UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO SOB A INFLUÊNCIA DE CAMPOS MAGNÉTICOS

JOSÉ RODRIGUES TORRACA NETO

Dissertação de Mestrado

Orientador
Prof. Amaro Gomes Barreto Jr, D.Sc.
Co-orientadora
Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc.

Rio de Janeiro - RJ
Setembro de 2018

JOSÉ RODRIGUES TORRACA NETO

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO SOB A INFLUÊNCIA DE CAMPOS MAGNÉTICOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, EPQB, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Amaro Gomes Barreto Jr, D.Sc.

Co-orientadora: Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc.

Rio de Janeiro - RJ

Setembro de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

T688e

Torraca Neto, José Rodrigues
Estudo da formação de carbonato de cálcio sob a influência de campos magnéticos / José Rodrigues Torraca Neto. -- Rio de Janeiro, 2018.
134 f.

Orientador: Amaro Gomes Barreto Júnior.
Coorientadora: Juliana Braga Rodrigues Loureiro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. carbonato de cálcio. 2. cristalização. 3. campos magnéticos. I. Barreto Júnior, Amaro Gomes, orient. II. Loureiro, Juliana Braga Rodrigues, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc. - Orientador: EPQB/UFRJ

Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc- Co-orientadora: PEM/UFRJ

Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Fabiana Valéria Da Fonseca Araújo, D.Sc.

Helga Elisabeth Pinheiro Schlüter, D.Sc.

Elvis do Amaral Soares, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2018

"Prefiro ter questões que não podem ser respondidas a respostas que não podem ser questionadas."

-Richard Feynman

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e à minha mãe, Lia Beatriz, pela minha criação e desenvolvimento, sempre apoiando minhas escolhas. Aos meus avós, Solange e José, por todo o suporte, atenção e compreensão ofertados na realização deste trabalho.

À minha namorada Izabel, que suportou nossos eventuais problemas e distanciamentos, sempre permanecendo ao meu lado. Além de sua ajuda e empenho em muitas situações, com seu amor e bondade característicos.

Aos meus orientadores, Amaro Barreto e Juliana Loureiro, pela oportunidade e confiança neste projeto. Gostaria de agradecer pelo tempo dedicado a debater diversas idéias e pontos de vistas em nossas reuniões semanais, além de estarem sempre dispostos a ajudar e ensinar. Em especial gostaria de agradecer ao Amaro pelas incontáveis reuniões e aulas desde a graduação, cruciais para o desenvolvimento deste trabalho e meu crescimento pessoal e profissional. Também agradeço a todos os meus outros professores.

Gostaria de agradecer em especial ao prof. Luca Moriconi, que sempre proporcionou debates profundos em nossas reuniões, além das inúmeras conversas sobre os mais diversos assuntos nas freqüentes caronas. Além de um grande amigo, o considero co-orientador na minha trajetória.

Ao meu grande amigo e braço direito no laboratório LABCADS, Rômulo Holanda, por sempre estar presente e disposto a ajudar a resolver qualquer tipo de problema durante esta jornada, além de proporcionar um ambiente de trabalho mais leve cantando com maestria suas músicas ocasionais. Agradeço também ao Felipe Cunha, que sempre foi um ótimo colega de trabalho, e não menos prestativo e divertido.

Ao meu grande amigo Adão Gonçalves do NIDF, sempre disposto a auxiliar nos mais diversos testes no NIDF e também no NUCAT, com muita paciência. Também agradeço a todos os colaboradores destes núcleos.

Ao meu grande amigo Alex Rodrigues, que estava presente no início do projeto, e foi sempre muito prestativo e acolhedor, além de ser muito engraçado nas horas vagas. Também agradeço aos outros colaboradores do LADEQ.

A todos os meus amigos do grupo ATOMS, por sempre estarem dispostos a ajudar. Em especial, aos amigos Marlon Gama e Vitor Sermound pelos momentos de descontração.

Finalmente, gostaria de agradecer ao apoio financeiro da Petrobras e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio da Fundação COPPETEC.

TORRACA NETO, José Rodrigues. **Estudo da formação de carbonato de cálcio sob a influência de campos magnéticos.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Orientador: Prof. Amaro Gomes Barreto Jr

Na indústria de petróleo e gás, em instalações *offshore*, é recorrente a ocorrência de incrustações inorgânicas. Estas decorrem da precipitação de certos sais, podendo ser formadas nas superfícies dos tubos, ou precipitar com o tempo sobre as paredes. Dentre as incrustações existentes mais comuns, principalmente na área do pré-sal, está a de carbonato de cálcio.

Esses depósitos de sais inorgânicos podem limitar o escoamento de óleo, afetando ou bloqueando totalmente certos equipamentos e válvulas. As soluções atuais mais comuns para este problema, como os agentes químicos de inibição, possuem custos elevados. Uma rota alternativa possível são os inibidores físicos, como a aplicação de campos magnéticos externos ao fluxo das soluções salinas.

Neste trabalho, foi proposto um sistema experimental, atrelado à análise dinâmica de imagens, com o objetivo de verificar os efeitos do campo magnético sobre as etapas de cristalização envolvidas no processo da precipitação de carbonato de cálcio.

Os experimentos foram realizados com soluções salinas de bicarbonato de sódio e cloreto de cálcio, com diferentes metodologias de mistura. As variáveis medidas foram o pH, condutividade e propriedades oriundas das distribuições de tamanho de partículas. As condições experimentais utilizadas foram: temperatura de 25 °C, vazão de 40 mL/min e diferentes concentrações de soluções. As soluções foram expostas a imãs permanentes com intensidades de campo magnético de 1200 G e 4500 G. Alterações na estrutura cristalina do carbonato de cálcio foram analisadas por técnicas de difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

As análises permitem concluir que o campo magnético aumenta a taxa de geração de partículas, apresentando uma mistura final de estruturas cristalinas de calcita e vaterita.

Palavras-chave: Carbonato de cálcio, cristalização, campos magnéticos.

TORRACA NETO, José Rodrigues**. The formation of calcium carbonate under the influence of magnetic fields.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Processes Engineering) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Advisor: Amaro Gomes Barreto Jr

In the oil and gas industry, in offshore installations, the occurrence of inorganic fouling is recurrent. These arise from the precipitation of certain salts, which may be formed on the surfaces of the tubes, or precipitate with time on the walls. Among the most common existing incrustations, mainly in the pre-salt area, is that of calcium carbonate.

These inorganic salt deposits can limit the flow of oil at the production stage, affecting or totally blocking certain equipment and valves. The most common current solutions to this problem, such as chemical inhibition agents, are costly. A possible alternative route is the utilization of physical inhibitors, such as the application of magnetic fields external to the flow of saline solutions.

In this work, an experimental system was proposed, linked to dynamic image analysis (DIA), in order to verify the effects of the magnetic field on the crystallization steps involved in the calcium carbonate precipitation process.

The experiments were carried out with saline solutions of sodium bicarbonate and calcium chloride, with different mixing methodologies. The measured variables were pH, conductivity, and properties from the particle-size distributions. The experimental conditions used were: temperature of 25 °C, flow rate of 40 mL/min and different concentrations of solutions. The solutions were exposed to permanent magnets with magnetic field strengths of 1200 G and 4500 G. Changes in the crystalline structure of calcium carbonate were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques.

The analysis allow to conclude that the magnetic field increases the rate of particle generation, presenting a final mixture of crystalline structures of calcite and vaterite.

Keywords: Calcium carbonate, crystallization, magnetic fields.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS XI

ÍNDICE DE TABELAS XV

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. MOTIVAÇÃO 4

1.2. OBJETIVO 7

2. TEORIA 8

2.1. INCRUSTAÇÃO 8

2.2. CARBONATO DE CÁLCIO 10

2.2.1. Polimorfismo: Análise das estruturas cristalinas 12

2.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA 19

2.3.1. Análise da solubilidade 24

2.3.2. Transformação 28

2.4. CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE CRISTAIS 29

2.4.1. Nucleação 30

2.4.2. Crescimento 35

2.4.3. Agregação 38

2.5. CAMPOS MAGNÉTICOS (MF – MAGNETIC FIELDS) 39

2.5.1. Modelo do Magnetismo Atômico 41

2.5.2. Comportamentos Magnéticos 44

2.5.3. Domínios Magnéticos 48

2.5.4. Imãs permanentes de terras raras 49

2.5.5. Efeitos do campo magnético em soluções salinas 50

2.5.6. Aplicações de campos magnéticos na inibição de incrustações 55

3. MATERIAIS E MÉTODOS 59

3.1. ESTRUTURA EXPERIMENTAL 59

3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 64

3.2.1. Primeiro conjunto de experimentos (T1) 64

3.2.2. Segundo conjunto de experimentos (T2) 65
3.2.3. Terceiro conjunto de experimentos (T3) 66
3.2.4. Conjunto final de experimentos de cristalização do $CaCO_3$ na ausência de campos magnéticos (TB) 67
3.2.5. Conjunto final de experimentos de cristalização do $CaCO_3$ na presença de campos magnéticos (TM) 68
3.3. ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS 70
3.4. MÉTODOS DE ANÁLISE DE MICROESTRUTURA CRISTALINA 72
3.4.1. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura 72
3.4.2. DRX – Difratometria de Raios X 73
3.5. ANÁLISE DA INCERTEZA 73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 75
4.1. ANÁLISE DA REPRODUTIBILIDADE QUANTO À METODOLOGIA UTILIZADA . 75
4.1.1. Primeiro conjunto de experimentos (T1) 75
4.1.2. Segundo conjunto de experimentos (T2) 78
4.1.3. Terceiro conjunto de experimentos (T3) 81
4.2. CONJUNTO FINAL DE EXPERIMENTOS DE CRISTALIZAÇÃO DO $CaCO_3$ NA AUSÊNCIA DE CAMPOS MAGNÉTICOS (TB) 85
4.2.1. Propriedades da fase líquida: condutividade e pH 85
4.2.2. Propriedades da fase particulada: distribuição de tamanho de partículas 89
4.2.3. Microestrutura cristalina: MEV e DRX 96
4.2.4. Análise da reprodutibilidade 100
4.2.5. Análise da supersaturação 101
4.3. DISCUSSÕES TEÓRICAS INICIAIS SOBRE OS EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO 102
4.4. CONJUNTO FINAL DE EXPERIMENTOS DE CRISTALIZAÇÃO DO $CaCO_3$ NA PRESENÇA DE CAMPOS MAGNÉTICOS (TM) 106
4.4.1. Propriedades da fase líquida: condutividade e pH 106
4.4.2. Propriedades da fase particulada: distribuição de tamanho de partículas 112

4.4.3. Microestrutura cristalina: MEV e DRX 116

5. CONCLUSÕES 122

5.1. SUGESTÕES FUTURAS 123

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 125

ANEXO I. ESTRUTURA DO PROGRAMA, EM PYHTON, REFERENTE AO CÁLCULO DO PH DE EQUILÍBRIO DA SOLUÇÃO DE $NAHCO_3$ 132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Exemplo da obstrução de um tubo de 3 polegadas ocasionada por incrustação de $CaCO_3$ (GENTIL, 2003)..... 4

Figura 2.1 - Exemplo de um *gravel packing* com suas telas completamente incrustadas (ARAI, 2010) 8

Figura 2.2 - Logaritmo das atividades de diferentes espécies carbônicas em função do pH (FLATEN, 2010) [adaptada] 11

Figura 2.3 - Representação em 3D da estrutura cristalina da calcita, trigonal (DOWNS, 2003) 14

Figura 2.4 – Representação em 3D da estrutura cristalina da vaterita, hexagonal (DOWNS, 2003)..... 15

Figura 2.5 - Representação em 3D da estrutura cristalina da aragonita, ortorrômbica (DOWNS, 2003) 17

Figura 2.6 - Representações das estruturas dos sistemas cristalinos correspondentes à calcita, aragonita e vaterita, respectivamente (JMOL, 2018) .. 18

Figura 2.7 - Morfologias características da vaterita (esquerda), aragonita (direita) e calcita (baixo). A escala é 100 µm em todas as imagens (BARLAND, 2012) 18

Figura 2.8 - Curvas de solubilidade do carbonato de cálcio através de um gráfico de IAP em função da temperatura (ANDREASSEN, 2012) [adaptada] 25

Figura 2.9 - Representação esquemática da formação de incrustação (ALABI, 2015) [adaptada] 30

Figura 2.10 - Processos de nucleação homogênea e heterogênea (CRABTREE, 1999) [adaptada]..... 31

Figura 2.11 - Gráfico da variação da energia livre em função do raio (MULLIN, 2001, p. 183) [adaptada] 32

Figura 2.12 - Ilustração do crescimento de um cristal (LI, 2016) [adaptada].... 35

Figura 2.13 - Representações dos mecanismos de crescimento (LI, 2016) [adaptada] 37

Figura 2.14 - Transições dos mecanismos de crescimento a partir de curvas de taxa de crescimento (G) versus supersaturação (LI, 2016) [adaptada]..... 38

Figura 2.15 - Representação dos dois tipos de movimentos do elétron: (a) movimento orbital ao redor do núcleo e (b) movimento de spin em torno do seu próprio eixo (GOMES, 2009)..... 42

Figura 2.16 - Representação dos tipos de comportamentos magnéticos encontrados nos materiais (MATHEW, 2007) [adaptada] 46

Figura 2.17 - (a) Domínios magnéticos desalinhados; (b), (c) e (d) Domínios magnéticos se alinhando com o campo externo 48

Figura 2.18 – Camada de hidratação de íons antes e após exposição a campos magnéticos (HELAL, 2018) 52

Figura 2.19 – Modelo da camada elétrica dupla e perfil de decaimento do potencial eletrocinético versus distância da superfície carregada de uma partícula (abaixo). 53

Figura 2.20 – Idealização da separação de íons com cargas opostas por meio da ação das forças de Lorentz (HELAL, 2018)..... 55

Figura 3.1 - Foto do sistema experimental de testes de cristalização de carbonato de cálcio. 59

Figura 3.2 - Representação esquemática do sistema experimental de testes de cristalização de carbonato de cálcio..... 60

Figura 3.3 - Representação de uma parte do sistema supervisório desenvolvido para os testes de cristalização de $CaCO_3$. 63

Figura 3.4 - Posicionamento dos imãs no sistema de um teste realizado no conjunto TM_ii. 70

Figura 4.1 – Variação de condutividade elétrica (mS/cm) das soluções de $NaHCO_3$ e $CaCl_2$ logo após a mistura. 76

Figura 4.2 - Variação de pH das soluções de $NaHCO_3$ e $CaCl_2$ logo após a mistura. 77

Figura 4.3 – Variação da condutividade elétrica (mS/cm) ao longo do tempo para os testes do segundo conjunto de experimentos. 79

Figura 4.4 - Perfil médio da concentração do leitor óptico (%) para os testes do segundo conjunto de experimentos..... 80

Figura 4.5 - Variação da condutividade elétrica (µS/cm) ao longo do tempo para os testes do terceiro conjunto de experimentos. 81

Figura 4.6 - Variação do pH ao longo do tempo para os testes do terceiro conjunto de experimentos. 82

Figura 4.7 - Perfil médio da concentração do leitor óptico (%) para os testes do terceiro conjunto de experimentos. 83

Figura 4.8 - Morfologias características de calcita ao final de cada um dos testes: conjunto T1 (esquerda), conjunto T2 (direita) e conjunto T3 (baixo). A escala é 30 µm em todas as imagens. 84

Figura 4.9 - Variação da condutividade elétrica (µS/cm) do conjunto de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 85

Figura 4.10 - Representação do ponto de inflexão após o início da nucleação do conjunto de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 86

Figura 4.11 - Variação do pH do conjunto de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 87

Figura 4.12 – Evolução da concentração do leitor óptico (%) de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 89

Figura 4.13 - Evolução do número de partículas por tempo de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 92

Figura 4.14 - Evolução do diâmetro médio de partículas (µm) de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 94

Figura 4.15 - Evolução da taxa de geração de partículas ($\boldsymbol{Bt}$) de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 95

Figura 4.16 - Espectro de DRX referente ao conjunto de testes TB, comprovando a estrutura predominante da calcita. 97

Figura 4.17 - Padrão de um espectro de DRX referente à calcita (MOUGOYANNIS, 2016) 98

Figura 4.18 - Morfologia característica de calcita ao final de um teste representativo do conjunto de experimentos TB. A escala é de 30 µm. 99

Figura 4.19 - Evolução da supersaturação de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$. 101

Figura 4.20 - Variação da condutividade elétrica (µS/cm) para os dois conjuntos de testes com campos magnéticos. 106

Figura 4.21 - Variação do pH para os dois conjuntos de testes com campos magnéticos. 107

Figura 4.22 - Variação da condutividade elétrica (µS/cm) considerando-se um único conjunto de testes com campos magnéticos (TM). 108

Figura 4.23 - Variação do pH considerando-se um único conjunto de testes com campos magnéticos (TM). 109

Figura 4.24 - Variação da condutividade (µS/cm) comparando-se o conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde). 110

Figura 4.25 - Variação do pH comparando-se o conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde). 111

Figura 4.26 – Evolução comparativa da concentração do leitor óptico (%) do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde). 112

Figura 4.27 - Evolução comparativa do número de partículas do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde). 113

Figura 4.28 - Evolução comparativa do diâmetro médio (µm) de partículas do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde). 114

Figura 4.29 - Evolução comparativa da taxa de geração de partículas ($\boldsymbol{Bt}$) de partículas do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde). 115

Figura 4.30 - Espectros de DRX referentes aos testes com campo magnético (vermelho) e aos testes sem campo (preto). 117

Figura 4.31 - Morfologias de calcita e vaterita ao final de testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos. A escala é de 30 µm nas duas figuras acima, e 10 µm nas duas figuras abaixo. 118

Figura 4.32 - Comparação em MEV entre o diâmetro de cristais individuais de calcita e vaterita ao final de testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos. A escala é de 5 µm nas duas figuras. 119

Figura 4.33 - Análise de MEV/EDS de uma amostra representativa dos testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos. 120

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composições químicas de amostras de água de formação x água do mar (injeção) (MILLERO, 2013) 2

Tabela 1.2 - Solubilidade dos principais sais inorgânicos causadores de incrustações na indústria do petróleo (CRABTREE, 1999) 3

Tabela 2.1 - Relações entre IAP, Ksp e SI (ANDERSON, 2005). 27

Tabela 2.2 – Classificação dos principais comportamentos magnéticos em relação à susceptibilidade (χ) e permeabilidade magnética (μ) (NOVAK, 1999)... 47

Tabela 3.1 - Variáveis de operação do primeiro conjunto de testes preliminares 64

Tabela 3.2 - Variáveis de operação do segundo conjunto de testes preliminares 65

Tabela 3.3 - Variáveis de operação do terceiro conjunto de testes preliminares 66

Tabela 3.4 - Variáveis de operação do conjunto final de testes em branco..... 67

Tabela 3.5 - Parâmetros de operação do conjunto final de testes com campos magnéticos. 68

Tabela 3.6 - Condições de operação referentes aos campos magnéticos..... 69

Tabela 4.1 – Proporções elementares de uma amostra representativa dos testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos. 120

1. Introdução

O pré-sal é a denominação dada pelos geólogos à camada de petróleo existente abaixo de um enorme e espesso lençol de sal. No atual contexto exploratório brasileiro, a possibilidade de ocorrência do conjunto de rochas com potencial para gerar e acumular petróleo na camada pré-sal encontra-se na chamada província pré-sal, um polígono de aproximadamente 800 km de extensão por 200 km de largura, no litoral entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo.

As jazidas dessa província ficam a 300 km da região Sudeste, que em 2015 concentrava 54% do Produto Interno Bruto do país (IBGE, 2017). A área total da província do pré-sal (149 mil km^2) corresponde a quase três vezes e meia o estado do Rio de Janeiro. A produção diária de petróleo no pré-sal passou da média de aproximadamente 41 mil barris por dia, em 2010, para o patamar de 1 milhão de barris por dia em meados de 2016. Um crescimento de quase 24 vezes (PETROBRAS, 2017).

Na grande maioria dos poços sabe-se que, a fim de se otimizar a recuperação do petróleo, a injeção de água deve ser iniciada tão cedo quanto possível, de forma a se evitar a despressurização do reservatório. A disponibilidade, o baixo custo e outras características apresentadas pela água fazem com que ela seja o principal fluido utilizado na recuperação secundária do petróleo. A injeção de água é classificada como um método secundário de recuperação e estima-se que a mesma possibilite uma recuperação adicional de 15 a 20% do óleo presente no reservatório, um aumento significativo na recuperação do petróleo (SCHLÜTER, 2014).

Dependendo da localização dos campos produtores, diversos tipos de água podem ser utilizados com esse propósito: água doce, água do mar, e a própria água produzida (água que vem misturada com o óleo no poço produtor). Em campos *offshore,* a injeção de água do mar é priorizada devido à grande disponibilidade e facilidade de operação. A água do mar tende a ser rica em íons que são subprodutos da vida marinha, e tende a ser muito diferente quimicamente da água de formação, além de possuir baixa salinidade se comparada a ela.

A água de formação ocorre naturalmente no reservatório desde a sua constituição. Uma das teorias para a sua origem é a de que esta água foi formada no momento da deposição dos sedimentos, que compõem o reservatório e as rochas em torno que confinam o óleo. Ela está em contato direto com diversos minerais e a sua composição química reflete os elementos que foram lentamente dissolvidos ao longo do tempo. Por isso, como característica essencial, a água de formação apresenta concentrações consideráveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} e Sr^{2+}, além de possuir elevada salinidade. Estes cátions podem interagir com ânions, como SO_4^{2-} e CO_3^{2-}, provenientes da água do mar (água de injeção), gerando a precipitação de sais insolúveis ou pouco solúveis, que se aderem às paredes de tubos, conhecidas como incrustações (SENNA, 2016). Um exemplo das composições químicas da água de formação de um poço fornecido pela Petrobras (JUB-45: 6-BFR-1-ESS) e da água do mar típica (injeção) (MILLERO, 2013), é apresentado na Tabela 1.1.

Íons	Símbolo	Água de formação (mg/L)	Água do mar típica (mg/L)
Sódio	Na^{+}	67043	10781
Potássio	K^{+}	4470	399
Magnésio	Mg^{+2}	1132	1284
Bário	Ba^{+2}	28	-
Estrôncio	Sr^{+2}	1512	8
Ferro	Fe^{+2}/ Fe^{+3}	17	-
Cálcio	**Ca^{+2}**	**14832**	412
Bicarbonato	**HCO_3^{-}**	241	**104**
Carbonato	**CO_3^{-2}**	-	**14**
Sulfato	SO_4^{-2}	165	2712
Cloreto	Cl^{-}	139300	19353

Tabela 1.1 - Composições químicas de amostras de água de formação x água do mar (injeção) (MILLERO, 2013)

Carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e sulfato de estrôncio, por exemplo, possuem baixa solubilidade em água (Tabela 1.2). Embora o bário não seja tão abundante como o cálcio, o mesmo na forma de sulfato é muito pouco solúvel e frequentemente culmina em deposições de difícil remoção (CRABTREE, 1999).

Sal Inorgânico	Solubilidade (mg/L) em H_2O a T=25ºC
Sulfato de Bário ($BaSO_4$)	2
Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$)	**13**
Carbonato de Magnésio ($MgCO_3$)	101
Sulfato de Estrôncio ($SrSO_4$)	135
Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$)	2400
Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$)	255000

Tabela 1.2 - Solubilidade dos principais sais inorgânicos causadores de incrustações na indústria do petróleo (CRABTREE, 1999)

O carbonato de cálcio é um dos incrustantes mais comuns encontrados em poços de produção de campos de óleo e instalações de superfície, principalmente em reservatórios de calcarenitos (ZHANG, 1998).

Este tipo de incrustação pode ocorrer tão logo se inicie a produção de água da formação, ou seja, bem no início da vida do campo. A sua relevante peculiaridade em relação às outras incrustações é a possibilidade de remoção com a adição de ácidos. Porém, esta não é uma solução ambientalmente favorável, além de não ser viável em alguns casos de poços do pré-sal.

Durante a produção de petróleo em alto mar, a incrustação inorgânica formada pode implicar em significativos custos de remediação, principalmente em campos de águas profundas e no novo cenário do pré-sal, visto os longos percursos e a difícil acessibilidade. Logo, a deposição de sais inorgânicos representa um grande desafio tecnológico para a redução de gastos com perdas de produção. Este estudo está focado em incrustações de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), que são recorrentes na área do pré-sal.

1.1. Motivação

A incrustação é problema operacional que afeta diversos processos nas mais distintas atividades industriais, como no tratamento de águas residuais, dessalinização, petróleo e gás, petroquímicos, etc. A formação de incrustações (*scaling*) configura uma barreira de grande importância para as indústrias. Por exemplo, elas podem provocar bloqueios em tubos, dificultando ou até mesmo impedindo o escoamento de fluidos nos mesmos (Figura 1.1). Também podem reduzir a eficiência em trocadores de calor e caldeiras, por provocar um isolamento térmico das áreas superficiais de troca de calor. Este isolamento indesejado também pode levar à falha de equipamentos em sistemas pressurizados devido ao superaquecimento das superfícies metálicas. Além disso, podem resultar em degradação de equipamentos, aumentando o tempo de inatividade e o custo de manutenção e degeração de energia. Nos sistemas de osmose reversa, contribuem para o declínio do fluxo de água e degradação da membrana (ALABI, 2015).

Figura 1.1 - Exemplo da obstrução de um tubo de 3 polegadas ocasionada por incrustação de $CaCO_3$ (GENTIL, 2003)

Em alguns campos de petróleo que são mais propensos à incrustação, tais como no Mar do Norte e no Canadá, isto é reconhecido como um dos principais problemas na produção de hidrocarbonetos. A incrustação pode se desenvolver nos poros de formação próximos do poço produtor, reduzindo a porosidade e a permeabilidade da formação e com isso bloquear o fluxo por entupimento ou pela formação de uma espessa camada incrustante no interior da tubulação de produção (CRABTREE,1999).

Existem algumas alternativas para contornar o inconveniente da redução de fluxo nas tubulações causadas por incrustações inorgânicas. A limpeza mecânica, troca da linha de produção e dissolução do precipitado são opções muito dispendiosas. O modo mais usual e prático de se prevenir ou minimizar as incrustações inorgânicas consiste na utilização de inibidores químicos de incrustação inorgânica, os chamados anti-incrustantes.

A função dos inibidores é aumentar a solubilidade dos sais, por meio da complexação do cátion, tornando-o pouco disponível às interações eletrostáticas com o ânion. O efeito prático é a inibição da sua posterior deposição nas paredes das tubulações ao longo do sistema de produção. O uso de inibidores de aderência pode reduzir a frequência de choques com a parede ou a intensidade das interações entre as partículas e a parede do tubo.

No entanto, esses produtos químicos são caros, alteram as características químicas da solução, não são adequados para o consumo humano e podem ser prejudiciais para o meio ambiente causando efeitos indesejáveis, como a eutrofização e proliferação de algas (ALABI, 2015), devendo ser, portanto, recuperados, o que incorre em custos.

Os métodos de prevenção e remediação de incrustações em tubulações do pré-sal constituem uma importante função na exploração de campos desta área, implicando em um dos principais desafios para o sucesso de projetos de produção. Assim, a proteção ambiental e as questões econômicas são duas fortes motivações para o desenvolvimento de tecnologias alternativas, como as várias vertentes possíveis de métodos físicos de inibição de incrustação, como, por exemplo, ultrassom, radiação ultravioleta, tratamento eletromagnético e magnético.

Os métodos baseados no uso de campos magnéticos atraem uma atenção especial por ser uma tecnologia limpa, segura e de baixo custo, fácil montagem e que dispensa manutenção, além de atender às questões ecológicas. Esta técnica foi amplamente empregada no tratamento de água de irrigação, água industrial e em vários outros casos (ALIMI, 2009 e HUCHLER, 2002). Este método também vem sendo explorado por empresas como a Petrobras, tanto em situações práticas, como por exemplo em uma estação de tratamento de água no CENPES, como em pesquisas de incrustação em planta piloto, localizadas no NIDF. Apesar deste método já ser utilizado em alguns casos específicos inicialmente, os fenômenos que apoiam esta alternativa ainda não são bem explicados.

Em princípio, os campos magnéticos atuam na inibição da transformação da vaterita em calcita, que são dois polimorfos do carbonato de cálcio. A calcita é a sua forma termodinamicamente mais estável, que favorece muito a incrustação; enquanto que a vaterita é o seu polimorfo mais instável que apresenta um comportamento contrário, pois permite a verificação de taxas mais baixas de incrustação, seja devido a um ganho de solubilidade ou mesmo formando uma incrustação de mais fácil remoção (MARQUES, 2015). Além disso, os campos magnéticos possuem influência direta nas etapas de formação e desenvolvimento de cristais, que são fenômenos precursores da incrustação em si. Todos esses conceitos são amplamente abordados no capítulo 2.

1.2. Objetivo

Esta dissertação tem como objetivo geral avaliar o efeito de campos magnéticos na formação de carbonato de cálcio através de testes experimentais de cristalização em um vaso agitado.

Em virtude do objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Investigação do comportamento dos erros experimentais em relação às condições de operação e aos métodos de mistura e monitoramento;
- Seleção de um aparato e condições experimentais que mantenham os erros experimentais em níveis adequados;
- Investigação da influência de configurações distintas dos campos magnéticos durante a cristalização;
- Investigação da influência do campo magnético na cinética de mudança de fase;
- Investigação da influência do campo magnético na evolução da distribuição de tamanhos de partículas;
- Investigação da ação do campo magnético sobre a morfologia e a estrutura cristalina dos sólidos formados.

2. Teoria

2.1. Incrustação

Incrustação é um fenômeno físico que ocorre no interior de tanques e tubulações, que contêm líquido nos quais ocorrem deposição e adesão de sólidos. A ocorrência da incrustação pode ser entendida como um processo que acontece em múltiplas etapas, caracterizada inicialmente pela nucleação de pequenos *clusters*. Em seguida, esses *clusters* sofrem processos de crescimento, gerando cristais conhecidos como “agentes incrustantes”, que ainda podem se aglomerar. A etapa final consiste na adesão do agente incrustante sobre a superfície. As forças gravitacionais, na grande maioria dos casos, são geralmente desprezíveis. Isto significa dizer que somente partículas de tamanho coloidal (dimensões da ordem de 1nm a 1μm) serão adsorvidas por superfícies sólidas vizinhas ao meio fluido. Partículas maiores dificilmente são aderidas, pois as forças hidrodinâmicas são intensas o suficiente para removê-las e arrastá-las (OLIVEIRA, 1997).

As incrustações podem ocorrer na formação, no canhoneado, em telas de *gravel packing*[1] (Figura 2.1), na tubulação de produção, em equipamentos de superfície (vasos separadores, tanques, bombas, etc.) e em sistemas de reinjeção de água (MARQUES, 2001).

Figura 2.1 - Exemplo de um *gravel packing* com suas telas completamente incrustadas (ARAI, 2010)

[1]Equipamento para contenção de areia nos poços produtores de formações inconsolidadas. Este equipamento se baseia na colocação de telas no interior dos poços em frente aos canhoneados seguido do empacotamento de argila sinterizada (*gravel*) no anular existente entre as telas e o revestimento. O *gravel* possui uma granulometria apropriada de modo a conter os finos da formação.

[2] Sensor Permanente de Pressão e Temperatura (PDG): Equipamento de fundo de poço que recebe e transmite sinais de pressão e temperatura.

[3]A *sliding sleeve* (SSV), ou camisa deslizante, são válvulas que se destinam a promover

O processo de formação da incrustação também pode ocorrer nos equipamentos de fundo do poço e nos tubos de completação, como por exemplo, em uma ICV (*inflow control valve* ou *interval control valve*) (HAMID, 2013). As ICV's são válvulas típicas de operações de completação inteligente.

A completação é a fase da exploração do petróleo em que se instala, no poço, o equipamento necessário para escoar controladamente à superfície os fluidos desejados, bem como permitir a instalação de eventuais equipamentos de monitoração no poço. A complexidade da completação depende de diversos fatores, tais como a pressão do reservatório, a presença ou não de água de produção, a existência ou não de múltiplas zonas para produção, etc (GOMES, 2011).

A completação inteligente pode ser definida como a instalação de equipamentos na coluna de produção (ou injeção) que monitoram o poço em tempo real e permitem o controle das válvulas de fluxo remotamente. A completação inteligente é utilizada para separar duas ou mais zonas e cada zona recebem uma ICV, que permite o controle do fluxo sem que seja necessária uma intervenção no poço. Desta forma, a produção pode ser otimizada através dos controles das válvulas inteligentes a partir dos dados coletados pelo PDG[2] e por dados de superfície, como vazão produção de água, por exemplo, (KUEHN, 2014).

A ICV possui a mesma função que uma SSV[3], que é promover a comunicação entre o espaço anular e o interior da coluna para controle do fluxo de produção/injeção da formação. A principal diferença é que a ICV pode ser controlada remotamente da superfície através de linhas hidráulicas, permitindo um maior fluxo sem que seja necessária uma intervenção a cabo.

Dois problemas associados com a formação da incrustação no fundo do poço são a obstrução (*plugging*) das passagens de fluxo na formação, bem como nas folgas internas dos tubos. Por exemplo, as SSV's e as válvulas (como uma ICV) que poussem pequena folga podem ficar obstruídas com as incrustações, tornando-as inoperáveis.

---

[2] Sensor Permanente de Pressão e Temperatura (PDG): Equipamento de fundo de poço que recebe e transmite sinais de pressão e temperatura.

[3] A *sliding sleeve* (SSV), ou camisa deslizante, são válvulas que se destinam a promover a comunicação entre o anular e o interior da coluna, através de abertura e fechamento de camisa interna e externa em operações com *slickline* (arame). Elas possibilitam colocar o poço em produção ou isolar zonas separadas por *packers*, que são dispositivos que promovem a vedação do espaço anular, entre o revestimento e a coluna de produção na profundidade em que é instalado.

Esses problemas normalmente exigem algum tipo de remediação dispendiosa usando ácidos e outros produtos químicos para dissolver o sólido. Em alguns casos, a remoção mecânica, como a raspagem, pode ser a única opção disponível (HAMID, 2013).

Esses fatos demonstram a importância do conhecimento detalhado sobre os mecanismos de formação dos cristais que geram as incrustações, bem como do processo de adesão destes cristais sobre as superfícies sólidas constituintes dos tubos e válvulas. O caso das incrustações em ICV's é de relevante importância, visto que a etapa de completação é vital para o ciclo de vida de operação de um poço. Além disso, as ICV´s são recorrentes na área do pré-sal, e as incrustações em um estágio avançado podem em última instância ocasionar em perda total das válvulas e abandonamento do poço.

Uma variável que desempenha um papel fundamental no processo de incrustação é a supersaturação. A supersaturação é o aumento temporário na concentração do soluto em um solvente acima da sua condição de equilíbrio. As taxas de nucleação e crescimento são definidas pelo nível de supersaturação. Essas taxas são a base do processo de cristalização, precursora da incrustação.

2.2. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é um mineral que compreende aproximadamente 4% da crosta terrestre. Como um mineral inorgânico, é amplamente utilizado tanto pelo homem para aplicações industriais como por organismos vivos durante o seu desenvolvimento (DALAS, 1989).

Existem pelo menos três maneiras de se induzir a precipitação de $CaCO_3$ em laboratório:

- Aumento da temperatura de uma solução subsaturada de carbonato de cálcio;
- Degaseificação/Retirada de CO_2 de uma solução subsaturada de carbonato de cálcio;
- Mistura de duas soluções precursoras do carbonato de cálcio, como o bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e o cloreto de cálcio ($CaCl_2$).

De acordo com ALYWARD (2007), o $CaCO_3$ também é classificado como um sal pouco solúvel em água (0,013 g/L a 25 °C) e pode ser formado de acordo com as seguintes equações de equilíbrio, (2.1) - (2.4):

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \tag{2.1}$$

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \tag{2.2}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2} \tag{2.3}$$

$$Ca^{+2} + CO_3^{-2} \rightleftharpoons CaCO_3 \tag{2.4}$$

O diagrama log-log da Figura 2.3 mostra a ocorrência de várias espécies carbonáticas como função do pH. Esta ocorrência é dada em termos de atividade, que é uma espécie de fração molar "efetiva", que será apresentada em detalhes no subcapítulo 2.3.

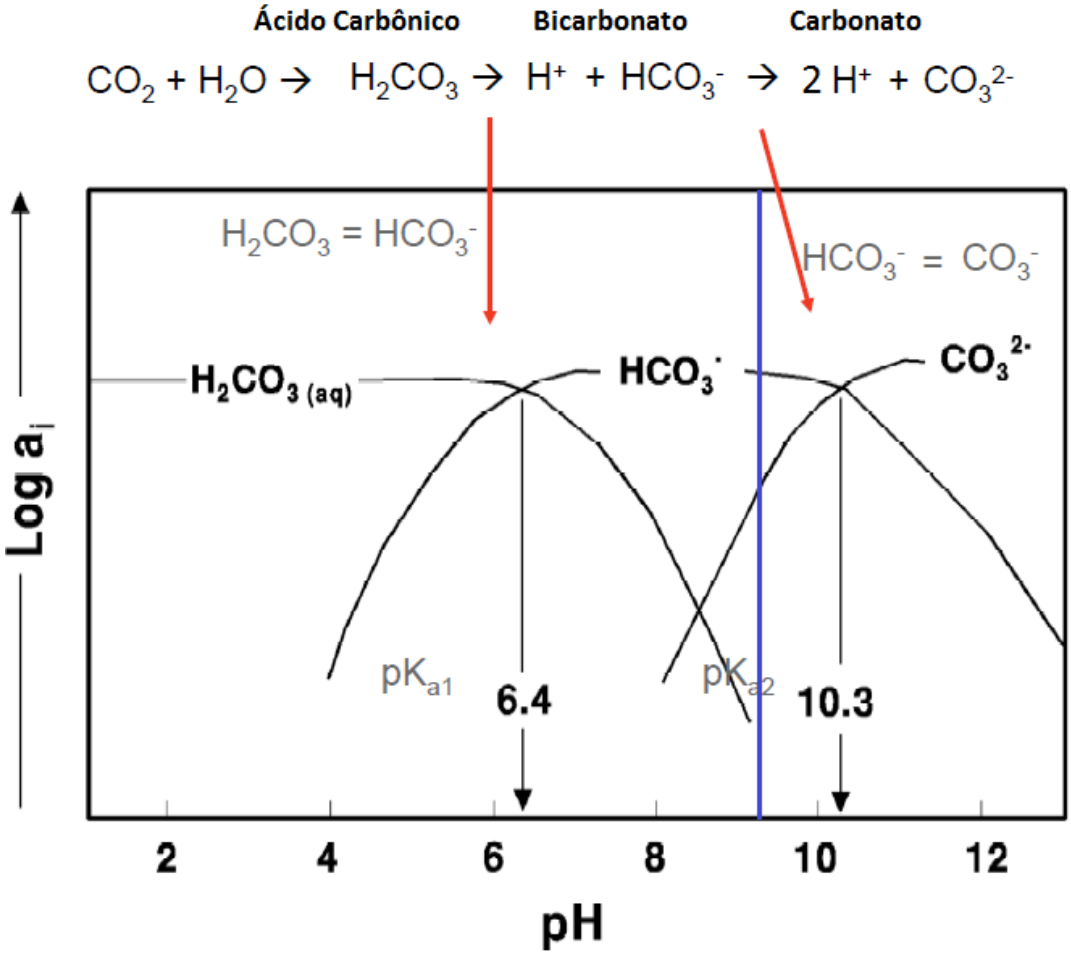

Figura 2.2 - Logaritmo das atividades de diferentes espécies carbônicas em função do pH (FLATEN, 2010) [adaptada]

Como pode ser observado pela Figura 2.2, os tipos de ânions existentes dependem do pH da solução. A concentração de carbonato aumenta com o aumento do pH e isso também se aplica à atividade de carbonato, devido à relação existente entre concentração e atividade.

Se o pH é aumentado, a atividade do carbonato faz o mesmo. Isso também pode ser visto nas equações de equilíbrio (2.2) e (2.3). Neste trabalho, o pH inicial de equilíbrio da solução de $NaHCO_3$ foi calculado e se encontra em torno de 9,27, demarcado por uma linha vertical azul. A distribuição de espécies de carbonato neste pH pode ser visto na Figura 2.2 (região de domínio do bicarbonato).

Quando se inicia a precipitação do carbonato de cálcio, o íon carbonato começa a ser removido da solução, e o equilíbrio na Equação (2.3) será deslocado para a direita. Como $pH = -\log[H^+]$, consequentemente o pH na solução irá diminuir ao longo da precipitação do carbonato de cálcio.

Caso o pH decaia rapidamente para valores abaixo de 8,5, favorece-se a formação de H_2CO_3. Esta maior concentração de ácido carbônico em solução permitirá a formação de bolhas de CO_2, de acordo com as relações de equilíbrio descritas pelas Equações (2.1) a (2.3).

2.2.1. Polimorfismo: Análise das estruturas cristalinas

Polimorfismo é a capacidade que uma substância tem de se cristalizar em diferentes estruturas cristalinas que são quimicamente idênticas (MULLIN, 2001).

O carbonato de cálcio possui três diferentes polimorfos anidros, em ordem de estabilidade crescente e solubilidade decrescente: vaterita, aragonita e calcita.

A fase calcita possui uma estrutura cristalina trigonal, também chamada de romboédrica. Etimologicamente, a palavra calcita é derivada do alemão *Calcit*, um termo cunhado no século XIX, a partir da palavra latina para cal (óxido de cálcio): *calx* (genitivo calcis) com o sufixo -ita usado para nomear os minerais.

O sistema cristalino trigonal do qual ela deriva possui três eixos cristalográficos de igual comprimento e horizontais, formando ângulos de 120° entre si, e um eixo vertical perpendicular aos demais, diferente deles no comprimento e com simetria ternária, permitindo 25 grupos espaciais.

A única diferença entre esse sistema e o hexagonal é a simetria do eixo vertical, que aqui é ternária, ou seja, num giro completo do cristal a mesma imagem repete-se três vezes (e não seis como no sistema hexagonal). Devido a essa semelhança entre os dois sistemas, alguns autores consideram o sistema romboédrico uma subdivisão (classe) do sistema hexagonal (BRANCO, 2008).

