



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PETRÓLEO –
PPGCEP

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS DE INCRUSTAÇÕES EM COLUNAS DE
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO PELO MÉTODO RIETVELD

Daniel de Andrade Lima

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Natal/RN, Julho de 2010

QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS DE PRODUTOS DE INCRUSTAÇÃO DE
COLUNAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO POR DRX APLICANDO O MÉTODO RIETVELD

Daniel de Andrade Lima

Natal/RN, Julho de 2010

LIMA, Daniel de Andrade - Quantificação de Fases Cristalinas de Incrustações em Colunas de Produção de Petróleo pelo Método Rietveld. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

RESUMO

Incrustações são precipitados de compostos químicos de natureza inorgânica que podem se acumular em colunas de produção e equipamentos de superfície. Este trabalho tem como objetivo quantificar as fases cristalinas de amostras de incrustação através do Método Rietveld. O estudo foi realizado em produtos de incrustação oriundos de colunas de produção de poços em desenvolvimento e receptores de *pigs*. Após a coleta das amostras de incrustação, realizou o procedimento de separação da fase orgânica da inorgânica e preparação das amostras para análise. As técnicas de difração de raios X e espectrometria por fluorescência de raios X foram utilizadas para monitorar identificando e quantificando as fases cristalinas presentes nas incrustações. A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para visualizar a morfologia das incrustações e avaliar sua homogeneidade após o processo de moagem. Na difração de raios X foram realizadas medidas com e sem moagem e com e sem utilização do acessório *spinner*. Para quantificação das fases cristalinas utilizou o programa DBWStools 2.25. O procedimento para realização do refinamento consistiu primeiramente em ajustar parâmetros instrumentais, em seguida ajustou-se os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra e por último os parâmetros da função perfil usada. Nos padrões de difração das amostras de incrustação observou-se que os melhores resultados foram os das amostras que passaram pela moagem e que utilizaram o acessório *spinner*. Através dos resultados obtidos, percebem-se que a análise quantitativa para as amostras de incrustação é viável quando se deseja fazer o monitoramento de uma determinada fase cristalina em um poço, duto ou campo de petróleo. Rotineiramente, a quantificação de fases pelo Método Rietveld é mais trabalhoso visto que em muitas incrustações houve grandes dificuldades de identificar as fases cristalinas presentes.

Palavras chave: incrustação, difração de raios X, Método Rietveld.

Lima, Daniel de Andrade - Quantification of crystalline phases of scale in columns of oil production by Rietveld Method.

ABSTRACT

The scale is defined as chemical compounds from inorganic nature, initially soluble in salt solutions, which may precipitate accumulate in columns of production and surface equipment. This work aimed to quantify the crystalline phases of scale through the Rietveld method. The study was conducted in scale derived from columns production wells in development and recipients of pigs. After collecting samples of scale were performed the procedure for separations of inorganic and organic phase and preparation to be analyzed at the X-ray Laboratory. The XRD and XRF techniques were used to monitor whether identifying and quantifying crystalline phases present in the deposits. The SEM technique was used to visualize the morphology of the scales and assess their homogeneity after the milling process. XRD measurements were performed with and without milling and with or without the accessory spinner. For quantify crystalline phases the program DBWStools was used. The procedure for conducting the first refinement was instrumental in setting parameters, then the structural parameters of the phases in the sample and finally the parameters of the function profile used. In the diffraction patterns of samples of scale observed that the best measures were those that passed through the mill and used the accessory spinner. Through the results, it was noted that the quantitative analysis for samples of scale is feasible when need to monitor a particular crystalline phase in a well, pipeline or oil field. Routinely, the quantification of phases by the Rietveld method is hardwork because in many scale was very difficult to identify the crystalline phases present.

Key words: scale, X-ray diffraction, Rietveld Method.

Não há nada fixo na vida fugitiva; nem dor infinita, nem alegria eterna, nem impressão permanente, nem entusiasmo duradouro, nem resolução elevada que possa durar toda a vida!

Tudo se dissolve na torrente dos anos. Os minutos, os inumeráveis átomos de pequenas coisas, fragmentos de cada uma das nossas ações, são os vermes roedores que devastam tudo quanto é grande e ousado...

Nada se toma a sério na vida humana; pó não vale esse trabalho.

Arthur Schopenhaur

Agradecimentos

- Primeiramente agradeço a minha família, em especial minha mãe e meu pai que sempre estão do meu lado me dando carinho, vontade de viver e enfrentar as dificuldades como sendo uma lição de vida. Meu irmão e irmã que estão sempre no meu coração. Nunca me esqueço de vocês nos meus futuros planos de vida.
- Ao Professor Djalma Ribeiro da Silva pela oportunidade e orientação do mestrado que proporcionou uma significativa mudança na minha vida;
- Ao Professor Sasaki pelo incentivo, dedicação e orientação para elaboração deste trabalho. Os seus ensinamentos serão de grande valia na minha vida profissional e particular;
- Em especial a, Marília, por todo amor, carinho, paciência, compreensão, companheirismo e dedicação;
- A turma do Laboratório de Natal: graaaaaaande Caio, graaaaaaaaande Erico, graaaaaaaaande Artejose, Julho, Jardel, Thiego, Kaio, Rayanna, Fernando e Shirley que me ajudaram bastante para concretizar todos os experimentos e idéias dessa dissertação. Em especial a Tarcila que confiou em mim e me deu a oportunidade de fazer parte do Laboratório. Ao Tiago e Rodrigo que me deram muita força para que conseguisse as medidas com *spinner*;
- A turma do Laboratório de Fortaleza: Erandir, Joel, PV2, Núbia, Nizomar, Joseane, Vana, Luelc, Zilma, Joelma. Em especial ao PV1 que esteve diretamente no desenvolvimento da interface DBWStools facilitando muito a minha vida nos refinamentos das amostras. Valeu também Tiago pela orientação;
- Aos meus amigos do peito Ernesto e Tiago. Minha casa é a casa de vocês. Tiago traga a Layse também quando vierem me visitar em Majorlândia ou em Fortaleza;
- Aos meus amigos do Mestrado: Ciáxares, Marcelo, Junior, Tarik e Iron. “Galera vocês tem que parar de pensar em só ganhar dinheiro, vamos beberomiar juntos todas as dissertações que forem finalizadas”;
- A turma da Newpark, do Curso de Fluidos, Gleydson, Dona Graça, Rafael, Yanice e Tadeu. Adorei ter convivido o ano de 2008 em Natal com vocês;
- A ANP (PRH14), PETROBRAS e ao CENPES pelo apoio e incentivo durante toda a fase do mestrado.

Sumário

1 INTRODUÇÃO GERAL	01
1.1. Objetivo principal.....	03
1.2. Objetivos específicos	03
2 ASPECTOS TEÓRICOS	06
2.1. Produção de petróleo.....	06
2.2. Incrustação	08
2.2.1. Definição de incrustação	08
2.2.2. Mecanismo da formação das incrustações	09
2.2.3. Causas da incrustação	09
2.2.4. Locais favoráveis a incrustação	12
2.2.5. Tipos de incrustação na indústria do petróleo.....	12
2.2.5.1. Carbonato de cálcio (CaCO_3).....	13
2.2.5.2. Sulfato de bário (BaSO_4).....	15
2.2.5.3. Compostos de ferro	16
2.3. Origem e aplicação dos raios X	18
2.3.1. Espectro característico	18
2.4. Difração de raios X	20
2.5. Tamanho de partículas e microdeformação.....	22
2.6. Espectrometria por fluorescência de raios X	24
2.7. Microscopia eletrônica de varredura.....	25
2.8. Quantificação de fases cristalinas por difração de raios X	25
2.8.1. Método Rietveld - fundamentação teórica	25
2.8.2. Indicadores da qualidade do refinamento	30
2.8.3. Potencialidades do Método Rietveld.....	31
2.8.4. Análise quantitativa de fases.....	32
2.8.4.1. Dificuldades práticas na análise quantitativa de fases	32
3 ESTADO DA ARTE.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODO	40
4.1. Local de estudo	40
4.2. Pré-tratamento das amostras	40
4.2.1. Extração da fase orgânica.....	40
4.2.2. Moagem.....	41

4.3. Caracteriação das amostras	43
4.3.1. Difração de raios X	43
4.3.1.1. Procedimento de análise.....	43
4.3.1.2. Funcionamento do sistema óptico do goniômetro	44
4.3.1.3. Largura instrumental	47
4.3.2. Espectrometria por fluorescência de raios X	48
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	49
4.3.4. Identificação de fases cristalinas.....	49
4.3.5. Refinamento	50
4.4. Cálculo do tamanho de partícula e microdeformação.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Extração de óleo das amostras	55
5.2. Preparo de amostras	56
5.2.1. Efeito da moagem	56
5.2.2. Fotomicrografias para a amostra 2 do campo A	61
5.2.3. Fotomicrografias para a amostra 6 do campo B.....	62
5.2.4. Fotomicrografia para a amostra 9 do campo C	64
5.2.5. Efeito da utilização do acessório <i>spinner</i>	65
5.3. Caracterização das amostras	68
5.3.1. Resultados para as amostras do campo A	68
5.3.1.1. Espectrometria de fluorescência de raios X.....	68
5.3.1.2. Análise quantitativa por difração de raios X.....	69
5.3.2. Resultados para as amostras do campo B	73
5.3.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios X.....	73
5.3.2.2. Análise quantitativa por difração de raios X.....	74
5.3.3. Resultados para as amostras do campo C	76
5.3.3.1. Espectrometria de fluorescência de raios X.....	76
5.3.3.2. Análise quantitativa por difração de raios X.....	77
6 CONCLUSÃO	83
6.1. Conclusões	83
6.2. Recomendações para continuidade da pesquisa.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Sistema de extração de petróleo em terra.	07
Figura 2.2	Sistema de extração de petróleo marítimo.	07
Figura 2.3	Estado avançado de produtos de incrustação de tubulações usadas na exploração do petróleo.	11
Figura 2.4	Locais favoráveis para encontrar incrustações no sistema de produção.	12
Figura 2.5	Incrustação por carbonato de cálcio em uma tubulação de 3 polegadas	14
Figura 2.6	Representação diagramática do processo completo de formação da pirita.	17
Figura 2.7	Espectro produzido por um tubo de raios X.	19
Figura 2.8	Modelo atômico e linhas de emissão de raios X $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$.	20
Figura 2.9	Esquema do fenômeno da difração para os planos cristalinos $\{hkl\}$	21
Figura 2.10	Diagrama esquemático de um espectrômetro por fluorescência de raios X convencional.	25
Figura 4.1	Etapas de extração da fase orgânica: (A) amostra impregnada com óleo em uma placa de petri, (B) acessórios, cartucho de celulose e copo do extratometro e (C) fotografia do aparelho Soxhlet da marca Avanti, modelo 2055-Soxtec, com o controlador de temperatura.	41
Figura 4.2	Fotografia do moinho de bolas vibratório marca <i>Retsch</i> e modelo MM20.	42
Figura 4.3	Geometria Bragg-Bretano no difratômetro; fenda de divergência (DS); fenda de espalhamento (SS); fenda receptora (RS).	44
Figura 4.4	Representação do sistema óptico do DRX-CE1 de marca <i>Rigaku</i> e modelo DMAXB.	45
Figura 4.5	Representação do sistema óptico do DRX-RN1 de marca <i>Shimadzu</i> e modelo XRD-6000.	46
Figura 4.6	Representação do sistema óptico do DRX-RN2 de marca <i>Shimadzu</i> e modelo XRD-7000.	46
Figura 4.7	Padrão de difração de raios X da amostra de LaB_6 para o DRX-CE1.	48
Figura 5.1	Coloração das amostras de incrustação.	54

