	Segunda deposição		Primeira deposição	Segunda deposição	
30	1	26.3	27.2	28,0 ± 1,1	0.0412	0.0426	4,3E-2 ± 1,6E-3
	2	28.6	28.9		0.0434	0.0438	
	3	27.1	27.7		0.0415	0.0424	
	4	29.0	29.4		0.0453	0.0459	
45	5	31.2	32.1	33,5 ± 1,3	0.0474	0.0487	5,1E-2 ± 2,2E-3
	6	34.5	33.9		0.0537	0.0527	
	7	33.2	33.7		0.0511	0.0518	
	8	35	34.6		0.0532	0.0526	
60	1	36.2	36.6	38,1 ± 1,3	0.0567	0.0574	5,8E-2 ± 2,2E-3
	2	37.4	37.9		0.0567	0.0575	
	3	38.9	39		0.0596	0.0592	
	4	39.9	39.5		0.0623	0.0617	
90	1	46.3	45.9	47,3 ± 1,9	0.0726	0.0719	7,3E-2 ± 3,3E-3
	2	48.9	48.1		0.0742	0.073	
	3	45.2	45		0.0692	0.0689	
	4	49.8	49.7		0.0778	0.0777	
120	5	55	55.6	57,0 ± 1,4	0.0836	0.0845	8,7E-2 ± 2,2E-3
	6	56.8	56.1		0.0884	0.0873	
	7	57.4	58		0.0883	0.0892	
	8	58.8	58.7		0.0894	0.0892	

Tempo (min)	Substrato não recoberto	Massa depositada (mg)		Média massa depositada (mg)	Massa depositada por área (mg/mm ²)		Média massa depositada por área (mg/mm ²)
		Primeira deposição	Segunda deposição		Primeira deposição	Segunda deposição	
150	5	62.4	63.0	64.,6 ± 1.4	0.0948	0.0957	9,8E-2 ± 3,2E-3
	6	66.1	66.4		0.1029	0.1034	
	7	64.2	64.9		0.0988	0.099	
	8	63.5	63.8		0.0965	0.097	
240	9	69.8	69.6	68,1 ± 1,4	0.0338	0.0321	1,0E-1 ± 2,1E-3
	10	67.2	68		0.0316	0.0329	
	11	66.1	66.4		0.0327	0.0323	
	12	68.7	69		0.0338	0.0322	