Para o sistema cristalino trigonal, o comprimento dos lados (a, b, c) e os ângulos (α, β, γ) são iguais, mas a forma da célula é mais difícil de se visualizar. Seus comprimentos e ângulos seguem as seguintes relações:

$a = b = c$;

$(\alpha = \beta = \gamma) \neq 90°$.

Ou,

$a = b \neq c$;

$\alpha = \beta = 90°$ e $\gamma = 120°$ (este é o caso da calcita).

A calcita pertence ao grupo espacial R3c (*Hexagonal scalenohedral*); logo, seus parâmetros de rede são os mesmos de um sistema hexagonal. Esse grupo é caracterizado por cátions com raios iônicos menores do que 1 Å. A densidade relativa (em relação à água) da calcita é de 2,71.

Na calcita, os íons Ca^{+2} estão em coordenação 6 com os átomos de oxigênio dos grupos $-CO_3^{-2}$, em planos alternados (KLEIN, 2012).

As estruturas individuais de cada sistema polimórfico também foram geradas a partir da base de dados do AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database,* DOWNS, 2003), e estão representadas pelas Figuras 2.3 a 2.5.

No canto superior esquerdo de cada figura estão dispostas as seguintes informações, de cima para baixo: o grupo espacial (HM - Hermann–Mauguin), os três comprimentos em ångström (1 Å = 10^{-10} m), e os 3 ângulos em graus.

Os átomos de cor cinza representam o carbono, os vermelhos o oxigênio e os verdes o cálcio.

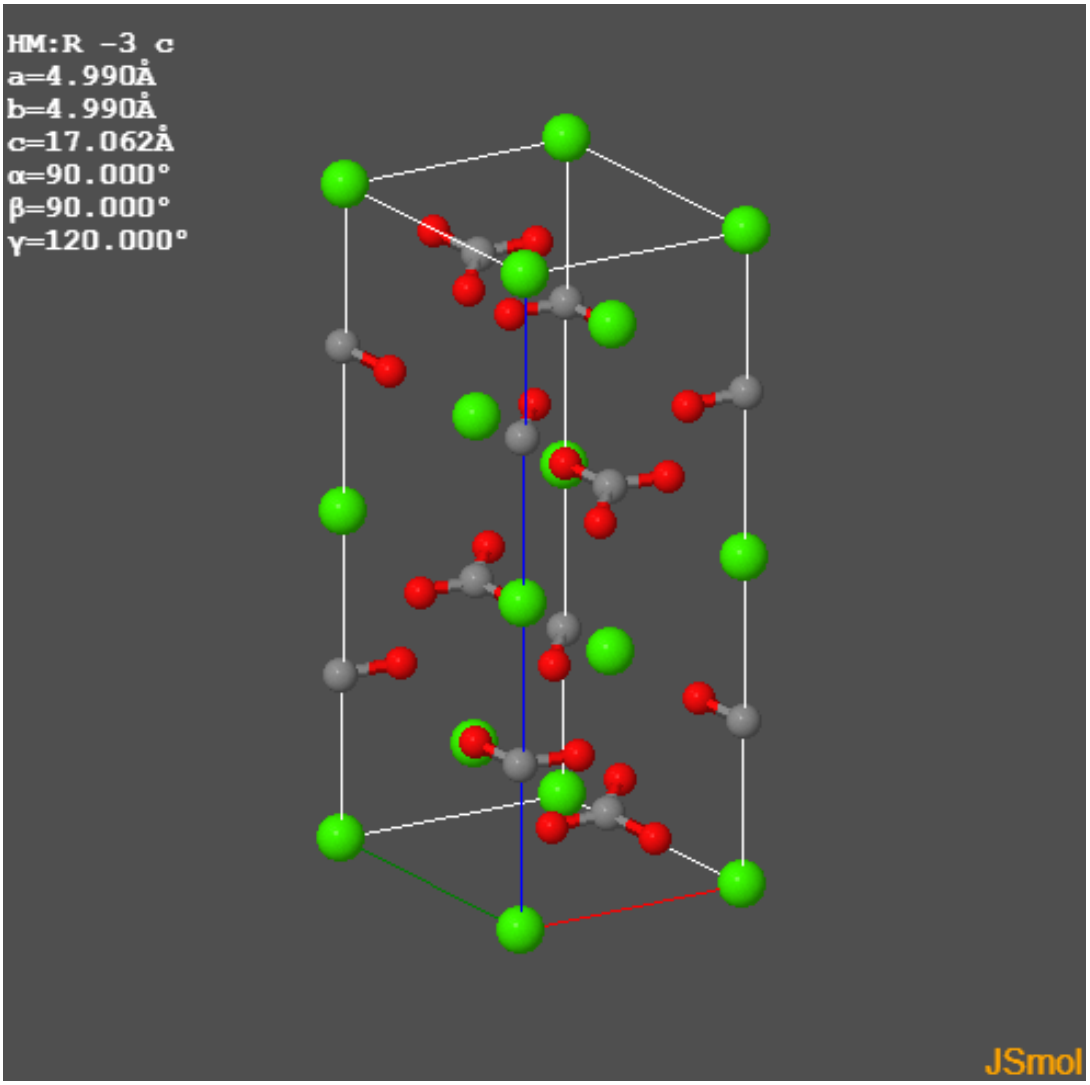

Figura 2.3 - Representação em 3D da estrutura cristalina da calcita, trigonal (DOWNS, 2003)

É interessante notar que a estrutura fundamental da calcita possui todos os seus lados com comprimento superior à vaterita, o que também é verificado experimentalmente a partir de análises em MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

A vaterita possui uma estrutura hexagonal, e foi nomeada em homenagem ao mineralogista alemão Heinrich Vater. O sistema cristalino hexagonal caracteriza-se por três eixos horizontais, separados entre si por ângulos de 120º e todos com mesmo comprimento. Além deles, há um eixo vertical, perpendicular aos demais, diferente deles no comprimento e com simetria senária, o que significa que, num giro completo do cristal, a mesma imagem repete-se seis vezes (BRANCO, 2008).

O sistema cristalino hexagonal pode ser visualizado como um prisma com bases hexagonais. Para descrevê-lo em termos dos parâmetros de rede, deve-se introduzir a restrição do ângulo γ ser igual a 120°:

$a = b \neq c$;

$\alpha = \beta = 90°$ e $\gamma = 120°$.

A vaterita pertence ao grupo espacial P63mmc (*Dihexagonaldipyramidal*), e possui densidade relativa de 2,54.

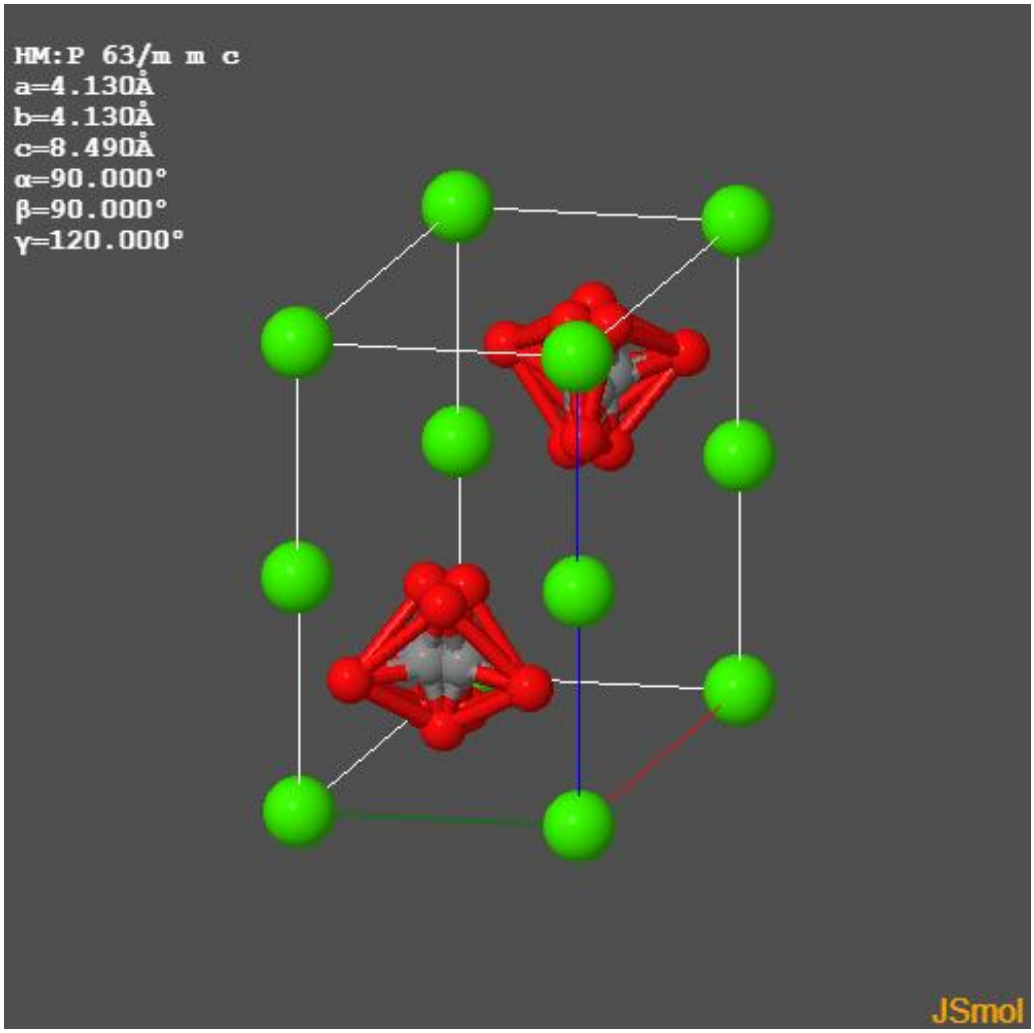

Figura 2.4 – Representação em 3D da estrutura cristalina da vaterita, hexagonal (DOWNS, 2003)

A aragonita possui uma estrutura ortorrômbica, e seu nome é originário de Molina de Aragón na província de Guadalajara em Castilla-La Mancha, Espanha, local onde foi primeiramente identificada em 1797.

A aragonita pode ser colunar ou fibrosa, ocasionalmente em formas estalactíticas ramificadas chamadas *flos-ferri* ("flores de ferro"), de sua associação com os minérios das minas de ferro da região da Caríntia, um Estado austríaco.

A rede cristalina da aragonita difere da calcita, resultando em um sistema de cristal ortorrômbico com cristal acicular (em forma de agulhas).

O sistema cristalino ortorrômbico caracteriza-se por três eixos cristalográficos perpendiculares entre si, mas cada um com um certo comprimento. Ele possui três eixos binários de rotação ou um eixo de rotação binário e dois planos de imagem reflexa, permitindo 59 grupos espaciais. Finalmente, produz estruturas de grande complexidade tendo como característica comum a todos os cristais deste sistema apresentarem, ao menos, um eixo binário de simetria (BRANCO, 2008).

No sistema cristalino ortorrômbico, todos os ângulos devem ser 90°. Entretanto, os lados podem mudar independentemente uns dos outros:

$a \neq b \neq c$;

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

A aragonita pertence ao grupo espacial Pmcn (*Dipyramidal*). Esse grupo é caracterizado por cátions com raios iônicos grandes, maiores do que 1 Å. A sua densidade relativa é de 2,95.

Na aragonita, o cálcio está em coordenação 9 com o oxigênio (KLEIN, 2012).

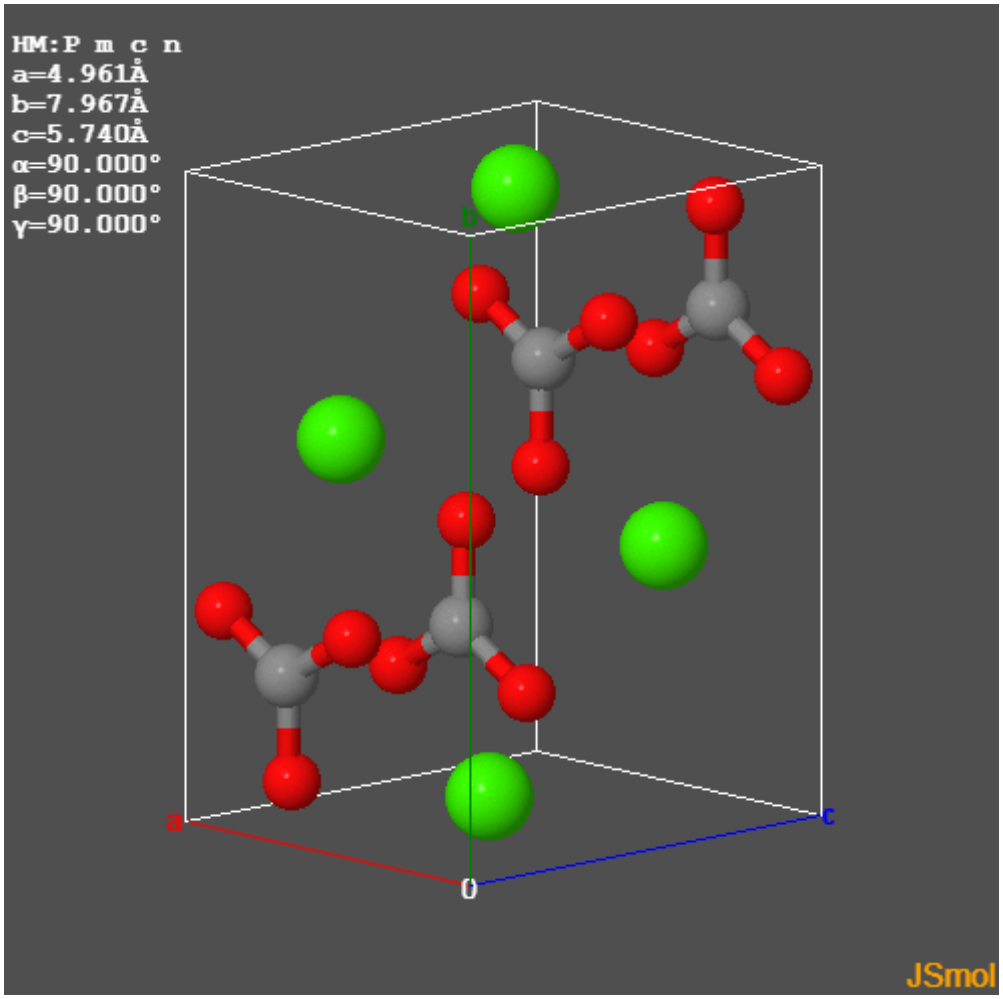

Figura 2.5 - Representação em 3D da estrutura cristalina da aragonita, ortorrômbica (DOWNS, 2003)

Na figura 2.6 podem-se visualizar as três estruturas cristalinas características dos polimorfos do carbonato de cálcio. As estruturas foram geradas com o Jmol, um visualizador em Java de código aberto para estruturas químicas em 3D.

As arestas de cores verde, vermelha e azul representam os lados a, b e c, respectivamente.

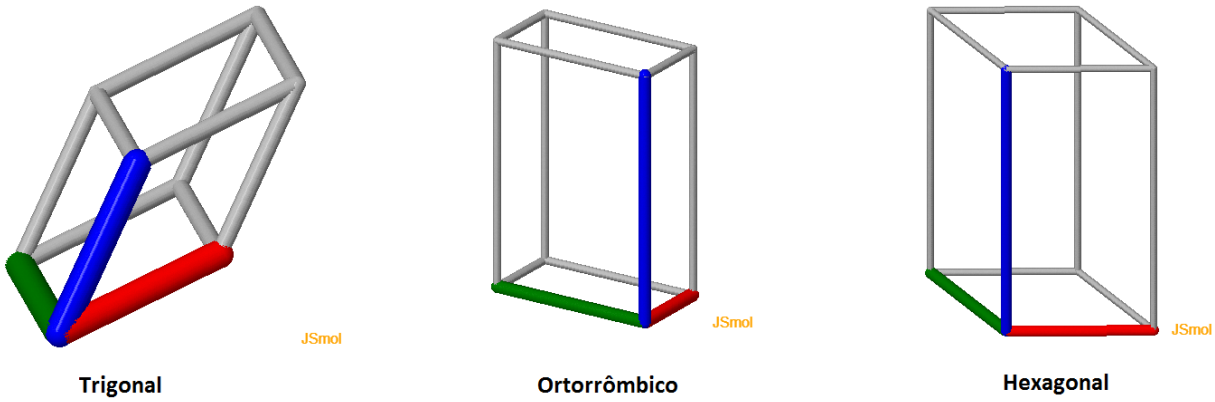

Figura 2.6 - Representações das estruturas dos sistemas cristalinos correspondentes à calcita, aragonita e vaterita, respectivamente (JMOL, 2018)

As morfologias esperadas dessas três espécies são demonstradas na Figura 2.7, através de análises em MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

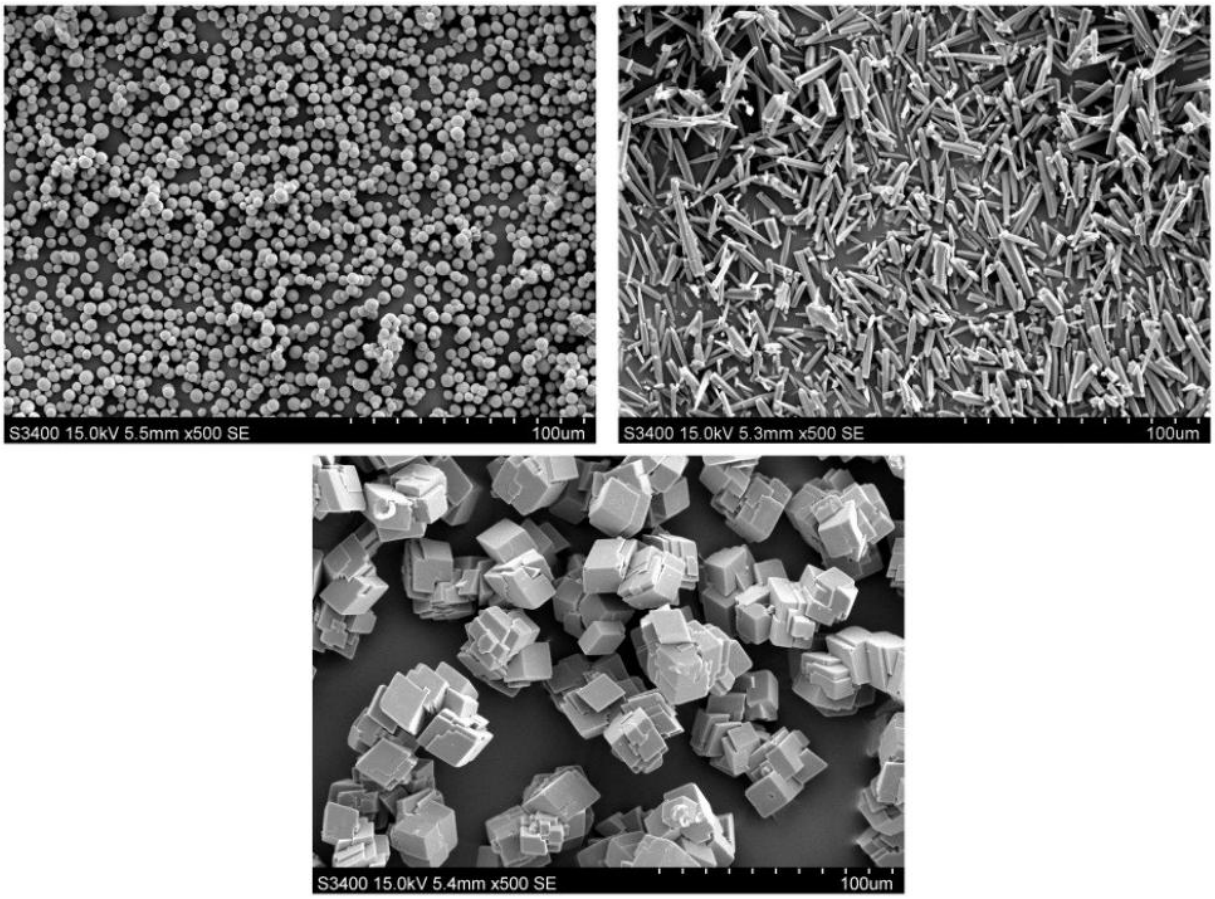

Figura 2.7 - Morfologias características da vaterita (esquerda), aragonita (direita) e calcita (baixo). A escala é 100 µm em todas as imagens (BARLAND, 2012)

2.3. Análise Termodinâmica

O estado termodinâmico de sistemas simples, como fluidos de um único componente, ou sólidos cristalinos, requer a definição de duas variáveis termodinâmicas apenas, para uma quantidade fixa de matéria (N átomos ou moléculas). Os pares (P, V), (P, T) ou (T, V), sendo P a pressão, V o volume e T a temperatura absoluta, definem completamente o estado termodinâmico de equilíbrio de sistemas desse tipo.

Os critérios de espontaneidade e de equilíbrio em acordo com as condições especificadas define-se a partir de uma função de estado denominada energia livre de Gibbs (G), descrita pela equação (2.5):

$$G \equiv H - TS \tag{2.5}$$

Em particular, a equação:

$$dG = VdP - SdT \tag{2.6}$$

expressa a relação funcional *G = G(P,T).* Esta é a chamada "equação fundamental" da termodinâmica. A energia livre de Gibbs, quando fornecida como uma função de T e P, serve como uma função de geração para as outras propriedades termodinâmicas e, implicitamente, representa uma informação completa das propriedades.

Para sistemas com i componentes, G = G (p, T, n_1, n_2, ..., n_i), o potencial químico de cada componente é definido como a energia livre parcial molar:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i} \tag{2.7}$$

que é a taxa de variação da energia livre causada por uma variação do número de moles do componente i, mantendo-se constantes a pressão, temperatura e o número de moles das outras espécies. Em resumo, o potencial químico é definido como a derivada parcial de G em relação a n_i.

Logo, a equação fundamental da termodinâmica, para um sistema com i componentes, fica:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{j}^{i} \mu_j dn_j \tag{2.8}$$

Quando duas fases estão em equilíbrio, os seus potenciais químicos, pressões e temperaturas são iguais. Suponha-se um líquido puro (l) e o seu vapor (v) num recipiente fechado a determinada temperatura. Se μ(l) > μ(v), o líquido vaporiza-se e a pressão do vapor aumenta até que a pressão de equilíbrio seja atingida, e a partir desse ponto μ(l) = μ(v). Pelo contrário, se μ(l) < μ(v) o vapor condensa-se e a sua pressão diminui até ao ponto de equilíbrio, admitindo que o vapor não se esgote.

A força motriz para a cristalização é dada como a diferença do potencial químico entre uma substância em solução e no seu estado cristalino, expressa como:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,s} - \mu_{i,c} \tag{2.9}$$

, onde $\mu_{i,s}$ é o potencial químico do componente *i* na solução, e $\mu_{i,c}$ no cristal.

A solução será supersaturada quando $\Delta\mu > 0$, e apenas nesta condição a nucleação ocorrerá espontaneamente. Na condição de equilíbrio, $\Delta\mu = 0$, os potenciais químicos para as fases líquida $(\mu_{i,s})$ e sólida $(\mu_{i,c})$ se igualam.

A definição de potencial químico, μ, também pode ser expressa em termos do potencial padrão, μ_0, e da atividade, a, como:

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln a_i \tag{2.10}$$

, onde R é a constante unviersal dos gases ideais, e T a temperatura absoluta.

A atividade em uma solução depende de como as moléculas se comportam quando diferentes componentes são misturados. Como os íons atuam em uma solução, ela depende principalmente das forças eletrostáticas presentes.

Em uma mistura ideal, o termo de concentração, c, pode ser usado em vez do termo de atividade, a. Mas quando há desvios da idealidade, as concentrações são modificadas por um coeficiente de atividade, γ.

A relação entre concentração e atividade para o componente i, em uma solução real, é descrita como:

$$a = c \cdot \gamma \tag{2.11}$$

, onde c é a concentração e γ é o coeficiente de atividade.

O coeficiente de atividade denota a influência de íons adicionais no sistema, o que significa que em uma solução ideal o coeficiente de atividade é aproximadamente igual a 1. Logo, a atividade pode ser aproximada como sendo igual à concentração, $a = c$.

Em soluções muito diluídas (concentração total dos íons menor do que 10^{-3} mol/L), as interações de um íon com sua vizinhança são desprezíveis e por isso pode-se considerar que a solução comporta-se idealmente. Nesse caso, essa aproximação em que se substitui a atividade pela concentração é válida (SMITH, 2007).

Nas soluções de eletrólitos reais, existem desvios consideráveis na energia livre de Gibbs devido a fortes interações de íons entre si, bem como às que ocorrem entre íons e moléculas de solvente. Grande parte destes desvios corresponde à energia de formação das atmosferas iônicas.

As dificuldades iniciais quando este assunto começou a ser abordado resultavam do fato de que para calcular a energia de interação dos íons era preciso conhecer as posições relativas dos íons e, por sua vez, as posições dos íons seriam condicionadas pelas energias de interação.

A teoria de Debye e Hückel descreve este desvio baseado em forças eletrostáticas em uma solução (BARLAND, 2012). Ela está fundamentada na resolução de um sistema de duas equações diferenciais: uma relativa à energia potencial dos íons (eletrostática) e outra relacionada à distribuição de energias dos íons.

Debye e Huckel tiveram o mérito de escolher um conjunto de simplificações e aproximações que permitiram a resolução deste problema, porém válidas apenas para sistemas com baixas concentrações iônicas.

Se o potencial químico de um cátion univalente M^+ for simbolizado por μ_+, e o de um ânion univalente X^- por μ_-, a energia de Gibbs total dos íons em uma solução eletricamente neutra é igual à soma dessas grandezas parciais molares. A energia de Gibbs molar de uma solução ideal é definida pela equação (2.12) (ANDERSON, 2005).

$$G_m^{ideal} = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} \tag{2.12}$$

Considerando-se uma solução real de M^+ e X^- com molaridades iguais,

$$G_m = \mu_+ + \mu_- \tag{2.13}$$

$$G_m = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} + RTln\gamma_+ + RTln\gamma_- \tag{2.14}$$

$$G_m = G_m^{ideal} + RTln\gamma_+\gamma_- \tag{2.15}$$

Todos os desvios em relação à idealidade estão contidos no último termo da equação (2.15). Entretanto, não existe nenhum procedimento experimental para separar o produto $\gamma_+\gamma_-$ nas contribuições dos cátions e ânions.

A solução mais conveniente é atribuir a responsabilidade pela não-idealidade da solução igualmente às duas espécies de íons. Então, um coeficiente médio de atividade, $\gamma_\pm$, para um dado sal $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, é definido como (ANDERSON, 2005):

$$\gamma_\pm = (\gamma_+{}^{\nu_+} \cdot \gamma_-{}^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \tag{2.16}$$

Para uma solução de um eletrólito 1:1, como o caso do $CaCO_3$, o coeficiente médio de atividade é dado como a média geométrica dos coeficientes de cada íon:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}} \tag{2.17}$$

O logaritmo do coeficiente médio de atividade é dado pela teoria de eletrólitos de Debye-Hückel como:

$$\log \gamma_\pm = -A\,|z_+ z_-| I^{1/2} \tag{2.18}$$

A equação (2.18) é chamada de lei limite de Debye-Hückel, e somente pode ser utilizada para soluções de eletrólitos com baixa força iônica (soluções diluídas), onde $\gamma_{\pm}$é o coeficiente de atividade médio, A é a constante de Debye-Hückel, z_{+} e z_{-} são as valências do cátion e ânion, respectivamente.

I é a força iônica definida por:

$$I = \frac{1}{2}\sum c_i \, z_i^2 \tag{2.19}$$

, onde c_i é a concentração em mol/L e i z_i a valência das espécies iônicas. A força iônica é uma medida do potencial elétrico devido aos íons existentes na solução, e não possui unidade.

A supersaturação (S) de uma solução é definida como a razão entre a concentração no seio da solução e a concentração no equilíbrio. Ela pode ser descrita pela equação (2.20),

$$S = \frac{c}{c^*} \tag{2.20}$$

, onde c é a concentração na solução, e c* a concentração de equilíbrio, definida a uma dada temperatura.

A força motriz para cristalização pode ser representada em termos da diferença de potencial químico de uma substância na solução supersaturada (1) e na solução saturada ou em equilíbrio (2) (SENNA, 2016).

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \frac{\mu_1}{RT} - \frac{\mu_2}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) \tag{2.21}$$

Logo, a expressão da força motriz para a cristalização pode ser escrita adimensionalmente como:

$$\ln S = \frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) \tag{2.22}$$

, onde a^* é a atividade de uma solução saturada, ou em equilíbrio, e S é a supersaturação fundamental.

Como pode ser observado pela Equação (2.22), a variação de potencial químico depende da temperatura (T) e da supersaturação (S). Consequentemente, a cristalização em uma solução pode ser induzida por essas duas variáveis.

Finalmente, a supersaturação pode ser definida em termos das atividades e de Ksp, que é dado como o produto das atividades no equilíbrio:

$$S = \left[\frac{(a_+)^{\nu_+} \cdot (a_-)^{\nu_-}}{Ksp}\right]^{\frac{1}{\nu}} = \left(\frac{IAP}{Ksp}\right)^{\frac{1}{\nu}} \tag{2.23}$$

, onde IAP é definido como o produto das atividades iônicas e Ksp é o produto de solubilidade.

No caso do carbonato de cálcio, a supersaturação para a fase da calcita (c) fica:

$$S_c = \sqrt{\frac{a_{Ca^{+2}} \cdot a_{CO_3^{-2}}}{Ksp_c}} \tag{2.24}$$

2.3.1. Análise da solubilidade

A solubilidade dos diferentes polimorfos do $CaCO_3$ pode ser encontrada utilizando-se as seguintes relações entre produto de solubilidade e temperatura (PLUMMER, 1982):

$$\log K_{sp,cal} = -171{,}906 - 0{,}0779\,T + \frac{2839{,}319}{T} + 71{,}595\ \log T \tag{2.25}$$

$$\log K_{sp,ar} = -171{,}977 - 0{,}0779\,T + \frac{2903{,}293}{T} + 71{,}595\ \log T \tag{2.26}$$

$$\log K_{sp,vat} = -172{,}1295 - 0{,}0779\,T + \frac{3074{,}688}{T} + 71{,}595\ \log T \tag{2.27}$$

, onde T é a temperatura absoluta em Kelvin.

Os produtos de solubilidade das equações (2.25) a (2.27) estão plotados como curvas baseadas no IAP em função da temperatura, além de duas curvas adicionais referentes à fase carbonato de cálcio amorfo (ACC), conforme a Figura 2.8. O eixo y deste gráfico, correspondente ao IAP, está em escala logarítmica.

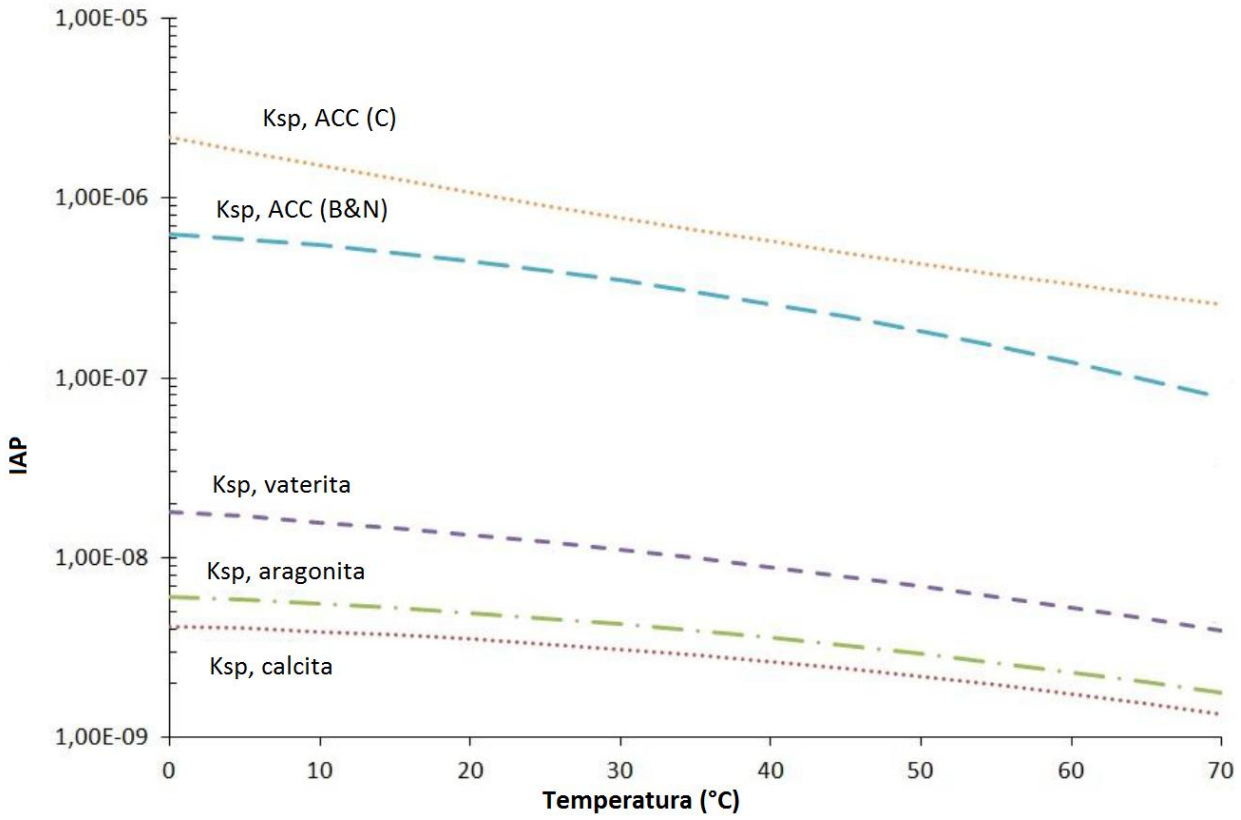

Figura 2.8 - Curvas de solubilidade do carbonato de cálcio através de um gráfico de IAP em função da temperatura (ANDREASSEN, 2012) [adaptada]

A primeira particularidade que se verifica neste gráfico é que as curvas de solubilidade não se cruzam em nenhum ponto. Isto significa que não há transição de fase direta, e sim mediada por solvente.

Se o IAP de uma solução exceder o produto de solubilidade do carbonato de cálcio amorfo (Ksp_{ACC}), o ACC irá precipitar espontaneamente antes que ocorra a transformação para um polimorfo mais estável.

Já a preferência pela formação da vaterita ocorre quando o produto da atividade iônica ($IAP = a_{Ca^{+2}} \cdot a_{CO_3^{-2}}$) inicial se encontra entre o produto de solubilidade do carbonato de cálcio amorfo (Ksp_{ACC}) e o produto de solubilidade da vaterita ($Ksp_{vaterita}$) (ANDREASSEN, 2012).

A dissolução da vaterita contribui para a formação da aragonita até que esta seja completamente transformada. A dissolução completa da vaterita induz uma diminuição acentuada no valor do IAP para o Ksp do próximo polimorfo (aragonita), com subsequente transformação para a forma mais estável, calcita.

Existe uma discordância na literatura sobre a curva de solubilidade da fase amorfa ACC, e duas curvas diferentes estão representadas no diagrama da Figura 2.8. Em 1989, BRECEVIC e NIELSEN (B&N) introduziram uma curva de solubilidade da fase amorfa. Porém, em 1992, CLARKSON et al. (C) alegaram que a curva de solubilidade da fase amorfa está acima da curva de solubilidade proposta por Brecevic e Nielsen. Os resultados de Clarkson mostram que, em temperaturas abaixo de 25 °C, a interação do íon CO_3^{-2} com o Ca^{+2} é significativamente maior do que as publicações anteriores sugeriram.

Finalmente, existe uma concordância de que, em ambas as curvas demonstradas no diagrama, o produto de solubilidade Ksp_{ACC} decai com o aumento da temperatura, implicando dizer que a solubilidade do ACC diminui com o aumento da temperatura.

A transição entre os polimorfos com a temperatura pode ser atribuída às vibrações térmicas. A aragonita é coordenada a nove átomos de oxigênio para cada átomo de cálcio, provavelmente devido ao aumento nos raios efetivos dos átomos de cálcio a temperaturas mais altas (HAN, 2006).

Uma outra variável que impacta diretamente no poliformismo do carbonato de cálcio é o pH. Alterações nos valores iniciais de pH têm impacto na força iônica da solução, que está relacionada à supersaturação. Um pH inicial mais alto leva a uma maior concentração de íons carbonato e por consequência a uma supersaturação maior.

Finalmente, pode-se observar pela Figura 2.8 que o produto de solubilidade de todas as formas diminui em temperaturas mais altas, o que é bastante incomum para substâncias orgânicas e inorgânicas. Esta é uma particularidade do carbonato de cálcio, que ocorre pelo fato do CO_2 ter solubilidade em água inversamente proporcional à temperatura.

A tabela 2.1 apresenta a relação de equilíbio termodinâmico que existe para cada possibilidade que a relação *IAP-Ksp* pode apresentar.

IAP - Ksp	$\Omega = \frac{IAP}{Ksp}$	$SI = log\ \frac{IAP}{Ksp}$	**Resultado**
IAP < Ksp	< 1	Negativo	Dissolução
IAP > Ksp	> 1	Positivo	Precipitação
IAP = Ksp	1	0	Equilíbrio

Tabela 2.1 - Relações entre IAP, Ksp e SI (ANDERSON, 2005).

Nesta tabela, a variável *SI* é denominada como o índice de saturação, definida como log (IAP/Ksp). É importante ressaltar que o resultado de precipitação ou dissolução do sal é uma possibilidade prevista pela termodinâmica, porém só irá ocorrer caso seja cineticamente viável.

Neste trabalho, o cálculo das atividades de cada espécie iônica foi realizado utilizando-se a formulação de Davies. A equação de Davies é uma extensão empírica da teoria de Debye-Hückel, apresentada na seção 2.3, que pode ser usada para calcular os coeficientes de atividade de soluções eletrolíticas em concentrações relativamente altas a 25 °C. A forma final da equação fornece o coeficiente médio de atividade molar de um eletrólito que se dissocia em íons com cargas z_1 e z_2 como uma função da força iônica *I*, explicitada na Equação 2.28:

$$\log \gamma_{\pm} = 0{,}5 \cdot z_1 \cdot z_2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}30 \cdot I \right) \tag{2.28}$$

O segundo termo (0.30·*I*) vai para zero à medida que a força iônica vai para zero, então a equação se reduz à equação de Debye-Hückel para baixas concentrações iônicas. No entanto, à medida que a concentração aumenta, o segundo termo se torna cada vez mais importante, de modo que a equação de Davies pode ser usada para soluções muito concentradas que não permitem o uso da equação de Debye-Hückel. Para eletrólitos 1:1, a diferença entre os valores medidos e aqueles calculados com esta equação é de cerca de 2% para soluções 0,1 M.

Como as concentrações utilizadas durante os testes são relativamente baixas, com ordem de grandeza de 10^{-3} mol/L a 10^{-2} mol/L, a formulação de Davies pode ser empregada sem comprometimento de dados. Esse fato é especialmente verdadeiro durante o início dos testes, onde o erro deve ser o mínimo possível, já que a supersaturação nos instantes de tempos iniciais é relativamente baixa.

2.3.2. Transformação

A transformação das fases termodinamicamente menos estáveis para as mais estáveis é um resultado da dissolução e recristalização. Teoricamente, todo o carbonato de cálcio precipitado deve eventualmente se transformar em calcita. Este fenômeno é explicado pela lei de estágios de Ostwald. A taxa que determina a reação de dissolução ou o crescimento determinará a taxa de transformação. No entanto, a cinética pode ser tão lenta a ponto que a transformação “nunca” ocorra e as fases metaestáveis sejam estabilizadas (FLATEN, 2010).

A transformação de vaterita em aragonita ou calcita é conhecida por ser rápida, portanto, a vaterita é raramente encontrada na natureza. Enquanto isso, aaragonita é mais comum e se estabiliza mais facilmente, principalmente em ecossistemas marinhos, como por exemplo em conchas, exoesqueletos de corais e moluscos, e fósseis (BESSLER, 2008).

A presença de aragonita também é muito comum em rochas metamórficas de alta pressão, como aquelas formadas em zonas de subducção, que nada mais são do que áreas de convergência de placas tectônicas. Isto ocorre porque a transformação de aragonita em condições de alta pressão em conjunto com concentrações residuais de Mg^{+2} é extremamente lenta. A taxa de transformação é dependente de fatores externos, como co-solventes, presença de íons externos (como o Mg^{+2}), e campos externos, como por exemplo o campo magnético.

2.4. Cinética de formação de cristais

A formação de uma nova fase sólida é iniciada pela nucleação em solução supersaturada. A fase sólida precipita inicialmente em um sedimento amorfo com um diâmetro entre 10 nm e 70 nm. Então, a transformação e os processos de dissolução e recristalização resultam em uma mistura de formas cristalinas hidratadas de carbonato de cálcio (hexahidratado e monohidratado) e três polimorfos cristalinos anidros (vaterita, aragonita e calcita).

A nucleação e o crescimento de vaterita são de especial interesse e o mecanismo de formação das partículas de carbonato de cálcio é um assunto de debate em curso. Existem duas explicações para a formação de partículas primárias de carbonato de cálcio na literatura.

O conceito de nano-agregação afirma que as esferas são o resultado da rápida agregação de *clusters* (conjunto de átomos, moléculas ou pares iônicos) de tamanho nanométrico formados inicialmente, antes da própria nucleação. Esse conceito é relativamente novo, e leva ao surgimento de novas fases de carbonato de cálcio amorfo (ACC), e também a um novo caminho energético para a formação do cristal final, visto que a teoria de PNC's (*prenucleation clusters*) considera a formação de *clusters* estáveis, com uma energia de ativação muito baixa, como reportado por GEBAUER (2008, p. 1819-1822), PIETRO (2014, p. 1437-1447) e RODRÍGUEZ-BLANCO (2011, p. 265-271).