Figura 5.2	Resultado da extração da fase orgânica para as amostras dispostas em uma placa de petri: (A) 9 com a fase orgânica; (B) 9 sem a fase orgânica; (C) 10 com a fase orgânica e (D) 10 sem a fase orgânica.	56
Figura 5.3	Efeito do tempo de moagem (min) no tamanho de partícula e na microdeformação, para uma frequência fixa de 15 Hz.	58
Figura 5.4	Efeito da frequência (Hz) no tamanho de partícula e na microdeformação para um tempo de moagem fixo de 20 min.	59
Figura 5.5	Gráficos Williamson-Hall para a amostra 5 moída nos tempos: (a) 5; (b) 10; (c) 20 e (d) 25 minutos.	60
Figura 5.6	Comparação entre o padrão de difração da amostra 2 não moída (preto) e moída (vermelho) no DRX-RN2 com utilização do acessório <i>spinner</i> . Equipamento da <i>Shimadzu</i> , modelo XRD-7000.	61
Figura 5.7	Fotomicrografia da incrustação 2 (a) sem moagem e (b) com moagem.	62
Figura 5.8	Fotomicrografia da incrustação 6 (a) sem moagem e (b) com moagem.	63
Figura 5.9	Gráfico de Williamson-Hall da amostra 6 para a fase de BaSO_4 da amostra sem moagem (preto) e com moagem (vermelho) com utilização do acessório <i>spinner</i> .	64
Figura 5.10	Fotomicrografia da incrustação 9 (a) sem moagem e (b) com moagem.	65
Figura 5.11	Comparação entre o padrão de difração da incrustação 5 não moída sem e com o uso do acessório <i>spinner</i> no DRX RN1.	66
Figura 5.12	Refinamento da amostra 5 sem moagem sem a utilização do acessório <i>spinner</i> .	67
Figura 5.13	Refinamento da amostra 5 sem moagem com a utilização do acessório <i>spinner</i> .	67
Figura 5.14	Refinamento da amostra 7 sem moagem com o acessório <i>spinner</i> para os ângulos 2θ entre 10 e 55° .	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais incrustações inorgânicas.	13
Tabela 4.1	Constantes das larguras instrumentais (U, V, W) determinados pelo refinamento do padrão de difração da amostra LaB ₆ .	47
Tabela 4.2	Sequência dos parâmetros refinados nas medidas de DRX.	51
Tabela 5.1	Divisão das amostras com seus pontos de amostragens.	55
Tabela 5.2	Efeito da variação do tempo de moagem (min) no tamanho de partícula (D) e na microdeformação ($\bar{\epsilon}$) obtido pelo gráfico de Williamson-Hall. Frequência fixa de 15 Hz.	57
Tabela 5.3	Efeito da variação na frequência da moagem (Hz) no tamanho de partícula (D) e na microdeformação ($\bar{\epsilon}$) obtido pelo gráfico de Williamson-Hall. Tempo fixo de 20 minutos.	58
Tabela 5.4	Análise semi-quantitativa em porcentagem de massa dos elementos químicos das amostras do campo A.	69
Tabela 5.5	Parâmetros da célula unitária (a, b, c, α , β , γ) e ICSD das amostras do campo A.	70
Tabela 5.6	Indicadores numéricos das amostras do campo A sem moagem com e sem o acessório <i>spinner</i> , moída com e sem o acessório <i>spinner</i> .	71
Tabela 5.7	Resultado da quantificação das fases cristalinas das amostras do campo A.	72
Tabela 5.8	Análise semi-quantitativa em porcentagem de massa dos elementos químicos das amostras do campo B.	74
Tabela 5.9	Parâmetros da célula unitária (a, b, c, α , β , γ) e ICSD das amostras do campo B.	74
Tabela 5.10	Indicadores numéricos das amostras do campo B sem moagem com e sem o acessório <i>spinner</i> , moída com e sem o acessório <i>spinner</i> .	75
Tabela 5.11	Resultado da quantificação das fases cristalinas em porcentagem de massa das amostras do campo B.	75
Tabela 5.12	Análise semi-quantitativa em porcentagem de massa dos elementos químicos das amostras do campo C.	77

Tabela 5.13	Parâmetros da célula unitária (a , b , c , α , β , γ) e ICSD das amostras do campo C.	78
Tabela 5.14	Indicadores numéricos das amostras do campo C sem moagem com e sem o acessório <i>spinner</i> , moída com e sem o acessório <i>spinner</i> .	79
Tabela 5.15	Resultado da quantificação das fases cristalinas para as amostras do campo C.	80

ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX = Difração de Raios X;

EFRX = Espectrometria de Fluorescência de Raios X;

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura;

ICDD = *International Center for Diffraction Data*;

FWHM = *Full Width Half Maximum*;

Squeeze = Técnica de prevenção da formação de incrustações na capa de gás;

nm = nanômetro;

dag/kg = decagrama por quilograma;

m = metro;

θ = ângulo de incidência do feixe de raios X, na amostra;

w = porcentagem em fração mássica;

λ = comprimento de onda dos raios X;

d_{hkl} = distância interplanar entre os planos $\{hkl\}$;

hkl = índices de Miller;

β = largura total observada a meia altura do pico;

β_L = largura a meia altura do pico da componente Lorentziana;

β_G = largura a meia altura do pico da componente Gaussiana;

β_M = largura a meia altura medida;

β_i = largura a meia altura instrumental;

β_ε = largura a meia altura da microdeformação;

ε = microdeformações;

D = tamanho de partícula;

σ = densidades real;

ρ = densidades teórica da amostra;

v = volume da amostra atingido pelos raios X;

Z = número de fórmulas por celas unitárias;

S_y = função que o programa procura minimizar quando os n-ésimos parâmetros são refinados;

y_{calc} = intensidade calculada;

y_{exp} = intensidade experimental;

$|F_{k\Phi}|$ = fator de estrutura;

x_j , y_j e z_j = coordenadas fracionárias da posição do j-ésimo átomo na cela unitária;

N_j = multiplicidade do sítio ocupado pelo j-ésimo o átomo;

f_j = fator de espalhamento do átomo;
 B_j = fator térmico isotrópico do j -ésimo átomo;
 α_k = função de assimetria;
 P_k = função de orientação preferencial;
 y_{bj} = intensidade da radiação de fundo no j -ésimo ponto;
 Lp_k = fator de Lorentz-polarização;
 G_k = função perfil do k -ésimo pico de Bragg;
 J_k = multiplicidade da k -ésima reflexão de Bragg;
 S = fator de escala da fase Φ ;
 p = fator de polarização;
 U, V e W = parâmetros refináveis da função que ajusta as larguras dos picos;
 A = parâmetro de assimetria;
 L = função perfil de distribuição Lorentziana;
 R_{wp}, R_{exp}, s = indicadores de qualidade do refinamento;
 N = número de pontos coletados no padrão de difração;
 P = número de parâmetros refinados;
 V = o volume da cela unitária em $\text{\AA}^3$;
 M = a massa da cela unitária em unidade atômica de massa;

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Introdução Geral

O petróleo é a principal fonte de energia do mundo. O desenvolvimento desta indústria leva à necessidade de sua adequação aos novos contextos e exigências sociais e ambientais do mundo contemporâneo. No que concerne às necessidades ambientais, destaca-se, por exemplo, a prevenção de despejos de óleo e resíduos na natureza, muitas vezes decorrentes da falta de manutenção de equipamentos e tubulações. Uma das consequências da falta de manutenção é a formação de incrustações, que entopem e rompem dutos causando o derrame de fluidos.

A maior parte dos seis milhões de toneladas métricas de petróleo que chegam aos oceanos todos os anos não é proveniente de derramamentos acidentais, mas de vazamentos crônicos, de rotina e deliberados (Davidson et al., 2001). Com isso, destaca-se a importância deste estudo, pois o conhecimento da composição exata dos produtos de incrustações que entopem as colunas e tubulações por onde passa o petróleo, facilita a proposição de métodos para minimizar as formações das incrustantes e evitar maiores derramamentos.

Os principais campos em águas profundas na Bacia de Campos têm como mecanismo principal de produção o de “gás em solução”, necessitando de injeção de água do mar. Esta injeção é necessária para manter a pressão do reservatório acima da pressão de bolha, bem como levar o óleo em direção aos poços produtores aumentando a recuperação final de óleo. Nesta injeção de água, tão importante para a recuperação destes sistemas, necessita-se de cuidados especiais no que se refere à qualidade da água para não danificar o reservatório e ao mesmo tempo evitar problemas durante a exploração, devido à precipitação de sais inorgânicos dentro do reservatório, na coluna dos poços produtores, nas linhas e em equipamentos de superfície (Daher, 2003). A ocorrência da incrustação se faz pela mistura de águas com diferente composição de sais (Rosário e Bezerra, 2002; Daher et al., 2003).