O conceito de crescimento esferulítico clássico (TCN) defende que uma partícula de $CaCO_3$ com características policristalinas origina-se da formação de um único núcleo metaestável, seguido de ramificação deste pequeno cristal, muitas vezes mencionado como *ripening* (recristalização) de cristais.

Apesar da teoria emergente de PNC´s parecer ser bastante válida para alguns casos de cristalização de carbonato de cálcio em específico, com algumas validações experimentais iniciais (GEBAUER, 2008; RODRÍGUEZ-BLANCO, 2011); este texto levará em consideração apenas a teoria clássica da nucleação (TCN), que já é bem estabelecida há décadas na literatura.

Além disso, o foco deste trabalho não é questionar esta nova teoria, visto que todo o sistema experimental foi concebido para análises em escala micrométrica, e não nanométrica como as PNC's exploram.

2.4.1. Nucleação

De acordo com a teoria clássica da nucleação (TCN), a precipitação se inicia a partir da nucleação. O processo de formação da incrustação está representado na Figura 2.9.

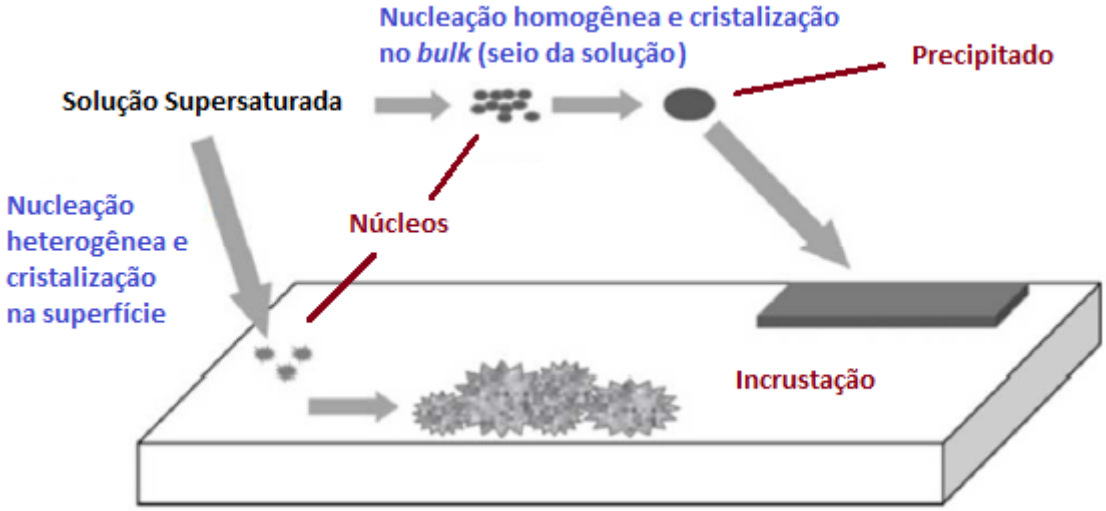

Figura 2.9 - Representação esquemática da formação de incrustação (ALABI, 2015) [adaptada]

Os cristais devem primeiro se formar e depois crescer a partir da solução. É importante ressaltar que a condição de supersaturação não é necessariamente suficiente para a ocorrência da cristalização, como abordado brevemente na seção anterior (subcapítulo 2.4). A existência da supersaturação, que apresenta concentrações acima das referentes ao equilíbrio termodinâmico; somente vai gerar precipitação caso a barreira energética ligada à formação de superfície seja sobreposta, encontrando-se em um determinado estado (NIELSEN, 1987).

A nucleação é decorrente da interação entre íons e moléculas, que leva a formação de uma partícula de tamanho crítico definida como núcleo, de escala nanométrica. Estes núcleos respondem com centros ativos, a partir dos quais ocorre um crescimento espontâneo, tendo como causas a agitação do sistema, partículas em suspensão, bolhas de gás e corrosão nas paredes de tubulações. O processo de nucleação determina o tamanho e a distribuição de tamanho dos núcleos produzidos, sendo uma etapa limitante em termos energéticos (BOIM, 2003).

A Figura 2.10 demonstra de forma simplificada os processos de nucleação homogênea e heterogênea.

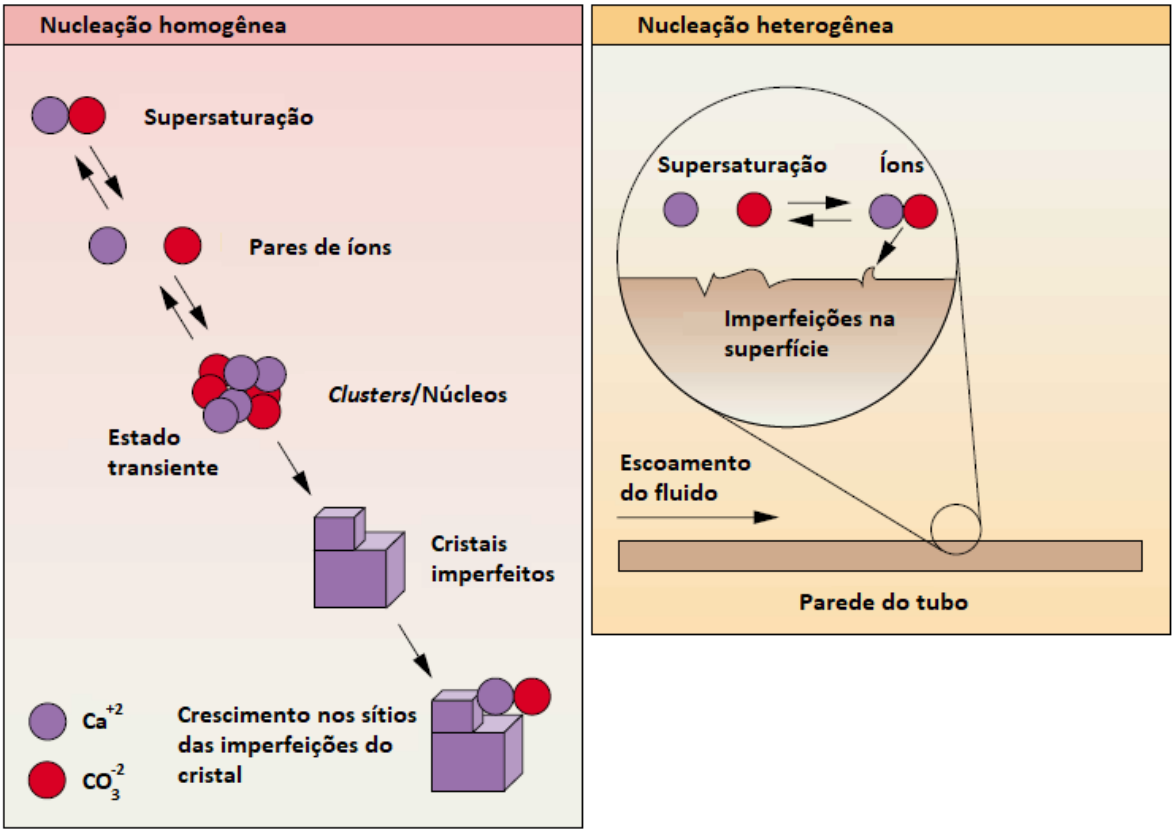

Figura 2.10 - Processos de nucleação homogênea e heterogênea (CRABTREE, 1999) [adaptada]

A nucleação homogênea refere-se a uma nucleação no volume da solução, onde a partícula pode ser nucleada em qualquer ponto do sistema, pois não existem sítios preferenciais. Pode-se admitir, com uma aproximação razoável, que as partículas sólidas adquirem uma forma esférica simples e que os átomos (moléculas ou pares iônicos) se agregam a essas partículas em todos os pontos de sua superfície. Em escala atômica o processo de precipitação começa com uma aproximação de átomos adjacentes.

Existe um raio crítico (r*) que é necessário para que o embrião (ou semente) atinja para que se torne um núcleo estável, e posteriormente cresça. Caso o raio do embrião seja menor que r*, ele tende a dissolver-se.

Essencialmente, ΔG representa a energia de ativação necessária para a nucleação da nova fase mais estável. Para que a formação da fase cristalina ocorra, ΔG deve ser negativo, determinando assim uma zona de estabilidade anterior ao raio crítico e uma zona de precipitação espontânea posterior ao mesmo (Figura 2.18). Esse processo de surgimento de uma nova fase é definido como uma transição de primeira ordem (BENNING, 2007). A Figura 2.11 demonstra a energia livre versus raio para núcleos incipientes.

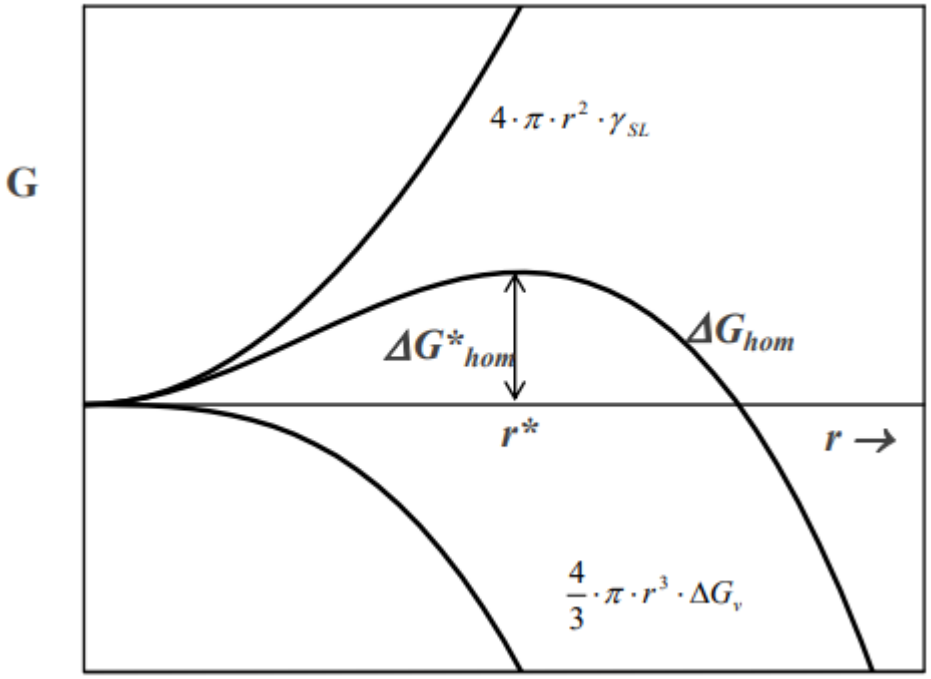

Figura 2.11 - Gráfico da variação da energia livre em função do raio (MULLIN, 2001, p. 183) [adaptada]

Em linhas gerais, a energia livre total de nucleação, ΔG, pode ser vista como a soma da energia usada na formação de uma partícula por condensação de átomos, $-\Delta G_P$, que é proporcional a r^3, e a energia obtida pela criação da superfície de partículas, ΔG_S, que é proporcional a r^2. A energia livre total de nucleação, ΔG, pode assim ser expressa como:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \tag{2.29}$$

, onde r é o raio do núcleo, ΔG_v é a energia livre por unidade de volume do núcleo, e γ_{SL} é a energia livre por unidade de área da interface do núcleo (tensão interfacial).

Portanto, a energia crítica da nucleação é governada pela magnitude da energia livre na interface e a força motriz. Normalmente, quanto menor esta energia crítica, mais facilmente a nucleação poderá ocorrer (BENNING, 2007).

No entanto, a nucleação homogênea é menos provável de acontecer, visto que há a necessidade da criação da superfície dos núcleos homogêneos, o que significa aumento de energia livre interfacial disponível no sistema reacional, exigindo uma situação de supersaturação ou sub-resfriamento que provoque essa supersaturação como força motriz necessária para a sua ocorrência (MARQUES, 2015).

A nucleação heterogênea ocorre em sítios pré-existentes, como por exemplo, partículas em suspensão ou demais interfaces livres em contato com o fluido. A nucleação heterogênea tende a ocorrer na interface fluido-sólido, como superfícies rugosas em tubos, perfurações, acidentes ou bloqueios. Ela dispensa a barreira potencial da etapa de surgimento dos núcleos, portanto necessita de uma energia disponível menor para ocorrer. Sendo assim, esta forma de nucleação é mais comumente observada (MARQUES, 2015).

Um fator relevante durante o processo de nucleação é a identificação do tempo de indução (t_{ind}). O tempo de indução corresponde ao somatório do tempo necessário para o sistema atingir o estado estacionário, seguido do tempo para a ocorrência de um núcleo estável e o tempo para o núcleo crescer até um tamanho que possa ser detectado (FLATEN, 2010).

De maneira geral e simplicada, pode-se dizer que o tempo de indução tem sensibilidades distintas com T, γ e S, podendo ser aproximado pela relação 2.30 (MULLIN, 2001):

$$log(t_{ind})\ \alpha\ \left[\frac{\gamma^3}{T^3(logS)^2}\right] \tag{2.30}$$

Em geral, pode-se verificar que o tempo de indução varia inversamente com a temperatura, de modo que a elevação na temperatura provoca o aumento da energia cinética e o número de choques das partículas do sistema, consequentemente, reduzindo o tempo de indução. A supersaturação do sistema, S, também se relaciona inversamente com o tempo de indução.

Entretanto, como explicitado na Equação 2.29, o termo de energia livre interfacial atua na formação de novas superfícies para início da nucleação. Logo, atua como uma barreira potencial de forma tal que, quanto maior for essa tensão interfacial, maior será o tempo de indução.

Como abordado na seção 2.2, na Figura 2.2, é possível acompanhar a precipitação do carbonato de cálcio através da evolução do pH do meio reacional. Logo, ferramentas para medir mudanças no pH são adequadas para detectar quando o sistema de carbonato de cálcio começa a precipitar na forma de cristais.

O monitoramento do pH foi utilizado em experimentos anteriores para medir o tempo de indução, por LINDENBERG, em 2009. Este trabalho visava determinar o efeito da temperatura na cinética de nucleação do ácido α-L-glutâmico, através de medidas de pH. Além deste trabalho, GOMÉZ-MORALES et al., em 1996, usaram o pH como ferramenta de medição quando investigaram a nucleação de carbonato de cálcio em diferentes condições iniciais de pH.

Outro método utilizado para medir o tempo de indução a partir de dados experimentais é através da condutividade (σ). A condutividade elétrica é indicativa da facilidade de uma solução em conduzir corrente elétrica. É o recíproco da resistividade elétrica (ρ). Os íons possuem uma carga elétrica negativa ou positiva, que permitem que a corrente passe entre os eletrodos em uma solução, quando um campo elétrico é aplicado (ZUMDAHL, 2005).

A condutividade elétrica pode, portanto, ser usada para inferir a concentração de íons em uma solução, que depende da força iônica. Este método foi usado anteriormente em experimentos para determinar o tempo de indução de carbonato de cálcio em MEG e água (FLATEN, 2010).

Finalmente, ZEPPENFELD utilizou este método em 2010 para determinar o tempo de indução de precipitação de calcita a partir de soluções aquosas com diferentes concentrações de Ca^{+2} e HCO_3^-. Ele verificou que a taxa de nucleação aumentou com a elevação da supersaturação, que está em acordo com a teoria clássica da nucleação. Para diferentes soluções com valores semelhantes de supersaturação, a relação HCO_3^-/ Ca^{+2} não teve influência significativa na taxa de nucleação.

2.4.2. Crescimento

Diferentes mecanismos de crescimento podem ser classificados para o crescimento de cristais de acordo com suas leis de taxas mássicas. Existem três modelos cinéticos propostos na literatura, denominados: exponenciais, parabólicos e a lei de taxa linear (NIELSEN, 1987).

Os três modelos podem ser explicados pela seguinte classificação de mecanismos: nucleação superficial em 2D, crescimento em espiral e crescimento irregular, respectivamente.

Para que ocorra o crescimento do cristal, os átomos, íons ou moléculas se ligam aos centros ativos, também chamados de *kinks*. Essas unidades de crescimento se incorporam aos cristais nas posições de rede onde as forças atrativas são maiores; e quando um plano é totalmente preenchido, um novo "centro de cristalização" deve ser criado. Este processo é exemplificado pela Figura 2.12.

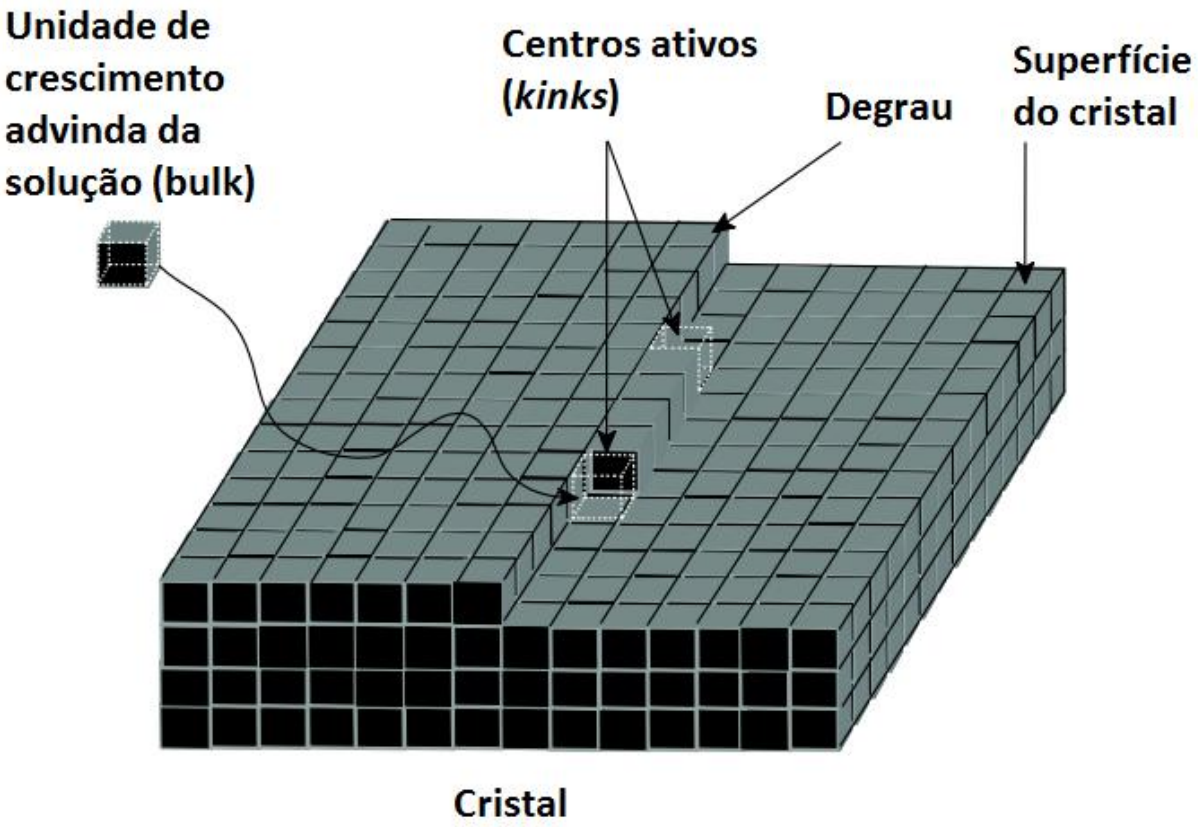

Figura 2.12 - Ilustração do crescimento de um cristal (LI, 2016) [adaptada]

O tipo de crescimento é determinado por dois mecanismos principais: o mecanismo determinante da taxa de reação e o mecanismo determinante da taxa de difusão.

Quando a força motriz (supersaturação S) é muito alta, o mecanismo dominante é o mecanismo da taxa de difusão, que favorece o seguinte tipo de crescimento:

- (a) Crescimento irregular: ocorre em altas supersaturações. Essa condição permite que as unidades de crescimento se incorporem em qualquer lugar na superfície do cristal (nas faces, nos degraus, e nos *kinks*). A nucleação na superfície é rápida e a superfície se torna rugosa, irregular. Aqui a ordem da taxa de crescimento, g, é 1.

O crescimento irregular é um tipo de crescimento adesivo, que pode levar ao crescimento dendrítico de planos ou cantos mais próximos da supersaturação no *bulk*. Este fenômeno é típico para cristais de neve cristalizando a baixas temperaturas, mas também é observado no sistema de carbonato de cálcio (BARLAND, 2012).

Existem dois tipos principais de crescimento quando a reação é o mecanismo determinante da taxa:

- (b) Crescimento bidimensional, ou crescimento de nucleação 2D: ocorre em supersaturações relativamente altas. A nucleação aparece na superfície do cristal, e quando o primeiro núcleo 2D é formado, novos centros ativos estarão disponíveis para a continuação do crescimento. Se a taxa de crescimento lateral é maior do que a taxa de crescimento de nucleação, o cristal cresce em camadas suaves, se tornando mais liso ao final do processo. Nesse tipo de crescimento, a ordem da taxa de crescimento, g, é maior que 2.
- (c) Crescimento em espiral: ocorre em supersaturações relativamente baixas. Os centros ativos são criados a partir de deslocamentos nas faces do cristal, que promovem o crescimento. Os deslocamentos em forma de parafuso dão a possibilidade do crescimento em uma “escada em espiral”. Neste caso, a ordem da taxa de crescimento, g, é igual a 2.

Esses três mecanismos de crescimento são representados na Figura 2.13.

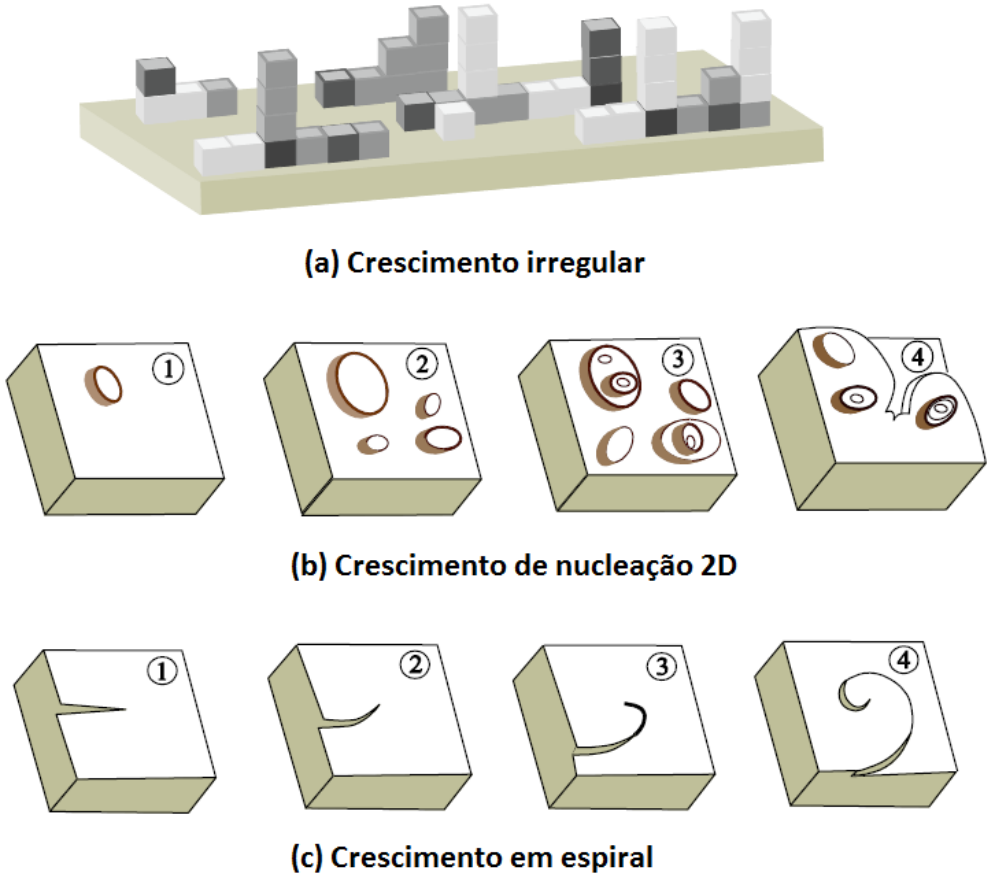

Figura 2.13 - Representações dos mecanismos de crescimento (LI, 2016) [adaptada]

As transições dos mecanismos de crescimento podem ser melhor observadas a partir de curvas de taxa de crescimento (G) versus supersaturação (S), representadas na Figura 2.14.

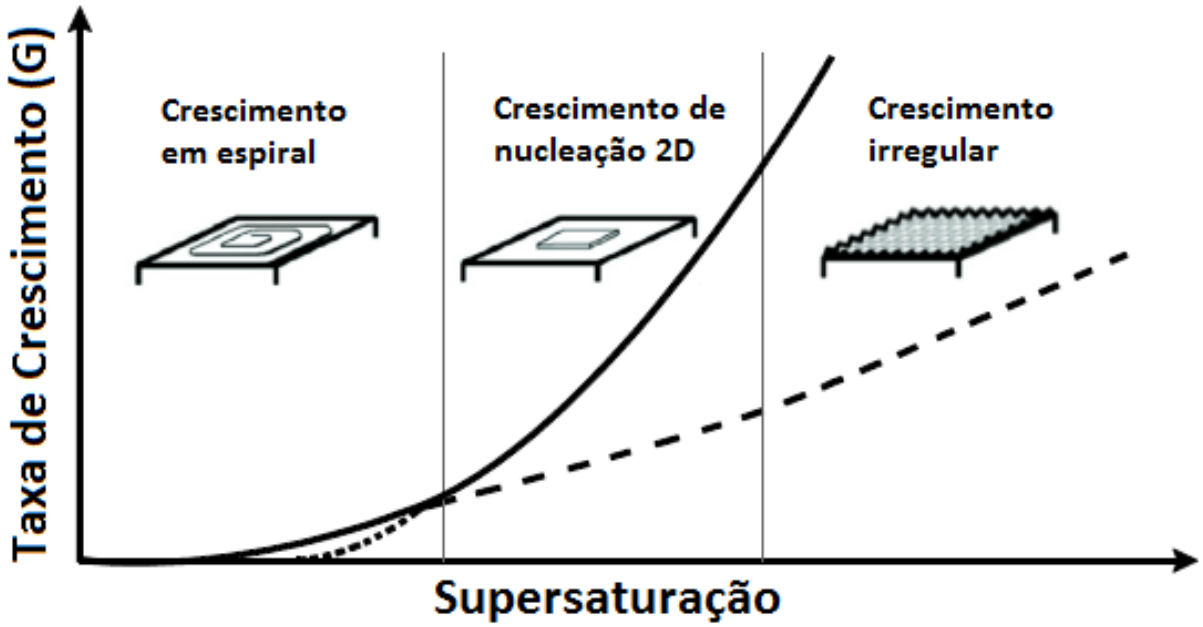

Figura 2.14 - Transições dos mecanismos de crescimento a partir de curvas de taxa de crescimento (G) versus supersaturação (LI, 2016) [adaptada]

Na Figura 2.14, pode-se observar uma típica progressão dos mecanismos de crescimento na face de um cristal. Em baixas supersaturações, o mecanismo de crescimento em espiral (linha sólida) é mais rápido do que o crescimento de nucleação 2D (linha pontilhada) e é o mecanismo predominantemente observado nesta região.

Acima de uma certa supersaturação, no entanto, a taxa de crescimento de nucleação 2D (agora desenhada como uma linha sólida) pode ultrapassar o crescimento em espiral (a linha tracejada agora representa uma continuação da expressão da taxa de crescimento em espiral). Finalmente, quando a supersaturação é suficientemente alta, o regime de crescimento irregular pode ser alcançado.

2.4.3. Agregação

Além de crescer na solução supersaturada, as partículas de cristal nucleadas tendem a se agrupar em agregados, ocasionando um declínio do número total de partículas em suspensão.

No entanto, o volume das partículas ainda pode ser o mesmo. Se as partículas agrupadas são pequenas o suficiente para que as forças de van der Waals sejam maiores que as forças gravitacionais, elas podem permanentemente se ligar e crescer coletivamente (MULLIN, 2001).

Esse fenômeno é frequentemente chamado de agregação, embora outros termos como "aglomeração", "coagulação" e "floculação" sejam amplamente utilizados. A forma do cristal agregado irá mudar quando duas ou mais partículas crescerem juntas. A agregação pode se configurar como uma considerável fonte de incerteza em experimentos de crescimento de cristais.

2.5. Campos Magnéticos (*MF – Magnetic Fields*)

A utilização de campos magnéticos está se tornando uma alternativa relevante em relação ao tratamento químico convencional na prevenção de formação de incrustações em escala industrial e em outros sistemas comerciais de água (por exemplo, caldeiras de aquecimento).

A expectativa nesta tecnologia é baseada principalmente em sua importância ecológica e seus custos relativamente baixos de implementação e manutenção, em comparação com os métodos clássicos de tratamento químico. O tratamento químico da água envolve a utilização de fosfonatos, que são prejudiciais ao meio ambiente em longo prazo.

Além disso, por causa das constantes mudanças na dureza[4] da água, não é possível determinar exatamente a concentração correta destes produtos químicos. Esse processo também pode ser prejudicial à saúde humana, se tal água for usada como água potável (KOBE, 2002).

Vários artigos sobre a influência de campos magnéticos (MF) e eletromagnéticos (EMF), estáticos ou variáveis, nas propriedades físico-químicas da água ou soluções aquosas e suspensões, já foram publicados.

[4]A dureza é uma propriedade relacionada com a concentração de íons de determinados minerais dissolvidos em uma determinada solução. A dureza da água é predominantemente causada pela presença de sais de Cálcio e Magnésio, de modo que os principais íons levados em consideração são os de Cálcio (Ca^{+2}) e Magnésio (Mg^{+2}).

Os efeitos destes campos ainda atraem muita pesquisa e apresentam muitas questões não completamente elucidadas. As alterações causadas pelo MF dependem de muitos fatores, como a intensidade do campo, a direção do campo aplicado, o tempo da exposição magnética, a vazão das soluções, os aditivos presentes no sistema e o pH. Existem relatos de efeitos causados porcampos magnéticos externos durarem até 200 h após a remoção do dispositivo de aplicação do referido campo. Este fenômeno é conhecido como "memória magnética" (HOLYSZ, 2007).

Os dados disponíveis na literatura são bastante confusos devido às contradições encontradas nos resultados de grande parte dos trabalhos publicados. As principais desvantagens mencionadas na literatura são: fenômenos físico-químicos complexos que ocorrem simultaneamente, ausência de modelos teóricos confiáveis disponíveis para otimização e dificuldades em se obter resultados reprodutíveis em escala de laboratório (KOBE, 2002).

Além disso, grande parte dos resultados mais positivos foi relatada em aplicações industriais de larga escala, ou em escala piloto, assim como relatado por MARQUES (2015), na planta piloto localizada no NIDF; e SCHLÜTER (2014), em uma unidade de tratamento de água do CENPES.

Um mecanismo satisfatório que englobe os efeitos do campo magnético sobre o processo de formação de incrustações ainda não está proposto na literatura. Contudo, é evidente que uma profunda compreensão do processo de incrustação na presença de campos magnéticos deve envolver uma descrição dos processos físicos, o que deve influenciar a nucleação do carbonato de cálcio nos estágios iniciais da formação dos cristais (KOBE, 2003).

É necessário fazer uma breve revisão sobre alguns aspectos fundamentais do magnetismo, antes de abordar as aplicações do campo magnético encontradas na literatura. Esses conceitos serão explorados nos subcapítulos 2.5.1 a 2.5.5, e suas aplicações como inibidores de incrustações no 2.5.6.

2.5.1. Modelo do Magnetismo Atômico

A principal característica de um objeto em interação magnética atrela-se ao fato de essa interação mostrar-se particularmente intensa em determinadas regiões e menos intensas em outras regiões ao longo de sua extensão ou, em caso de tamanho desprezível, ao seu redor. A cada uma dessas regiões de forte interação dá-se o nome de polo magnético (m). São os equivalentes magnéticos das cargas elétricas, conhecidos também como monopolos magnéticos. Sua existência não é estabelecida experimentalmente apesar de décadas de tentativas de sua detecção. Ocorrem sempre aos pares N e S, e na superfície da amostra. Tais polos são inseparáveis, e juntos formam o que se denomina dipolo magnético (NOVAK, 1999).

Em essência, todo magnetismo conhecido atrela-se de alguma forma à presença de cargas elétricas em movimento. Mesmo em ímãs naturais, materiais onde não se verifica a presença de correntes macroscopicamente mensuráveis em suas estruturas, tal afirmação é valida. O magnetismo em ímãs naturais e demais materiais magnéticos associa-se à cinemática das cargas elétricas (prótons e elétrons, com destaque para os últimos) presentes em suas estruturas microscópicas, ou seja, nos átomos que os compõem.

Recorrendo ao modelo clássico de Bohr podemos supor que cada elétron de um átomo descreve uma órbita (circular) em torno do núcleo atómico, sendo portanto equivalente a uma corrente microscópica. Esta corrente origina um campo magnético idêntico ao que seria criado por um dipolo magnético colocado no centro da corrente circular. Este dipolo equivalente à corrente circular é caracterizado por um momento angular, o momento angular orbital.

Embora o modelo de Bohr seja um modelo clássico e como tal inadequado para investigar o magnetismo que é essencialmente um efeito quântico, a teoria quântica também prevê que os elétrons de um átomo são a origem do respectivo momento magnético. Além disso, o resultado obtido a partir da teoria quântica para o momento angular orbital é igual ao resultado clássico.

Além do momento angular orbital, sabe-se que cada elétron se comporta como se tivesse um momento angular intrínseco, o chamado momento angular de *spin* (ou simplesmente *spin*). Esta contribuição para o momento angular não tem uma analogia clássica e não pode, por isso, ser calculada classicamente.

Os dois momentos angulares associados ao elétron: o momento angular orbital, em torno do núcleo do átomo; e o momento angular de spin, ao redor do seu próprio eixo, estão representados na Figura 2.15.

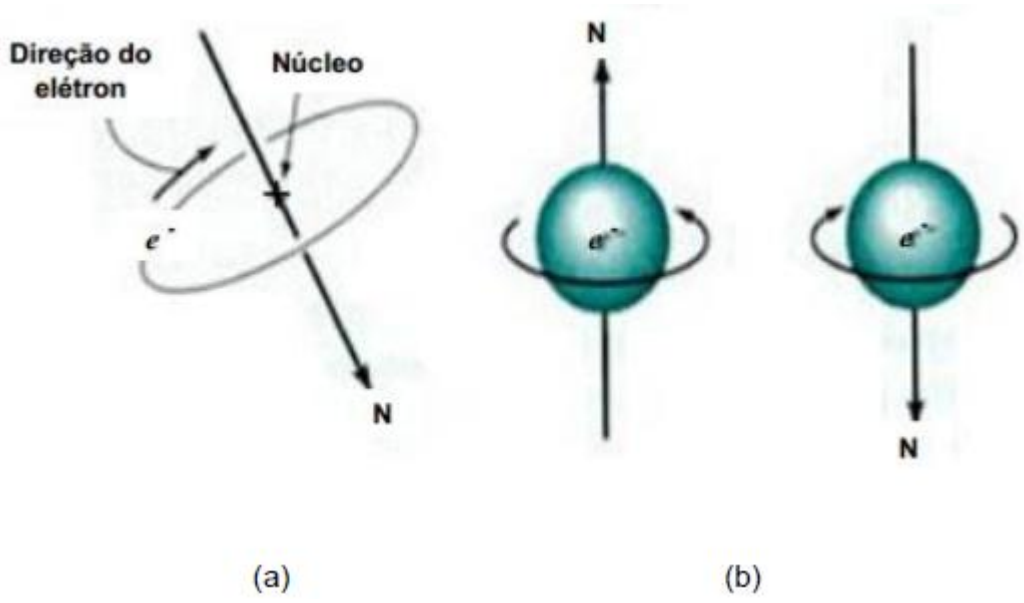

Figura 2.15 - Representação dos dois tipos de movimentos do elétron: (a) movimento orbital ao redor do núcleo e (b) movimento de spin em torno do seu próprio eixo (GOMES, 2009)

Os elétrons de um átomo são caracterizados por um conjunto de números quânticos: n, l, m_l, m_s. O número quântico magnético, m_l, pode tomar valores compreendidos entre $+l$ e $-l$, enquanto que o número quântico de *spin* $m_s = \pm 1/2$.

Nos átomos, os elétrons estão em movimento e este movimento cria um momento magnético, que é conhecido como magnéton de Bohr (μ_B), e sua magnitude é de $9{,}27 \times 10^{-24}$ A·m^2. O momento magnético de spin para cada elétron em um átomo é de $\pm \mu_B$ (sinal positivo – spin ↑ e negativo – spin ↓), sendo a contribuição do momento magnético orbital igual a $m_l \mu_B$, onde m_l representa o número quântico magnético do elétron, como apresentado inicialmente (CALLISTER, 2012).

As propriedades magnéticas dos materiais são determinadas pelas interações que ocorrem entre um campo magnético externo e os momentos de dipolo magnéticos dos átomos constituintes. O momento magnético global de um átomo é o resultado do somatório das contribuições dos momentos magnéticos de cada um dos elétrons, incluindo o cancelamento dos momentos de spin e orbital dos pares eletrônicos.

O momento magnético resultante será nulo caso os dois elétrons encontrem-se emparelhados no mesmo orbital, pois como consequência da regra de Hund, estes elétrons deverão ter spins invertidos. Dessa forma, serão contabilizados apenas os elétrons desemparelhados para o cálculo do momento magnético. Assim, materiais formados por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente (CALLISTER, 2012).

Geralmente, três grandezas físicas são descritas na área de propriedades magnéticas, são elas: a indução magnética (B), o campo magnético (H) e a magnetização (M). A indução magnética é o campo proveniente da própria magnetização do material e do campo externo aplicado. A relação entre eles é dada através da equação 2.31:

$$B = \mu_0(H + M) \tag{2.31}$$

, em que μ_0 representa a permeabilidade magnética no vácuo ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m).

A magnetização, M, pode ser definida pela relação [$M = m/V = n\ \mu_B/V$], onde m é o momento magnético total, que corresponde ao número total de átomos n que possuem elétrons desemparelhados, multiplicado pelo momento magnético elementar μ_B (magnéton de Bohr), dividido pelo volume V que ele ocupa (CULLITY, 2009).

Os materiais também podem ser descritos através de outras importantes propriedades como a susceptibilidade (χ) e a permeabilidade magnética (μ), conforme descrito pelas equações 2.32 e 2.33:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{2.32}$$

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{2.33}$$

A susceptibilidade magnética é a medida da efetividade com que um campo magnético externo induz o dipolo magnético no material. Já a permeabilidade magnética é definida como a razão entre a indução magnética e a intensidade do campo magnético (CULLITY, 2009).

2.5.2. Comportamentos Magnéticos

Os materiais, em sua grande maioria, exibem magnetismo reduzido e somente quando estão na presença de um campo magnético externo pode-se classificá-los quanto aos tipos de interação e alinhamento entre os seus momentos de dipolos magnéticos. Assim, diante da resposta que apresentam quando submetidos à aplicação de um campo magnético externo, os materiais são classificados em cinco tipos principais: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (CULLITY, 2009). Essa classificação é definida pela extensão da interação entre os dipolos magnéticos dos elétrons dos materiais sólidos com o campo magnético aplicado.

Os diamagnéticos são materiais cujos átomos possuem camadas eletrônicas completas nas quais os momentos magnéticos estão emparelhados e se cancelam, não apresentando magnetização resultante. Quando na presença de um campo magnético externo, eles são fracamente magnetizados no sentido oposto do campo magnético aplicado. Isto se deve ao surgimento de pequenas correntes localizadas no interior do material criando seu próprio campo magnético em oposição ao campo magnético aplicado. Dessa forma, apresentam valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética. Alguns exemplos são: metais como Prata (Ag), Mercúrio (Hg), Bismuto (Bi), Ouro (Au); a maioria dos não-metais (Boro (B), Silício (Si) e Fósforo (P)); gases nobres; diversos íons (Na^+, Cl^- e seus sais; moléculas diatômicas H_2, N_2); água e grande parte dos compostos orgânicos (CULLITY, 2009).

Os materiais paramagnéticos são materiais cujos átomos possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. Os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente não havendo uma magnetização macroscópica global. Porém, a aplicação de um campo magnético externo provoca o alinhamento dos dipolos na direção do campo e sua intensidade de magnetização é proporcional ao mesmo. Esses compostos apresentam valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética. Exemplos: alguns metais (Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Alumínio (Al)); alguns gases diatômicos (O_2, NO); íons de metais de transição e metais; sais e óxidos de terras raras (CULLITY, 2009).

Os ferromagnéticos são os materiais que possuem momentos de dipolos magnéticos permanentes que interagem entre si causando alinhamento paralelo. Em outras palavras, apresentam magnetização espontânea na ausência de campo externo. Quando estão sob a influência de um campo externo, seus momentos de dipolos magnéticos se alinham na direção e sentindo do campo, podendo seguir orientados mesmo com a sua retirada. Um material ferromagnético atinge a máxima magnetização, chamada de magnetização de saturação (Ms), quando todos os dipolos magnéticos estão alinhados com o campo magnético aplicado. Esse efeito é dependente da temperatura: acima de uma temperatura crítica, denominada de temperatura de Curie (Tc), este alinhamento é destruído e o material comporta-se como paramagnético. Estes materiais apresentam valores altos e positivos de susceptibilidade magnética. Exemplos: metais de transição (Fe, Co e Ni); terras raras (Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er) e Túlio (Tm)); ligas de elementos ferromagnéticos e algumas ligas de Mn (MnBi) (CULLITY, 2009).

Os antiferromagnéticos são materiais que possuem momentos de dipolos magnéticos alinhados em sentido antiparalelo, levando a uma magnetização nula. Quando são expostos a um campo magnético externo, os momentos se orientam na direção do campo. Acima da temperatura crítica, chamada de temperatura de Néel (TN), o alinhamento antiparalelo desaparece e o material passa a comportar-se como paramagnético. Neste caso, os materiais possuem valores pequenos e positivos de susceptibilidade magnética. Exemplos: compostos de metais de transição (MnO, FeO, CoO, NiO, MnS, $CuCl_2$) (CULLITY, 2009).