Uma vez conhecidos os efeitos do comportamento de mistura das águas, é possível adotar uma série de medidas corretivas e preventivas. Dentre as medidas preventivas podem ser citadas a dessulfatação da água do mar, injeção de água produzida, completação com colunas especiais, uso de inibidores por meio de *squeeze* remoto nos poços produtores, injeção de inibidores em diferentes pontos do sistema de produção, posicionamento dos poços em regiões com menor potencial de incrustação etc. (Boim, 2003).

A difração de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na física, engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros.

A escolha da DRX como técnica se fez pela sua simplicidade e rapidez, sendo esta técnica não destrutiva e com alto grau de confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina. Além disso, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases foi preponderante no processo de escolha de tal técnica. Vale ressaltar também que ela é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes na amostra, porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Dessa forma, ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes e origina o fenômeno de difração (Albers et al., 2002).

Embora a DRX seja uma técnica de caracterização indispensável, em alguns casos ela depende de informações como a composição dos elementos químicos e a morfologia física da amostra. Essas informações podem ser obtidas, respectivamente, pela espectroscopia de fluorescência de raios X (EFRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nas medidas de difração, os porta-amostras com base de monocristal (silício) reduzem a radiação de fundo, além de permitirem a análise de pequenas quantidades de amostras. O acessório *spinner* (equipamento do difratometro de raios X que rotaciona a amostra no plano horizontal) contribui com o aumento da intensidade do feixe difratado, na medida em que, ao girar a amostra, aumenta o número de cristais que contribuem para o fenômeno da difração.

Os monocromadores de feixe difratados permitem somente a difração das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, removem o efeito da fluorescência das amostras e resultam em difratogramas com baixa radiação de fundo e com boa resolução dos picos difratados.

O Método de Rietveld realiza, simultaneamente, refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial (Young et al., 2000).

Quando se conhece a estrutura cristalina de todas as fases presentes no material, o Método de Rietveld é atualmente o mais indicado para a análise quantitativa. O fato de dispensar a curva de calibração, exceto nos casos em que se deseja calcular a fração de material amorfo, é o potencial mais interessante e exclusivo desse método (Young et al., 2000).

1.1. Objetivo principal

Quantificar as fases cristalinas dos produtos de incrustações presentes em colunas de produção de petróleo e dutos de transporte de óleo pela técnica de difração de raios X, utilizando como ferramenta o Método Rietveld.

1.2. Objetivos específicos

Em sintonia com o objetivo geral, essa dissertação possui os seguintes objetivos específicos:

- Complementar a caracterização química utilizando a técnica de espectrometria por Fluorescência de Raios X e morfológica com a Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Aplicar uma metodologia de preparo de amostras de produtos de incrustação fazendo uso de moinhos de bolas;
- Estudar os efeitos da velocidade e tempo de moagem analisando o tamanho de partículas e a microdeformação dos produtos de incrustação;
- Estudar a influência do acessório (*spinner*) no equipamento de DRX;
- Estabelecer um procedimento confiável e rápido para quantificação de fases cristalinas de incrustações;
- Calcular o tamanho de partícula e microdeformação das fases cristalinas das incrustações;
- Implantar o Método Rietveld como ferramenta para análise quantitativa de fases cristalinas de incrustação e torná-lo rotina laboratorial.

O texto está estruturado da seguinte forma:

O capítulo 2 aborda os vários conceitos básicos relacionados ao entendimento do estudo da incrustação, das técnicas de caracterização (DRX, EFRX e MEV) e da análise de quantificação das fases cristalinas pelo Método Rietveld.

No capítulo 3 serão descritos outros métodos de quantificação (padrão externo e interno) que fazem uso da difração de raios X e mostrará alguns trabalhos que utilizaram o Método Rietveld (como ou para) quantificação de fases cristalinas.

No capítulo 4 serão descritos os procedimentos para preparação das amostras de incrustação, as técnicas utilizadas para caracterização, bem como suas condições de análise e o método adotado para quantificação das fases cristalinas.

No capítulo 5 serão apresentados os resultados obtidos com a extração da fase orgânica e nos testes realizados com a moagem na preparação das amostras. Em seguida é apresentada a caracterização das amostras de incrustação utilizando as técnicas de DRX, EFRX e MEV, por fim, são dispostos os resultados dos refinamentos pelo Método Rietveld nas diferentes condições de análise.

No capítulo 6 desenvolve-se as principais conclusões do estudo e recomendações para futuros trabalhos. Por conseguinte, as referências.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

Esse capítulo aborda os vários conceitos básicos de incrustação, mecanismo da formação das incrustações, causas da incrustação, locais favoráveis à incrustação, principais formas de incrustações encontradas na indústria do petróleo, necessários ao entendimento do estudo da incrustação, das técnicas de caracterização (DRX, EFRX e MEV) e da análise de quantificação das fases cristalinas pelo Método Rietveld.

2.1. Produção de petróleo

O petróleo é uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. Sua formação é o resultado da ação da própria natureza, que transformou em óleo e gás o material orgânico de restos de animais e de vegetais depositados há milhões de anos no fundo de antigos mares e lagos. Com o passar do tempo, várias camadas de sedimentos foram depositadas sobre os restos de animais e vegetais. A ação do calor e da pressão, causados por essas novas camadas, transformou a matéria orgânica em massas homogêneas e viscosas, de coloração negra, denominada jazidas de petróleo cru. Sendo assim, o petróleo não é encontrado em qualquer lugar, mas apenas onde ocorreram esse acúmulo de material orgânico, nas chamadas bacias sedimentares (Petrobrás, 2009).

Esta matéria prima da indústria petrolífera consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos que, associada a pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre e oxigênio, se encontra sob a forma gasosa, líquida ou pastosa, localizado nos poros das rochas, chamadas de rochas reservatório, cuja permeabilidade permite a sua extração (Thomas, 2004).

Junto com a extração de petróleo ocorre a produção de água, cuja quantidade depende da composição nas rochas reservatórios e dos mecanismos naturais ou artificiais de produção. A água presente no reservatório, chamada de água de formação, é identificada por sua salinidade e composição de seus sais, normalmente sais de bário e estrôncio (Bezerra et al., 1998). Nos depósitos petrolíferos, essa água salgada e uma mistura de gases são

responsáveis pela pressão que provoca a ascensão do petróleo através de poços perfurados (Rosa et al., 2006).

O sistema de extração de petróleo terrestre (Figura 2.1) e marítimo (Figura 2.2) varia de acordo com a quantidade de gás acumulada na jazida. Se a quantidade de gás for grande o suficiente, sua pressão pode expulsar o óleo, necessitando apenas de uma tubulação que comunique o poço com o exterior. Entretanto, se a pressão natural for fraca ou nula, será necessário injetar água para extrair o petróleo por bombeamento (USP, 2009).

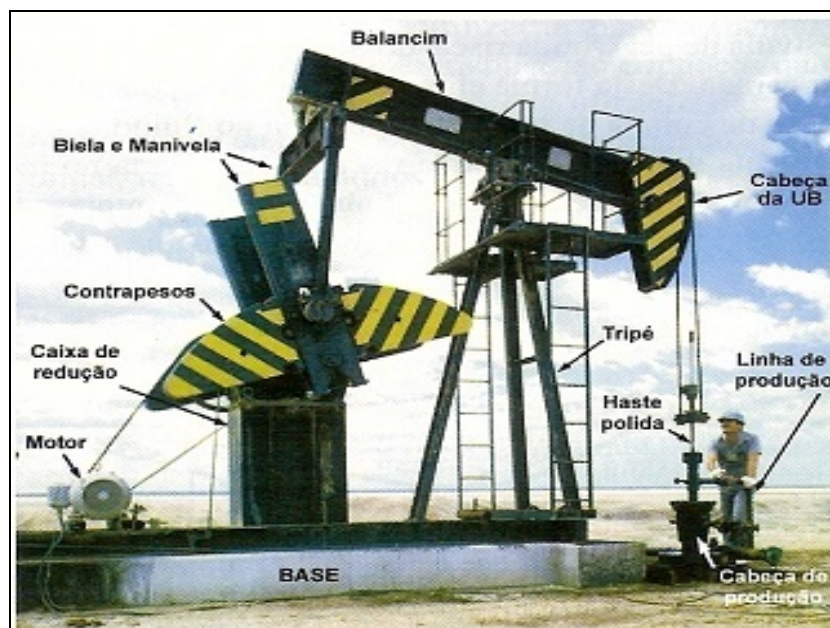


Figura 2.1. Sistema de extração de petróleo em terra (Thomas, 2004).



Figura 2.2. Sistema de extração de petróleo marítimo (Figueiredo, 2009)

Durante a produção de petróleo, é comum o aparecimento de corrosão, depósitos inorgânicos e orgânicos, hidratos e formação de emulsão estável, podendo haver comprometimento no escoamento do petróleo, ou até mesmo tamponamento de colunas, linhas e equipamentos submarinos e de superfície. Em lâminas d'água profundas, estes problemas podem ser mais críticos (Ramalho, 2009).

2.2. Incrustação

2.2.1. Definição de incrustação

O significado da palavra incrustação é a formação de uma crosta natural e pétrea na superfície dos corpos que permanecem muito tempo numa água carregada de sais (Ferreira, 2004).

Segundo Oliveira (1997), a incrustação é um fenômeno físico que ocorre no interior de corpos, tais como tanques e tubulações, que contêm líquido onde ocorrem deposição e adesão de produtos sólidos que inicialmente estavam solubilizados ou dispersos no referido fluido. O desenvolvimento da incrustação pode ser entendido como um processo que acontece em múltiplas etapas, em que a principal etapa consiste na adesão do agente incrustante sobre a superfície. As forças gravitacionais em todos os casos são geralmente desprezíveis. Isto significa dizer que somente partículas de tamanho coloidal (dimensões da ordem de 1µm ou menores) serão adsorvidas por superfícies sólidas imersas no meio fluido. Partículas maiores dificilmente são aderidas, pois as forças gravitacionais e hidrodinâmicas são fortes o suficiente para removê-las e arrastá-las.