Os ferrimagnéticos são aqueles materiais que apresentam um alinhamento semelhante aos antiferromagnéticos, porém com momentos de dipolos magnéticos de magnitudes diferentes, fazendo com que possuam uma pequena magnetização espontânea. Esses materiais possuem valores elevados e positivos de susceptibilidade magnética. A magnetita (Fe_3O_4) e as ferritas $M^{2+}O{\cdot}Fe_2O_3$ (M= Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Mg) são alguns exemplos (CULLITY, 2009).

Na Figura 2.16, são ilustrados os diferentes tipos de comportamentos magnéticos encontrados nos materiais com suas respectivas orientações de dipolo magnético. Também se pode observar o alinhamento dos spins eletrônicos para materiais com e sem domínios magnéticos, esses domínios serão explorados na seção seguinte (2.5.3).

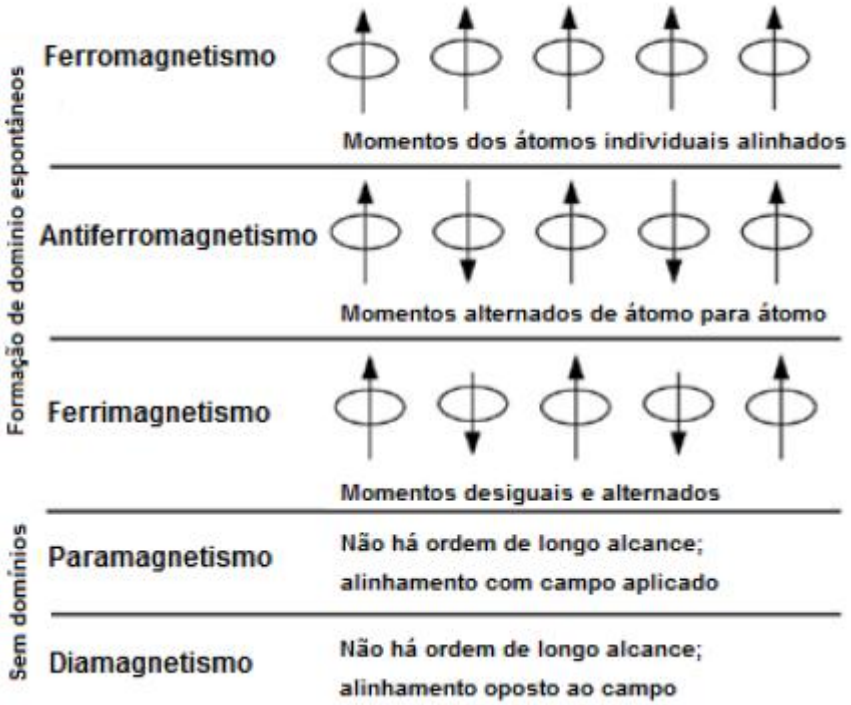

Figura 2.16 - Representação dos tipos de comportamentos magnéticos encontrados nos materiais (MATHEW, 2007) [adaptada]

Além destes comportamentos magnéticos clássicos conhecidos, existe também o das partículas superparamagnéticas. A redução de tamanho dos materiais magnéticos para escala nanométrica resulta na formação de partículas de domínio único e dá origem ao fenômeno de superparamagnetismo. O superparamagnetismo ocorre quando flutuações térmicas ou um campo aplicado podem mover facilmente os momentos magnéticos da nanopartícula de uma posição de equilíbrio para outra. Logo, cada nanopartícula se comporta como um átomo paramagnético, mas com um momento magnético gigante e existindo em cada nanopartícula uma ordem magnética bem definida (MATHEW, 2007).

A Tabela 2.2 apresenta um resumo da classificação dos comportamentos magnéticos em relação a seus valores de susceptibilidade (χ) e permeabilidade magnética (μ).

Material	χ	μ
Paramagnético	>0	>1
Diamagnético	<0	<1
Ferromagnético	>>0	>>1
Ferrimagnético	>>0	>>1
Antiferromagnético	>0	>1

Tabela 2.2 – Classificação dos principais comportamentos magnéticos em relação à susceptibilidade (χ) e permeabilidade magnética (μ) (NOVAK, 1999)

2.5.3. Domínios Magnéticos

Um domínio é definido como uma região do material dentro da qual todos os átomos têm o mesmo alinhamento magnético, comportando-se como um pequeno imã permanente. Deverá haver um número muito grande destes dentro de uma amostra de material. O número de domínios num material magnético é determinado por um complexo balanço de energia dentro do volume de material, cujos detalhes estão fora do escopo desta dissertação.

Na Figura 2.17 (a) temos uma amostra de material ferromagnético com os seus domínios aleatoriamente direcionados, de forma que o magnetismo resultante é nulo. Neste caso, o material não apresenta quaisquer características magnéticas macroscópicas.

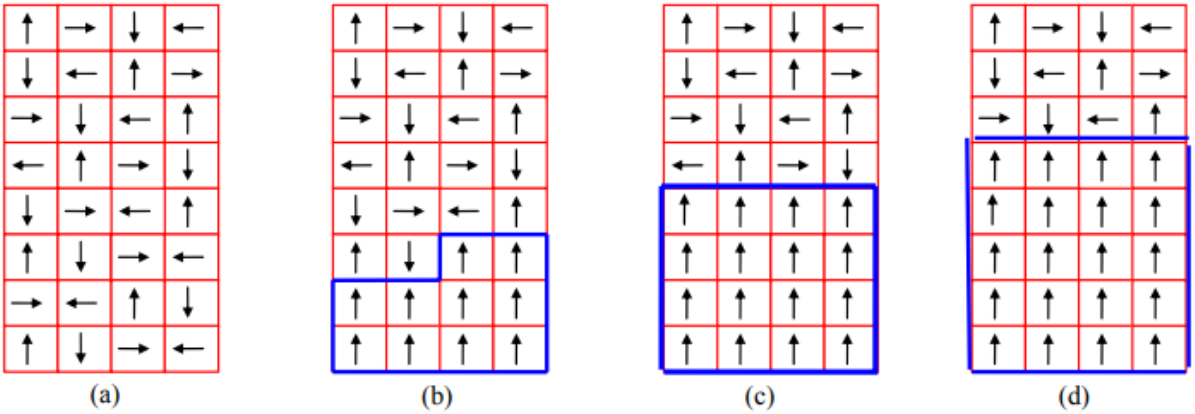

Figura 2.17 - (a) Domínios magnéticos desalinhados; (b), (c) e (d) Domínios magnéticos se alinhando com o campo externo

Quando o campo magnético externo é aplicado gradativamente sobre o material, seus momentos magnéticos começam a se alinhar com ele, segundo as Figuras 2.17 (b) e (c). No início, esse alinhamento é obtido de maneira relativamente fácil, ou seja, muitos domínios se alinham rapidamente para um campo magnético ainda com pequena intensidade. Observa-se no início que um mesmo incremento no campo magnético irá resultar na resposta de um incremento na densidade de fluxo de forma linear. Porém, à medida que o campo magnético vai sendo aumentado, existe uma maior dificuldade em se obter novos alinhamentos, dando origem a um processo de saturação magnética, representado pela Figura 2.17 (d).

2.5.4. Imãs permanentes de terras raras

Os elementos de terras raras (lantanídeos) possuem uma camada de elétrons f parcialmente ocupada (que pode acomodar até 14 elétrons). O spin desses elétrons pode ser alinhado, resultando em campos magnéticos muito fortes e, portanto, esses elementos são usados atualmente em ímãs permanentes. Os tipos mais comuns de ímãs de terras raras são os ímãs de ferrite, de samário-cobalto e de Neodímio-Ferro-Boro (NIB), também conhecido como imã de neodímio.

O ímã de neodímio é um poderoso imã feito a partir de uma combinação de neodímio, ferro e boro: $Nd_2Fe_{14}B$. Eles começaram a ser produzidos a partir de 1984. Esses imãs são muito poderosos em comparação a sua massa, mas também são mecanicamente frágeis e perdem seu magnetismo de modo irreversível a temperaturas acima de 80-120 °C. Os imãs de neodímio foram os escolhidos para desempenhar as fontes de campos magnéticos neste trabalho.

Devido ao seu custo mais baixo, eles têm substituído os imãs de samário (Sm) e cobalto (Co) na maioria das aplicações, que são ligeiramente mais fracos e bem mais resistentes a temperatura. Os imãs de samário e cobalto, desenvolvidos na década de 1960, são mais caros que todos os outros materiais magnéticos. Eles vêm principalmente em dois graus: $SmCo_5$ e Sm_2Co_{17}, também conhecidos como SmCo 1: 5 e 2:17. Ele são principalmente utilizados na indústria aeroespacial, militar e indústrias médicas (CAMPBELL, 1998).

Em contrapartida, os imãs de ferrite, comumente conhecidos como cerâmicas, estão em produção desde 1950. Eles são feitos principalmente de óxido de ferro (FeO) e a adição de Sr e Ba através de um processo de calcinação. Eles são os menos caros e mais comuns de todos os materiais magnéticos, além de não possuírem elementos de terras raras em sua composição no caso, mas merecem destaque por sua facilidade de obtenção.

A intensidade dos imãs pode ser medida pelo seu produto energético máximo, em megaGauss-Oersted (MGOe) (1 MG·Oe = 7,957 kJ/m³). Essa intensidade varia de 12 a 15 MGOe, nos ímãs aglomerados de neodímio (*bonded magnets*), e de 24 a 54 MGOe nos ímãs de neodímio. Os imãs de ferrite atingem no máximo 3.8 MGOe, e os de $SmCo_5$ e Sm_2Co_{17}, 20 e 30 MGOe respectivamente.

Como exemplo, um ímã com produto energético de 48 MGOe tem um campo magnético remanente de 1,38 Tesla e campo coercivo (Hc) de 13.000 Oersted (1 MA/m). Para alcançar a mesma força do imã de neodímio usando imãs de cerâmica é necessário um volume 18 vezes maior deste material comparado ao de neodímio.

Na prática, a intensidade do campo magnético proporcionado pelo imã nem sempre tem o mesmo valor do indicado pelo fabricante. Por exemplo, os imãs mais fortes utilizados nesta dissertação possuem produto energético de 35 MGOe, com campo magnético remanente de 1,14 Tesla e campo coercivo (Hc) de 10.800 Oersted, dados pelo fabricante. Porém medindo-se o valor da intensidade do campo com o auxílio de um equipamento chamado gaussímetro, encontra-se valores em torno de 4,5 Tesla, ou 4500 Gauss.

2.5.5. Efeitos do campo magnético em soluções salinas

Diferentes hipóteses sobre a influência de campos magnéticos em água e soluções aquosas já foram propostas. Como mencionado no início do capítulo 2.5, a utilização de campos magnéticos como alternativa para a inibição de incrustações ainda não é amplamente aceita, e permanece obscura devido à falta de um mecanismo bem estabelecido e comprovado, como BAKER (1996, p. 247-260) afirma.

Sem tal mecanismo não é possível identificar parâmetros das soluções aquosas ou condições operacionais adequadas ao tratamento magnético. O efeito magnético vem sido atribuído a uma série de potenciais mecanismos, mais especificamente divididos em físicos e químicos. Os mecanismos químicos devem prever a modificação da interface cristal-líquido incluindo mudanças na nucleação e crescimento dos cristais.

Os mecanismos propostos para explicar os efeitos dos campos magnéticos podem ser agrupados em quatro categorias (BAKER, 1996):

- Efeitos em escala atômica: como por exemplo, mudanças na configuração eletrônica;
- Efeitos de contaminação: devido ao aumento da dissolução provocado pelo campo magnético (ex.: ocorre em soluções contendo Fe^{+2});

- Efeito intermoleculares/iônicos: como por exemplo, mudanças na coordenação água-íon;
- Efeitos interfaciais: distorção da dupla camada elétrica (alteração do potencial zeta).

BAKER (1996, p. 247-260) afirma que os três primeiros mecanismos propostos devem ser desprezíveis, enquanto que o último mecanismo, o da distorção da dupla camada elétrica, deve ser o mais importante.

Os efeitos na estrutura eletrônica dos íons foram descartados por MADSEN (1995, p. 94-100), com a justificativa de que o efeito Zeeman requer espectros de alta resolução para ser detectado. Ele também afirmou que não há razão para acreditar que o emparelhamento de *spin* eletrônico deve ser perturbado durante a transferência de um próton (H^+) de um íon carbonato (HCO_3^-) para uma molécula de água.

Os efeitos de contaminação são baseados em conceitos apresentados na seção 2.5.2, sobre o comportamento magnético dos materiais. As substâncias que provocam incrustações, como os sais de cálcio, bário e magnésio, são diamagnéticas e, por outro lado, o ferro, que constitui a maioria das tubulações e outros equipamentos por onde circula a água é paramagnético. Essa diferença de comportamento magnético tende a ocasionar a formação de incrustações.

O tratamento magnético consistiria, então, em induzir eletrostaticamente a criação de um campo diamagnético, que diminui os efeitos paramagnéticos do ferro em relação aos sais causadores de incrustações, invertendo suas polaridades, fazendo com que estes sejam repelidos. Assim, não são formadas incrustações e, as já existentes, se desprendem das tubulações. Os equipamentos utilizados ainda não promoveram, em campo, resultados satisfatórios (CASTRO, 2015).

É importante ressaltar que este não é o foco desta dissertação, visto que todos os experimentos foram realizados com base em água destilada, totalmente isenta de íons Fe^{+2}, ou outros quaisquer. Porém, é importante observar que íons estranhos ao sistema podem ocasionar fenômenos adicionais além dos da incrustação clássica de carbonato de cálcio, por exemplo.

Os efeitos intermoleculares/iônicos estão relacionados com a hipótese da alteração da camada de hidratação dos íons devido aos campos magnéticos. A Figura 2.18 ilustra esse efeito.

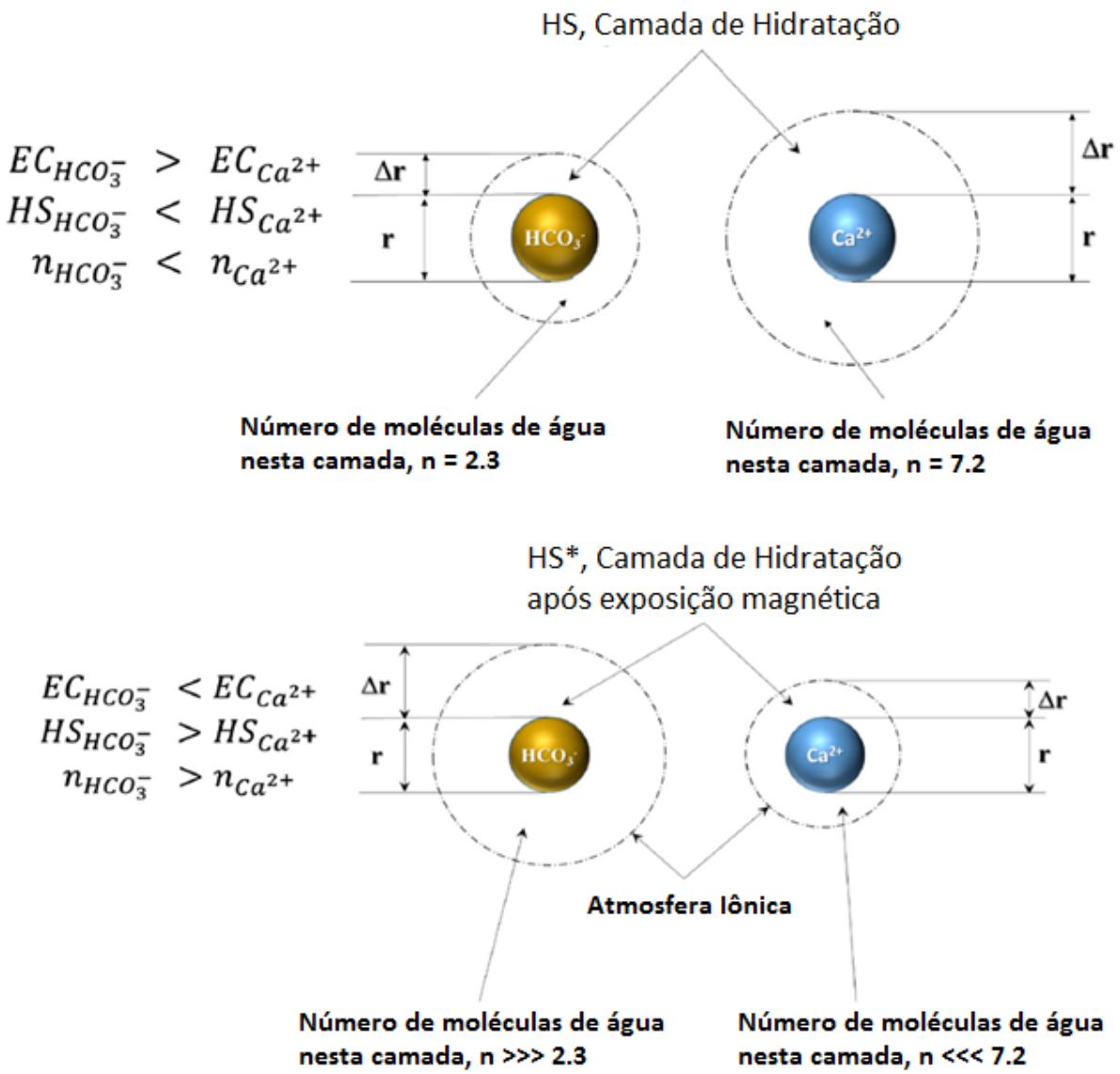

Figura 2.18 – Camada de hidratação de íons antes e após exposição a campos magnéticos (HELAL, 2018)

Inicialmente, a camada de hidratação do íon Ca^{+2} é maior do que a do HCO_3^-, pelo fato do raio iônico do Ca^{+2} ser muito menor que o do HCO_3^-. No caso específico do carbonato de cálcio, o campo magnético poderia provocar aumento na espessura da camada de hidratação do íon $HCO3^-$, e redução da camada de hidratação do Ca^{+2}.

HOLYSZ (2007, p. 996-1002) propôs uma relação inversamente proporcional entre a espessura da camada de hidratação dos íons (*HS*) e a condutividade da solução (*EC*).

Os efeitos interfaciais estão relacionados com a distorção da camada elétrica dupla, verificada experimentalmente por variações no potencial zeta.

A distribuição de cargas elétricas na superfície de partículas e na fase líquida dá origem à chamada camada elétrica dupla, a qual pode ser descrita pela teoria de Stern-Gouy-Chapman, conforme a Figura 2.19.

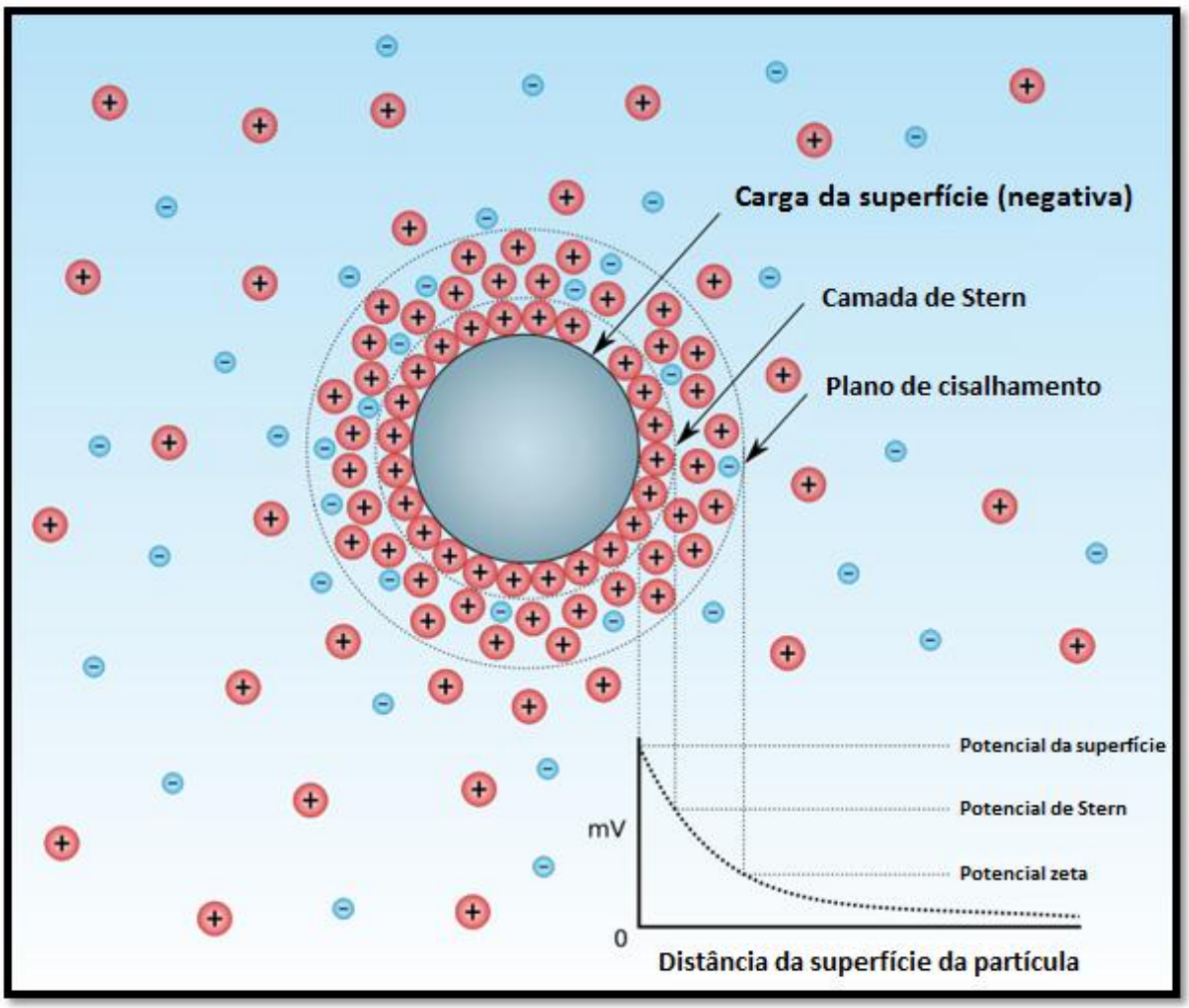

Figura 2.19 – Modelo da camada elétrica dupla e perfil de decaimento do potencial eletrocinético versus distância da superfície carregada de uma partícula (abaixo).

De acordo com este modelo, os íons de carga oposta à superfície, ou contra-íons, são fortemente atraídos por esta, tanto por interações eletrostáticas quanto por interações específicas, formando a chamada camada de Stern.

O plano de Stern divide a camada de Stern da camada difusa, onde a agitação térmica se contrapõe à atração dos íons.

Os contra-íons apresentam sua concentração mais alta próxima à superfície e esta concentração vai diminuindo gradualmente com a distância, até atingir a concentração no seio da solução, como ilustrado no canto inferior direito da Figura 2.19. A concentração de íons de mesma carga da superfície, ou co-íons, cresce no sentido oposto, ou seja, em direção ao seio da fase.

A presença de cargas na superfície dá origem ao potencial superficial (Ψ_0), o qual decai gradualmente ao longo da camada elétrica dupla. Quando uma partícula se movimenta, uma parte da camada elétrica dupla que está mais intensamente ligada à mesma se move junto. O potencial eletrocinético neste plano de cisalhamento é denominado potencial zeta (potencial ζ), ilustrado na Figura 2.19. Embora não seja igual ao potencial superficial, o potencial zeta é um indicativo da carga da partícula e, de fato, é ele que controla estabilidade das suspensões coloidais.

De maneira geral, quanto maior o potencial zeta, maior será a estabilidade coloidal, desfavorecendo o fenômeno de agregação de partículas. O potencial zeta pode ser verificado experimentalmente por uma estimativa via espalhamento de luz.

Diversos fatores afetam o perfil do potencial na camada elétrica dupla e, consequentemente, o potencial zeta. Esse potencial diminui mais rapidamente à medida que a força iônica aumenta, pois a camada elétrica dupla é comprimida em direção à superfície pela concentração dos íons presentes em solução. O aumento da força iônica pode ocorrer devido a um aumento da concentração ou pela valência dos contra-íons.

Finalmente, muitos trabalhos também relacionam os efeitos dos campos magnéticos com as forças de Lorentz. De fato, quando uma partícula carregada se movimenta através de um campo magnético, esta partícula estará sujeita à força de Lorentz. A força de Lorentz atua sobre uma partícula carregada de acordo com a regra de mão direita, e indica que uma partícula carregada sofrerá um desvio em sua trajetória perpendicular ao campo magnético e ao vetor velocidade.

Esta força pode ser estimada através da Equação 2.34 e depende da carga da partícula, seja positiva ou negativa, sua velocidade enquanto viaja através do campo magnético e a intensidade do próprio campo magnético.

$$\overrightarrow{\mathrm{F_m}} = q\vec{v} \times \vec{B} \tag{2.34}$$

Em teoria, como uma partícula pode ser negativamente ou positivamente carregada, a direção da força aplicada produzirá um efeito de separação sobre partículas com cargas opostas, conforme a Figura 2.20 (HELAL, 2018).

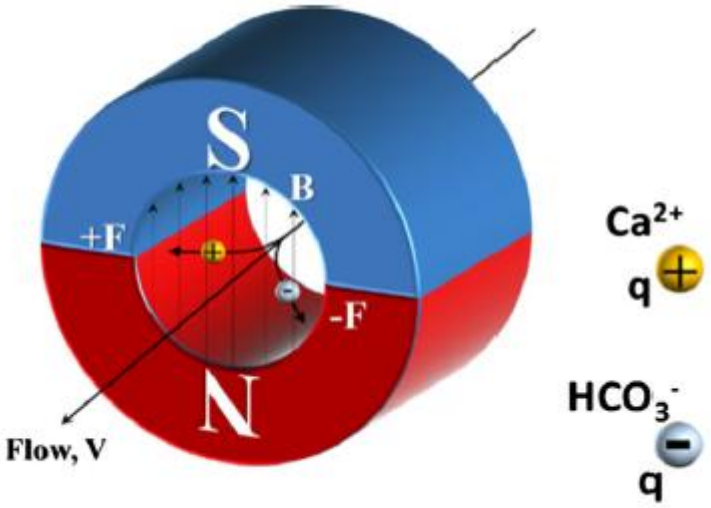

Figura 2.20 – Idealização da separação de íons com cargas opostas por meio da ação das forças de Lorentz (HELAL, 2018)

MADSEN (1995, p. 94-100) investigou a influência de um campo magnético sobre a precipitação de alguns sais inorgânicos. Entretanto, ele demonstrou que a força de Lorentz sobre íons se movendo em solução é muito fraca para influenciar um processo de cristalização a um grau mensurável.

2.5.6. Aplicações de campos magnéticos na inibição de incrustações

HIGASHITANI (1993, p. 90-95) estudou os efeitos de exposição a campos magnéticos na formação de cristais de $CaCO_3$ através da reação entre soluções de $CaCl_2$ e Na_2CO_3, filtradas (tamanho de poro de 0,2mm) e estáticas. Métodos como a medição da absorbância (espectrofotometria no UV-Vis), que está relacionada à turbidez; e observação da estrutura cristalina (DRX), foram utilizados.

Utilizando uma densidade de fluxo magnético variável de 0 a 0.6 Tesla (T), com um tempo de exposição de 0 a 30 minutos, ele obteve as seguintes conclusões:

- Indícios de diminuição da taxa de nucleação do $CaCO_3$, porém com aumento da taxa de crescimento de cristais;
- O efeito magnético sobre a formação de $CaCO_3$ é observado principalmente em soluções de Na_2CO_3 ao invés de $CaCl_2$;
- O campo magnético induz a ocorrência de aragonita.

Porém, como observado na seção 2.5, uma das críticas que se mantém sobre a pesquisa da influência de campos magnéticos na formação de incrustações, é que não há relato da reprodutibilidade da parte experimental nesses trabalhos.

DONALDSON (1994) demonstrou que o campo magnético interage diretamente com espécies carregadas em fluidos, e que essas interações alteram o comportamento subsequente destas espécies carregadas. A aplicação de campos magnéticos para controlar o crescimento do cristal, incluindo os processos de prevenção à incrustação, é parte do fenômeno geral de tratamento magnético dos fluidos, causando mudanças na morfologia do cristal, tamanho de partícula, nível de supersaturação, carga superficial e taxa de precipitação. Os estudos realizados com carbonato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de cálcio e compostos orgânicos, sugerem que a tecnologia do tratamento magnético de fluidos pode ser aplicável na prevenção à incrustação e/ou depósitos orgânicos em campos produtores de óleo.

MADSEN (1995, p. 94-100) concluiu que um campo magnético pode significativamente influenciar apenas o *spin* do próton e que os efeitos do campo podem ser vistos para sais diamagnéticos de ácidos fracos. O tempo de relaxação longitudinal (T1) do *spin* do próton em água pura é de cerca de 3 segundos e pode diminuir para íons paramagnéticos na presença de campo magnético externo; por exemplo, em uma solução de 0.05 M Mn^{2+} pode ser menor que 1 ms. Finalmente, ele verificou que os campos magnéticos influenciaram na diminuição do tamanho de cristal formado, e no aumento da taxa de nucleação de $CaCO_3$.

HIGASHITANI (1998, p. 363-368), usando AFM[5] (Microscopia de Força Atômica), examinou a influência de MF na força de interação de curto alcance entre uma superfície de mica e uma ponta de sonda AFM em soluções eletrolíticas. Ele descobriu que os efeitos magnéticos apareciam principalmente em soluções consistindo de cátions desordenados. Então, sugeriu que moléculas de água fracamente ligadas a esses cátions eram estabilizadas e estruturadas, e que o campo magnético aplicado deveria aumentar a camada dos cátions estruturados na superfície da mica.

COLIC (1999, p. 167-174) sugeriu que os efeitos causados por campos eletromagnéticos podem se originar de uma perturbação na interface gás/líquido, e os efeitos desapareceram depois que o sistema foi desgaseificado.

KOBE (2003, p. 811-815), usando um modelo hidrodinâmico simples, previu que deveria existir um forte acoplamento de energia e transferência entre a energia cinética de um fluxo turbulento e o campo magnético. Portanto, os campos magnéticos podem ser amplificados para valores altos, e mesmo no caso de ausência de campos magnéticos externos, eles podem ser gerados dentro do fluxo turbulento, evitando o dimensionamento.

MURAD (2006, p. 465-470), baseado em simulações moleculares, examinou o efeito do campo magnético externo no transporte de moléculas de água através de membranas usando osmose inversa[6]. Ele concluiu que os campos magnéticos, assim como os elétricos, poderiam ter um papel importante no enfraquecimento das ligações de hidrogênio da água e dos clusters de íons hidratados. Seus resultados indicam que os campos magnéticos podem aumentar a taxa de transporte de água através de tais membranas significativamente.

---

[5] A AFM (Microscopia de Força Atômica) é uma técnica de análise que consiste na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica, além de mapear certas propriedades mecânicas e físico-químicas dos materiais que as compõe. Esta técnica pode ser usada em amostras condutoras ou isolantes, magnéticas ou não magnéticas, secas ou em líquidos.

[6] A osmose inversa é um processo de separação em que um solvente é separado de um soluto de baixa massa molecular por uma membrana permeável ao solvente e impermeável ao soluto. Isso ocorre quando se aplica uma grande pressão sobre este meio aquoso, o que contraria o fluxo natural da osmose. Por essa razão o processo é denominado osmose reversa. Na osmose inversa, as membranas retêm partículas cujo diâmetro varia entre 1 e 10 Å. As partículas retidas são solutos de baixa massa molecular como sais ou moléculas orgânicas simples.

Estas observações podem ter um impacto importante na eficiência da osmose inversa, uma vez que baixas taxas de fluxo através de membranas se configuram em um problema importante encontrado na maioria dos processos atuais de osmose inversa (MURAD, 2006). A tese de SCHLÜTER, de 2014, possui conclusões que confirmam essas tendências apontadas por MURAD, inclusive com verificações experimentais de alterações do potencial zeta dessas membranas.

HOLYSZ (2007, p. 996-1002), estudando eletrólitos inorgânicos simples, encontrou uma relação linear entre mudanças em sua condutividade elétrica e a entropia ou energia livre de Gibbs da hidratação do íon. Ela também verificou que a presença de campo magnético estático favorece a formação de aragonita, que é menos adesiva que a calcita, altera o potencial ζ (Zeta) de partículas coloidais, e aumenta a taxa de nucleação do $CaCO_3$. No entanto, a reprodutibilidade de experimentos realizados geralmente é muito baixa.

3. Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os aparatos experimentais instalados e as técnicas de medição, controle e monitoramento utilizadas na execução dos testes presentes neste trabalho.

3.1. Estrutura experimental

O sistema de testes experimentais de cristalização de carbonato de cálcio foi planejado e desenvolvido no LABCADS (Laboratório de Cromatografia e Adsorção), localizado no LADEQ. A bancada de testes foi montada e modificada ao longo dos testes, visando melhorias em diversos aspectos, sendo que sua versão final está demonstrada a seguir:

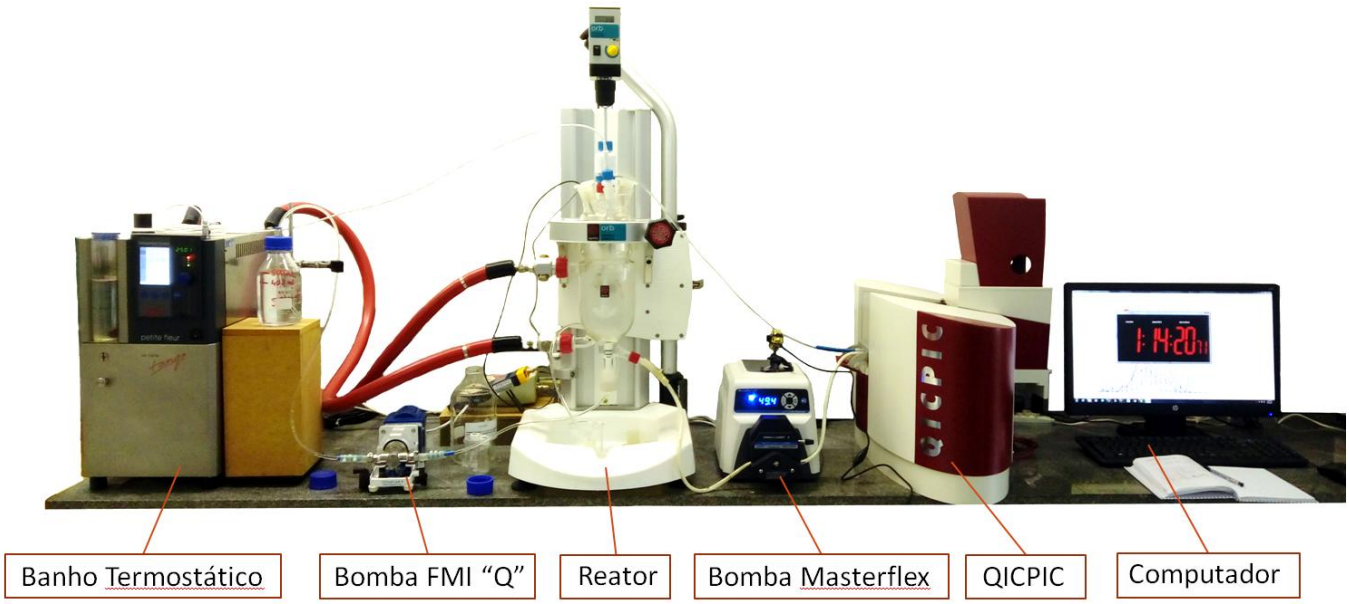

Figura 3.1 - Foto do sistema experimental de testes de cristalização de carbonato de cálcio.

A representação esquemática do sistema pode ser visualizada com mais detalhes na Figura 3.2:

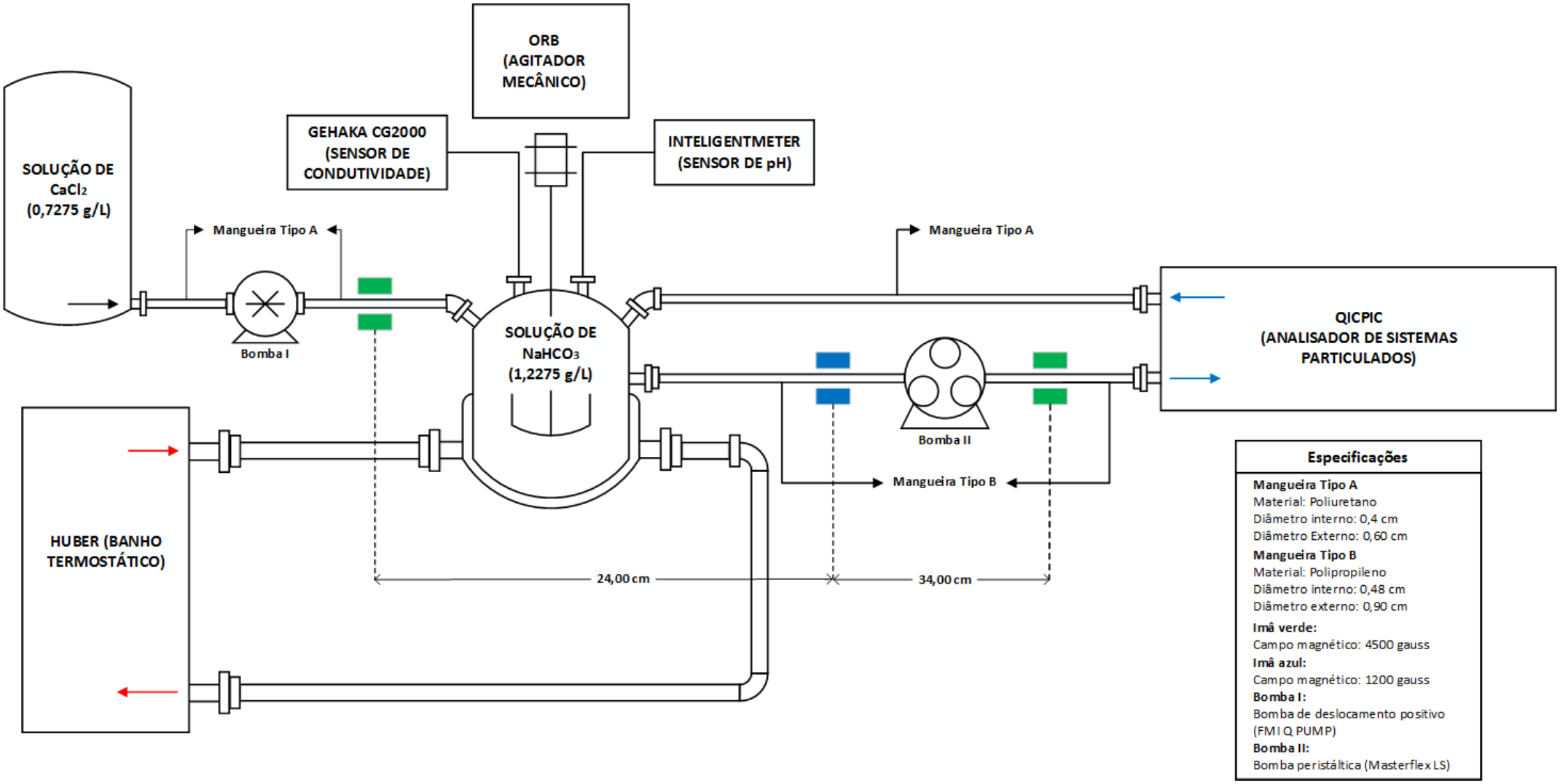

Figura 3.2 - Representação esquemática do sistema experimental de testes de cristalização de carbonato de cálcio.

No início da seção 2.2 foram apresentadas três metodologias para a formação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A metodologia escolhida para os testes deste trabalho foi a mistura de duas soluções precursoras do carbonato de cálcio, no caso o bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e o cloreto de cálcio ($CaCl_2$).

$$CaCl_{2(aq)} + 2NaHCO_{3(aq)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2NaCl_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (3.1)$$

Esta escolha se justifica pela manutenção da temperatura constante durante os testes, de modo a não interferir na constante de solubilidade do $CaCO_3$, que é dependente da temperatura. Além disso, a mistura destas duas soluções é a que mais se assemelha ao processo que ocorre em campo (mistura das águas de formação e injeção). Todos os testes foram conduzidos em circuito aberto, ou seja, com recirculação da solução do reator.

A retirada de CO_2 também poderia ser uma possibilidade viável, já que pode ser realizada a temperatura constante. Porém, este é um processo mais complexo, e que difere mais do processo que ocorre em campo como comentado no parágrafo anterior.

O sistema de testes consiste dos seguintes equipamentos:

- Banho termostático (Huber® Tango PetiteFleur): termorregulação do reator.
- Reator (Syrris®) (1 L) e agitador (Orb®) (0-700 rpm).
- Bomba de pistão (FMI® "Q" QG20): alimentação da solução de $CaCl_2$ no reator (0-17,5 mL/min). Denominada ao longo do texto como ”bomba I”.
- Bomba peristáltica (MasterFlex® L/S): responsável pela recirculação da solução do reator para o analisador de distribuição de partículas e de volta ao reator (0-160 mL/min). Denominada ao longo do texto como “bomba II”.
- Analisador de distribuição de tamanho de partículas (Sympatec® QICPIC/LIXELL): sistema de análise dinâmica de imagens em meio líquido, permite a análise de distribuição de tamanho de partículas em tempo real. Denominado ao longo do texto como “analisador de DTP”.
- Câmera externa ao reator.

Os experimentos com campos magnéticos foram realizados utilizando imãs permanentes de neodímio (NdFeB):

- Imã azul (Hidromag®) - 1200 Gauss (0.12 T).
- Imã verde (Hidromag®) - 4500 Gauss (0.45 T).

O supervisório para aquisição de dados do sistema foi desenvolvido no próprio laboratório em linguagem LabVIEW®. As seguintes variáveis do processo são controladas por este supervisório:

- Temperatura do meio reacional.
- Velocidade de agitação do reator.
- Vazão de recirculação do reator ao analisador de distribuição de tamanho de partículas.

As seguintes variáveis são monitoradas, a cada segundo:

- Condutividade: condutivímetro (Gehaka® CG2000).
- pH: sonda de pH (Analyser® 2A09).
- Temperatura do meio reacional, velocidade de agitação e vazão de recirculação.

O analisador de distribuição de tamanho de partículas (DTP) pode detectar partículas na faixa de tamanhos equivalentes entre 2 µm e 682 µm, e tem como variáveis medidas:

- Distribuição de tamanho de partículas.
- Fração da área projeda pelas partículas, denominada concentração do leitor óptico.
- Número de partículas que passam pela célula de fluxo por unidade de tempo.

Os seguintes procedimentos foram utilizados nos testes:

Para o preparo das soluções de alimentação foram utilizadas água destilada, e os sais analíticos de $NaHCO_3$ e $CaCl_2{\cdot}2H_20$, com grau de pureza acima de 99%,fornecidas pela ISOFAR®. As soluções de bicarbonato de cálcio e cloreto de cálcio dihidratado foram preparadas em balão volumétrico pela adição dos sais em água destilada. A condutividade elétrica da água destilada foi medida no início de cada teste, apresentando uma média de 4,5 µS/cm a 25 °C.

Uma parte do sistema supervisório (aquisição e gráficos em tempo real de pH e condutividade) está demonstrada na Figura 3.3.

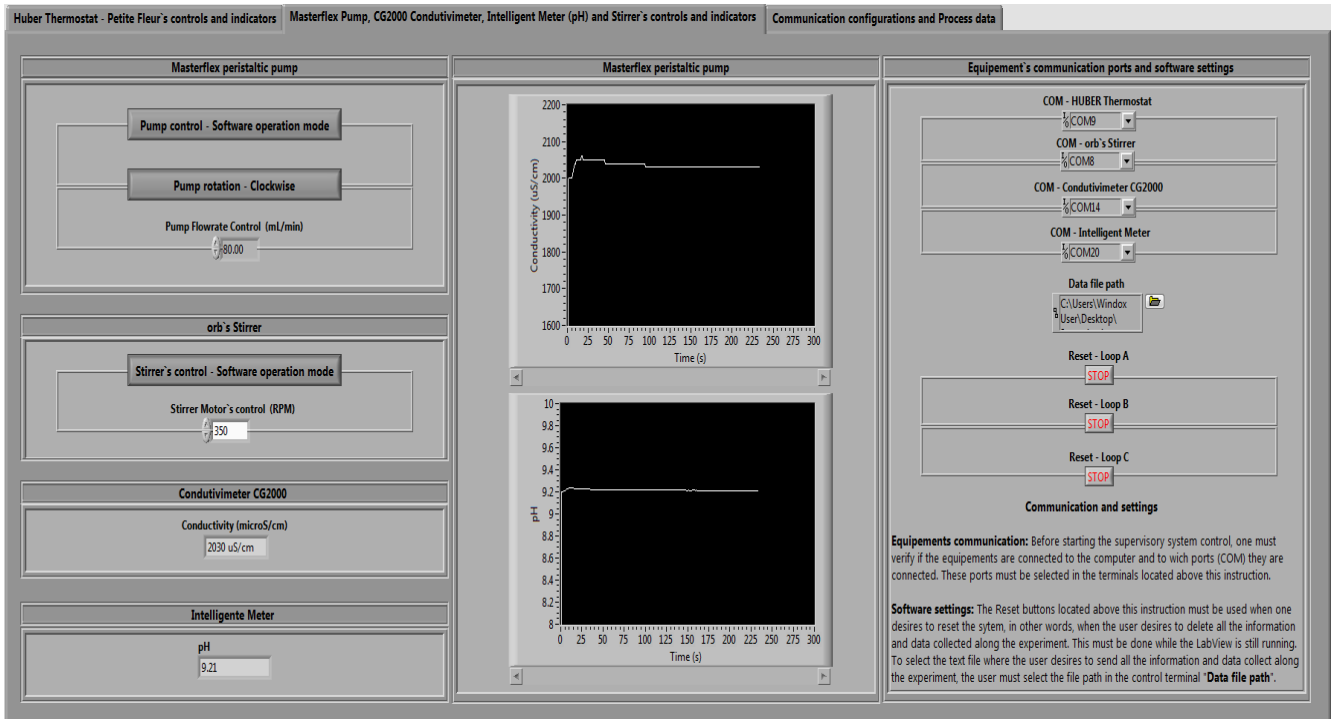

Figura 3.3 - Representação de uma parte do sistema supervisório desenvolvido para os testes de cristalização de $CaCO_3$.

O sistema supervisório desenvolvido foi utilizado em todos os testes experimentais realizados a partir do segundo conjunto experimental (T2).

3.2. Metodologia Experimental

Nesta seção, são apresentados quatro conjuntos de testes iniciais com metodologias diferentes, sendo o último conjunto considerado como padrão para os testes finais. Todos os testes foram conduzidos em sistema aberto, ou seja, permitiram a troca com o ar atmosférico.

3.2.1. Primeiro conjunto de experimentos (T1)

Inicialmente, foram realizados testes com a mistura instantânea das duas soluções de $NaHCO_3$ e $CaCl_2$. As condições operacionais do primeiro conjunto de testes preliminares encontram-se na Tabela 3.1.

Testes iniciais (conjunto 1)	Variáveis de operação					
	Temperatura (°C)	Velocidade de agitação (RPM)	Mistura	Bomba II - Vazão (mL/min)	Concentração de $NaHCO_3$ (g/L)	Concentração de $CaCl_2$ (g/L)
T1	25	400	Imediata	40	4,91	2,91

Tabela 3.1 - Variáveis de operação do primeiro conjunto de testes preliminares

O conjunto T1 consiste de oito testes preliminares, que foram conduzidos com o sistema de controle de temperatura fixado em T = 25ºC, e velocidade de agitação da solução do reator em 400 RPM. A vazão de recirculação do sistema, dada pela bomba II (bomba peristáltica de recirculação), era de 40 mL/min. A aquisição de dados era realizada manualmente a cada 5 minutos, e a cada 10 minutos a partir de 60 minutos.

Todos esses testes iniciais foram realizados com concentrações de $NaHCO_3$ e $CaCl_2$ iguais a 4,91g/L e 2,91g/L, respectivamente. Essas concentrações foram utilizadas inicialmente de modo a tentar reproduzir valores mais próximos da salinidade encontrada na água de formação de um poço (Serraria-Petrobras) e de injeção (água do mar).

3.2.2. Segundo conjunto de experimentos (T2)

Seguiu-se uma nova metodologia para a indução da formação de cristais de $CaCO_3$, que consiste na adição lenta e constante da solução de $CaCl_2$ ao reator, que inicialmente contém apenas a solução de $NaHCO_3$. Esta adição a uma taxa constante é realizada pela bomba I. Os componentes internos da bomba em contato com a solução são de material plástico, apropriados para a utilização de soluções um pouco mais corrosivas, como o cloreto de cálcio.

As condições deste conjunto estão apresentadas na Tabela 3.2.

Testes iniciais (conjunto 2)	**Variáveis de operação**					
	Temperatura (°C)	**Velocidade de agitação (RPM)**	**Bomba I - Vazão (mL/min)**	**Bomba II - Vazão (mL/min)**	**Concentração de $NaHCO_3$ (g/L)**	**Concentração de $CaCl_2$ (g/L)**
T2_a	25	400	1,75	40	4,91	2,91
T2_b	25	400	1,75	40	2,45	1,45

Tabela 3.2 - Variáveis de operação do segundo conjunto de testes preliminares

Na primeira linha da Tabela 3.2, as condições são iguais àquelas do primeiro conjunto, alterando-se apenas o modo de adição da solução de $CaCl_2$, com a utilização da bomba I. Este grupo de testes, denominado por T2_a, consiste de duas réplicas. A adição de $CaCl_2$ foi realizada do instante t = 0 min ao instante t = 56 min.

Na segunda linha, as concentrações iniciais das soluções são 50% menores do que na primeira linha. O grupo T2_b também possui duas réplicas. A adição de $CaCl_2$ foi realizada do instante t = 0 min ao instante t = 21 min.

3.2.3. Terceiro conjunto de experimentos (T3)

As condições destes testes se mantiveram as mesmas que aquelas do segundo conjunto, excetuando-se a velocidade de agitação (350 RPM) e as concentrações iniciais de cada solução. As concentrações das soluções de $CaCl_2$ e $NaHCO_3$ foram definidas como 50% dos valores do grupo T2_b. As condições do terceiro conjunto de experimentos se encontram na Tabela 3.3. A adição de $CaCl_2$ foi realizada do instante t = 0 min ao instante t = 56 min.

Testes iniciais (conjunto 3)	Variáveis de operação					
	Temperatura (°C)	Velocidade de agitação (RPM)	Bomba I - Vazão (mL/min)	Bomba II - Vazão (mL/min)	Concentração de $NaHCO_3$ (g/L)	Concentração de $CaCl_2$ (g/L)
T3	25	350	1,75	40	1,2275	0,7275

Tabela 3.3 - Variáveis de operação do terceiro conjunto de testes preliminares

3.2.4. Conjunto final de experimentos de cristalização do $CaCO_3$ na ausência de campos magnéticos (TB)

Os valores das variáveis de operação para o conjunto final de testes sem a utilização de campos magnéticos, também denominados como testes “em branco”, estão dispostos na Tabela 3.4. A adição de $CaCl_2$ foi realizada de t = 0 min a t = 56 min.

Testes em branco (TB)	Variáveis de operação					
	Temperatura (°C)	Velocidade de agitação (RPM)	Bomba I - Vazão (mL/min)	Bomba II - Vazão (mL/min)	Concentração de $NaHCO_3$ (g/L)	Concentração de $CaCl_2$ (g/L)
TB	25	350	1,75	40	1,2275	0,7275

Tabela 3.4 - Variáveis de operação do conjunto final de testes em branco

Estas condições são idênticas àquelas apresentadas na Tabela 3.3, porém a preparação da solução de $NaHCO_3$ seguiu um procedimento diferente.

De modo a atingir o pH previsto no equilíbrio como 9,27, a solução de $NaHCO_3$ foi mantida em repouso no reator durante 5 dias, com o sistema aberto. Esta condição consiste de duas entradas abertas no reator permitindo a troca com o CO_2 presente no ar atmosférico, com o sistema de controle supervisório de agitação e temperatura. Depois da estabilização do pH e condutividade da solução de $NaHCO_3$, admite-se que o equilíbrio termodinâmico é alcançado e então inicia-se a adição da solução de $CaCl_2$. O cálculo do pH de equilíbrio do $NaHCO_3$ pode ser analisado no Anexo 1, bem como o cálculo da pressão parcial de CO_2.

Como a dissociação do $CaCl_2$ não apresenta espécie volátil, esta solução foi mantida em um sistema fechado (frasco Scott), atingindo rapidamente seu pH de equilíbrio, que no caso é medido como 6,4.

3.2.5. Conjunto final de experimentos de cristalização do $CaCO_3$ na presença de campos magnéticos (TM)

A mesma metodologia empregada no conjunto de testes TB, apresentada na seção anterior, foi utilizada para os testes com campos magnéticos, como pode ser verificado pela Tabela 3.5. A única diferença de fato é a presença dos imãs permanentes posicionados externamente aos tubos do sistema.

Testes com campo magnético (TM)	**Parâmetros de operação**					
	T (°C)	**Velocidade de agitação (RPM)**	**Concentração de $NaHCO_3$ (g/L)**	**Concentração de $CaCl_2$ (g/L)**	**Bomba I - Vazão (mL/min)**	**Bomba II - Vazão (mL/min)**
TM	25	350	1,2275	0,7275	1,75	40
	v (m/s)	**Reynolds**	**B · v (azul) (G · m/s)**	**B · v (verde) (G · m/s)**	**Material Tubo B**	**d (m)**
	$3,68 \cdot 10^{-2}$	176,31	44,21	165,79	Polipropileno	$0,48 \cdot 10^{-2}$

Tabela 3.5 - Parâmetros de operação do conjunto final de testes com campos magnéticos.

Nesta tabela, estão descritos apenas os produtos (B · v) para o fluido que participa do sistema de recirculação, que são dados pela vazão da bomba II. Como a vazão da bomba II é sempre a mesma para todos os testes, a única diferença se dá na intensidade do campo magnético B, que é dado pelo conjunto de imãs utilizados. Nos testes, foram utilizados dois conjuntos de imãs, azuis e verdes, com B's distintos, apresentados na seção 3.1.

Os produtos (B · v) para o fluido que é adicionado ao reator, no caso a solução de $CaCl_2$, são muito pequenos. Isso ocorre porque a bomba I apresenta uma vazão muito baixa (~4% da vazão de recirculação), e por isso não foram considerados nos cálculos deste trabalho.

Foram realizados dois conjuntos de experimentos com campos magnéticos, em triplicatas, designados por TM_i e TM_ii. Os dois conjuntos apresentam as mesmas condições experimentais, exceto no que diz respeito às condições referentes aos imãs responsáveis pelo campo magnético. Estas condições estão descritas na Tabela 3.6.

Testes realizados	**Condições de operação referentes aos campos magnéticos**				
	Imãs (Quantidade)	**Imãs (Posição)**	**Imãs (Orientação do campo)**	**Intensidade do campo (G)**	**Comprimento de afastamento entre imãs**
TM_i	2 pares: 1 azul e 1 verde	Mangueira B	Atrativa	Azul: 1200/Verde: 4500	1,00 cm
TM_ii	3 pares: 1 azul e 2 verdes	Mangueiras A e B	Atrativa	Azul: 1200/Verde: 4500	1,00 cm

Tabela 3.6 - Condições de operação referentes aos campos magnéticos

O conjunto TM_i foi realizado com dois pares de imãs, sendo um par de imãs azuis na mangueira após a saída do reator e antes da bomba peristáltica, e um par de imãs verdes após a bomba peristáltica e antes do analisador de DTP.

O conjunto TM_ii foi realizado com o mesmo conjunto de imãs do TM_i, adicionado de um par de imãs verdes na mangueira após a bomba de adição de $CaCl_2$ e antes da entrada do reator. Essa particularidade foi realizada de modo a verificar os efeitos do campo magnético em uma solução individualmente antes da mistura, assim como verificado por HIGASHITANI (1993, p. 90-95).

A disposição dos imãs no sistema de testes do conjunto TM_ii pode ser visualizada através da Figura 3.4.

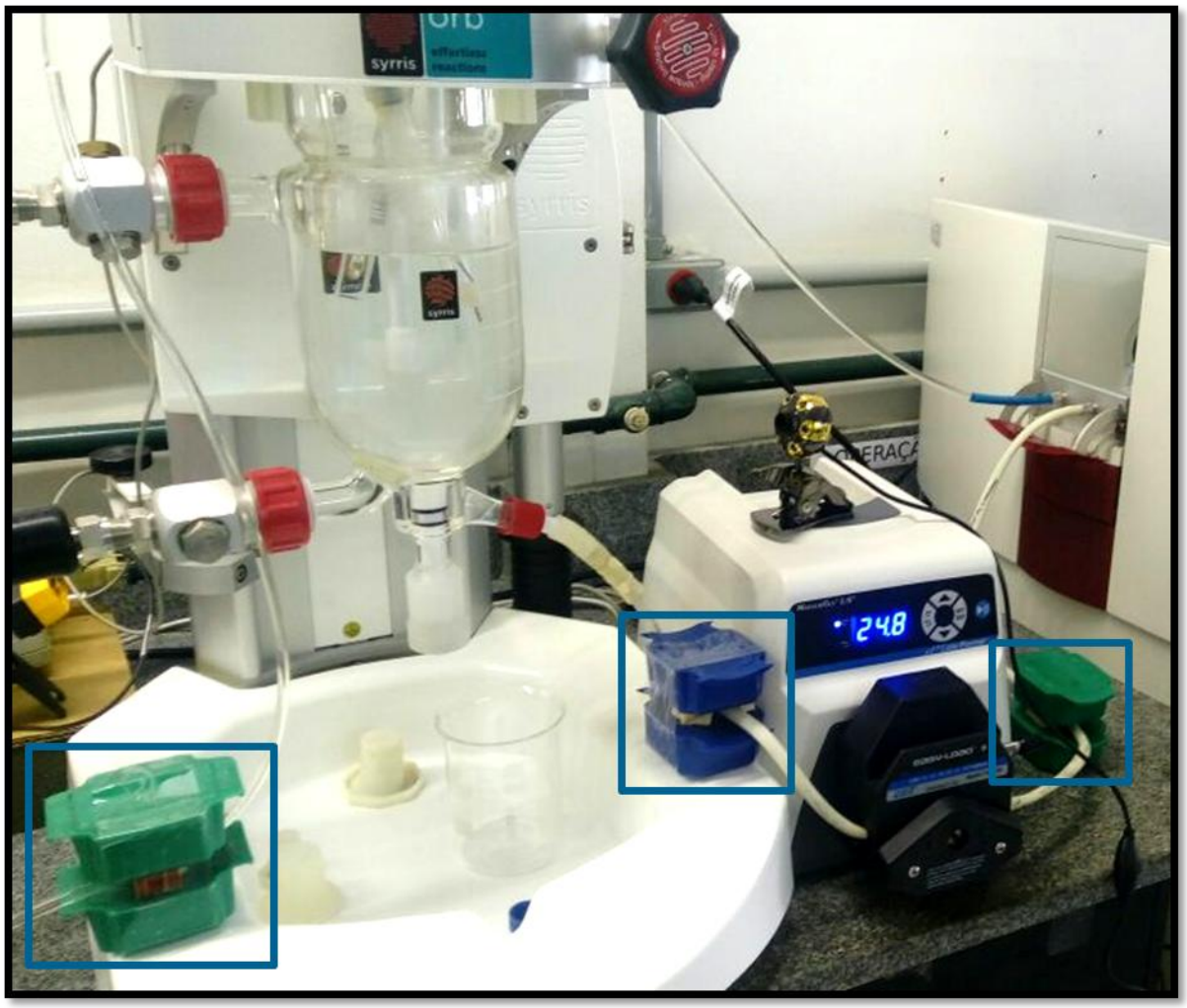

Figura 3.4 - Posicionamento dos imãs no sistema de um teste realizado no conjunto TM_ii.

3.3. Análise da distribuição de tamanho de partículas

A partir do segundo conjunto experimental, todos os testes foram submetidos a análises de distribuição de tamanho de partículas em linha, por intermédio do equipamento analisador de DTP (QICPIC). Esta análise é sempre iniciada no instante em que se começa a adição da solução de $CaCl_2$. As variáveis de operação do equipamento foram configuradas da seguinte forma:

- *Frame rate*: 100 Hz.
- Tempo de análise: 120 s (2 min).
- Intervalo entre as análises: 30 s.

Além de ser um fator extremamente importante na análise das propriedades do fluido (condutividade e pH), a supersaturação é um fator crucial na análise de distribuição de tamanho de partículas. Isto porque o equipamento utilizado para tal demanda valores baixos de concentração do leitor óptico (turbidez) para garantir a confiabilidade de seus resultados.

O limite de concentração do leitor óptico (turbidez) do equipamento é de 1,00%. Esta variável é calculada pelo equipamento de acordo com a seguinte equação:

$$C_{opt} = \frac{(Iref - Imes)}{Iref} \tag{3.2}$$

onde, Copt: concentração do leitor óptico;

Iref: intensidade média no centro do detector durante a medida de referência. A medida de referência é dada como a intensidade de luz no detector de imagem, na ausência de sólido, mas sob as mesmas condições do escoamento do teste (ar ou líquido, no caso, H_2O pura);

Imes: intensidade média no centro do detector durante a medida do teste normal.

Além da concentração do leitor óptico, um dos resultados mais importantes que o equipamento proporciona é a distribuição de densidade de patículas de fato.

O número de partículas (*N*) pode ser calculado através do momento de ordem zero (M(0)) da distribuição de densidade de partículas.

A taxa de geração de partículas $(\overline{B_t})$ pode ser calculada pela primeira derivada em relação ao tempo do número de partículas (*N*):

$$\overline{B_t} = \frac{dN}{dt} \tag{3.3}$$

O diâmetro médio de partículas ($\overline{D}$) observado ao longo do tempo pode ser calculado através do momento de ordem um dividido pelo momento de ordem zero (M(1)/M(0)) da distribuição de densidade de partículas.

A taxa de variação efetiva de tamanho de partículas $(\overline{G_t})$ pode ser calculada pela primeira derivada em relação ao tempo do diâmetro médio de partículas ($\overline{D}$).

$$\overline{G_t} = \frac{d\overline{D}}{dt} \tag{3.4}$$

As duas taxas foram calculadas utilizando-se uma aproximação para derivadas por meio de diferenças centrais.

3.4. Métodos de análise de microestrutura cristalina

A análise da microestrutura cristalina foi realizada posteriormente ao término dos testes. A amostra resultante foi coletada e filtrada em uma membrana Fluoropore® (PTFE) de 47 mm de diâmetro e 0,2 µm de poro, com o auxílio de uma bomba de vácuo. O sólido foi separado e seco ao ar ambiente por um dia, e então acondicionado em um frasco de vidro fechado, para futura análise em DRX e MEV.

3.4.1. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises em MEV deste trabalho foram realizadas utilizando-se um microscópio modelo TM3030 Tabletop da Hitachi®. O equipamento faz uso de feixes de elétrons de alta energia para geração de imagens de alta definição, com possibilidade de ampliação de 15 a 60.000 vezes.

Como o carbonato de cálcio puro não conduz corrente elétrica, neste trabalho, a metalização foi feita utilizando-se fitas de papel carbono acopladas ao sólido para a realização das análises em MEV.

Foram realizadas análises adicionais em um microscópio modelo TM4000 da Hitachi® com acoplamento a EDS Quantax75 da Bruker®, com possibilidade de ampliação de 10 a 100.000 vezes. A análise por EDS permite identificar os elementos químicos de uma amostra, bem como sua proporção em massa, e é muito importante para detecção de elementos contaminantes indesejados.

3.4.2. DRX – Difratometria de Raios X

As análises de difração por raios X foram realizadas em um difratômetro da Rigaku®, modelo Miniflex. Os sólidos residuais de cada teste foram analisados com uma radiação do tipo (CuKα; 30 kV; 15 mA; λ = 1,5418Å). A aquisição de dados foi realizada em um intervalo de 20° ≤ 2θ ≤ 90° do ângulo de incidência da radiação, a passos contínuos de 0,05°, sendo a mudança de passo feita a cada 2 segundos. Estas análises foram realizadas no NUCAT (Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ).

A interpretação dos difratogramas dos materiais foi realizada comparando-se os difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Com a interpretação do difratograma e destes arquivos é possível se determinar qual a sua estrutura cristalina.

É importante ressaltar que a análise de DRX é representativa de todo o sólido formado em um determinado teste, visto que necessita de uma considerável quantidade de massa do sólido para ser realizada. Já as análises em MEV, por sua vez, podem ser realizadas com uma massa infinitesimal de sólido, e são completamente pontuais. Logo, isso demonstra que as análises de DRX são de vital importância para a interpretação dos dados de microestrutura cristalina dos sólidos finais.

3.5. Análise da incerteza

A média amostral foi definida como:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{n} \tag{3.5}$$

, onde n é o número de réplicas.

O número de graus de liberdade v foi definido como:

$$\nu = n - 1 \tag{3.6}$$

A precisão é dada como a variância amostral (s^2), definida como:

$$s^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\nu} \tag{3.7}$$

A medida da precisão em uma série de experimentos é o desvio padrão (s):

$$s = \sqrt{s^2} \tag{3.8}$$

Considerando-se a distribuição t de Student, o intervalo de confiança para a média populacional foi definido como:

$$(\overline{x} - t_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}; \overline{x} + t_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}) \tag{3.9}$$

, onde $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ é o quantil da distribuição t de Student com v graus de liberdades, para um dado intervalo de confiança, ao nível 1 - α.

A análise da incerteza para todos os testes considerados neste trabalho foi realizada de modo a se obter um intervalo de confiança a 95% (1 - α = 0,95) para a média populacional de uma dada variável medida. Desta forma, o intervalo de confiança fica da seguinte forma:

$$(\overline{x} - t_{0,975} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}; \overline{x} + t_{0,975} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}) \tag{3.10}$$

4. Resultados e Discussão

Inicialmente, foram realizados experimentos exploratórios com o objetivo de validar o sistema experimental projetado, visto que a reprodutibilidade dos experimentos é uma questão chave, como verificado na revisão bibliográfica. Nesta etapa, é dada uma grande importância ao reconhecimento de variáveis que podem afetar a reprodutibilidade, como: forma de indução da precipitação de $CaCO_3$, concentração das soluções salinas (supersaturação) e pH inicial da solução de $NaHCO_3$.

4.1. Análise da reprodutibilidade quanto à metodologia utilizada

Os testes iniciais do sistema experimental planejado foram todos realizados sem a presença de campo magnético, ou seja, são considerados “testes em branco”.

4.1.1. Primeiro conjunto de experimentos (T1)

Nesta etapa, foram realizados testes promovendo-se a mistura das duas soluções de $NaHCO_3$ e $CaCl_2$ instantaneamente. As condições operacionais do primeiro conjunto de testes preliminares (T1) encontram-se na Tabela 3.1.

Os dados de condutividade e pH são representados nas Figuras 4.1 e 4.2, com n = 8 réplicas, e um fator de abrangência $t_{0,975}$ = 2,365.

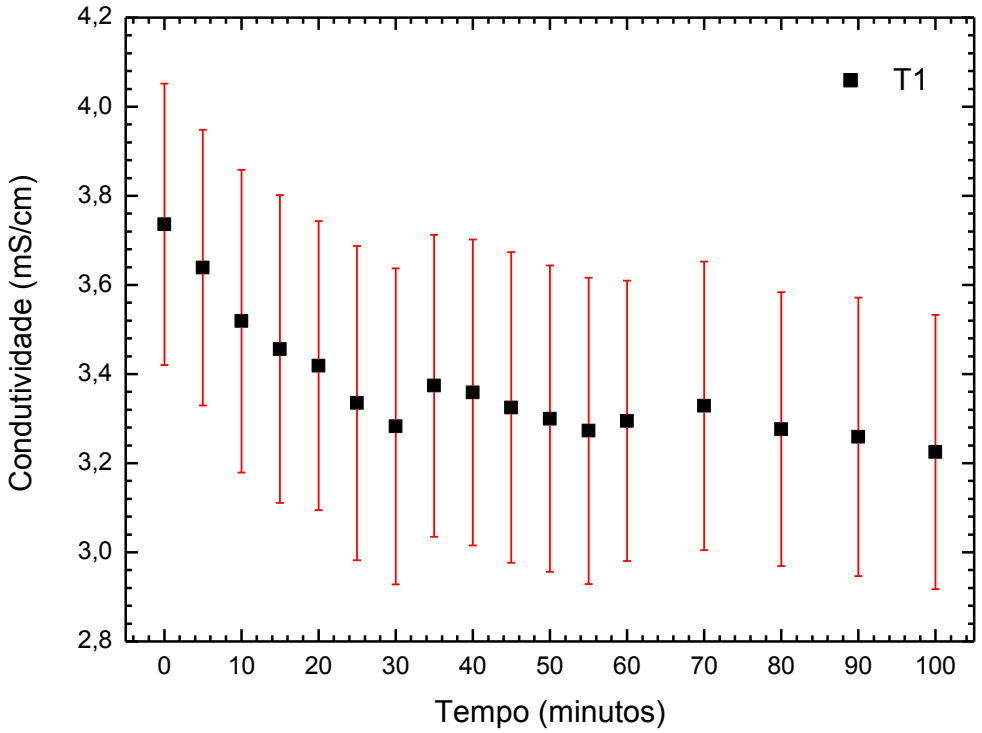

Figura 4.1 – Variação de condutividade elétrica (mS/cm) das soluções de $NaHCO_3$ e $CaCl_2$ logo após a mistura.

Analisando-se o gráfico de condutividade, pode-se observar um erro inicial relativamente alto, da ordem de ± 0,3 mS/cm (cerca de 10% do valor da variável medida). Para efeitos de comparação, a água do mar comum apresenta condutividade elétrica em torno de 5 mS/cm, ou seja, esse erro representa em torno de 5% da condutividade total da água do mar típica. A água destilada, que é o solvente de preparo das duas soluções iniciais, apresenta condutividade da ordem de 5 µS/cm.

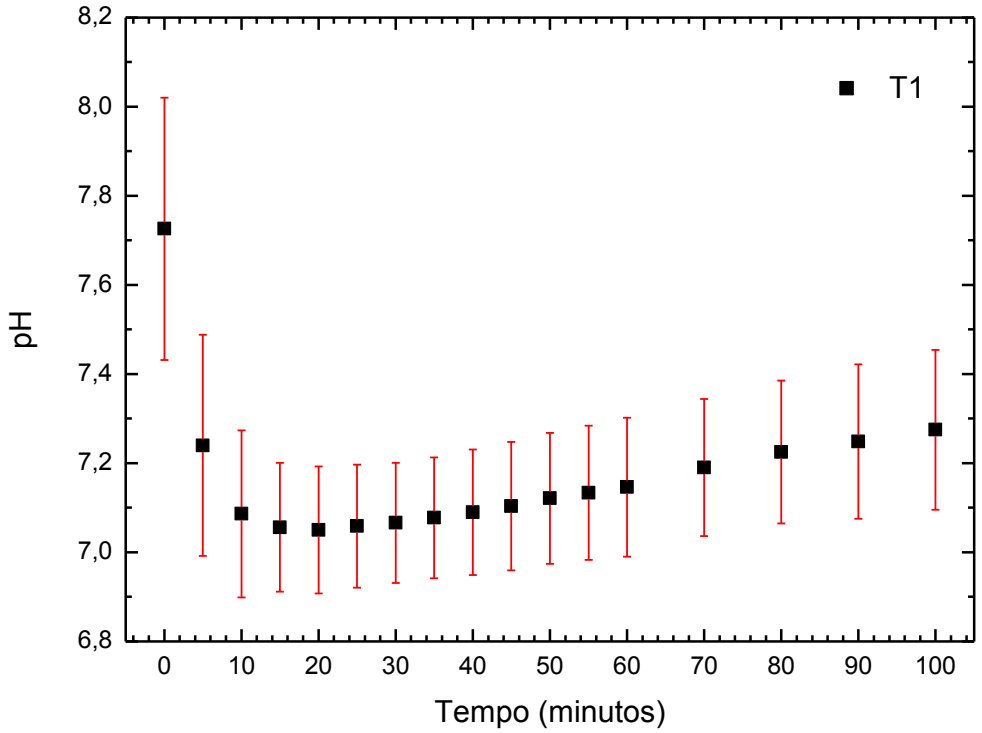

Figura 4.2 - Variação de pH das soluções de $NaHCO_3$ e $CaCl_2$ logo após a mistura.

A análise do erro inicial da medida de condutividade destes testes pode ser estendida à medida de pH, com um agravante adicional. Nestes testes, o pH não se manteve com comportamento monotônico após a ocorrência da precipitação, que ocorreu logo após a mistura (na figura 4.2, o instante zero é o momento da mistura).

O valor médio do pH apresenta, inicialmente descréscimo e um comportamento ligeiramente crescente a partir de 20 minutos. Após a precipitação inicial, ainda pode ocorrer nucleação e/ou crescimento, o que provoca consumo dos íons CO_3^{2-} e Ca^{2+}. Além dessa possibilidade, pode existir a própria variação do CO_2 aquoso no meio, que será discutida no final da seção 4.2.1.

4.1.2. Segundo conjunto de experimentos (T2)

As condições operacionais deste segundo conjunto de testes preliminares (T2) encontram-se na Tabela 3.2. Como indicado nesta tabela, as concentrações das soluções de $CaCl_2$ e $NaHCO_3$ para o grupo T2_b foram definidas como 50% dos valores do grupo T2_a.

Um fator que merece destaque aqui é a utilização do sistema de controle e aquisição de dados desenvolvido no próprio laboratório. Neste sistema, todas as variáveis (condutividade, pH, temperatura, velocidade de agitação, e vazão da bomba II), são adquiridas de 1 em 1 segundo, o que possibilita o monitoramento das variáveis de interesse.

Neste conjunto experimental foram considerados dois grupos de testes, cada um com n = 2 réplicas, e um fator de abrangência $t_{0,975}$ = 12,706. A Figura 4.3 ilustra os dados de condutividade obtidos para os dois grupos amostrais considerados (T2_a e T2_b).

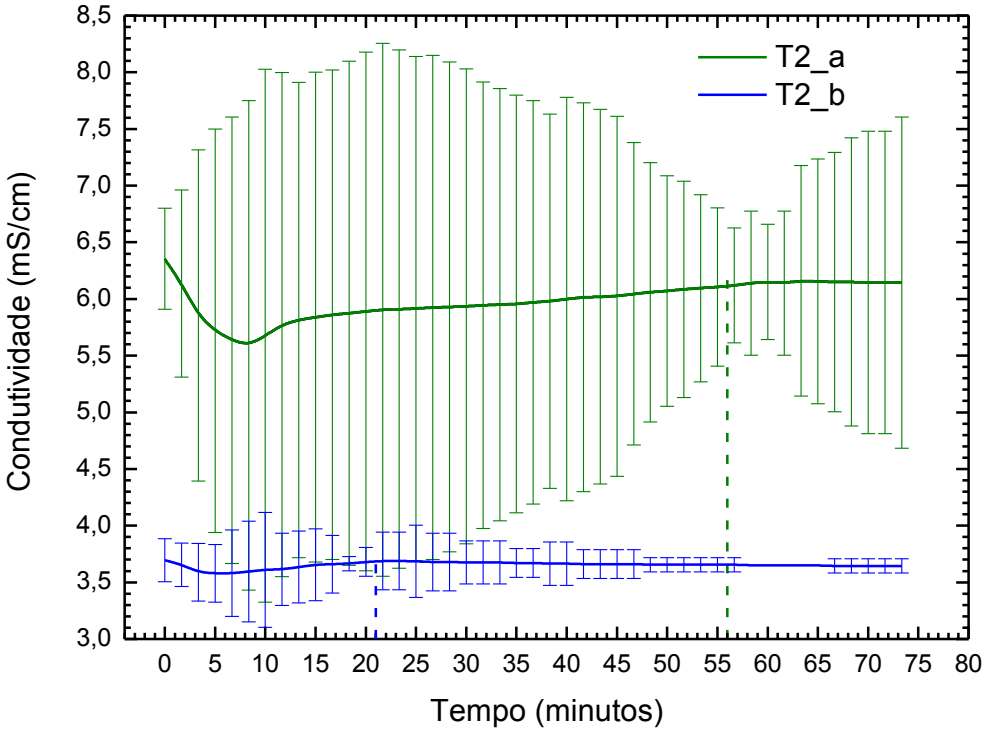

Figura 4.3 – Variação da condutividade elétrica (mS/cm) ao longo do tempo para os testes do segundo conjunto de experimentos.

Novamente o instante t = 0 representa o ponto inicial de adição do $CaCl_2$ ao reator, e a linha tracejada marca o fim desta adição em cada caso. No grupo de testes T2_a o seu término foi em 56 minutos, e no T2_b em 21 minutos.

Foram realizados apenas dois experimentos para cada grupo, pois o intuito era apenas observar o impacto que a metodologia de adição com a bomba I e as concentrações iniciais das soluções apresentava sobre o perfil médio da condutividade. Acredita-se que as curvas obtidas com concentrações iniciais mais baixas apresentam um erro menor (grupo T2_b) para a condutividade. Esse é um fato que indica que as concentrações iniciais possuem um grande efeito sobre a avaliação da incerteza das variáveis medidas.

Em relação ao analisador de DTP, o perfil médio da concentração do leitor óptico está representado na Figura 4.4.

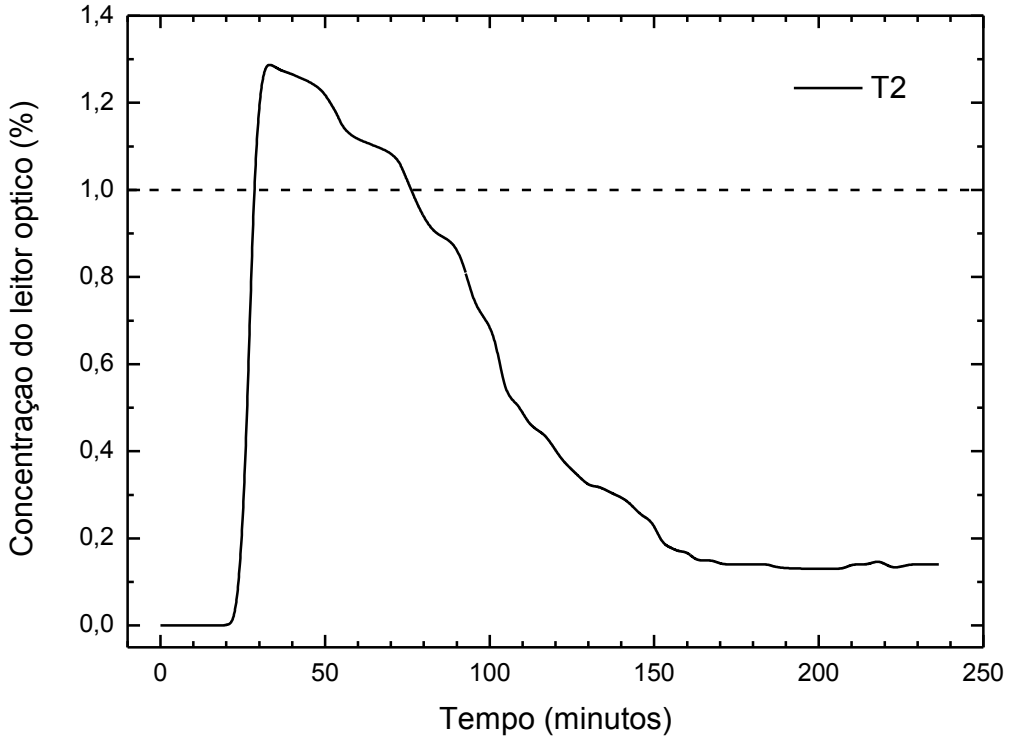

Figura 4.4 - Perfil médio da concentração do leitor óptico (%) para os testes do segundo conjunto de experimentos.

As análises de DTP indicam que, após a ocorrência da nucleação (logo após o instante 20 minutos), a concentração do leitor óptico atinge valores em torno de 1,3%. Isto significa que todos os testes considerados inicialmente ultrapassavam o limite máximo de 1,00% de concentração do leitor óptico (Copt) durante a precipitação de $CaCO_3$. E como foi discutido na seção 3.3, o analisador de DTP deve operar abaixo deste valor limite. Este fato indica a necessidade de se reduzir a concentração das soluções.

4.1.3. Terceiro conjunto de experimentos (T3)

As condições operacionais do terceiro conjunto de testes preliminares (T3) encontram-se na Tabela 3.3.

Este terceiro conjunto de experimentos foi realizado com n = 4 réplicas, e um fator de abrangência $t_{0,975}$ = 3,182. Os dados de condutividade e pH estão representados nas Figuras 4.5 e 4.6.

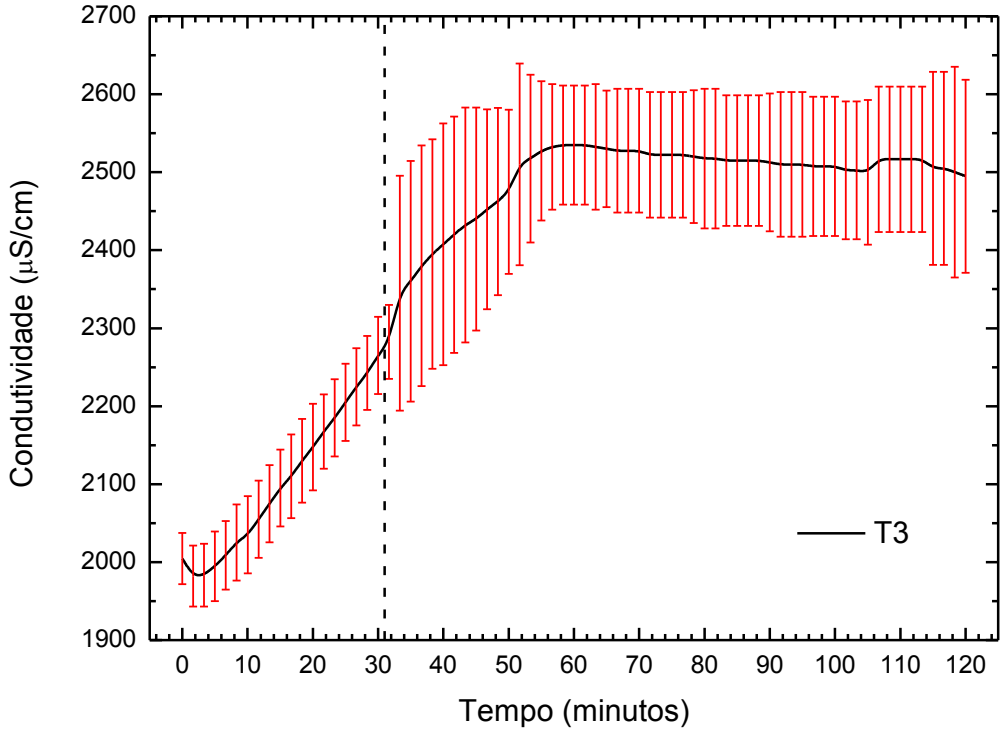

Figura 4.5 - Variação da condutividade elétrica (µS/cm) ao longo do tempo para os testes do terceiro conjunto de experimentos.

Os valores de condutividade aqui apresentados estão em µS/cm, e possuem uma resolução muito maior, permitindo verificar com maior precisão o instante em que ocorre o início da nucleação, que neste caso é dado por uma variação da derivada da curva em torno de 31 minutos.