Marques et al., (2001) definiram incrustações como compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente solúveis em soluções salinas, e que precipitam, podendo se acumular na formação canhoneados, telas de *gravel packing*¹, colunas de produção e equipamentos de superfície.

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.

2.2.2. Mecanismo da formação das incrustações

O mecanismo de deposição depende da situação em estudo. Os principais mecanismos encontrados são (ESDU, 1986):

Deposição controlada por reação química: um processo de incrustação dependente de reação química tem a velocidade de incrustação relacionada com a cinética da formação do agente incrustante. No caso, o fator limitante é a cinética da reação. Este mecanismo é aplicável aos processos de incrustação em que ocorre cristalização, polimerização, corrosão ou qualquer outro processo químico.

Deposição controlada por difusão: a difusão pode ser o fator limitante em certas situações de incrustação, como quando as velocidades do fluido são baixas e partículas muito pequenas ou espécies químicas de baixa difusividade estiverem presentes.

Deposição controlada por sedimentação: a incrustação por sedimentação pode ocorrer em sistemas onde o fluido apresenta baixa velocidade e as partículas ou sedimentos são relativamente grandes, pois a sedimentação deve-se exclusivamente à ação do empuxo e da gravidade sobre as partículas em suspensão no fluido.

Deposição controlada por evaporação: a incrustação controlada pela evaporação pode levar a formação de depósitos de solutos não voláteis nas superfícies do equipamento de evaporação. Isto ocorre quando os solutos encontram-se próximos ao limite de solubilidade e uma pequena evaporação faz o soluto atingir a saturação.

2.2.3. Causas da incrustação

Uma das principais causas de incrustação na indústria do petróleo são as reações químicas decorrentes da mistura de águas quimicamente incompatíveis entre si, sob condições físicas favoráveis. A água da formação encontra-se inicialmente em equilíbrio químico com a rocha e com os hidrocarbonetos presentes. Ao se injetar outra água não nativa, estranha ao reservatório, isto é, sem estar em equilíbrio químico com tal ambiente, surgem diversos problemas (Mackay e Sorbie, 1999).

Em relação à injeção de água, este é um dos métodos mais usados na indústria do petróleo com a finalidade de aumentar o fator de recuperação final do petróleo e de manter a

pressão estática do reservatório em níveis desejáveis. Este método necessita de cuidados especiais no que se refere à qualidade da água para não danificar o reservatório e ao mesmo tempo evitar problemas durante a exploração devido à precipitação de sais inorgânicos dentro do reservatório, na coluna dos poços produtores, nas linhas e em equipamentos de superfície (Daher, 2003).

A água de injeção pode ter origens diversas (Thomas, 2004):

- Água subterrânea, coletada em mananciais de subsuperfície por meio de poços perfurados para este fim.
- Água de superfície, coletada em rios, lagos etc.
- Água do mar.
- Água produzida (água que vem misturada com o óleo no poço produtor).

Considerando a água do mar na injeção em reservatórios, por sua disponibilidade e abundância, e ao misturá-la com a água de formação, água que existe naturalmente dentro dos poros da rocha, tem-se uma alta concentração de íons de Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} e isso pode resultar em um sistema supersaturado, causando a precipitação e incrustação de sulfato de Bário e/ou Estrôncio e carbonato de Cálcio e/ou Magnésio depositando nas paredes das tubulações (Rosário e Bezerra, 2001).

A formação de incrustação em colunas de produção na indústria do petróleo ocorre principalmente nos estágios de supersaturação, nucleação e crescimento de cristais e adesão, após a injeção de água. Em segundo plano, a variação de temperatura assim como o decréscimo da pressão contribui para o processo que promove a formação de incrustações. A solubilidade de uma substância é, portanto, em função da temperatura e pressão (Boim, 2003).

Segundo Daher (2003), a supersaturação ocorre devido à variação de pressão, temperatura, pH e por influência de agitações e evaporação, promovendo desta forma a precipitação do sal excedente, tornando o meio quimicamente estável. Com a formação de um núcleo estável, há deposição de material sobre estes, ocorrendo então o processo de crescimento de cristal. O aumento da taxa de crescimento dos cristais é diretamente proporcional com a supersaturação e tamanho dos cristais (Chen et al., 1997).

A nucleação é decorrente da interação entre íons e moléculas, que leva a formação de um agregado de tamanho crítico definido como núcleo. 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).

Nielsen (1959) explica que a existência da supersaturação que apresenta concentrações acima do permitido pelo equilíbrio termodinâmico, somente vai gerar precipitação, caso a barreira energética ligada à formação de superfície seja sobreposta, encontrando-se em um estado. A precipitação destes sais ocorre quando seus produtos de solubilidade são ultrapassados.

A prevenção da formação de incrustação (Figura 2.3) é de fundamental importância, pois, tecnicamente, é extremamente indesejável a retirada das tubulações para limpeza de incrustações nelas; e, do ponto de vista econômico, pode causar prejuízos significativos quando um poço em plena atividade de exploração petrolífera é interrompido (Bezerra et al., 1998).

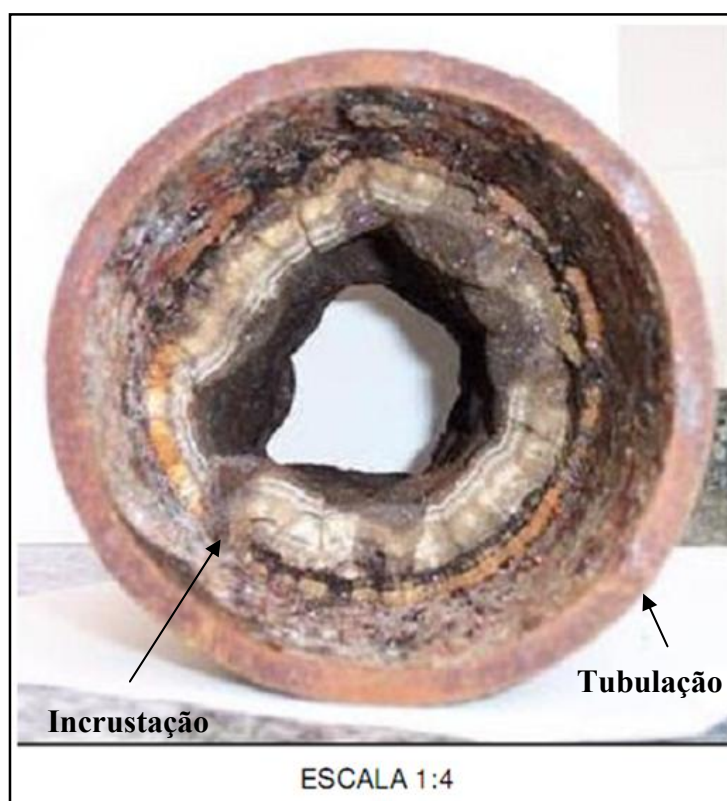


Figura 2.3. Estado avançado de produtos de incrustação de tubulações usadas na exploração do petróleo (Teixeira, 2007).

2.2.4. Locais favoráveis à incrustação

As incrustações podem ser encontradas na rocha reservatório, nos canhoneados (aberturas, localizadas no revestimento, que estabelecem a comunicação entre o poço e o reservatório), no *gravel packing*, em colunas de produção e em equipamentos de superfície, tais como caldeiras, condensadores, compressores, tubulações e outros. (Jordan, 2006). Na Figura 2.4 ilustra os principais locais onde podem ser encontradas as incrustações.

Como consequência destes depósitos, poderá ocorrer dano à formação, entupimento de canhoneados ou *gravel packing*, restrições em colunas ou linhas de produção, redução de eficiência de separação óleo/água, entupimento de equipamentos de filtração e outros. (Boim, 2003).

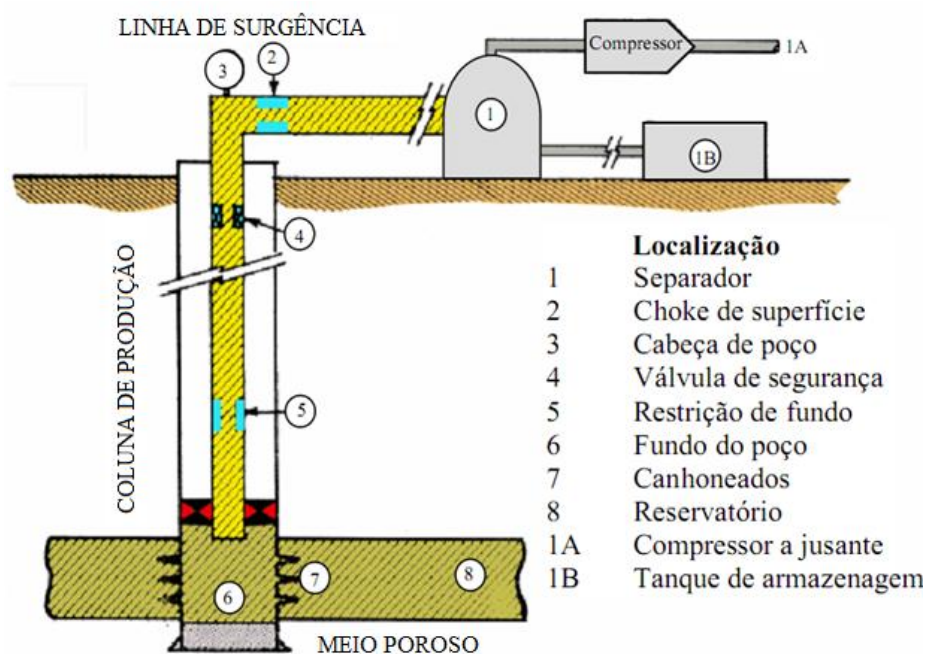


Figura 2.4; Locais favoráveis para encontrar incrustações no sistema de produção (Villela, 2004).

2.2.5. Tipos de incrustação na indústria do petróleo

De acordo com o *American Standard Test Method*, as principais incrustações inorgânicas na indústria do petróleo são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Principais incrustações inorgânicas (Oliveira, 1997).

Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Acmita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Hidróxi-Apatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_2$
Analcita	$\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fosfato de Magnésio	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$
Anidrita	CaSO_4	Magnetita	Fe_3O_4
Aragonita	CaCO_3	Quartzo	SiO_2
Barita	BaSO_4	Serpentina	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Ferro	Fe
Burqueita	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	Siderita	FeCO_3
Calcita	CaCO_3	Silica	SiO_2
Carbonato de Ferro	FeCO_3	Sulfeto de Ferro	FeS
Celestita	SrSO_4	Magnesita	MgCO_3
Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Carbonato de Sódio	Na_2CO_3
Cobre	Cu	Silicato de Sódio	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Cuprita	Cu_2O	Fosfonato Ferro de Sódio	NaFePO_4
Óxido de Ferro	FeO	Tenorita	CuO
Goetita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tenardita	Na_2SO_4
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Xonotlita	$5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Halita	NaCl		
Hematita	Fe_2O_3		

Estudos realizados na Bacia de Campos mostraram que os principais tipos de incrustações formadas são as de sulfato de bário e de estrôncio. A principal causa disto se deve à utilização de água do mar como método de recuperação convencional (Bezerra et al., 2003). Em pesquisas anteriores Cruz (2002) observou que 75% da massa desses depósitos salinos são de sulfato de bário e estrôncio e, apenas, 11% de carbonato de cálcio. Foram ainda identificados: carbonatos de bário, estrôncio e magnésio, óxido férrico, sílica e sulfato de alumínio.

No corrente trabalho foram encontradas nas incrustações as seguintes fases cristalinas: carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de bário (BaSO_4), óxido férrico (Fe_2O_3), sulfato de cálcio (CaSO_4), sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfeto ferroso (FeS), carbonato de ferro (FeCO_3), óxido de silício (SiO_2), cloreto de sódio (NaCl) e enxofre (S_8). Estas incrustações são comuns em colunas de produção em poços da Bacia Potiguar e na Bacia do Ceará, bem como em receptores de *pigs* (sistemas utilizados na inspeção de dutos para avaliar o estado das tubulações). Os principais incrustantes serão descritos a seguir.

2.2.5.1. Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

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 et al., 2001). A formação de incrustação de carbonato (Figura 2.5) pode impedir a produção pelo bloqueio de tubos e linhas de fluxo, entupindo equipamentos e ocultando a corrosão.

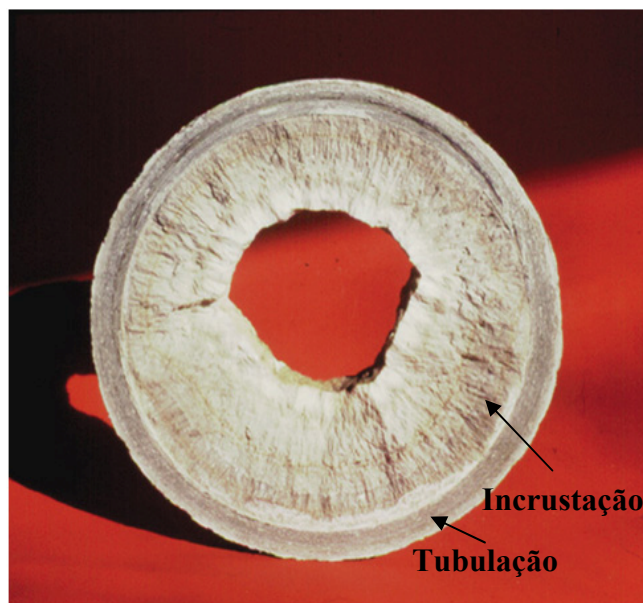
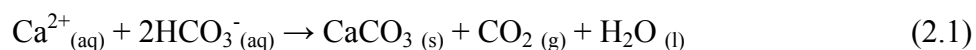


Figura 2.5. Incrustação por carbonato de cálcio em uma tubulação de 3 polegadas (Gentil, 2003).

Durante a produção de petróleo e água (rica em Ca^{2+} e HCO_3^-), quando houver redução de pressão ou aumento de temperatura, poderá ocorrer, também, a incrustação de carbonato de cálcio ou calcita (CaCO_3). A formação dessa estrutura cristalina apresenta um mecanismo diferente que envolve um desequilíbrio termodinâmico entre o dióxido de carbono (CO_2) e o bicarbonato HCO_3^- e ocorre conforme a Equação (2.1). A liberação do CO_2 aumenta o pH da solução e reduz mais ainda a solubilidade do CaCO_3 (Silva, 2007).



Este tipo de incrustação pode ocorrer tão logo se inicie a produção de água da formação (conata² ou aquífero³), ou seja, bem cedo na vida do campo. A sua grande vantagem em relação às outras incrustações é a fácil remoção com a adição de ácidos (Silva, 2007).

2.2.5.2. Sulfato de Bário (BaSO₄)

As propriedades físico-químicas do sulfato de bário, um sal de baixa solubilidade e difícil remoção, é o que dificulta o controle da incrustação causando uma drástica redução do índice de produtividade (Schaefer et al., 2006). A reação ocorre quando íons de bário entram em contato com sulfatos, causando a formação de sulfato de bário, como mostrado pela Equação (2.2):



A presença excessiva de cátions de bário na água de formação e até mesmo de cálcio e estrôncio, quando também proveniente de sulfatos minerais, deve-se a vários fatores, em geral responsáveis pelo consumo de sulfato solubilizado, possibilitando a dissolução de maior quantidade do mineral fonte, no caso, o sulfato de bário, que na sua forma mineral é denominado barita. Dentre os fatores que alteram o equilíbrio das águas de formação em relação à barita pelo consumo de sulfato aquoso pode-se citar a ação de bactérias redutoras de sulfato (Dunn et al., 1998).

As incrustações de sulfato de bário são comuns em vários campos de petróleo do mundo, daí a importância do conhecimento da quantidade de deposição e a sua localização para, em função disto, se tomar medidas preventivas e/ou corretivas. É na fase inicial de desenvolvimento de um campo de petróleo, onde os investimentos são feitos, que se deve avaliar e prever os futuros problemas de incrustações, pois isto pode influenciar a estratégia do gerenciamento destas incrustações. É nesta fase que se decide, por exemplo, a compra de uma planta de dessulfatação para remover os íons sulfatos da água do mar a ser co-injetada

² Água conata é aquela naturalmente existente no meio poroso junto ao petróleo.

³ Água do aquífero é aquela proveniente de zonas cem por cento saturadas com água e que normalmente se encontram abaixo ou lateralmente à zona de óleo.

com a água produzida, além do esquema de completação dos poços, dentre outros. Além disto, é fundamental que um planejamento seja feito visando à seleção de um inibidor de incrustação (Mackay; Graham, 2002).

2.2.5.3. Compostos de ferro

Incrustações com ferro, assim como o carbonato de ferro (FeCO_3) e dissulfeto de ferro (FeS_2), têm a vantagem de serem facilmente removidas através de uma operação de acidificação; contudo, têm a desvantagem de serem dificilmente previstas por modelos existentes, por necessitarem dados de entrada mais precisos, tais como pressão de bolha do CO_2 , pH no poço e concentração de bicarbonato (Silva, 2007).

O carbonato de ferro e os óxidos de ferro são comumente encontrados com as incrustações de sulfeto de ferro. Estas espécies não-sulfeto podem afetar a capacidade em dissolver a incrustação de sulfeto de ferro com ácidos. A incrustação de sulfeto de ferro apresenta dois mecanismos de formação: o primeiro é o exemplo do mecanismo biótico, no qual o sulfeto de hidrogênio é produzido em poços injetores devido às atividades de bactérias redutoras de sulfato. O segundo é o mecanismo abiótico, em que o sulfeto de hidrogênio é produzido devido à redução térmica de compostos orgânicos de enxofre ou à hidrólise de sulfetos metálicos (Nasr-el-din et al., 2001).

A Figura 2.6 mostra o processo completo de formação do dissulfeto de ferro. Inicialmente as bactérias participam da decomposição da matéria orgânica e redução dos íons sulfato.

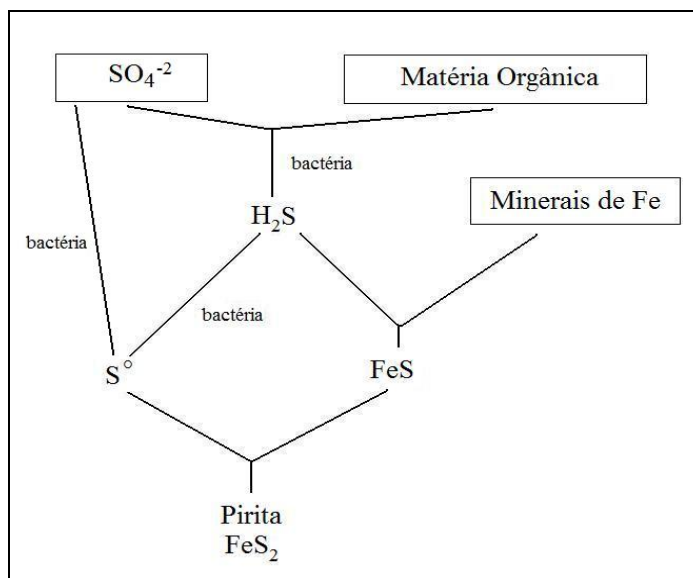


Figura 2.6. Representação diagramática do processo completo de formação da pirita (adaptado de Berner, 1984).

O produto da degradação é a geração de H_2S , que interage com os minerais de ferro formando o sulfeto de ferro (Berner, 1984). A exposição contínua da espécie FeS com enxofre irá resultar na formação de espécies de sulfeto de ferro que são ricas em enxofre (Nasr-el-din et al., 2001).

Diferente das incrustações de carbonato de cálcio ou magnésio, e sulfatos de cálcio, bário ou estrôncio, as incrustações de sulfeto de ferro têm várias características únicas que devem ser cuidadosamente consideradas. As incrustações de sulfeto de ferro podem causar corrosão em materiais metálicos na presença de água. Outra característica importante da incrustação de sulfeto de ferro é o envelhecimento (Nasr-el-din et al., 2001).