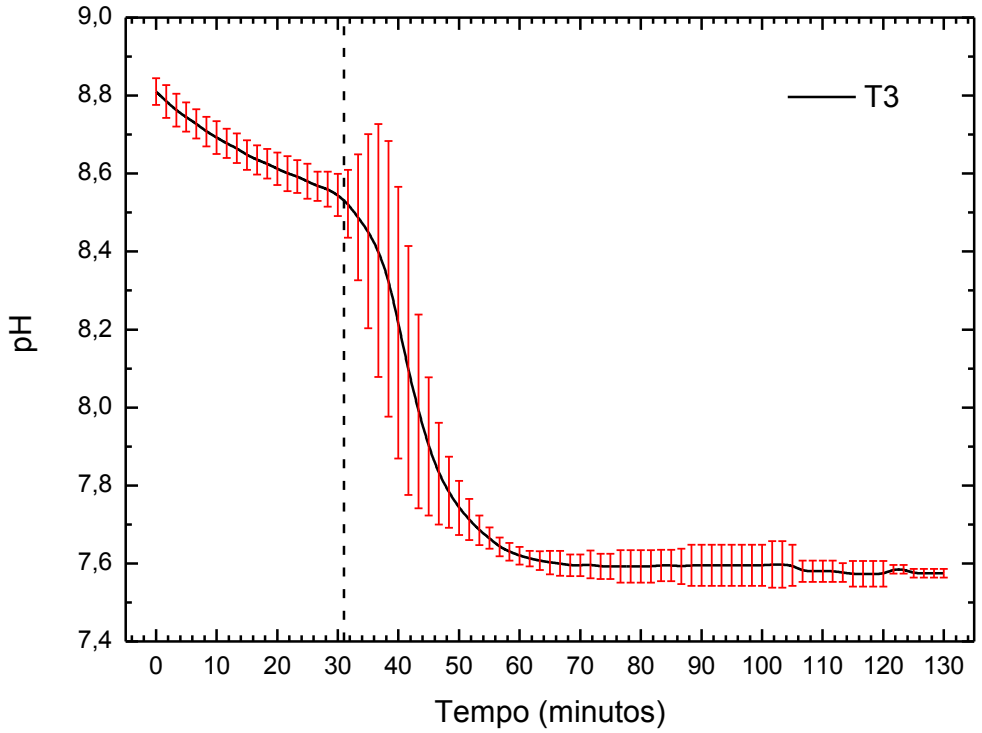

Figura 4.6 - Variação do pH ao longo do tempo para os testes do terceiro conjunto de experimentos.

De acordo com a Figura 4.6, o início da nucleação é caracterizado por uma variação da derivada da curva de pH (~31 min), assim como na condutividade. A identificação do início da nucleação é realizada por uma observação visual da turbidez da solução através de uma câmera externa. A mesma variação do erro da condutividade é acompanhada pelo pH, a partir de 31 minutos, como pode ser verificado na Figura 4.6. Uma plausível explicação para a permanência do erro nestes testes é o fato de que o pH de equilíbrio da solução de $NaHCO_3$ não havia sido atingido inicialmente. Ou seja, ainda era necessário que a solução de $NaHCO_3$ fosse mantida em sistema aberto antes do início dos testes, para que atingisse o equilíbrio com o CO_2 do ar. Este pH de equilíbrio foi calculado (~9,27) e apresentado na seção 3.2.4. Ele foi utilizado em todos os testes posteriores, apresentados a partir da seção 4.2.

No gráfico da Figura 4.7 está representada a média da concentração do leitor óptico ao longo do tempo.

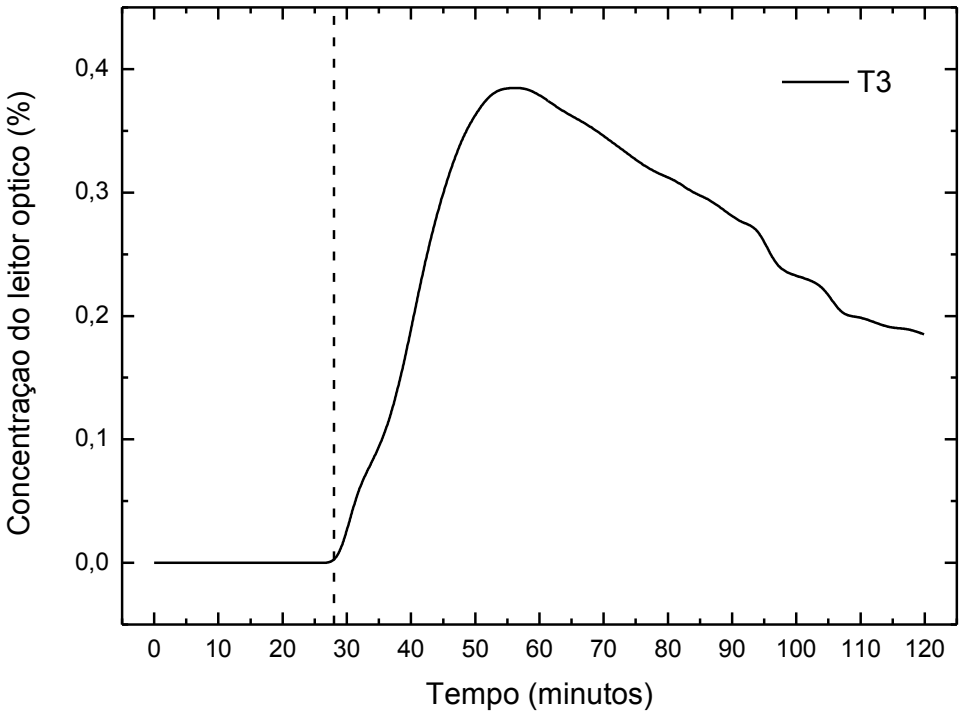

Figura 4.7 - Perfil médio da concentração do leitor óptico (%) para os testes do terceiro conjunto de experimentos.

Este conjunto de experimentos também satisfaz a condição imposta pelo analisador de DTP, do limite de concentração do leitor óptico de 1,00 %. A média dos testes sempre se encontra abaixo de 0,5 %.

É interessante observar como a concentração do leitor óptico começa a aparecer antes do instante 30 minutos, que está próximo do ponto de início da nucleação, observado visualmente através da turbidez da solução. Este ponto é verificado também pelos gráficos de pH e condutividade, onde existe a variação da derivada dessas duas curvas, como discutido anteriormente.

Este fato pode indicar a formação de uma fase dispersa antes da nucleação de $CaCO_3$, como a formação de bolhas de CO_2. De acordo com a Figura 4.6, no

instante 30 minutos, o pH do meio tinha valor igual a 8,5, que está muito próximo ao valor do pH no qual a concentração de CO_2 aquoso predomina em relação à concentração de CO_3^{-2} (veja Figura 2.2).

Uma última observação acerca da reprodutibilidade dos testes preliminares é necessária. Todos os três conjuntos de testes apresentados até aqui possuíam a mesma morfologia cristalina de calcita, após o término dos mesmos. Esse era de fato o resultado esperado, como explorado no capítulo 2, para a estrututura cristalina obtida nos testes em branco de precipitação de carbonato de cálcio. A estrutura da calcita pode ser observada através de análises em MEV de um teste representativo para cada um dos três conjuntos experimentais, dispostas na Figura 4.8.

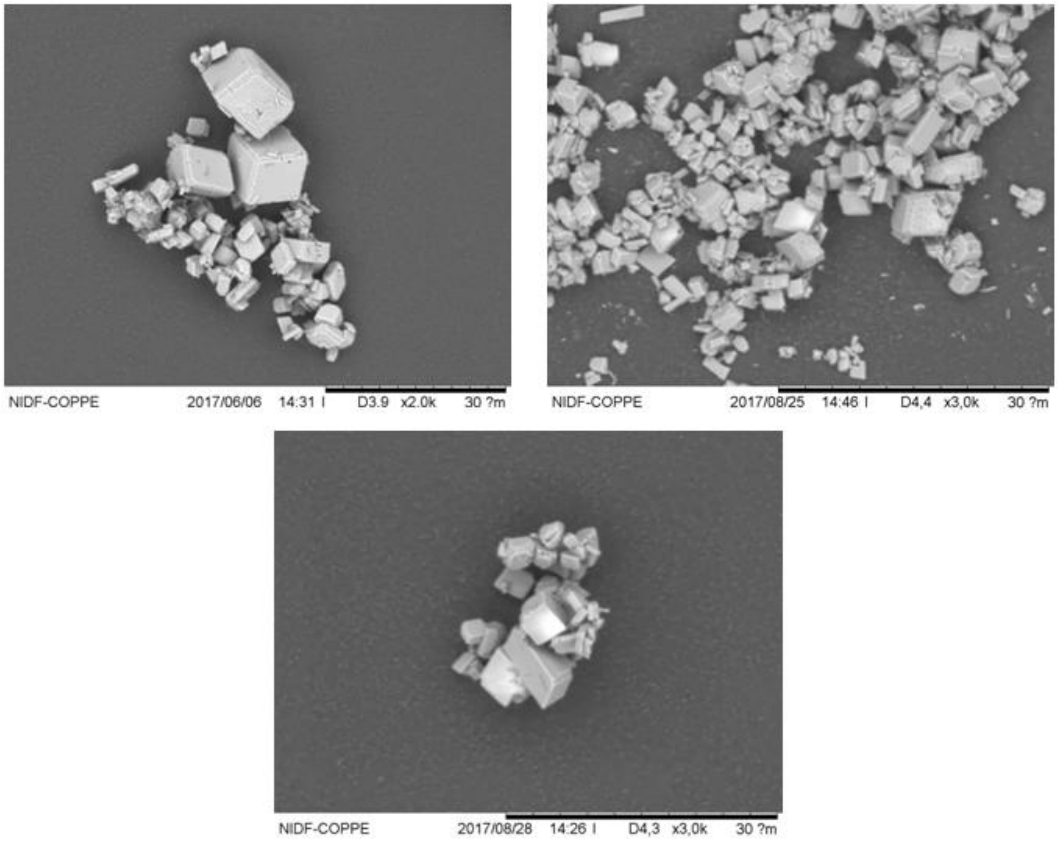

Figura 4.8 - Morfologias características de calcita ao final de cada um dos testes: conjunto T1 (esquerda), conjunto T2 (direita) e conjunto T3 (baixo). A escala é 30 µm em todas as imagens.

4.2. Conjunto final de experimentos de cristalização do $CaCO_3$ na ausência de campos magnéticos (TB)

As condições operacionais do conjunto de testes de cristalização do carbonato de cálcio sem a utilização de campos magnéticos (TB) encontram-se na Tabela 3.4.

Este conjunto de experimentos foi realizado com n = 3 réplicas, e um fator de abrangência $t_{0,975}$ = 4,303. Os dados de condutividade e pH estão representados nas Figuras 4.9 e 4.11.

4.2.1. Propriedades da fase líquida: condutividade e pH

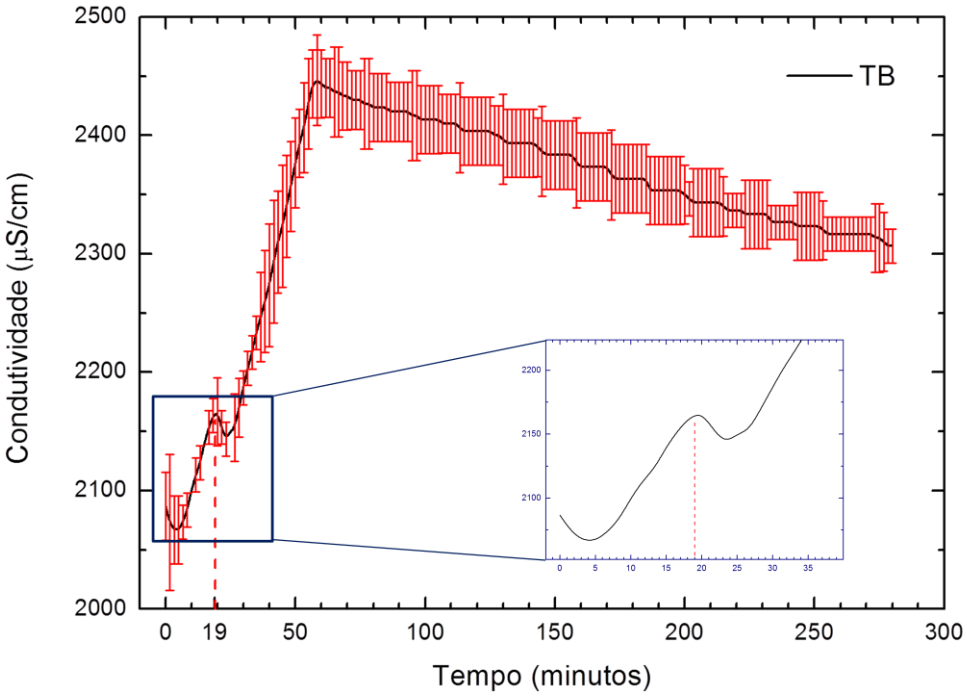

Figura 4.9 - Variação da condutividade elétrica (µS/cm) do conjunto de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

Neste conjunto de dados, os valores das três réplicas apresentam uma baixa variação ao longo do tempo, e portanto os erros calculados são considerados pequenos. Em nenhum instante o erro ultrapassa 5% do valor médio da variável medida. Isso indica que a metodologia definida é satisfatória quanto à reprodutibilidade discutida ao longo dos capítulos anteriores.

Como comentado na seção anterior, o fenômeno da nucleação está associado a uma variação da derivada das curvas de condutividade e pH. O primeiro indício da nucleação ocorre no tempo t = 19 minutos. É interessante observar o aparecimento de um ponto de inflexão logo após a ocorrência da nucleação. Este ponto pode ser melhor analisado através de um *zoom* da média da condutividade em torno de 21 minutos, sendo representado na Figura 4.10.

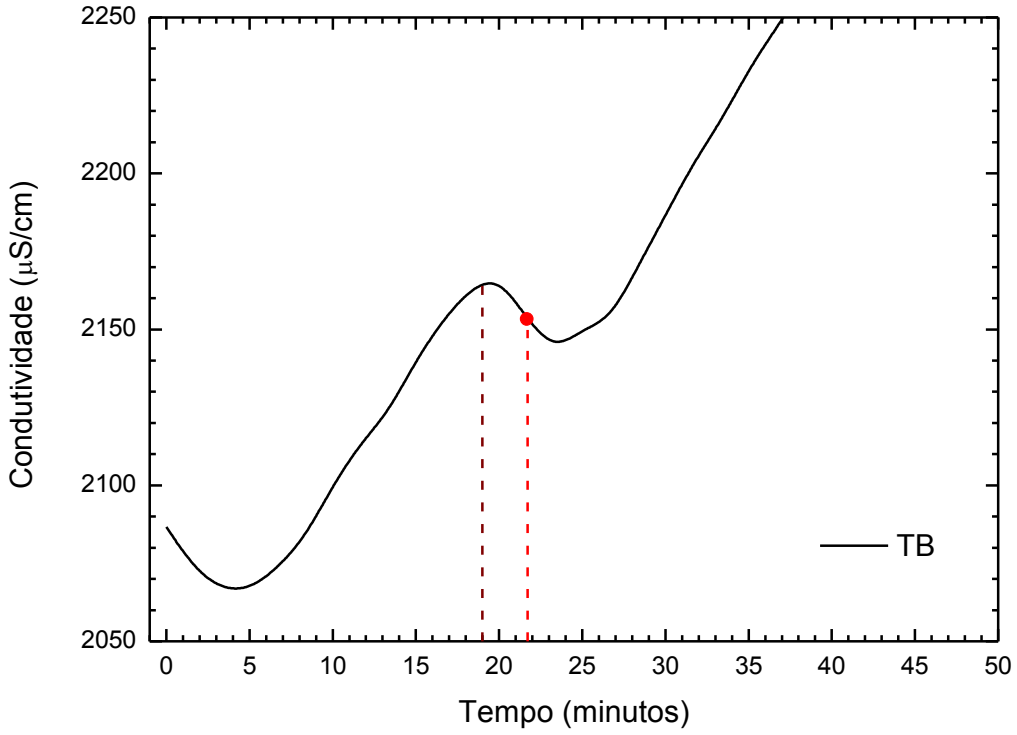

Figura 4.10 - Representação do ponto de inflexão após o início da nucleação do conjunto de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

O decréscimo do valor de condutividade a partir de 19 minutos era de fato esperado, já que existe uma grande perda inicial de íons em solução, referentes ao início da formação dos cristais (nucleação homogênea e/ou heterogênea). Após a formação desses cristais, a condutividade continua a subir como anteriormente, pois a adição de $CaCl_2$ só é finalizada em t = 56 min. A competição desses dois fatores citados gera este ponto de inflexão.

Após o término da adição de $CaCl_2$ ao sistema, a condutividade apresenta uma taxa praticamente constante de decaimento, causada pela ocorrência de alguns fenômenos possíveis. Um deles é o crescimento, em que íons da solução migram para a superfície de cristais já formados; e o outro pode ser a formação de novos núcleos. A agregação de cristais não deveria influenciar a condutividade, visto que neste fenônemeno não há consumo de íons presentes no líquido.

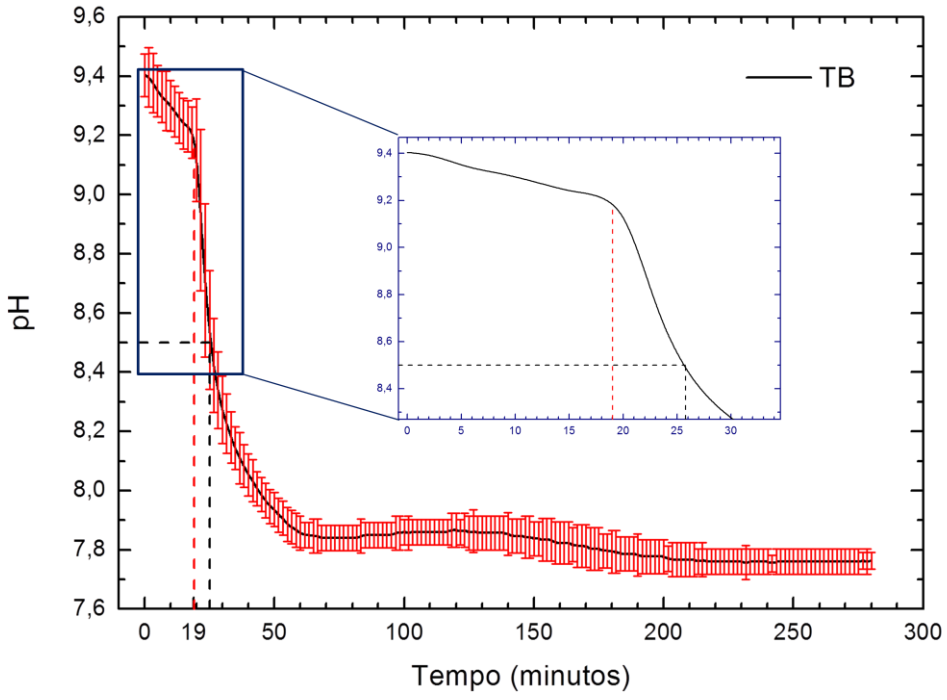

Figura 4.11 - Variação do pH do conjunto de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

A análise do pH permite observar um comportamento semelhante à evolução da condutividade. Inicialmente o pH decresce a uma taxa constante, devido à adição constante da solução de $CaCl_2$ que possui um pH mais baixo (6,4) do que o pH da solução de $NaHCO_3$ (9,4). A partir de 19 minutos, o pH apresenta um decréscimo abrupto da sua primeira derivada, indicando o início da nucleação como esperado. Após o término da adição de $CaCl_2$, em t = 56 min, o pH praticamente se mantém constante.

Aqui é importante novamente fazer uma análise sobre a especiação do CO_2 apresentada na seção 2.2. De acordo com o gráfico da Figura 4.11, logo após a nucleação, o pH diminui muito rapidamente. O instante no qual o pH é igual a 8,5 é 25 minutos. Neste instante, a concentração de CO_2 aquoso predomina em relação à concentração de CO_3^{-2}, levando à liberação de bolhas. Ocorre, porém, que, de forma invertida em relação aos experimentos apresentados na seção 4.1.3, esta formação ocorre após a nucleação de $CaCO_3$.

4.2.2. Propriedades da fase particulada: distribuição de tamanho de partículas

A primeira variável a ser analisada é a concentração do leitor óptico (Copt), representada na Figura 4.12. As linhas pontilhadas vermelha e preta indicam, o instante igual a 19 minutos e o instante no qual o pH é igual a 8,5, respectivamente.

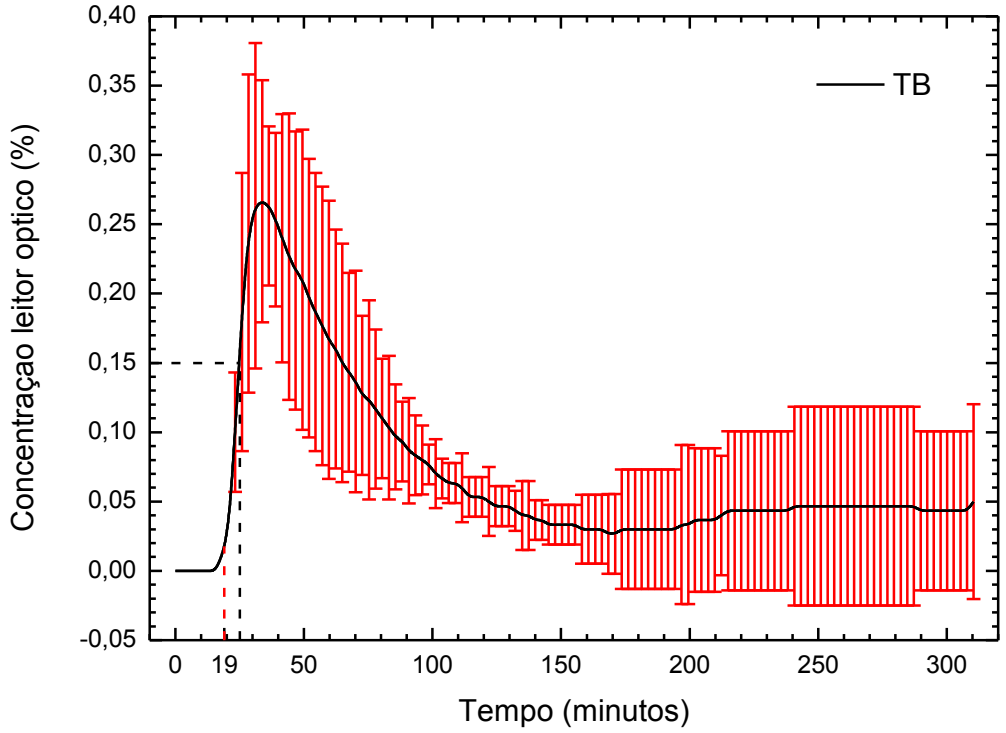

Figura 4.12 – Evolução da concentração do leitor óptico (%) de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

Primeiramente, constata-se que o conjunto de experimentos satisfaz a condição imposta pelo analisador de DTP, pois a variável medida Copt se encontra sempre abaixo de 1,00% ao longo do tempo.

Este gráfico condiz com os resultados de pH e condutividade referentes a este conjunto de testes, visto que a turbidez se inicia em torno de 19 minutos, exatamente como observado no subcapítulo 4.2.1.

Entretanto, aqui se pode observar um fenômeno interessante, a turbidez atinge seu valor máximo em um intervalo de tempo (~35 min) anterior ao término da adição de $CaCl_2$ (56 min).

Mais precisamente, a variável Copt começa a apresentar valores acima de zero em torno de t = 18 min, e atinge seu pico máximo em t = 35 min. Este pequeno intervalo de tempo é exatamente o instante em que o pH decai abruptamente, como discutido anteriormente pela análise da Figura 4.11, no final da seção anterior.

De acordo com esta discussão, a queda abrupta do pH para valores abaixo de 8 favorecem a formação repentina de CO_2 (aq), que é então liberado instantaneamente na forma de pequenas bolhas, o que provoca a turvação da suspensão.

Enquanto este fenômeno ocorre, há a formação de partículas de $CaCO_3$. Assim, a curva apresentada na Figura 4.12 revela uma mistura de efeitos entre a formação de bolhas de CO_2 e de partículas de $CaCO_3$.

Após a ocorrência deste pico há um decaimento da turbidez até t = 150 min, que também é visível a olho nu. Este fenômeno pode estar justamente associado ao desaparecimento das bolhas de CO_2 formadas inicialmente na fase líquida, sendo liberadas para o ar atmosférico. Ou seja, é razoável considerar que após este intervalo de tempo as análises de DTP são relativas apenas às partículas de $CaCO_3$. É importante lembrar que os testes foram realizados em sistema aberto, ou seja, permitiam a liberação do CO_2 para o ar externo.

Em seguida, a variável Copt apresenta uma suave inclinação positiva em torno de t = 200 min, permanecendo constante até o final do teste. Este valor final constante de Copt deve estar relacionado com a turbidez provocada pelas partículas de $CaCO_3$ de fato, visto que neste intervalo de tempo as bolhas de CO_2 já deveriam ter sido expulsas do sistema.

É importante observar que os erros relacionados às variáveis obtidas através das análises de DTP são sempre superiores percentualmente aos erros referentes às propriedades da fase líquida, como condutividade e pH. Isto ocorre porque as propriedades advindas das DTP's são muito sensíveis a pequenas variações das concentrações das espécies que definem a supersaturação. A taxa de nucleação, por exemplo, apresenta dependência exponencial em relação à supersaturação, amplificando os erros oriundos da variável concentração.

Finalmente, é importante ressaltar que o equipamento utilizado para as análises de DTP permite apenas avaliar partículas dentro de uma faixa de 2 µm a 682 µm. Isso quer dizer que partículas abaixo de 2 µm, sejam elas bolhas de CO_2 ou nanocristais de $CaCO_3$, não são detectadas por este sistema.

A análise da concentração do leitor óptico pode ser complementada com a verificação do número de partículas (*N*), que foi definido na seção 3.3. O número de partículas por tempo está representado na Figura 4.13.

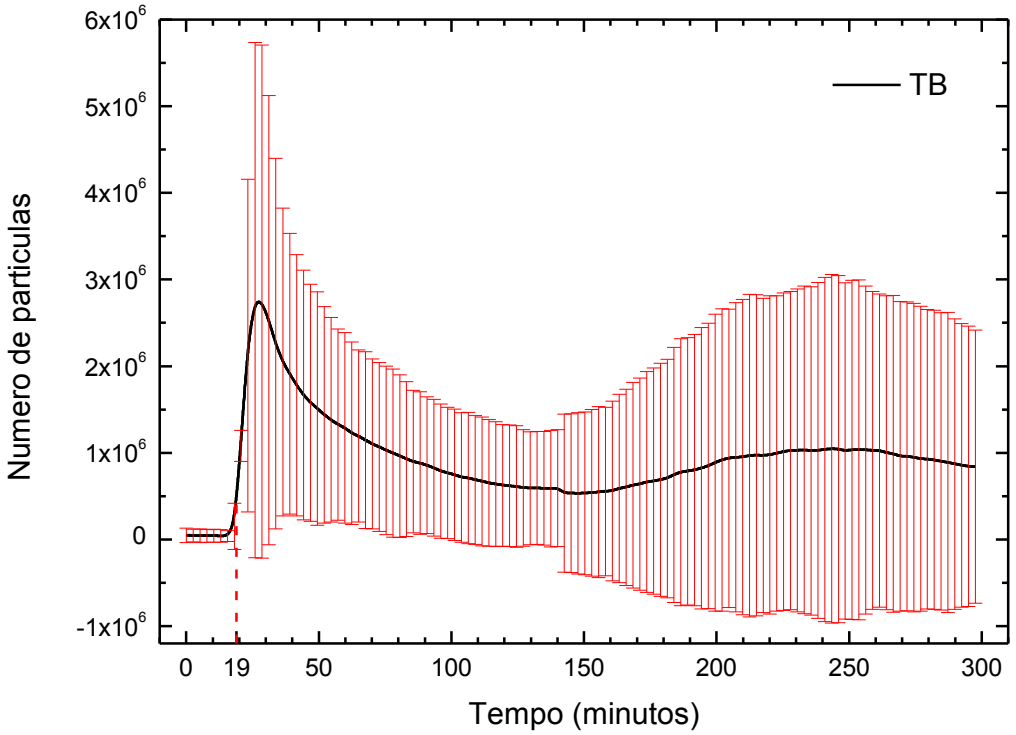

Figura 4.13 - Evolução do número de partículas por tempo de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

Primeiramente, é importante observar que o analisador de DTP mede o número de partículas que passa pela célula de fluxo em um determinado intervalo de tempo. Este intervalo de tempo foi definido na seção 3.3 como 2 minutos.

Como a vazão de recirculação é constante, multiplicando-se esta variável medida pela vazão, pode-se obter o número de partículas com um dado tamanho por volume de suspensão. Esta vazão foi definida na seção 3.2.4 como 40 mL/min. Logo, pode-se dizer que o equipamento mede o número de partículas a cada 80 mL de suspensão que passa pela sua célula. Essa afirmação só é válida admitindo-se a hipótese de mistura perfeita.

O comportamento médio do número de partículas é semelhante ao da concentração do leitor óptico, com uma pequena ressalva.

É fato que os dados apresentam uma expressiva amplificação do erro, principalmente quando atingem seu valor máximo. É importante observar que as análises do equipamento não permitem diferenciar as partículas de $CaCO_3$ das bolhas de CO_2, pois a resolução das imagens fornecidas pelo equipamento não é suficiente para tal.

Outro ponto que merece destaque é que o número de partículas ao longo do teste sempre excede o valor mínimo de n = 9600 (~10^4) partículas requirido pelo analisador de DTP para um intervalo de confiança de 95% dos resultados.

Finalmente, é coerente dizer que o cômputo do número de partículas oferece uma informação apenas qualitativa, sendo adequado apenas para a avaliação de tendências.

De modo a verificar o fenômeno de agregação mencionado, o diâmetro médio de partículas ($\overline{D}$), definido na seção 3.3, foi observado ao longo do tempo e está representado na Figura 4.14.

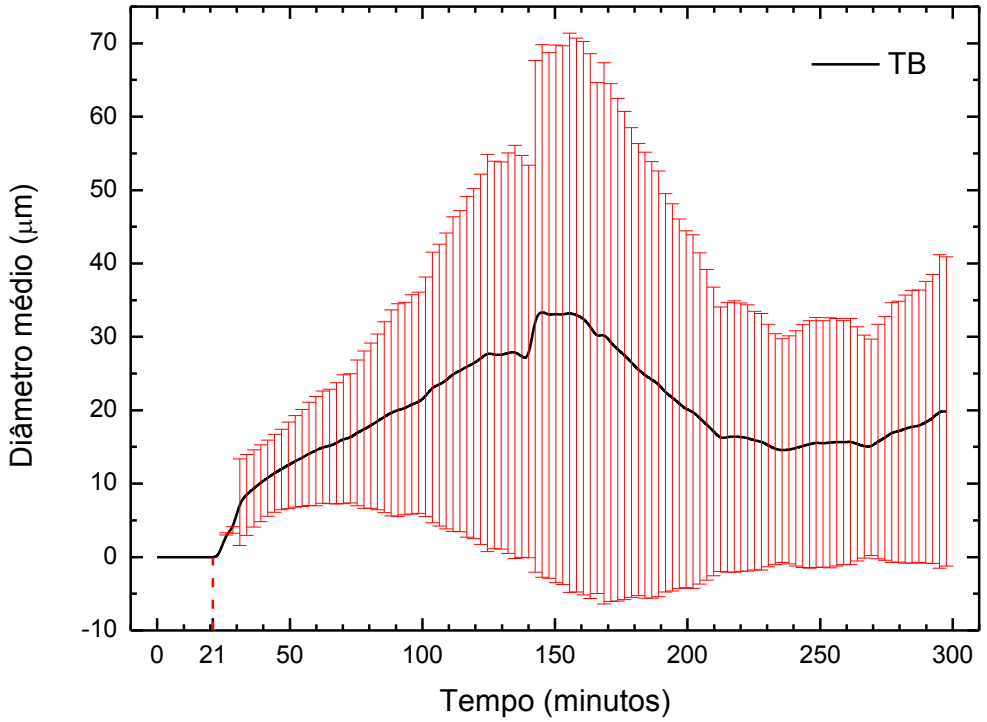

Figura 4.14 - Evolução do diâmetro médio de partículas (µm) de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

O comportamento inicial em torno de t = 21 min é caracterizado por uma elevada e repentina variação positiva do diâmetro médio de partículas, referente ao aparecimento das partículas mencionadas anteriormente. Entretanto, a partir de t = 30 min, o diâmetro começa a apresentar uma taxa de crescimento bem menor. Esse é o mesmo intervalo de tempo a partir do qual o número de partículas começa a decair.

Este é um indicativo de que seja provável que esteja ocorrendo agregação de partículas de $CaCO_3$ no intervalo de 30 a 150 minutos, além da liberação das bolhas de CO_2 mencionada anteriormente.

Outra possibilidade seria considerar apenas o crescimento das partículas de $CaCO_3$ neste intervalo de tempo, com a diminuição do número de partículas sendo atribuída apenas ao desaparecimento das bolhas de CO_2.

O diâmetro máximo atingido pelas partículas formadas se dá a partir de 140 minutos, mantendo-se constante, e então começa a decair a partir de 160 minutos. No intervalo de tempo t = 150 min pressupõe-se que todas as bolhas de CO_2 já tenham sido liberadas da fase aquosa.

Logo, pode ser feita pelo menos uma hipótese para explicar a causa do decaimento do diâmetro médio de partículas em solução: a quebra das partículas de maior diâmetro em partículas menores. Esta hipótese parece ser válida, já que, a partir de t = 150 min, o número de partículas apresenta uma suave elevação de acordo com o gráfico da Figura 4.13.

A taxa de geração de partículas $(\overline{B_t})$, definida no subcapítulo 3.3, está representada na Figura 4.15.

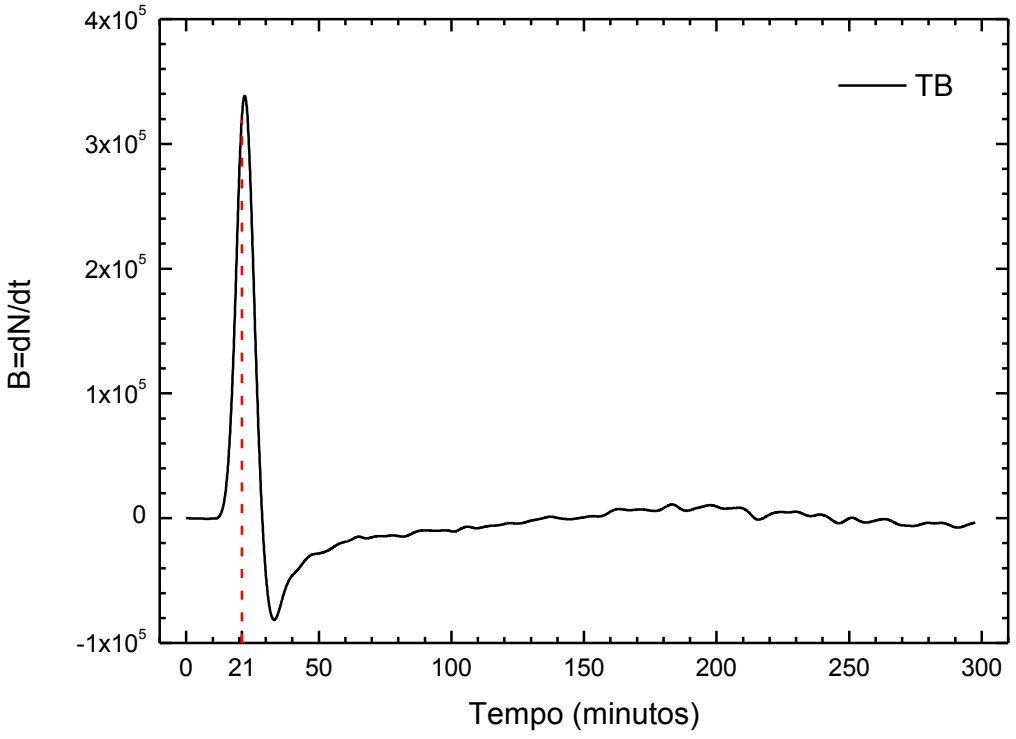

Figura 4.15 - Evolução da taxa de geração de partículas $(\overline{\boldsymbol{B_t}})$ de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

Este gráfico permite verificar o ínicio da geração de partículas em torno de 19 minutos como observado anteriormente, com seu pico em torno de 21 minutos. Em seguida é verificada uma queda abrupta da taxa, que pode ser explicada pelos fenômenos descritos anteriormente.

A partir de 30 minutos a taxa de nucleação volta a aumentar de modo a permanecer constante em torno de zero até o término do teste. Este fato indica que não deve ter ocorrido a formação de novas partículas, acima de 2 µm, para instantes de tempo maiores que 30 minutos.

4.2.3. Microestrutura cristalina: MEV e DRX

Após o término dos testes, pode-se analisar a microestrutura dos cristais formados, através da metodologia descrita em detalhes na seção 3.4. De maneira resumida, primeiramente é realizada uma verificação da estrutura cristalina predominante por difração de raios X (DRX). Em seguida é feita uma verificação do aspecto dos cristais via microscopia eletrônica por varredura (MEV).

Na Figura 4.16 pode-se observar o espectro representativo do precipitado cristalino de todos os três testes realizados, referentes ao conjunto TB.

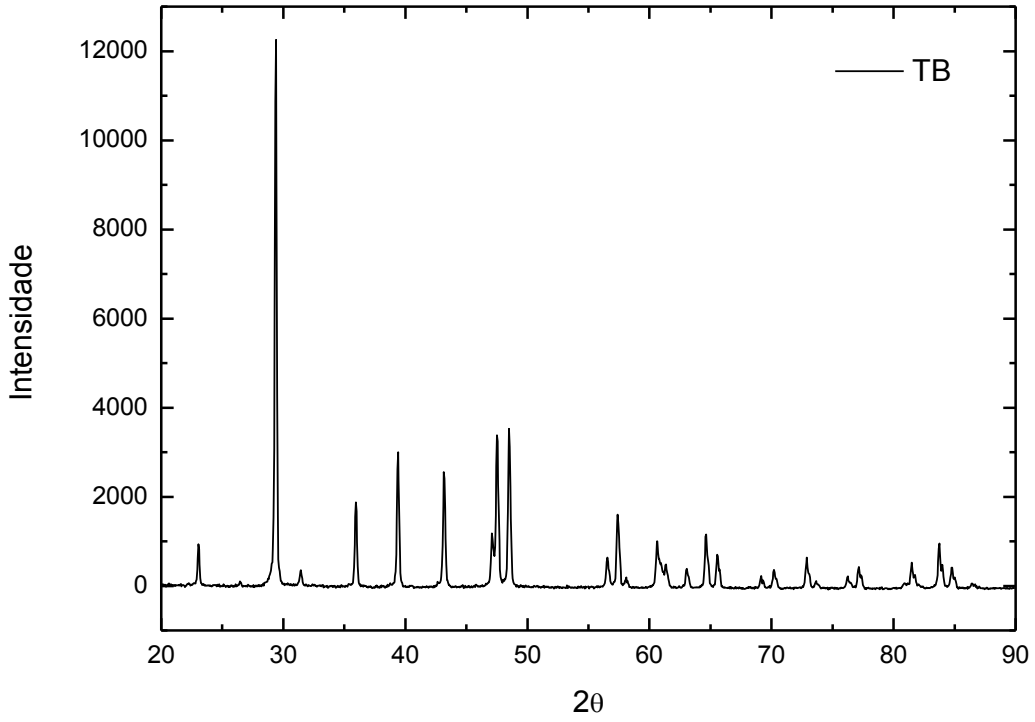

Figura 4.16 - Espectro de DRX referente ao conjunto de testes TB, comprovando a estrutura predominante da calcita.

Finalmente, pode-se constatar a estrutura predominante da calcita em todos os testes até aqui apresentados, assim como nos preliminares.

A estrutura da calcita pode ser comparada com o padrão conhecido na literatura, como apresentado na Figura 4.17.

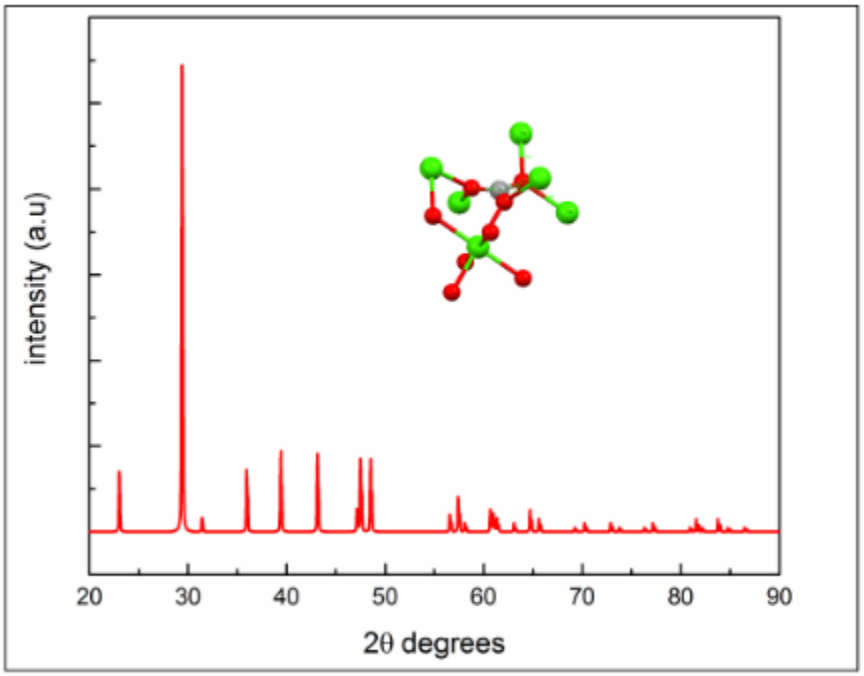

Figura 4.17 - Padrão de um espectro de DRX referente à calcita (MOUGOYANNIS, 2016)

A calcita é facilmente identificada pelos seus picos característicos em 23,05°; 29,40°; e 35,96°. Entretanto, a maioria dos softwares disponíveis já realiza essa comparação automaticamente.

A Figura 4.18 ilustra a análise realizada em MEV representativa do conjunto de testes TB, confirmando a morfologia da calcita.

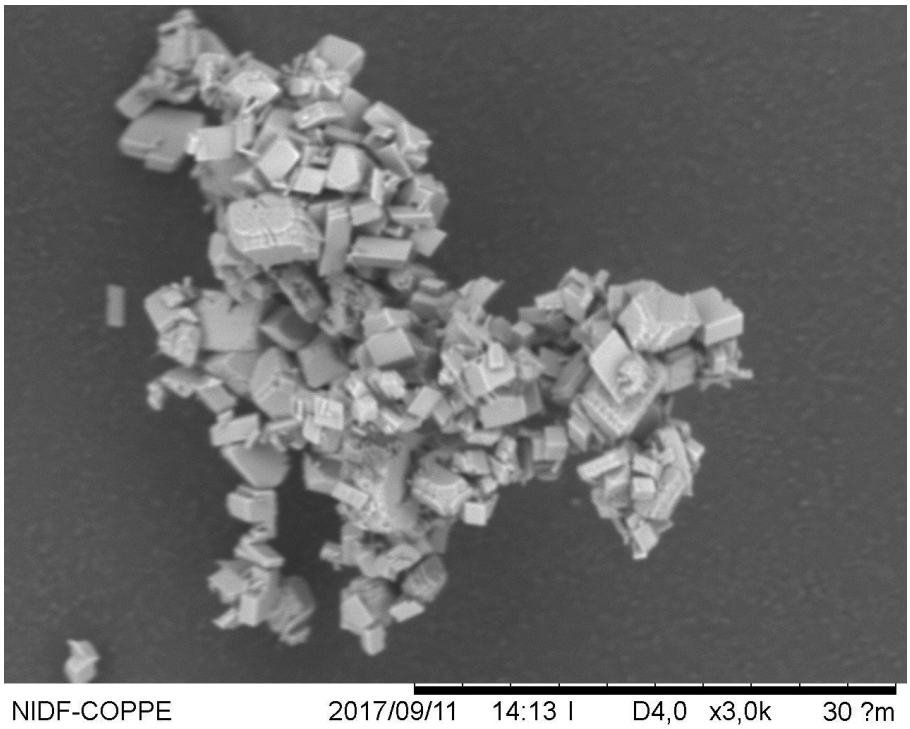

Figura 4.18 - Morfologia característica de calcita ao final de um teste representativo do conjunto de experimentos TB. A escala é de 30 µm.

Em todos os testes realizados na ausência de campos magnéticos foram observadas imagens com aspectos muito similares, e esta representa o comportamento típico da calcita.

4.2.4. Análise da reprodutibilidade

De acordo com os experimentos realizados, é possível analisar a reprodutibilidade dos testes quanto às variáveis medidas do fluido (condutividade e pH) e da fase particulada (propriedades da DTP), bem como da microestrutura cristalina do sólido final (MEV e DRX).

Em relação às propriedades da fase líquida, verifica-se que a metodologia de mistura instantânea das duas soluções precursoras do carbonato de cálcio gera resultados com baixa reprodutibilidade, e que a metodologia de adição constante com baixas vazões da solução de $CaCl_2$ proporciona resultados satisfatórios. O erro dessas análises também pode ser minimizado utilizando-se concentrações iniciais menores para as duas soluções, bem como com o controle de temperatura da solução do reator.

No entanto, quanto às propriedades da fase particulada, observa-se que as metodologias utilizadas não apresentam impacto significativo sobre a minimização dos erros das variáveis medidas. Como comentado na seção 4.2.2, as propriedades advindas das DTP's são muito sensíveis a pequenas variações das concentrações das soluções, já que a taxa de nucleação apresenta dependência exponencial em relação à supersaturação. Logo, conclui-se que para obter resultados satisfatórios em relação às propriedades da fase particulada, é necessário utilizar uma outra metodologia, que não englobe a nucleação de partículas, ou que pelo menos minimize esta nucleação, que é a principal origem dos erros observados.

Finalmente, em relação à microestrutura cristalina, verifica-se que todas as metodologias foram satisfatórias quanto à forma do sólido final, no caso a calcita, para testes sem campo magnético. As análises em MEV também não permitem afirmar que uma dada metodologia tende a gerar menos aglomerados, visto que esses aglomerados estão presentes em todos os testes, independente da metodologia empregada.

4.2.5. Análise da supersaturação

Como exposto na seção 2.3.1, é possível encontrar o produto de solubilidade dos diferentes polimorfos do $CaCO_3$ para T = 25°C, e calcular a supersaturação ao longo do teste, relacionando-se o produto das atividades iônicas (*IAP*) da solução com a constante de solubilidade (*Ksp*) para cada fase cristalina.

A evolução da supersaturação ao longo do tempo para os testes considerados no conjunto TB está representada pela Figura 4.19.

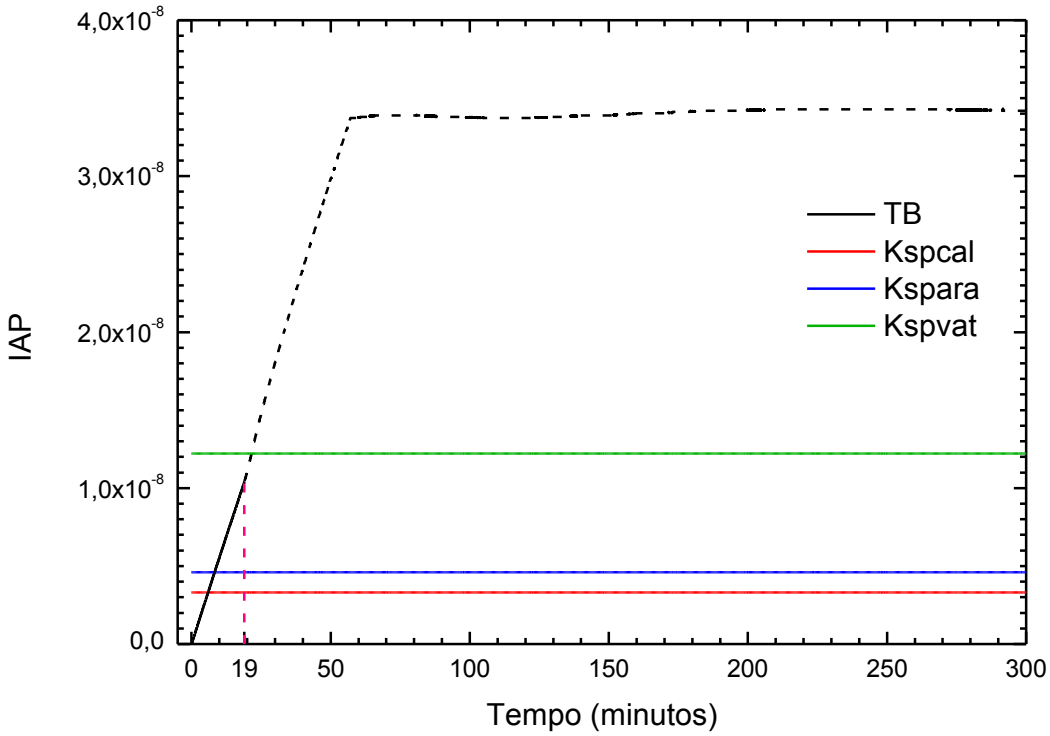

Figura 4.19 - Evolução da supersaturação de testes em branco da precipitação de $CaCO_3$.

Neste gráfico, a linha preta sólida representa o produto de atividades (IAP) da solução antes da ocorrência da geração de partículas, indicada tanto pelas análises das propriedades da fase líquida como da fase particulada, considerada como t = 19 minutos.

A linha preta tracejada indica o comportamento esperado do IAP da solução, caso não houvesse a formação de nenhum sólido. Esta idealização foi feita porque não foi considerado nesse cálculo o aparecimento do sólido ao longo do tempo, já que não é possível obter a massa de sólido em relação ao tempo experimentalmente. Uma forma de obter esses valores de massa seria através de modelos utilizando balanço populacional, mas essa modelagem não foi realizada nesta dissertação.

De fato, o IAP da solução no reator ultrapassa muito rapidamente as constantes de solubilidade de calcita e vaterita, em torno de 6 e 8 minutos respectivamente. Isso quer dizer que, a partir de 6 minutos, a solução está supersaturada para a nucleação da calcita. A supersaturação para a vaterita só é alcançada em torno de 21 minutos.

4.3. Discussões teóricas iniciais sobre os efeitos do campo magnético

A metodologia dos testes experimentais com campos magnéticos foi descrita na seção 3.2.5, e um resumo das suas condições se encontra na Tabela 3.5. Nos testes com campos magnéticos, o produto (B · v) configura-se como uma variável importante, já que alguns trabalhos indicam que as forças de Lorentz podem ser uma das explicações para os efeitos do campo magnético, como apresentado na seção 2.5.5.

De modo a discutir estes efeitos, inclusive a partir das forças de Lorentz, é importante verificar as suas magnitudes para o sistema experimental proposto neste trabalho.

Por exemplo, para um íon Ca^{+2} se movimentando sob o campo magnético de um imã verde (B = 0,45 T), a força magnética resultante sobre ele é dada pela Equação 2.34 como:

$$\overrightarrow{\mathrm{F_m}} = 5{,}30 \cdot 10^{-21}\ N$$

Ainda considerando este caso, é possível calcular o raio (r) da trajetória desta partícula, por meio da força centrípeta a qual ela estaria sujeita, a partir da Equação 4.1:

$$r = \frac{mv}{qB} \tag{4.1}$$

, onde m é a massa da partícula, v é a sua velocidade, q sua carga elétrica, e B a intensidade do campo magnético ao qual está sujeita.

$$r = 1{,}70 \cdot 10^{-8}\ m$$

Para efeito de comparação, o raio iônico do cálcio é da ordem de 0,99 Å, ou $0{,}99 \cdot 10^{-10}$ m; e o diâmetro aproximado de uma molécula de água é 2,75 Å, ou $2{,}75 \cdot 10^{-10}$ m.

Como pode ser observado, o raio da trajetória que o íon cálcio experimentaria no sistema considerado, a partir da força magnética, é de duas ordens de grandeza maior do que o seu próprio raio iônico, ou do diâmetro de uma molécula de água.

Em outras palavras, este fato indica que a partícula praticamente não teria sua trajetória linear afetada pelo campo magnético, nestas condições.

Para a comprovação de que a força de Lorentz é desprezível neste caso, pode-se comparar a intensidade da força magnética anteriormente calculada com a força elétrica entre dois íons.

A seguir, considera-se a força elétrica entre um íon de Ca^{+2} e outro de HCO_3^{-1}, no caso separados por uma distância que é dada pelo próprio raio (r) calculado anteriormente.

$$\overrightarrow{F_{el}} = \frac{k_0}{K}\frac{q_1 q_2}{r^2} \tag{4.2}$$

, sendo k_o a constante de Coulomb ($9 \cdot 10^9$ $N \cdot m^2/C^2$), K a constante dielétrica do meio (para a água K = 78,7 a 25ºC) e q_i a carga elétrica para cada partícula i.

$$\overrightarrow{F_{el}} = 2{,}03 \cdot 10^{-14} N$$

A força elétrica calculada acima é de uma ordem de grandeza sete vezes maior que a força magnética calculada anteriormente. Logo, é razoável dizer que a força de Lorentz é desprezível para este caso considerado.

Uma última análise pode ser feita também acerca do efeito de um campo magnético em termos de orbitais. Temos que, para um estado microscópico qualquer, a sua energia magnética é dada por:

$$E_M = -B\ \mu\ N \tag{4.3}$$

, sendo μ o momento de dipolo magnético e N o número de partículas.

Para o elétron, o momento de dipolo magnético é $\mu = -9{,}28 \cdot 10^{-24}$ J/T. Então, para B = 0,45 T, a energia magnética pode ser escrita como,

$$E_M = 4{,}18 \cdot 10^{-24} J$$

A energia térmica para um estado microscópico qualquer é definida como:

$$E_T = N \frac{3}{2} k_B T \tag{4.4}$$

, sendo $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K, a constante de Boltzmann, N o número de partículas no sistema e T a sua temperatura absoluta.

A energia térmica considerada para T = 298 K, pode ser escrita como,

$$E_T = 6{,}17 \cdot 10^{-21}\ J \tag{4.5}$$

Finalmente, pode-se definir uma estimativa da contribuição de um campo magnético em relação à energia térmica:

$$\frac{E_M}{E_T} = \frac{4{,}18 \cdot 10^{-24} J}{6{,}17 \cdot 10^{-21}\ J} = 6{,}77 \cdot 10^{-4}$$

Esse é um fato que demonstra que os efeitos do campo magnético considerando-se apenas íons são muito pequenos. De acordo com a comparação apresentada, o campo magnético não parece ter efeito apreciável em propriedades termodinâmicas, como na solubilidade por exemplo.

Em contrapartida, as propriedades interfaciais podem ser afetadas, o que pode impactar o comportamento cinético da formação de partículas de carbonato de cálcio. Existe também a possibilidade de que o campo magnético tenha influência significativa para partículas maiores. Neste caso, o campo poderia afetar o fenômeno de agregação, que não foi considerado aqui nesta seção.

4.4. Conjunto final de experimentos de cristalização do $CaCO_3$ na presença de campos magnéticos (TM)

Como exposto no início da seção anterior, um resumo das condições experimentais para os testes do conjunto TM encontra-se na Tabela 3.5. De acordo com a seção 3.2.5, foram realizados dois conjuntos de testes com campos magnéticos, TM_i e TM_ii, descritos com mais detalhes na Tabela 3.6.

4.4.1. Propriedades da fase líquida: condutividade e pH

Cada conjunto de experimentos foi realizado com n = 3 réplicas, e um fator de abrangência $t_{0,975}$ = 4,303. Os dados de condutividade e pH estão representados nas Figuras 4.20 e 4.21.

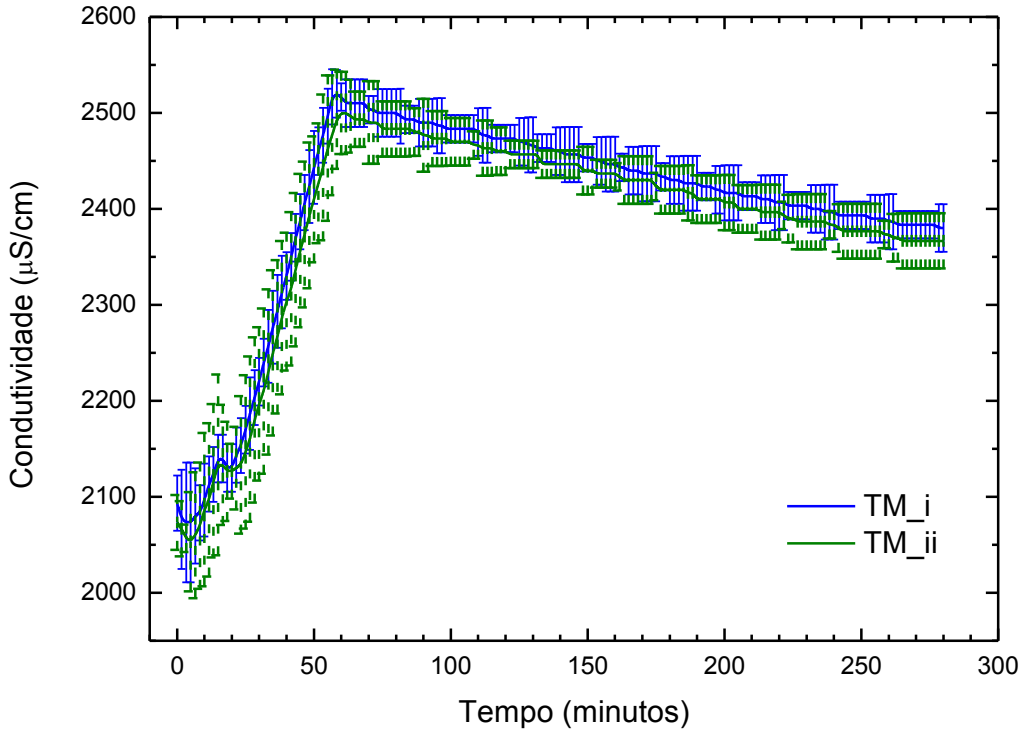

Figura 4.20 - Variação da condutividade elétrica (μS/cm) para os dois conjuntos de testes com campos magnéticos.

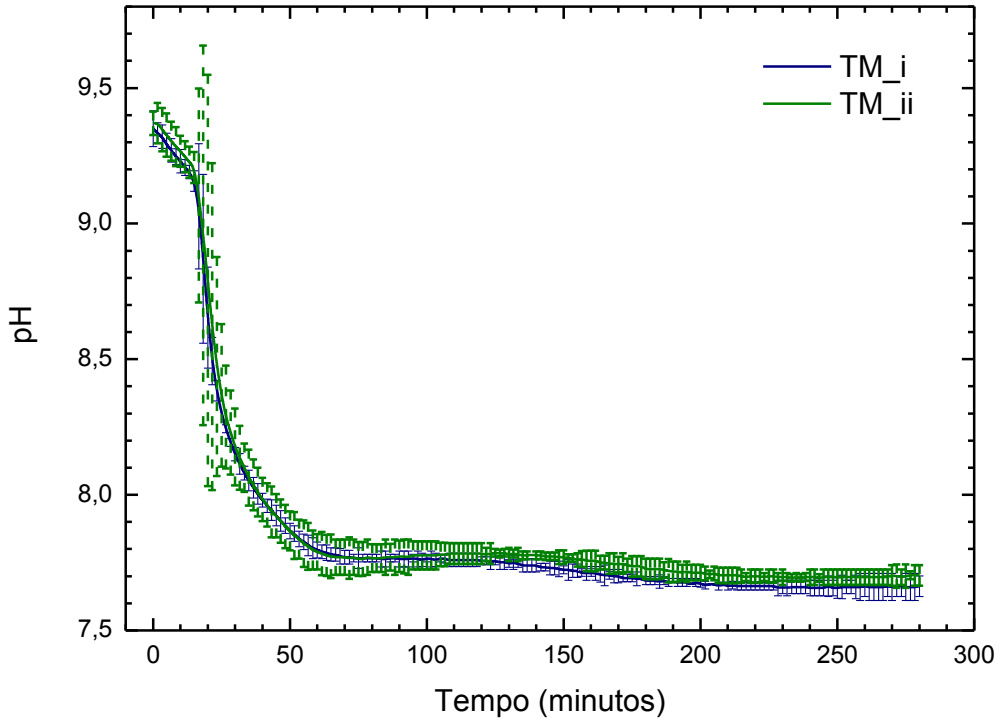

Figura 4.21 - Variação do pH para os dois conjuntos de testes com campos magnéticos.

A principal informação extraída destes dois gráficos é que, para as confirgurações testadas, não há influência das posições dos imãs permanentes nas variáveis medidas. As médias da condutividade e pH para cada conjunto de testes (verde e azul), são praticamentes as mesmas, considerando-se o erro.

Desta maneira, pode-se considerar que os dois conjuntos de testes fazem parte do mesmo conjunto experimental (TM). Neste caso, considera-se um único conjunto de experimentos realizado com n = 6 réplicas, e um fator de abrangência $t_{0,975}$ = 2,571. Os seus dados de condutividade e pH são apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23.

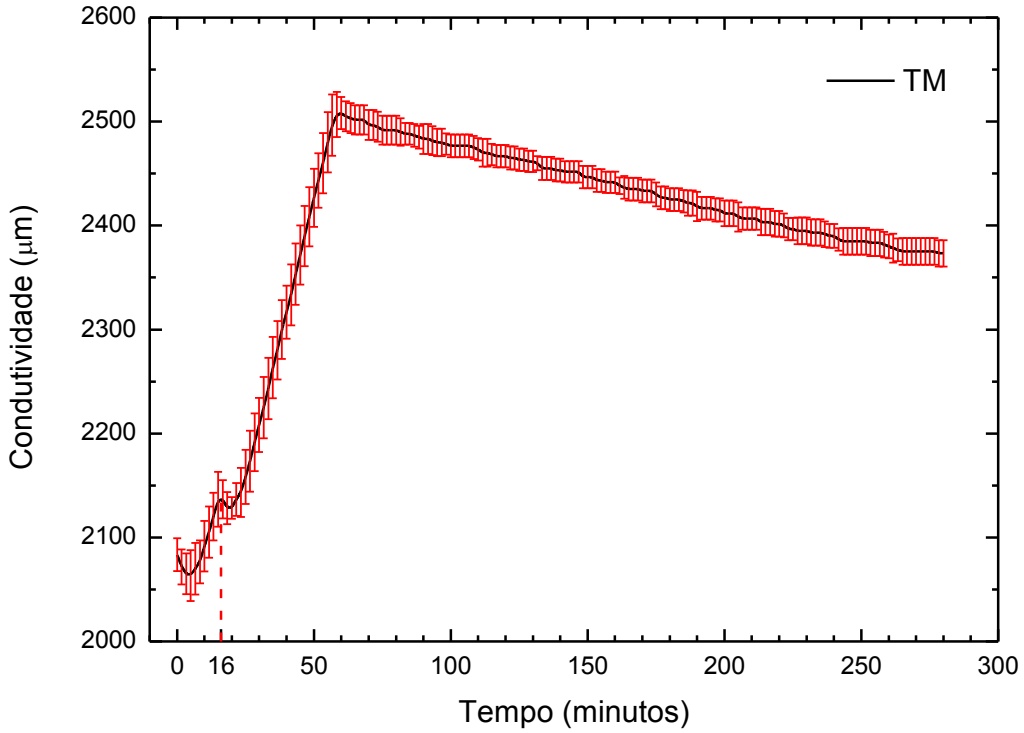

Figura 4.22 - Variação da condutividade elétrica (μS/cm) considerando-se um único conjunto de testes com campos magnéticos (TM).

Aqui, é possível verificar que o fenômeno de decaimento da condutividade, que é um indicativo do início da geração de partículas, se dá em um intervalo de tempo (16 minutos), anterior ao observado para os testes sem campos magnéticos (19 minutos).

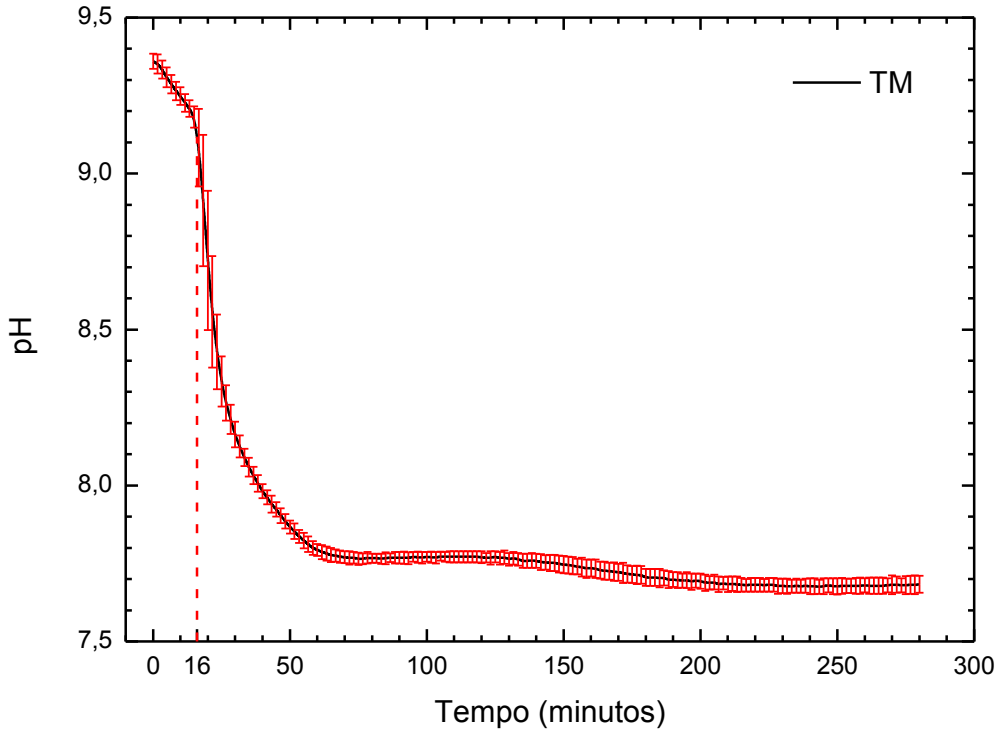

Figura 4.23 - Variação do pH considerando-se um único conjunto de testes com campos magnéticos (TM).

A análise do pH corrobora com a hipótese verificada anteriormente com a condutividade. O erro para o conjunto de dados apresentado é muito pequeno, e por isto considera-se a partir daqui apenas um conjunto de dados para os testes com campos magnéticos (TM).

A seguir, são realizadas as análises das variáveis apresentadas anteriormente, em comparação com os testes realizados sem a presença dos campos magnéticos. Estes testes comparativos são os mesmos testes em branco apresentados na seção 4.2 (TB). Os dados comparativos de condutividade e pH estão representados nas Figuras 4.24 e 4.25.

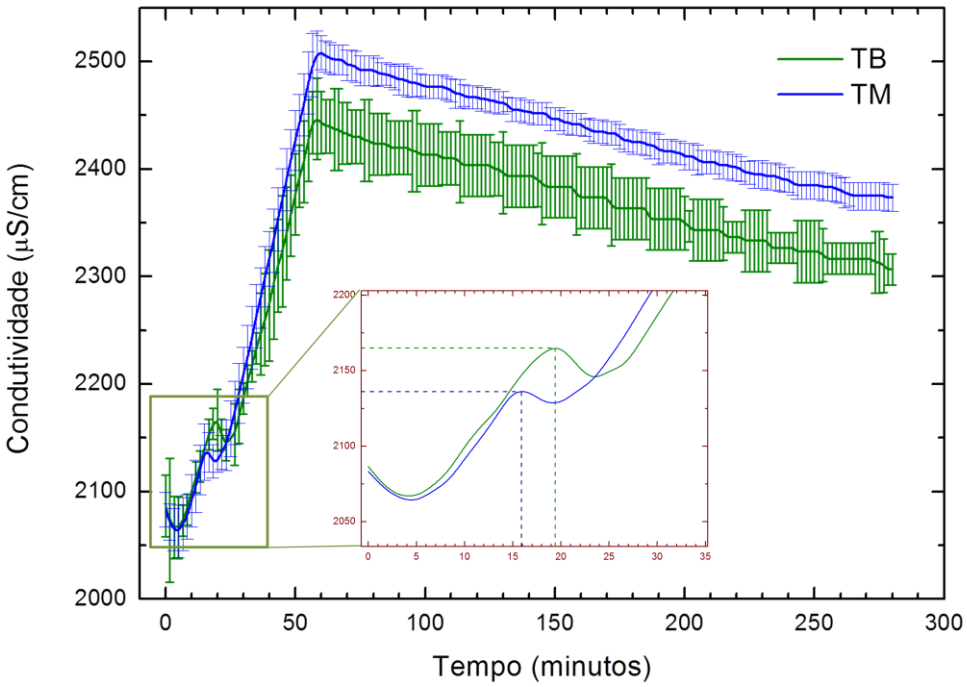

Figura 4.24 - Variação da condutividade (µS/cm) comparando-se o conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde).

A primeira inclinação é fruto da taxa alimentação da solução de $CaCl_2$, e portanto, são iguais para os dois conjuntos.

Como comentado na análise da Figura 4.22, o decréscimo relativo ao surgimento de fase particulada é um pouco diferente, ocorre em um instante menor, quando há a presença do campo magnético (16 min). Isto significa que a geração de fase particulada ocorre em uma supersaturação mais baixa, quando o campo magnético está presente.

A segunda inclinação é fruto da taxa de adição e da taxa de consumo de íons para geração de fase particulada. O valor máximo de condutividade atingido pelo conjunto de testes com campo magnético é relativamente maior do que o conjunto sem campo. Logo, existe um indício de que o número de partículas geradas pode ser menor na presença dos campos magnéticos.

Finalmente, a região de decréscimo de condutividade apresenta a mesma taxa de variação para ambas as condições.

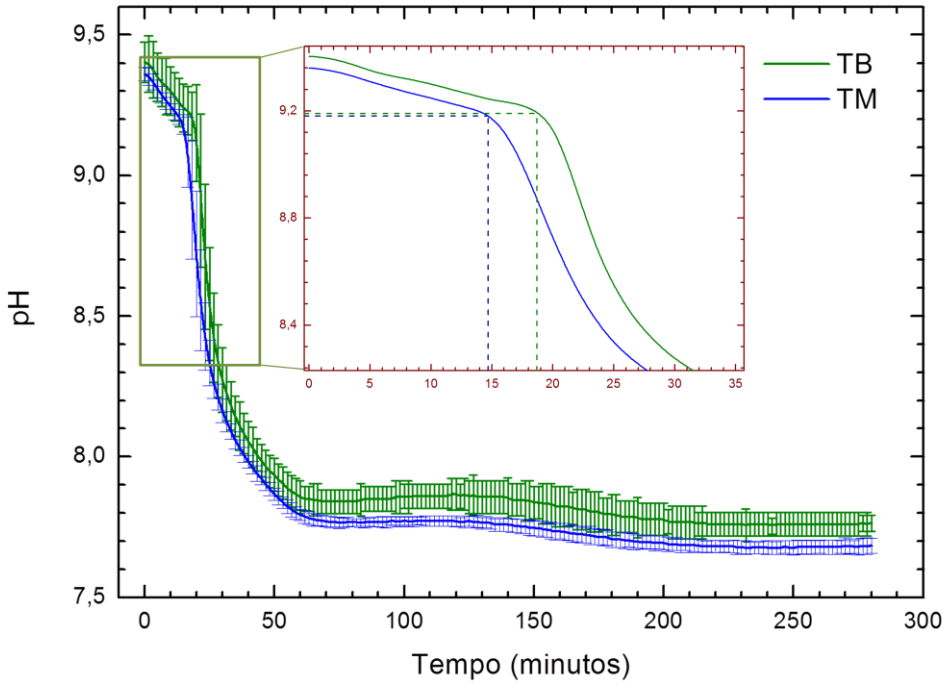

Figura 4.25 - Variação do pH comparando-se o conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde).

A análise do pH ratifica as conclusões expostas anteriormente, visto que os dois conjuntos de dados possuem praticamente a mesma média instantânea ao longo do teste, com uma leve variação a partir de 15 minutos, onde os testes com campo apresentam um pH menor.

É importante ressaltar que essas análises são apenas qualitativas, já que essas diferenças observadas são muito pequenas para se fazer afirmações sobre os comportamentos de forma quantitativa.

4.4.2. Propriedades da fase particulada: distribuição de tamanho de partículas

Em relação à concentração do leitor óptico, verifica-se que a média para o conjunto de testes com campo magnético segue a mesma tendência do conjunto de testes sem campo, como observado pela Figura 4.26.

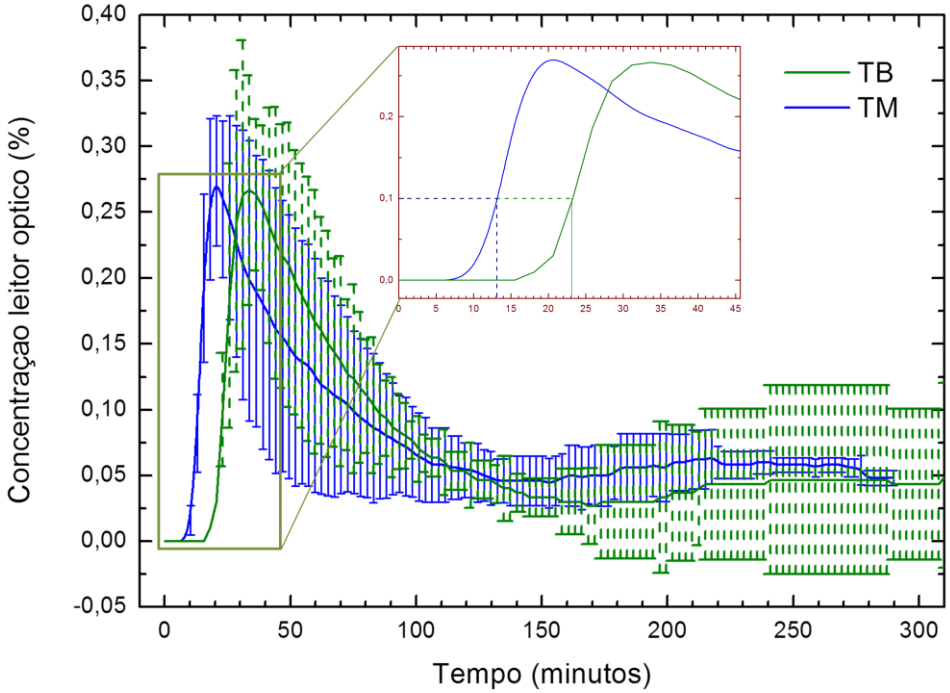

Figura 4.26 – Evolução comparativa da concentração do leitor óptico (%) do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde).

Estes perfis são coerentes qualitativamente com os apresentados anteriormente para condutividade e pH. A geração de partículas ocorre em um instante menor para o conjunto de testes com campo magnético.

Os dois conjuntos de testes seguem o mesmo padrão de turbidez ao longo do tempo, com as médias de concentração do leitor óptico apresentando a tendência de convergência ao final do teste.

O número de partículas por tempo (*N*) para cada conjunto de testes está representado na Figura 4.27.

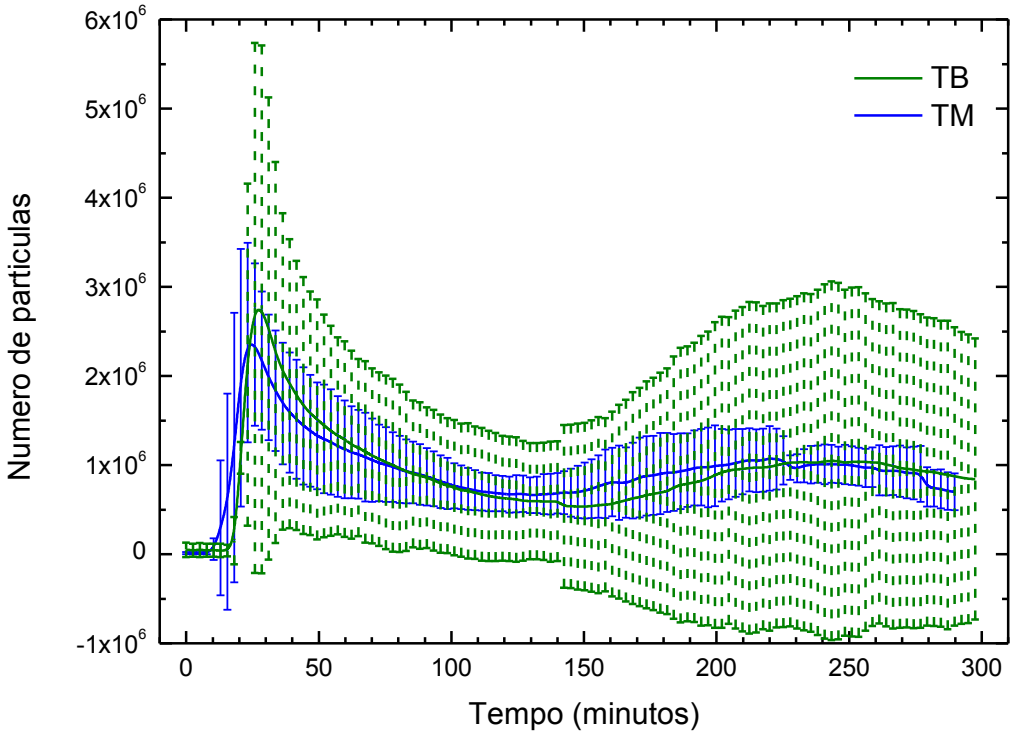

Figura 4.27 - Evolução comparativa do número de partículas do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde).

A análise deste gráfico permite verificar os mesmos comportamentos verificados anteriormente, sendo que aqui os testes sem campo magnético aparentam ter um pico de número de partículas levemente maior que os testes com campo. Este fato parece confirmar porque inicialmente a condutividade dos testes com campo magnético aparentava ser um pouco maior: porque menos partículas foram formadas neste caso, e mais íons permaneciam em solução.

No entanto, essa tendência é invertida a partir de 100 minutos, provavelmente explicada pelo fenômeno de agregação de partículas. Em outras palavras, existe um indicativo de que a partir de 100 minutos o fenômeno de agregação pode ser mais acentuado para os testes sem campo magnético.

O diâmetro médio de partículas ($\overline{D}$) para os dois conjuntos de testes está representado na Figura 4.28.

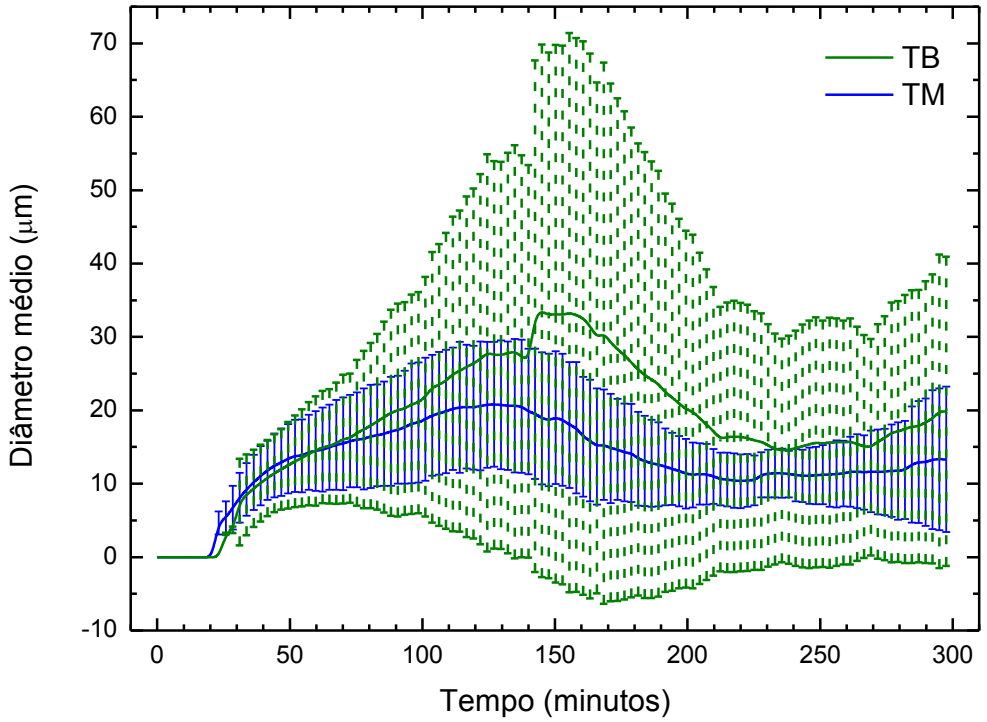

Figura 4.28 - Evolução comparativa do diâmetro médio (µm) de partículas do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde).

Inicialmente, o comportamento do diâmetro de partículas é praticamente idêntico para os dois conjuntos de testes considerados.

Entretanto, a partir de 60 minutos, parece haver uma discrepância um pouco mais acentuada entre os dois conjuntos de testes, no que diz respeito à média desta variável. O comportamento médio da variável aparenta ser o mesmo para os dois conjuntos, porém os testes com campo magnético apresentam um diâmetro médio de partículas menor do que os testes sem campo.

Este fato poderia ser um indicativo de pelo menos dois fenômenos: o crescimento de partículas para os testes com campo magnético poderia ser mais lento, gerando cristais menores; ou a agregação de partículas poderia ser menos intensa para os testes com campo magnético.

Como o diâmetro considerado a partir de 100 minutos para o conjunto TB é relativamente grande (20-35 µm), é bastante provável que o efeito do campo seja mais acentuado sobre a agregação de partículas maiores. Esse é um fato que foi discutido no final da seção 4.3.

A taxa efetiva de geração de partículas $(\overline{B_t})$ foi calculada para os dois conjuntos de testes considerados, e está representada na Figura 4.29.

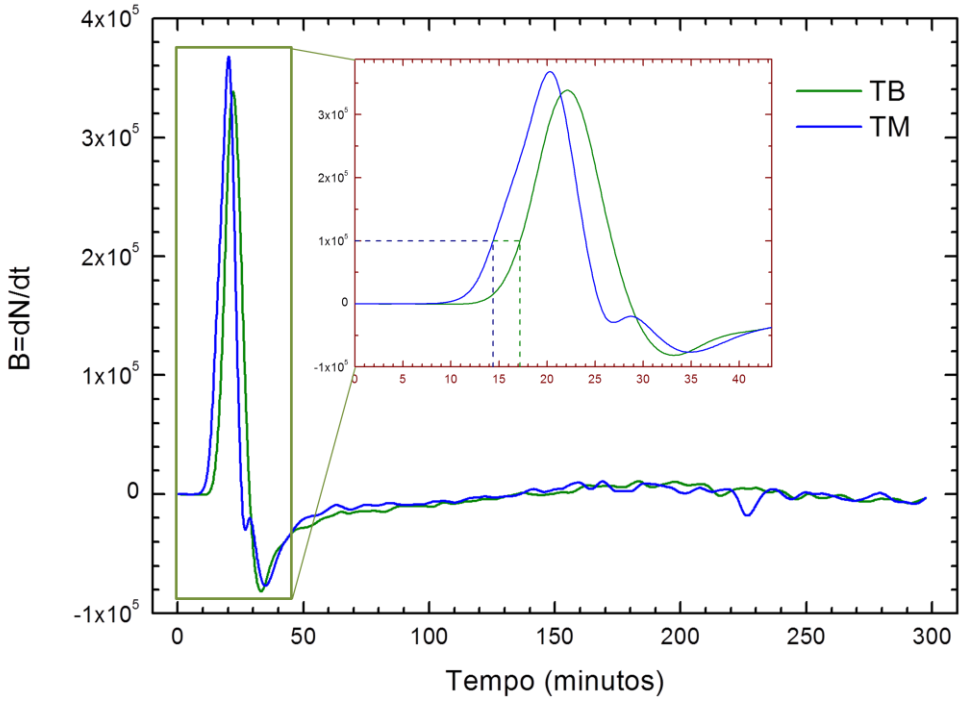

Figura 4.29 - Evolução comparativa da taxa de geração de partículas $(\overline{B_t})$ de partículas do conjunto de testes com campo magnético (azul) com o conjunto de testes sem campo (verde).