É, portanto, de fundamental importância conhecer os efeitos do comportamento de mistura das águas para adotar uma série de medidas corretivas e preventivas. Uma das formas de obter este tipo de informação é qualificando (determinando) e quantificando os elementos (compostos químicos) bem como as fases cristalinas encontradas nas incrustações. Dentre as medidas preventivas podemos citar: dessulfatação da água do mar, injeção de água produzida, completação com colunas especiais, uso de inibidores por meio de *squeeze* remoto nos poços produtores, injeção de inibidores em diferentes pontos do sistema de produção etc. A correção pode ser feita através de remoção mecânica, remoção da coluna e linhas de produção, dissolução do precipitado e removedores de *pigs* (Bezerra, 1998).

2.3. Origem e aplicação dos raios X

Os raios X foram descobertos na Alemanha pelo físico alemão Wilhelm Conrad Rontgem aplicando alta voltagem em eletrodo metálico (cátodo), inserido em um tubo de vidro com vácuo; elétrons de catodo deixavam o eletrodo metálico e chocavam-se com uma placa metálica (alvo ou anodo) no extremo do tubo, produzindo a radiação (Azároff, 1968).

Inicialmente os raios X foram utilizados na medicina, em radiografia de ossos e outros órgãos, devido ao seu alto poder penetrante (Cullity e Stook, 2001). Na indústria, foram usados na detecção de falhas estruturais em materiais como aço, concreto, entre outros. No meio científico os raios X são utilizados em diversas áreas com várias finalidades, entre elas na cristalografia, onde se estuda a estrutura interna dos materiais através da difração de raios X (Cullity e Stook, 2001).

2.3.1. Espectro característico

Quando a tensão num tubo de raios X ultrapassa um determinado valor crítico característico do metal do alvo, picos de máximo aparecem em certos comprimentos de onda superpostos ao espectro contínuo, formando o espectro característico. Esta denominação evidencia o fato de que os comprimentos de onda dos feixes são característicos do material do alvo e, apesar das intensidades desses feixes variarem com a tensão e a corrente aplicadas, esses comprimentos de onda específicos não mudam (Azároff, 1968).

As linhas características podem ser vistas na parte superior da curva de 25 kv da Figura 2.7. Estas linhas não aparecem nas demais curvas (Figura 2.7), senão para tensões maiores. Quando do aumento da tensão, apenas suas intensidades são afetadas, ao passo que as posições dos picos não sofrem quaisquer alterações.

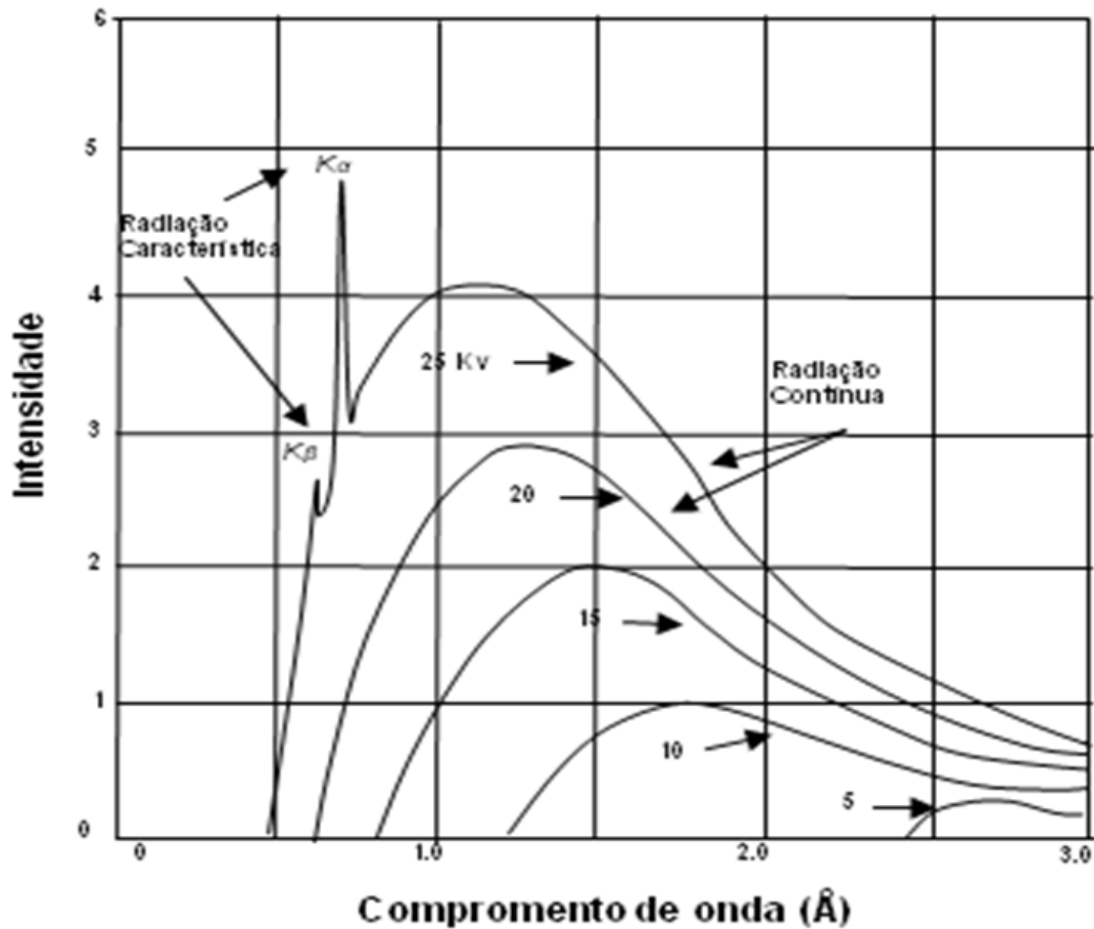


Figura 2.7. Espectro produzido por um tubo de raios X (Cullity, 1959).

Enquanto o espectro contínuo é oriundo da rápida desaceleração dos elétrons pelo alvo, já a origem do espectro característico esta nos átomos do próprio alvo (Cullity, 1959). A Figura 2.8 ilustra uma representação simplificada de um átomo consistindo de um núcleo central envolvido por diversas camadas de elétrons.

Se um dos elétrons possuir suficiente energia cinética, ele poderá arrancar um dos elétrons da camada K, deixando o átomo excitado em um nível de alta energia. Imediatamente um elétron de uma camada mais externa tenderá a preencher essa vacância, emitindo assim uma quantidade de energia durante esse processo, que é conhecido com efeito fotoelétrico (Cullity, 1959).

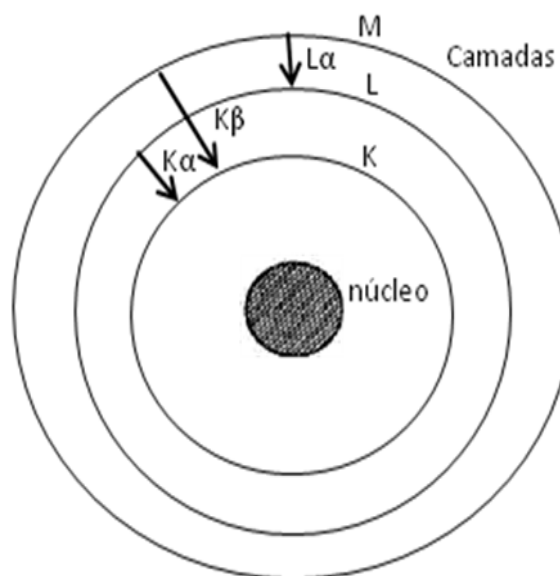


Figura 2.8. Modelo atômico e linhas de emissão de raios X K_{α} , K_{β} e L_{α} .

A vacância na camada K pode ser preenchida por um elétron de outras camadas, originando, desta forma, a série de linhas K: K_{α} , K_{β} e L_{α} , por exemplo, que são resultados do preenchimento da vacância na camada K por elétrons das camadas L e M, mostrados na Figura 2.8.

A grande maioria dos experimentos em difração de raios X necessita de uma radiação característica monocromatizada. Entretanto, o feixe de um tubo de raios X acima de um valor crítico não conterá apenas as linhas K_{α} , mas também a linha K_{β} e o espectro contínuo. As intensidades desses componentes indesejáveis podem ser reduzidas em relação à intensidade da linha K_{α} submetendo o feixe a filtro de absorção ou utilizando um monocromador situado entre a amostra e o detector, o qual, através do princípio da difração de Bragg, permite exclusivamente a passagem da radiação com o comprimento de onda de interesse (K_{α}) (Cullity, 1959).

2.4. Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é um método de análise não destrutivo e corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos (Cullity, 1959).

A difração de raios X é o resultado da combinação de dois fenômenos distintos: (a), o espalhamento do feixe incidente de raios X por cada átomo do cristal, e (b), a interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes átomos. Esta interferência é possível porque as ondas espalhadas são coerentes com a onda incidente e, portanto, entre si (Cullity, 1959). Isto permite a medida precisa dos espaçamentos entre planos cristalinos através dos ângulos entre os feixes incidentes e difratados pelos planos, satisfazendo assim a Lei de Bragg.

A Lei de Bragg, mostrada na Equação (2.3), relaciona o ângulo de difração, 2θ , medido entre o feixe difratado e o feixe transmitido, com o comprimento de onda dos raios X, λ , e a distância interplanar, d_{hkl} do conjunto de planos $\{hkl\}$ que estão participando da difração (Azároff, 1958). O n define a ordem de reflexão (1ª ordem, 2ª ordem, ...). O máximo de difração de 1ª ordem é o mais intenso.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \text{ com } n = 1, 2, \dots \quad (2.3)$$

O esquema das interferências das ondas por planos cristalográficos é mostrado na Figura 2.9 respeitando a reflexão de Bragg.

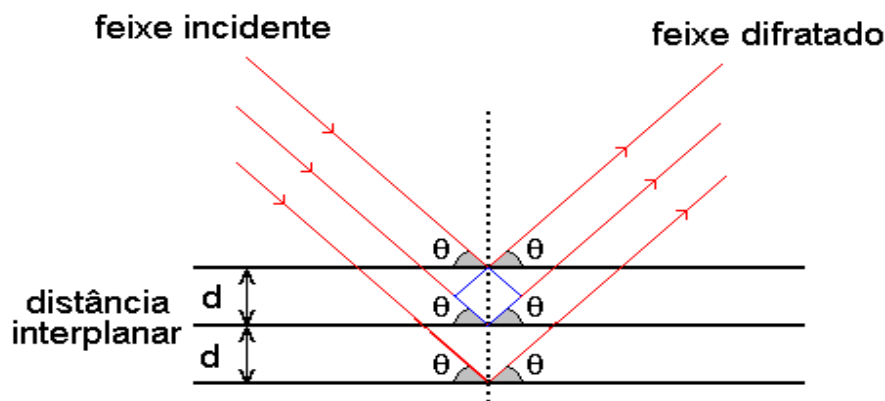


Figura 2.9. Esquema do fenômeno da difração para os planos cristalinos $\{hkl\}$.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários

planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. A intensidade do feixe difratado varia com o comprimento de onda do feixe incidente, volume dos cristais que difratam, ângulo de difração, absorção dos raios X pelos cristais e do arranjo experimental utilizado (Azároff et al., 1958; Cullity, 1959).

2.5. Tamanho de partículas e microdeformação

A Equação (2.4), representada pela equação de Scherrer é a mais utilizada para o cálculo do tamanho da partícula (D), através da largura a meia altura do pico de difração.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

Na equação de Scherrer: K é o fator de forma, uma constante usualmente com valor de 0,9; λ é o comprimento de onda; β , a largura total observada da linha difratada a meia altura do pico (FWHM – *Full Width Half Maximum*).

Diversos fatores podem afetar o tamanho da partícula quando se calcula através da FWHM dos picos de difração. Dentre eles cita-se a divergência do feixe causada pelas condições experimentais (fator instrumental) utilizada dos equipamentos e a não uniformidade dos tamanhos das partículas e microdeformação, que afetam consideravelmente a largura dos picos de difração (Fancio, 1999). Para que esses efeitos não prejudiquem os cálculos dos tamanhos das partículas, é necessário separar todas as contribuições existentes na largura do pico medido.

A primeira correção a ser realizada é a do fator instrumental considerando perfis gaussianos Equação (2.5) ou lorentzianos Equação (2.6). Nesta etapa é realizada uma medida de uma amostra padrão com partículas com tamanhos grandes, homogêneos e com baixa microdeformação.

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (2.5)$$

$$\beta_L = \beta_M - \beta_i \quad (2.6)$$

Em que β_G é a largura da componente gaussiana corrigida, β_L é a largura da componente lorentziana, β_M é a largura medida e β_i é a largura instrumental.

Para a correção de uma função perfil Lorentziana considera no cálculo a largura medida, a largura instrumental e a (β_e) largura da microdeformação.

As microdeformações (ϵ) nas partículas são causadas por imperfeições na rede cristalina que causam mudanças nos valores dos parâmetros de rede (Young, 1995). Este efeito contribui para o alargamento dos picos de difração, que é maior o efeito quando o tamanho da partícula é bem pequeno.

Uma das formas de calcular a microdeformação é usando o gráfico de Williamson-Hall (Young, 1993), conforme a Equação (2.7). A equação para esse gráfico separa todo o perfil do pico a largura, com respeito ao tamanho de partícula e microdeformação, através de uma função Lorentziana. Para o cálculo do tamanho de partícula, esta relação é mais usual quando as amostras apresentam tamanhos bem pequenos. Para calcular a microdeformação da partícula é necessário construir um gráfico com a largura corrigida (β) vezes o cosseno dos ângulos difratados (θ) dividido pelo comprimento de onda (λ) ($\beta \cos \theta / \lambda$) em função do $\sin \theta$. Em seguida faz-se um ajuste linear deste gráfico ($y = a + bx$), onde o coeficiente angular corresponderá a microdeformação. O coeficiente linear (a) corresponderá ao inverso do tamanho médio da partícula (D). O coeficiente angular (b) corresponderá a $4\epsilon/\lambda$, determinando o valor da microdeformação.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (2.7)$$

Em que $\varepsilon = \Delta d/d$, $\Delta d/d$ é a variação percentual relativa da distancia interplanar para um determinado plano (hkl).

2.6. Espectrometria por Fluorescência de raios X

A Espectrometria por fluorescência de raios X (EFRX) é um método não destrutivo para análise da constituição química de sólidos e líquidos. A amostra é irradiada por um espectro contínuo de raios X que causa a emissão de fluorescência. O espectro da fluorescência é detectado por um detector que faz a conversão dos fótons emitidos pelos elementos por energia (*energy dispersive*) ou por comprimento de onda (*wavelength dispersive*). Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda e as concentrações pela intensidade desta radiação. Os elementos comumente detectados estão no intervalo entre o Sódio até o Urânio (Oliveira, 2000).

Um elemento de uma amostra é excitado quando os elétrons são ejetados do nível de maior energia (K) do átomo formando uma vacância e, como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados do núcleo atômico realizam uma transição eletrônica preenchendo a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por EFRX consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (Filho, 1999).

A espectrometria por dispersão em comprimento de onda (WD-XRF), os fótons de raios X emitidos por um determinado elemento são selecionados por um monocristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda (λ), obedecendo à lei de Bragg da difração Equação (2.3). O diagrama esquemático pode ser observado na Figura 2.10.

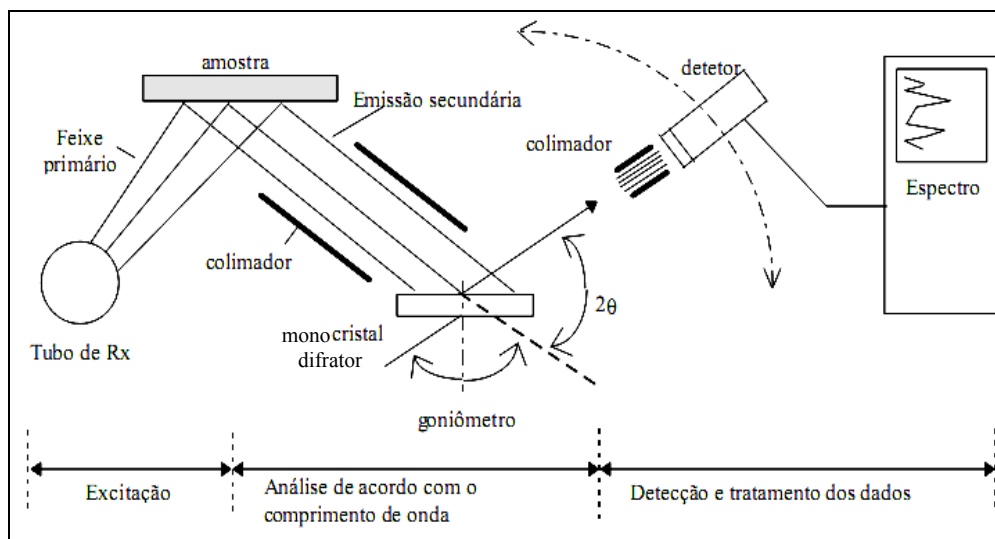


Figura 2.10. Diagrama esquemático de um espectrômetro por Fluorescência de raios X convencional (Oliveira, 2000).

2.7. Microscopia eletrônica de varredura

Basicamente, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um microscópio que utiliza elétrons em vez de luz para formar imagens tridimensionais da superfície. A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra (Raguzzoni, 2007). Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, morfologia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades (Maliska, 2004).

2.8. Quantificação de fases cristalinas por difração de raios X

2.8.1. Método Rietveld – fundamentação teórica

No Método de Rietveld (MR), os dados experimentais são as intensidades obtidas num processo de varredura passo a passo com incremento em 2θ e tempo de medida constantes (Young, 1995).

A função S_y incorporada no programa Equação (2.8) é minimizada quando os n parâmetros são refinados. Esse processo se repete para cada término do ciclo de mínimo quadrado do MR (Benington e Robinson, 1992), até obter a melhor concordância do padrão de difração teórico com o experimental (Young, 1995).

$$S_y = \sum_i w_i (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2 \quad (2.8)$$

Em que y_{exp} é a intensidade observada para o i -ésimo ponto; y_{calc} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i = 1/y_i$.

As intensidades calculadas, y_{calc} , quando mais de uma fase se encontra presente, são determinadas a partir do módulo ao quadrado do fator de estrutura $|F_{k\Phi}|^2$ do modelo estrutural, somada com o background (y_{bj}), e ela pode ser resumida na Equação (2.9):

$$y_{\text{calc}} = \sum_j S_\Phi \sum_k J_k Lp_k |F_{k\Phi}|^2 G_{jk} \alpha_{jk} P_k + y_{bj} \quad (2.9)$$

Em que S é o fator de escala da fase Φ , o qual é utilizado na análise quantitativa no ajuste da altura das intensidades do padrão calculado e padrão observado; J_k é a multiplicidade da k -ésima reflexão de Bragg; Lp_k é o fator de Lorentz-polarização; $|F_k|$, o fator de estrutura na qual se encontram os parâmetros estruturais; G_{jk} é função perfil do k -ésimo pico de Bragg, cuja largura a meia altura tem dependência com o instrumento, o tamanho médio de cristalito e as microdeformações na rede; α_{jk} é a função de assimetria; P_k é a função de orientação preferencial; e y_{bj} é a intensidade da radiação de fundo (background) no j -ésimo ponto.

O fator de estrutura, F_k , que é o termo mais expressivo na intensidade do feixe difratado, para cada plano da família $\{hkl\}$ de uma cela unitária do cristal, é definido pela Equação (2.10):

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \quad (2.10)$$

Observa-se que h , k e l são os índices de Miller; x_j , y_j e z_j são as coordenadas fracionárias da posição do j -ésimo átomo na cela unitária; N_j é a multiplicidade do sítio ocupado pelo j -ésimo átomo (Cullity e Stook, 2001); e f_j é o fator de espalhamento do j -ésimo átomo (Cullity e Stook, 2001), que é dado pela Equação (2.11):

$$f_j = f_o \exp \left[-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

Em que f_o é o fator de espalhamento atômico inicial e B_j é o fator térmico isotrópico do j -ésimo átomo.