A taxa de geração de partículas para os dois conjuntos de testes é praticamente idêntica, com a exceção de que na presença de campos magnéticos a taxa é ligeiramente aumentada, ocorrendo em um instante de tempo anterior aos testes sem campo. Este era um fato já esperado, visto que os perfis do número de partículas são semelhantes (Figura 4.27).

Como foi evidenciado pelo gráfico do número de partículas ao longo do tempo, os testes sem campo apresentam um número de partículas a partir de 100 minutos um pouco mais baixo do que os testes com campo magnético, e com um diâmetro médio maior.

Ou seja, os testes em branco aparentam estar mais sujeitos à agregação, que é caracterizada pelo choque de partículas, gerando um número final de partículas menor, mas com diâmetro mais elevado.

4.4.3. Microestrutura cristalina: MEV e DRX

Como foi verificado na seção 4.2.3, as análises de MEV e DRX indicaram a presença de calcita em todos os testes de cristalização de $CaCO_3$ sem campos magnéticos.

Entretanto, os testes com campos magnéticos apresentam uma mistura de estruturas cristalinas, notadamente a calcita e a vaterita, esta última em sua forma esférica. Esse fenômeno pode ser comprovado na Figura 4.30, através de análises de DRX do conjunto de testes com campo magnético, em comparação com o conjunto de testes sem campo.

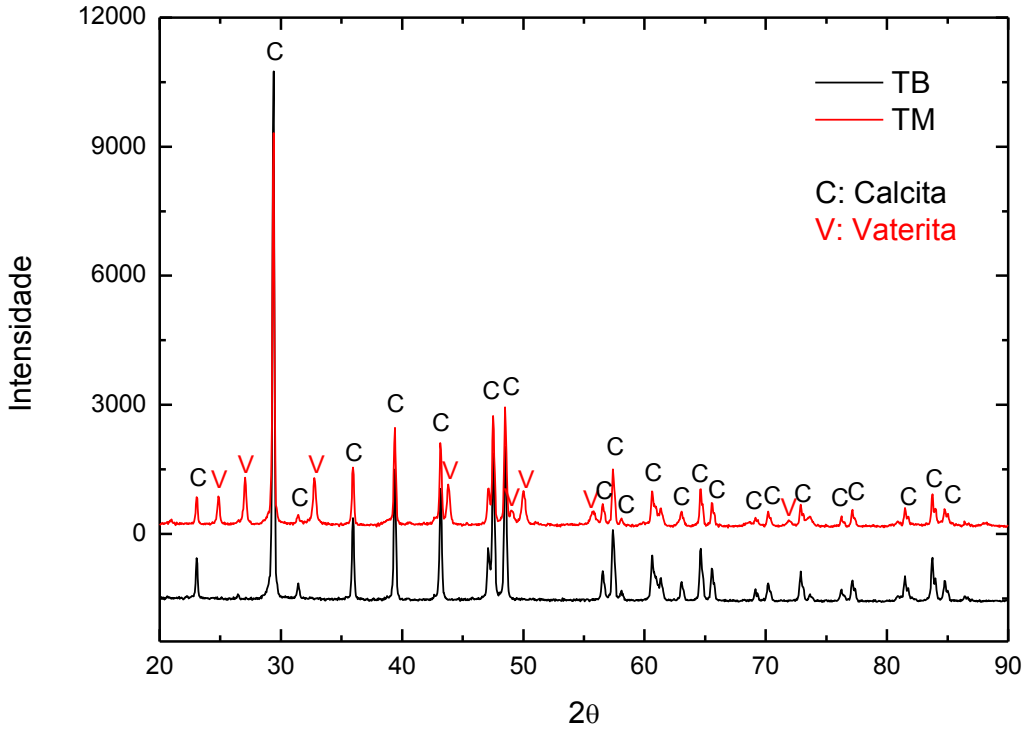

Figura 4.30 - Espectros de DRX referentes aos testes com campo magnético (vermelho) e aos testes sem campo (preto).

Como comentado inicalmente na seção 4.2.3, a calcita é facilmente identificada pelos seus picos característicos em 23,05°; 29,40°; e 35,96°. A fase vaterita foi identificada pela presença de picos em 24,87°; 27,01°; e 32,80°.

As estruturas cristalinas para o conjunto de testes com campo magnético podem então ser observadas por meio de análises em MEV, apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.32.

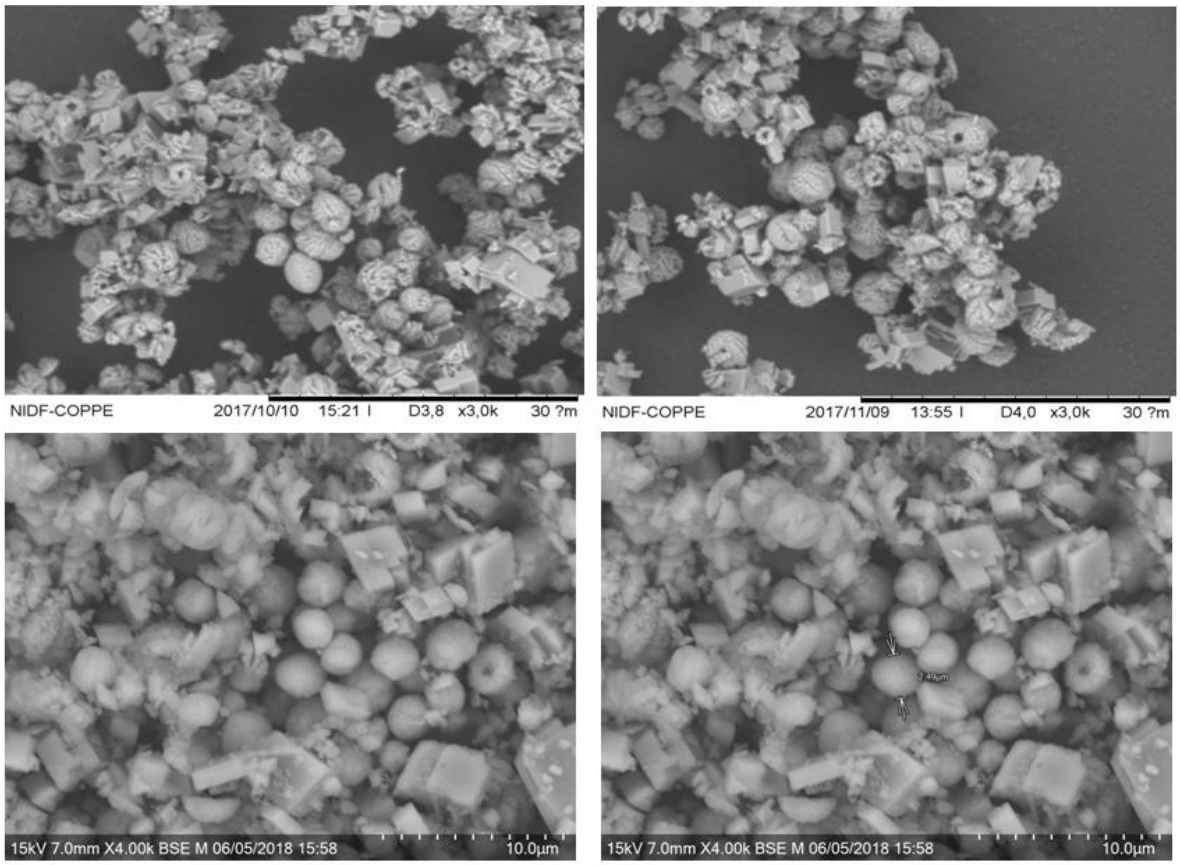

Figura 4.31 - Morfologias de calcita e vaterita ao final de testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos. A escala é de 30 µm nas duas figuras acima, e 10 µm nas duas figuras abaixo.

Através das análises em MEV, é possível fazer uma comparação qualitativa sobre o diâmetro das estruturas cristalinas presentes na amostra.

Porém, é importante ressaltar que o diâmetro de cada cristal em particular pode ser bastante variável. Esse fato pode ser observado na Figura 4.32, que são imagens das mesmas amostras, porém com uma ampliação maior: com a barra total da escala correspondendo à 5 µm.

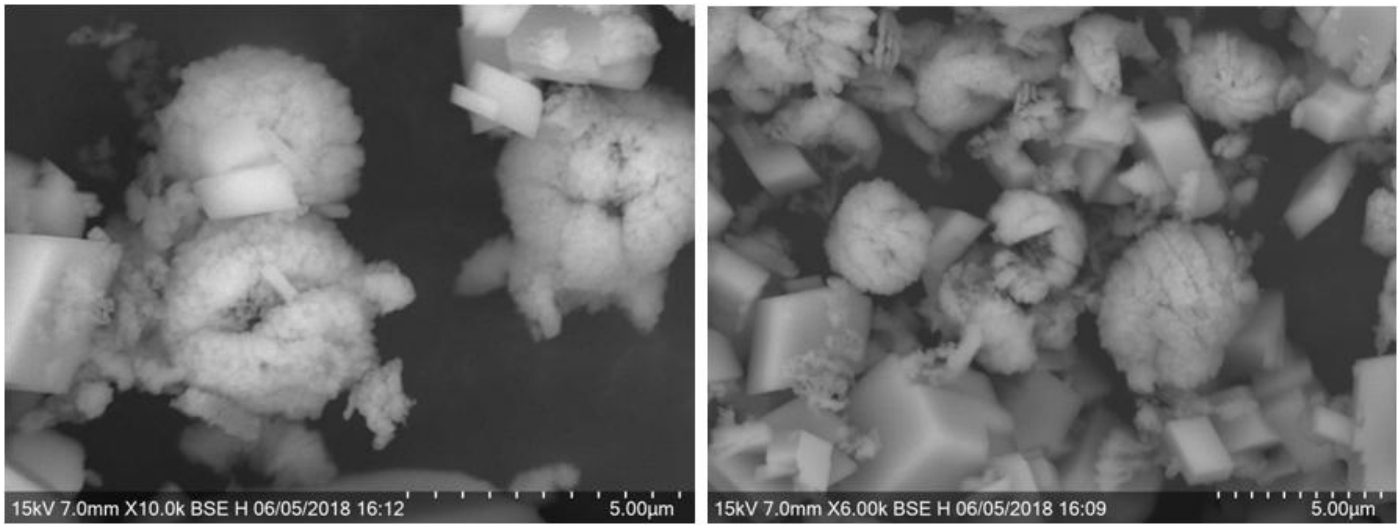

Figura 4.32 - Comparação em MEV entre o diâmetro de cristais individuais de calcita e vaterita ao final de testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos. A escala é de 5 µm nas duas figuras.

Como pode ser observado na figura acima, o diâmetro médio dos cristais de vaterita parece apresentar um valor aproximado em torno de 2,5 µm.

Nessas duas imagens, é possível se observar cristais de calcita muito pequenos (~1 µm) na esquerda, bem como cristais de calcita maiores (~5 µm) na imagem da direita. A própria figura 4.31 demonstra a presença de partículas de calcita com um tamanho extremamente elevado em alguns casos.

A Figura 4.33 também parece comprovar um fenômeno abordado no capítulo 2, de que a fase cristalina mais instável e mais solúvel se formaria primeiro, evoluindo para a fase cristalina mais estável.

A imagem à esquerda demonstra indícios de que a fase inicialmente formada é a vaterita, com pequenos cristais de calcita dispostos sobre suas superfícies, provavelmente em estágio inicial de crescimento.

Wang (2009) observou que a mistura de soluções salinas de cloreto de cálcio e bicarbonato de sódio leva primeiro à formação de uma fase de carbonato de cálcio amorfo que, em poucos minutos, se transforma em vaterita. Caso a vaterita mantenha contato com a solução, no prazo de um dia, ela se transforma em calcita, o polimorfo mais estável. Caso seja mantida em um ambiente seco, a vaterita é estável a temperaturas até 670 K.

Uma análise adicional por MEV acoplado a EDS foi realizada para uma amostra representativa do conjunto de testes com campo magnético, e pode ser visualizada pela Figura 4.33, em conjunto com a Tabela 4.1.

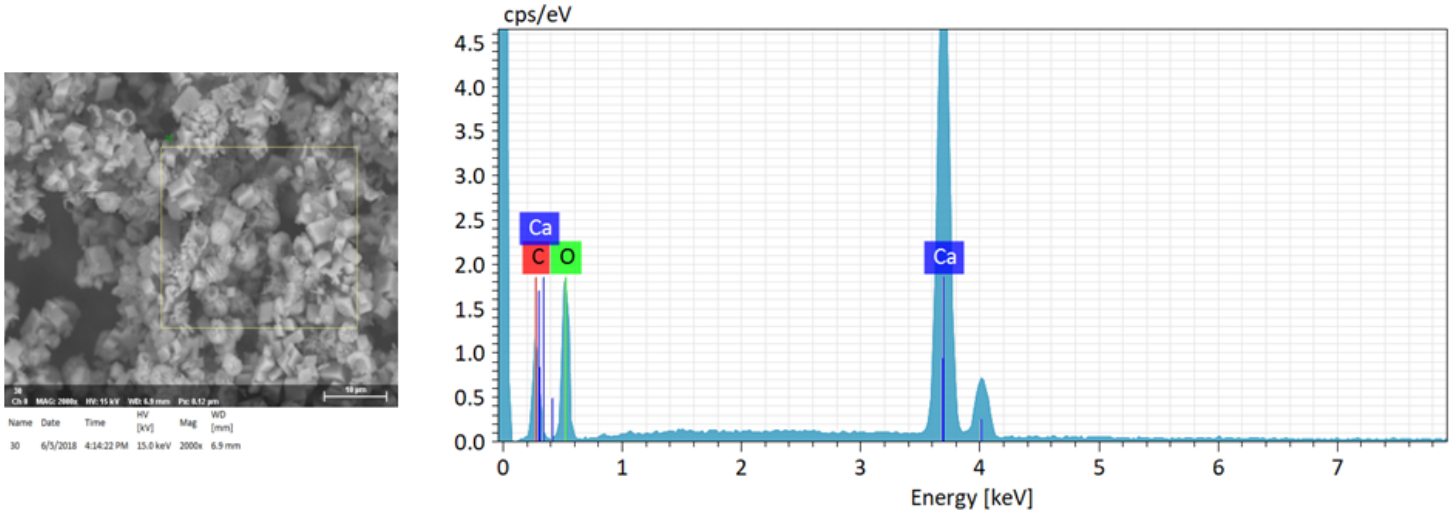

Figura 4.33 - Análise de MEV/EDS de uma amostra representativa dos testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos.

Elemento	Número atômico	Peso	Massa (%)	Massa normalizada (%)	Proporção atômica (%)	Erro absoluto (%)
O	8	3873	44,23	45,47	56,96	7,29
Ca	20	21797	39,23	41,05	20,53	1,25
C	6	2014	13,12	13,49	22,51	2,51
		Soma	97,27	100,00	100,00	

Tabela 4.1 – Proporções elementares de uma amostra representativa dos testes de cristalização de $CaCO_3$ com campos magnéticos.

É possível observar pelo gráfico e pelas tabelas acima, que apenas os elementos Ca, C e O, estão significativamente presentes na amostra. Teoricamente, a composição da calcita é composta de 40,04% de Ca, 12,00% de C e 47,96 % de O.

A amostra considerada apresenta uma pequena variação desta composição: 39,93% de Ca, 13,12% de C e 44,23 % de O. Foi detectada a presença de 2,73% de elementos não reconhecidos pelo equipamento, que poderia ser explicado por traços de sódio ou cloro por exemplo. Logo, é razoável dizer que as amostras dos testes não possuem uma porcentagem significativa de elementos contaminantes.

Outro ponto importante a ser ressaltado é que os picos característicos de DRX da vaterita apresentam uma intensidade relativamente baixa, e isso indica que a proporção de vaterita em relação à calcita também é pequena. Essa é uma análise apenas qualitativa, mas é possível calcular a proporção exata de cada fase através do método de Rietveld. No caso, este método não foi realizado porque este não era o objetivo desta dissertação.

Finalmente, pode-se concluir que a utilização de campos magnéticos provocou o aparecimento de uma fase cristalina adicional nas amostras sólidas finais de $CaCO_3$, a vaterita. É provável que o campo magnético estabilize cineticamente a fase vaterita. Isso é um indicativo de que o campo magnético poderia alterar a barreira energética de transição de fases entre a vaterita e a calcita.

5. Conclusões

As propriedades da fase líquida, como condutividade e pH, apresentam pequenas diferenças em relação aos testes com e sem campo magnético. Os experimentos realizados na presença de campos magnéticos apresentam indícios de que a geração de partículas ocorre em um instante menor do que nos testes sem campo. A condutividade também atinge um valor máximo maior para os testes com campo magnético, bem como um pH menor. É importante ressaltar que essas diferenças são pequenas, e o comportamento geral destas variáveis aparenta ser o mesmo para ambos os casos, levando-se em consideração os desvios experimentais.

As análises das propriedades da fase particulada possuem algumas particularidades. É verificado que, inicialmente, a geração de partículas pode ser dada tanto pela formação de partículas de $CaCO_3$ como de bolhas de CO_2. É proposto que os dois fenômenos ocorram simultaneamente no início dos experimentos. Essa geração inicial de partículas ocorre em um intervalo de tempo menor para os testes com campo magnético, em consonância com as observações de condutividade e pH. Em outras palavras, conclui-se que o campo magnético aumenta a taxa de geração de partículas.

As análises de DTP também indicam que os testes sem campo magnético apresentaram, em média, um número de partículas ligeiramente menor ao longo do tempo do que os testes com campo. Os testes sem campo também apresentam um diâmetro médio relativamente superior aos testes com campo, a partir de 70 minutos. É razoável considerar que a partir deste momento todas as bolhas de CO_2 já foram liberadas para o ar atmosférico. Esses dois fatos em conjunto são um indicativo de que a presença do campo magnético pode desfavorecer o fenômeno de agregação de partículas de carbonato de cálcio.

A estrutura cristalina das partículas produzidas nos experimentos é influenciada pela presença do campo magnético. Através de análises de DRX e MEV, é possível constatar que nos testes realizados na ausência de campos magnéticos, a estrutura cristalina final é característica da calcita. Os testes com campo magnético apresentaram uma mistura final de estruturas cristalinas de calcita e vaterita.

Logo, este fato demonstra que a presença de campos magnéticos permite alterar a estrutura dos cristais de carbonato de cálcio. No entanto, não se sabe ainda claramente porque este fenômeno ocorre.

5.1. Sugestões futuras

- Verificação do efeito do pH a partir da realização de experimentos de adição de solução de $CaCl_2$ em solução de $NaHCO_3$ com controle de pH para que se mantenha seu valor em limites tais que não haja formação de H_2CO_3.
- Experimento de adição de solução ácida com pH igual ao da solução adicionada nos experimentos anteriores a uma solução de $NaHCO_3$, com e sem controle de pH. Isto permitirá avaliar a hipótese de formação de CO_2(g) e sua liberação na forma de bolhas.
- Desenvolvimento de um sistema de aquisição da supersaturação da solução no reator ao longo do teste de cristalização, em LabVIEW. Propor um modelo que represente o comportamento das variáveis de interesse ao longo do tempo.
- Desenvolvimento de um sistema de controle para fixar a supersaturação em um valor constante ao longo do teste, por meio de uma malha de controle, que use a adição de $CaCl_2$ como variável manipulada. Isto se deve ao fato de que todas as observações realizadas neste trabalho se deram com supersaturação variável, a partir da adição de $CaCl_2$ e consumo dos íons Ca^{2+} e CO_3^{-2} para a formação de partículas.

- Realização de testes experimentais para verificação dos efeitos do campo magnético considerando-se íons externos, como o Mg^{+2}. Existem indícios na literatura de que a presença de Mg^{+2} inibe o crescimento de cristais de $CaCO_3$ (DAVIS, 2000).
- Realização de testes experimentais utilizando-se temperaturas acima de 60°C, com o objetivo de verificar os efeitos do campo em um ambiente termodinâmico favorável à formação de aragonita.
- Realização de testes utilizando AFM in situ, pelo fluxo contínuo de soluções supersaturadas sob o efeito de campos magnéticos através da célula de fluxo do equipamento, permitindo observar a cristalização de uma dada fase sobre um cristal "semente" de calcita. Isso permitiria verificar a influência do campo magnético no crescimento da calcita. Essa metodologia foi utilizada por TENG (1998, p.724-727) de modo a criar um modelo para o crescimento da calcita, no caso sem a presença dos campos magnéticos.
- Cálculo da proporção exata de cada fase cristalina através de DRX por meio do método de Rietveld.

Referências bibliográficas

ALABI A., CHIESA M., GARLISI C., PALMISANO G.*;* ***Advances in anti-scale magnetic water treatment.*** *Environmental Science: Water Research & Technology*, Vol. 1, No.4, p. 408-425, 2015.

ALIMI F., TLILI M., BEN AMOR M., MAURIN G., GABRIELLI C.; ***Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation in the presence of foreign ions.*** *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 45, No. 1, p. 56-62, 2009.

ALYWARD G. H., FINDLAY T. J.; ***SI Chemical Data.*** *6th ed. Milton, Qld.: John Wiley & Sons Australia*, 212 p., 2007.

ANDERSON G. M.; ***Thermodynamics of natural systems.*** *2nd ed. Cambridge University Press*, 648 p., 2005.

ANDREASSEN J.P., BECK R., NERGAARD M.; ***Biomimetic type morphologies of calcium carbonate grown in absence of additives.*** *Faraday Discuss.,* Vol. 159, p. 247–261, 2012.

ARAI A., DUARTE L. R.; ***Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas.*** Projeto Final de Graduação, Poli/UFRJ, 2010.

BAKER J. S., JUDD S. J.; ***Magnetic amelioration of scale formation***. *Water Research,* Vol. 30, No. 2, p. 247-260, 1996.

BARLAND A. O.; ***Nucleation kinetics and polymorphism of calcium carbonateparticles in natural gas production.*** Dissertação de Mestrado, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, NTNU, Trondheim, Noruega, 2012.

BENNING L. G., WAYCHUNAS G. A.; ***Chapter 7: Nucleation, growth, and aggregation of mineral phases: mechanisms and kinetic controls.*** *Brantley,* No. 259, p. 259-334, 2007.

BESSLER K. E., RODRIGUES L. C.; ***Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita*****.** Química Nova, Vol. 31, No. 1, p. 178-180, 2008.

BOIM, J. M.; ***Modelagem semi-analítica para incrustação de sulfato de bário em reservatórios heterogêneos.*** Tese de Doutorado, UENF, Macaé, Brasil, 2003.

BRANCO P. M.; ***Dicionário de mineralogia e gemologia.*** Oficina de Textos, 608 p., São Paulo, Brasil, 2008.

BRECEVIC L., NIELSEN A. E.; ***Solubility of amorphous calcium carbonate.*** *Journal of Crystal Growth*, Vol. 98, No. 3, p. 504-510, 1989.

CALLISTER W. D.; ***Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução****.* 8ª edição. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

CAMPBELL P.; ***Permanent magnet materials and their application.*** *Cambridge University Press, Cambridge*, 1994.

CASTRO B. B.; ***Avaliação da corrosão em operações de remoção de incrustações carbonáticas.*** Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

CLARKSON J. R., PRICET. J., ADAMS J. C.; ***Role of metastable phases in spontaneous precipitation of calcium carbonate.*** *Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions,* Vol. 88, No. 2, p. 243-249, 1992.

COLIC M., MORSE D.; ***The elusive mechanism of the magnetic 'memory' of water.*** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* Vol. 154, p. 167–174, 1999.

CRABTREE M., ESLINGER D., FLETCHER P., MILLER M.; ***Fighting scale - Removal and prevention.*** *Oilfield Rev.,* Vol .11, No. 3, p. 30-45, 1999.

CULLITY B. D., GRAHAM C. D.; ***Introduction to magnetic materials.*** *2th ed. New Jersey: John Wiley & Sons,* 2009.

DALAS E., KOUTSOUKOS P. G.; ***The effect of magnetic fields on calcium carbonate scale formation.*** *Journal of Crystal Growth,* Vol. 96, p. 802-806, 1989.

DAVIS K. J., DOVE P. M., DE YOREO J. J.; ***The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth.*** *Science,* Vol. 290, p. 1134-1137, 2000.

DONALDSON J. D.; ***The magnetic treatment of fluids.*** Apresentado na *Eurocorr 94/UK Corrosion, Bournemouth, U.K.*, 1994.

DOWNS R.T., HALL-WALLACE M.; ***The American Mineralogist Crystal Structure Database***. *American Mineralogist*, Vol. 88, p. 247-250, 2003.

FLATEN E. M.; ***The effect of MEG (Mono Ethylene Glycol) on the precipitation kinetics of calcium carbonate related to natural gas production from subsea wells.*** Tese de Doutorado, *Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, NTNU,* Trondheim, Noruega, 2010.

GEBAUER D., VÖLKEL A., CÖLFEN H.; ***Stable prenucleation calcium carbonate clusters.*** *Science,* Vol. 322, p. 1819-1822, 2008.

GENTIL V.; ***Fundamentos de Corrosão.*** 4ª ed. LTC - Livro Técnicos e Científicos Editora, 341 p., Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

GOMES A. C.; ***Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-zinco obtidas por reação de combustão.*** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Paraíba, Brasil, 2009.

GOMES J. S.; ***O universo da indústria petrolífera - Da pesquisa à refinação.*** 2ª edição. Fundação Calouste-Gulbenkian, Portugal, 2011.

HAMID S., DE JESUS O., PINTO H.; ***A practical method of predicting chemical scale formation in well completions.*** *Society of Petroleum Engineers, SPE* 166673, 2013.

HAN Y. S., HADIKO G., FUJI M., TAKAHASHI M.; ***Factors affecting the phase and morphology of $CaCO_3$ prepared by a bubbling method***. *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 26, p. 843-847, 2006.

HELAL A. A., SOAMES A., GUBNER R., IGLAUER S., BARIFCANI A.; ***Influence of magnetic fields on calcium carbonate scaling in aqueous solutions at 150 ºC and 1 bar.*** *Journal of Colloid and Interface Science,* Vol. 509, p. 472-484, 2018.

HIGASHITANI K., KAGE A., KATAMURA S.; ***Effects of a magnetic field on the formation of $CaCO_3$ particles.*** *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 156, p. 90-95, 1993.

HIGASHITANI K., OSHITANI J. A.; ***Magnetic effects on thickness of adsorbed layer in aqueous solutions evaluated directly by atomic force microscope.*** *Journal of colloid and interface science,* Vol. 204, p. 363–368, 1998.

HOLYSZ L., SZCZES A., CHIBOWSKI E.; ***Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions.*** *Journal of Colloid and Interface Science,* Vol. 316, p. 996-1002, 2007.

HUCHLER L. A., P. E.; ***Non-chemical water treatment systems: histories, principles and literature review.*** *International Water Conference,* IWC-02-46, 2002.

IBGE; ***Sistema de contas regionais : Brasil : 2015.*** Contas Nacionais n. 57, ISSN 1415-9813, IBGE, em parceria com os Órgãos Estaduais de Estatística, Secretarias Estaduais de Governo e Superintendência da Zona Franca de Manaus – SUFRAMA, 2017.

JMOL; **Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.** *http://www.jmol.org/*

KLEIN C., DUTROW B.; ***Manual de ciência dos minerais.*** 23ª ed., Artmed: Bookman, 716 p., Porto Alegre, Brasil, 2012.

KOBE S., DRAZIC G., CEFALAS A. C., SARANTOPOULOU E., STRAZISAR J.; ***Nucleation and crystallization of CaCO3 in applied magnetic fields.*** *Crystal Engineering*, Vol. 5, p.243-253, 2002.

KOBE S., DRAZIC G., MCGUINESS P.J., SARANTOPOULOU E., MEDEN T.; ***Control over nanocrystalization in turbulent flow in the presence of magnetic fields.*** *Materials Science and Engineering C,* Vol. 23, p. 811-815, 2003.

KUEHN, A. L.; ***Técnicas de perfuração com gerenciamento de pressão aplicáveis aos reservatórios carbonáticos do pré-sal brasileiro.*** Projeto Final de Graduação, Poli/UFRJ, 2014.

LI J., TILBURY C. J., KIM S.., DOHERTY M.; ***A design aid for crystal growth engineering.*** *Progress in Materials Science,* Vol. 82, p. 1–38, 2016.

LINDENBERG C., MAZZOTTI M.; ***Effect of temperature on the nucleation kinetics of alfa L-glutamic acid.*** *Journal of Crystal Growth,* Vol. 311, No. 4, p. 1178-1184, 2009.

MACKENZIE F. T., MACKENZIE J. A.; ***Our changing planet.*** *Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ,* p. 288-307, 1995.

MADSEN H. E. L.; ***Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts.*** *Journal of Crystal Growth,* Vol. 152, p. 94-100, 1995.

MARQUES L. C., PEREIRA A. Z., MEIRELLES R. O., GONÇALVES M. A.; ***How Petrobrás has faced oilfield scale problems: evolution of concepts and lessons learned in campos basin, Brazil.*** *SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK,* p. 30-31, 2001.

MARQUES R. T. M.; ***Investigação experimental de inibidores físicos na precipitação de carbonato de cálcio em tubulações.*** Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

MATHEW D. S., JUANG R.-S.; ***An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions.*** *Chemical Engineering Journal,* Vol. 129, p. 51-65, 2007.

MILLERO F. J.; ***Chemical Oceanography.*** *4th ed. Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press,* 594 p., 2013.

MOUGOYANNIS M.; ***Reactive $CaCO_3$ nucleation and nanoparticles growth in non-aqueous phase.*** *University of Leeds, School of Chemical and Process Engineering, Transfer Report,* Inglaterra, 2016.

MULLIN J. W.; ***Crystallization.*** *4th ed. Oxford: Butterwoth-Heinemann,* 2001.

MURAD S.; ***The role of magnetic fields on the membrane-based separation of aqueous electrolyte solutions.*** *Chemical Physics Letters,* Vol. 417, p. 465-470, 2006.

NIELSEN A. E.; ***Mechanisms and Rate Laws in Electrolyte Crystal Growth from Aqueous Solution.*** *Geochemical Processes at Mineral Surfaces, ACSSymposium Series; American Chemical Society*, p. 600-614, 1987.

NOVAK M. A.; ***Introdução ao magnetismo.*** IF-UFRJ, Trabalho apresentado na II Escola Brasileira de Magnetismo, realizado no CBPF, 1999.

PETROBRAS; Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em Dezembro, 2017.

PLUMMER L. N., BUSENBERG E.; ***The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O.*** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, p. 1011-1040, 1982.

OLIVEIRA, M. C.; ***Estudo da precipitação de sulfato de bário de água produzida em poços de petróleo.*** Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio deJaneiro, Brasil, 1997.

PIETRO M.; ***Nucleation and supersaturation in porous media (revisited).*** *Mineralogical Magazine,* Vol. 78, No. 6, p. 1437-1447, 2014.

RODRÍGUEZ-BLANCO J.D., SHAW S., BENNING L.G.; ***The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite.*** *Nanoscale,* No. 3, p. 265-271, 2011.

SCHLÜTER H. E.; ***Utilização de campo magnético no controle de formação de incrustações inorgânicas em membranas de osmose inversa no tratamento de águas com altas concentrações de sais.*** Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

SENNA C. M., ***Cinética de crescimento de siderita $(FeCO)_3$ e dissolução de halita em soluções de água e MEG.*** Tese de Doutorado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.

SMITH J. M., VAN NESS H. C., ABBOTT M. M.; ***Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.*** 7ª ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

TENG H. H., DOVE P. M., ORME C. A., DE YOREO J. J.; ***Thermodynamics of calcite growth: baseline for understanding biomineral formation.*** *Science,* Vol. 282, p. 724-727, 1998.

WANG J., BECKER U.; ***Structure and carbonate orientation of vaterite ($CaCO_3$).*** *American Mineralogist,* Vol. 94, p. 380–386, 2009.

ZEPPENFELD K., ***Calcite precipitation from aqueous solutions with different calcium and hydrogen carbonate cancentrations.*** *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA,* Vol. 59, No. 8, p. 482-491, 2010.

ZHANG Y., DAWE R.; ***The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water.*** *Applied Geochemistry,* Vol. 13, p. 177-184, 1998.

ZUMDAHL S. S.; ***Chemical Principles.*** *5th ed., Houghton Mifflin Company,* 2005.

ANEXO I. Estrutura do programa, em Pyhton, referente ao cálculo do pH de equilíbrio da solução de $NaHCO_3$

```python
import numpy as np
from scipy import optimize

logK = {'HO2': -2.886, 'HCO2': -1.464, 'a1': -6.363, 'a2': -10.329, 'w': -13.997, 'NaOH': -0.183,\
 'NaCO3-': 1.27, 'NaHCO3':-0.25 }
c = {'H+': 0., 'OH-': 0., 'CO2': 0., 'CO3--': 0., 'HCO3-': 0., 'Na+': 0.}

logO2 = -0.67

def ionic_strength(c):
    return 0.5*(np.power(10,c['H+'])\
            +4*np.power(10,c['CO3--'])+np.power(10,c['HCO3-'])\
            +np.power(10,c['OH-']) + np.power(10,c['Na+']) + np.power(10,c['NaCO3-']) )

loggamma = {'0': 0., '+': 0., '-': 0., '++': 0., '--': 0.}

def calculate_loggamma(m):
    b = 0.1; A = 0.5
    loggamma['0'] = b*m
    loggamma['+'] = loggamma['-'] = -A*(1)*(np.sqrt(m)/(1+np.sqrt(m))-0.2*m)
    loggamma['++'] = loggamma['--'] = 4*loggamma['+']
    return

def equilibrium_fromPCO2(x,logPCO2,cNaHCO3):
    c['H+'] = x[0]; c['OH-'] = x[1]; c['CO2'] = x[2]; c['CO3--'] = x[3]; \
    c['HCO3-'] = x[4]; c['Na+'] = x[5]; c['NaOH'] = x[6]; c['NaCO3-'] = x[7];\
    c['NaHCO3'] = x[8]; c['O2'] = x[9];
    cNaT = cNaHCO3; #This came from sodium carbonate

    m = ionic_strength(c)
    calculate_loggamma(m)
    # Here we go, to define the reactions to carbonate-CO2 equilibrium
    Reaction = [None]*10
    Reaction = [None]*10
    Reaction[0] = c['O2'] - logO2 - (logK['HO2']-loggamma['0'])
    Reaction[1] = c['CO2'] - logPCO2 - (logK['HCO2']-loggamma['0'])
    Reaction[2] = c['HCO3-'] + c['H+'] - (logK['a1']+loggamma['0'] -loggamma['+']-loggamma['-'])- c['CO2']
    Reaction[3] = c['CO3--'] + c['H+'] - (logK['a2']-loggamma['--']) - c['HCO3-']
    Reaction[4] = c['OH-'] + c['H+'] - (logK['w'] + loggamma['0'] - loggamma['+']-loggamma['-'])
    # Sodium reactions
    Reaction[5] =  c['Na+'] + loggamma['+'] + logK['NaOH'] + c['OH-']+ loggamma['-'] - c['NaOH'] - loggamma['0']
    Reaction[6] =  c['Na+'] + c['CO3--'] + (logK['NaCO3-']+loggamma['--']) - c['NaCO3-']
    Reaction[7] =  c['Na+'] + c['HCO3-'] + (logK['NaHCO3']-loggamma['0'] +loggamma['+']+loggamma['-']) - c['NaHCO3']
    Reaction[8] = cNaT - np.power(10,c['Na+']) - np.power(10,c['NaCO3-'])- \
    np.power(10,c['NaOH'])- np.power(10,c['NaHCO3'])
    # Charge Conservation
    Reaction[9] = np.power(10,c['H+']) + np.power(10,c['Na+']) - np.power(10,c['HCO3-'])\
     - 2*np.power(10,c['CO3--']) - np.power(10,c['OH-']) - np.power(10,c['NaCO3-'])
    return Reaction

def equilibrium_fromDIC(x,DIC,cNaHCO3):
    c['H+'] = x[0]; c['OH-'] = x[1]; c['CO2'] = x[2]; c['CO3--'] = x[3]; \
    c['HCO3-'] = x[4]; c['Na+'] = x[5]; c['NaOH'] = x[6]; c['NaCO3-'] = x[7];\
    c['NaHCO3'] = x[8]; c['O2'] = x[8];
    cNaT = cNaHCO3; #This came from sodium carbonate

    m = ionic_strength(c)
    calculate_loggamma(m)
    # Here we go, to define the reactions to carbonate-CO2 equilibrium
    Reaction = [None]*10
    # Total carbon concentration
    Reaction[0] = c['O2'] - logO2 - (logK['HO2']-loggamma['0'])
    Reaction[1] =  DIC - np.power(10,c['CO2']) - np.power(10,c['CO3--']) \
    - np.power(10,c['HCO3-'])- np.power(10,c['NaCO3-'])
    Reaction[2] = c['HCO3-'] + c['H+'] - (logK['a1']+loggamma['0'] -loggamma['+']-loggamma['-'])- c['CO2']
    Reaction[3] = c['CO3--'] + c['H+'] - (logK['a2']-loggamma['--']) - c['HCO3-']
```

```
    Reaction[3] = c['CO3--'] + c['H+'] - (logK['a2']-loggamma['--']) - c['HCO3-']
    Reaction[4] = c['OH-'] + c['H+'] - (logK['w'] + loggamma['0'] - loggamma['+']-loggamma['-'])
    # Sodium reactions
    Reaction[5] =  c['Na+'] + loggamma['+'] + logK['NaOH'] + c['OH-']+ loggamma['-'] - c['NaOH'] - loggamma['0']
    Reaction[6] =  c['Na+'] + c['CO3--'] + (logK['NaCO3-']+loggamma['--']) - c['NaCO3-']
    Reaction[7] =  c['Na+'] + c['HCO3-'] + (logK['NaHCO3']-loggamma['0'] +loggamma['+']+loggamma['-']) - c['NaHCO3']
    Reaction[8] = cNaT - np.power(10,c['Na+']) - np.power(10,c['NaCO3-'])- np.power(10,c['NaOH'])- np.power(10,c['NaHCO3']]
    # Charge Conservation
    Reaction[9] = np.power(10,c['H+']) + np.power(10,c['Na+']) - np.power(10,c['HCO3-'])\
     - 2*np.power(10,c['CO3--']) - np.power(10,c['OH-']) + np.power(10,c['NaCO3-'])
    return Reaction

print("The input parameters:")
logPCO2 = -3.455
cNaHCO3 = 1.2275/84.007
print("logPCO2= ", logPCO2)
print("[NaHCO3]= ", cNaHCO3)

sol = optimize.root(equilibrium_fromPCO2, [-1.0] * 10, args=(logPCO2,cNaHCO3), method='hybr')
I = ionic_strength(c)
sigma = 6.2e4*I

print("The output of concentrations (mol/L)")
for item in c:
     print(item+"\t", np.power(10,c[item]))

print("DIC= ", np.power(10,c['CO2'])+np.power(10,c['CO3--'])+ np.power(10,c['HCO3-']) + np.power(10,c['NaCO3-']))
print("pH= ", -c['H+']-loggamma['+'])
print("sigma= ", sigma, " muS/cm")

# # Variando o DIC
# DICarray = np.arange(0.0,0.03,0.0001)
#
# f1=open('sodiumbicarbonate-conductivityandpH-fromDIC.dat', 'w+')
# f1.write('# DIC (mol/L)\t pH\t Conductivity (mS/cm)\n')
#
# for j in range(len(DICarray)):
#     DIC = DICarray[j]
#     sol = optimize.root(equilibrium_fromDIC, [-1.0] * 10, args=(DIC,cNaHCO3), method='hybr')
#     pH = -sol.x[0]-loggamma['+']
#     I = ionic_strength(c)
#     sigma = 6.2e4*I
#     f1.write('%2.3g \t %2.3g \t %2.3f\n' % (DIC,pH,sigma))
#
# f1.close()
```

The input parameters:

('logPCO2= ', -3.455)

('[NaHCO3]= ', 0.014611877581630102)

The output of concentrations (mol/L):

('NaHCO3\t', 6.98261459336674e-05)

('OH-\t', 2.162239042100022e-05)

('CO3--\t', 0.0014388217363455478)

('CO2\t', 1.2006742731479133e-05)

('NaCO3-\t', 0.0002327671968804304)

('NaOH\t', 1.5761330164963055e-07)

('Na+\t', 0.014309126625450811)

('H+\t', 5.998190577316995e-10)

('HCO3-\t', 0.011177094168901086)

('O2\t', 0.0002769652004152464)

('DIC= ', 0.012860689844858544)

('pH= ', 9.2761543248572)

('sigma= ', 976.372835732492, ' muS/cm')

É necessário se fazer uma observação sobre as pressões parciais de O_2 e CO_2 consideradas para o sistema, que são *inputs* do programa.

A lei das pressões parciais, ou lei de Dalton, afirma que a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais de cada gás que a compõe. Ou seja, a pressão parcial de um componente é igual à sua fração molar (χi) multiplicada pela pressão total:

$$p_i = \chi_i \cdot P_{tot} \tag{A1}$$

A pressão parcial do O_2 é definida proporcionalmente ao percentual molar de O_2 presente no ar atmosférico (21%) (MACKENZIE, 1995).

$$p_{O2} = 0{,}21 \cdot 1\ atm = 0{,}21\ atm$$

$$\log\,(p_{O2}) = -0{,}67$$

A pressão parcial do CO_2 é definida proporcionalmente ao percentual molar de CO_2 presente no ar atmosférico (0,035%) (MACKENZIE, 1995).

$$p_{CO2} = 3{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 1\ atm = 3{,}5 \cdot 10^{-4}\ atm$$

$$\log\,(p_{CO2}) = -3{,}455$$