O fator de escala da fase Φ é dado pela Equação (2.12):

$$S_\phi = C \frac{\sigma_\phi Z \nu}{\rho_\phi} \quad (2.12)$$

Onde C é uma constante que depende das condições experimentais; σ e ρ são, respectivamente, as densidades real e teórica da amostra; ν é o volume da amostra atingido pelos raios X; e Z é o número de fórmulas por celas unitárias, por unidade de volume da fase $\Phi = 1/V_\Phi$ (V_Φ é o volume da cela unitária da fase Φ).

A multiplicidade J_k está (Young, 1995) relacionado com os feixes refletidos por diversos planos reticulares que se superpõe em um único pico de difração, ou seja, o número de planos que difratam na mesma posição angular e essa contribuição, para a intensidade, é levada em conta ao ser introduzido o fator de multiplicidade da reflexão na Equação (2.9). O valor do fator de multiplicidade se encontra dentro do programa fonte para cada simetria.

O fator de polarização (p) da onda após ser difratada pelo monocromador e pela amostra em 2θ é definida por (Alexander e Klug, 1974), de acordo com a Equação (2.13):

$$p = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta_m) \quad (2.13)$$

O fator de Lorentz (L_p) para o difratômetro de pó (θ - 2θ) é dado pela Equação (2.14):

$$L_p = \frac{1}{\sin 2\theta \cdot \sin \theta} \quad (2.14)$$

A intensidade da radiação de fundo do j -ésimo ponto, y_{bj} , pode ser obtida de uma função. Em geral, a radiação de fundo deve sempre ser refinada devido à simplicidade do modelo. A função utilizada para a intensidade espalhada por efeito Compton é representada por um polinômio de até 5ª ordem (Young, 1995), de acordo com a Equação (2.15):

$$y_{bi} = \sum_{n=0}^5 B_n \left[\left((2\theta_i) / BKPOS \right) - 1 \right]^n \quad (2.15)$$

Nesse polinômio os coeficientes B_n são refináveis e $BKPOS$ é especificado pelo usuário.

A função perfil é utilizada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração durante o refinamento pelo método dos mínimos-quadrados (Benington e Robinson, 1992).

Neste presente trabalho foi adotada a função perfil de distribuição Lorentziana (L) escrita conforme a Equação (2.16):

$$L = \frac{4^{1/2}}{\pi \beta_k} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_1 - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right]^{-1} \quad (2.16)$$

A função perfil depende fortemente do alinhamento do equipamento e principalmente da fonte utilizada do feixe incidente. Além das condições experimentais, a largura do pico a meia altura varia de acordo com as características físicas das amostras (tamanho de cristalito e microdeformação da rede).

A função Caglioti é a função que será adotada no presente trabalho e que ajusta muito bem as larguras dos picos (β) de difração, conforme a Equação (2.17) (Caglioti et al., 1958).

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.17)$$

Em que: U, V e W são parâmetros refináveis.

A função de assimetria α_{jk} ajusta a assimetria do pico devido às aberrações instrumentais e características físicas da amostra e é definida pela Equação (2.18) (Rietveld, 1969):

$$\alpha_{jk} = 1 - \frac{A(\sin(\Delta 2\theta)) \cdot (\Delta(2\theta))^2}{\tan \theta_k} \quad (2.18)$$

Em que A é o parâmetro de assimetria que é ajustado no refinamento, no qual $\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_k$.

A orientação preferencial aparece quando há uma forte tendência de um plano do cristalito se orientar. As intensidades difratadas por esse plano são desproporcionalmente fortes em relação a outros planos (Young, 1995).

Estas distorções podem ser modeladas matematicamente com as funções de orientação preferencial, P_k , sendo que os dois modelos de funções disponíveis no programa

são o de Rietveld-Toraya (Rietveld, 1969) e o de March-Dollase (Dollase, 1986), representados respectivamente pelas Equações (2.19) e (2.20), respectivamente.

$$P_k = \left(G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 a_h^2) \right) \quad (2.19)$$

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 a_k + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2 a_k \right)^{-3/2} \quad (2.20)$$

Na qual G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e a_h é o ângulo entre o vetor espalhamento da reflexão k e a direção da orientação preferencial. Estas funções são usadas apenas quando o grau de orientação preferencial não é muito grande.

2.8.2. Indicadores da qualidade do refinamento

Os parâmetros mais usados para avaliar o ajuste entre y_{exp} e y_{calc} em cada passo são os índices numéricos R_{wp} e R_{exp} definidos pelas Equações (2.21) e (2.22) respectivamente:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{exp} - y_{calc})^2}{\sum w_i (y_{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

Em que N é o número dos pontos coletados no padrão de difração e P é o número de parâmetros refinados.

O indicador numérico R_{wp} é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador correspondente a expressão a ser minimizado pelo programa e é o melhor indicador para verificar se o refinamento está convergindo. Os fatores que modificam R_{wp} são as diferenças na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de fundo.

Outro indicador que pode ser acompanhado pelo usuário do programa é definido pela Equação (2.23):

$$s = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.23)$$

Os valores desse índice de 1,0 indicam que o refinamento está próximo do desejado (Young, 1995).

2.8.3. Potencialidades do Método Rietveld

O MR possui algumas vantagens sobre o método da decomposição de picos, que se baseia nas intensidades integradas dos picos, entre as quais podemos citar (Oliveira, 1998):

- a) Possibilidade de análise simultânea de várias fases presentes em uma amostra.
- b) A grande precisão obtida nos parâmetros de rede, mesmo quando ocorre uma severa superposição de picos no difratograma.
- c) Possibilidade de refinar os parâmetros de vibração anisotrópicos dos átomos.
- d) Permite realizar a análise quantitativa das fases presentes na amostra sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração. Permite, também, a determinação da concentração da fase amorfo se um padrão interno for utilizado.
- e) Permite a determinação de tamanho partícula e microdeformações na rede.
- f) Os efeitos de orientação preferencial são minimizados.
- g) Possibilidade de determinar a estequiometria do material estudado.

2.8.4. Análise quantitativa de fases

A análise quantitativa de fases, após o refinamento pelo MR, baseia-se em:

- ✓ Cada material cristalino produzir um padrão de difração característico.
- ✓ As intensidades dos picos de cada fase serem proporcionais à massa da fase presente na amostra.
- ✓ E o fator de escala ser proporcional à intensidade do padrão de difração de cada fase.

Isso significa que as quantidades relativas de massa de cada fase implementada no programa que constituem a amostra é dada pela Equação (2.24) (Rietveld, 1969):

$$W_{\phi} = \frac{(SZMV)_{\phi}}{\sum_{i=1}^n (SZMV)_i} \quad (2.24)$$

Em que W é a fração relativa em massa da fase Φ na mistura das n fases, e S , Z , M e V , são, respectivamente, o fator de escala, o número de fórmula unitária por cela unitária, a massa da fórmula unitária (em unidades de massa atômica) e o volume de cela unitária em $\text{\AA}^3$.

2.8.4.1. Dificuldades práticas na análise quantitativa de fases

Em primeiro lugar, a preparação de amostras para o difratômetro envolve alguns cuidados técnicos especiais. Uma boa reprodutibilidade das medidas de intensidade é observada se as partículas possuírem uma boa granulometria homogênea. O peneiramento das amostras pode levar a resultados discordantes, pois frações diferentes de amostras heterogêneas podem ter composições diferentes.

Se a amostra for uma mistura de diversos minerais, com dureza e hábito cristalino diferentes, os minerais de dureza mais baixa, ou com clivagem mais proeminente, sofrerão

redução mais rápida no seu tamanho e, por ação de cobertura, irão proteger as partículas mais duras.

Quanto à equação básica da intensidade (2.9), esta é derivada da premissa da existência de uma aleatoriedade de cristais com tamanho homogêneos e não é válida, se existirem um conjunto de planos preferenciais. Seguindo isto, na preparação da amostra de pó para as medidas, todo o esforço deverá ser feito para evitar essa orientação preferencial. Amostras que apresentam minerais de fácil clivagem formam agulhas ou placas que, quando distribuídas no suporte de amostra e pressionadas, podem induzir essa orientação preferencial pela prensagem que é percebida pelo aumento das intensidades dos picos correspondentes desses planos de clivagem e pela não distribuição no tamanho de partículas (Cullity, 1969).

Gómez (2006) mostrou que a microabsorção tem grande efeito nas análises quantitativas, ocorrendo quando as partículas são grandes e quando os compostos têm coeficientes de absorção muito diferentes. Assim, ao quantificar as fases presentes em uma mistura, o teor estimado daquelas altamente absorventes será menor que o valor real.

Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da arte

Nos últimos anos, grandes avanços têm se verificado no desenvolvimento e preparo de amostra para identificação e quantificação de todos os elementos químicos de incrustações presentes em oleodutos e gasodutos. Entretanto, ainda hoje há uma necessidade de se pesquisar uma metodologia adequada para quantificação de fases cristalinas provenientes de produtos de incrustação formada em colunas de produção de petróleo e receptores de *pigs*.

A difração de raios X está presente em praticamente toda cadeia produtiva da indústria de petróleo. A caracterização mineralógica para estudar o comportamento dos hidrocarbonetos em rochas é essencial na interpretação e tomada de decisão na exploração e produção de petróleo em reservas rochosas. É indispensável para identificação do tipo de argilomineral e para caracterização de incrustações em dutos e impurezas em filtros, além de contribuir na determinação da mudança de fase do cimento utilizado no processo de cimentação de poços. No transporte, contribui com a manutenção da integridade de dutos e gasodutos, na caracterização dos produtos de corrosão de dutos extraídos e inspecionados pelos *pigs*. No setor de refino, a difração de raios X é empregada na análise qualitativa, quantitativa, e na determinação de parâmetro de rede de catalisadores, além de auxiliar no estudo de catalisadores, como a Zéolita HZM-5 (Oliveira, 2005).

Inicialmente a quantificação de fases cristalinas por difração de raios X eram obtidos pelos métodos do padrão externo e do padrão interno conforme descrito por Gupta, (1995):

- No método do padrão externo a intensidade da linha selecionada de uma fase α , em uma mistura, é comparada com a intensidade da mesma linha para fase α pura. Com isso, a razão da intensidade só depende da fração mássica da fase α na mistura e do coeficiente de absorção da fase α pura e na mistura. A validação deste método depende de dois fatores: primeiro, do coeficiente de absorção de fase α puro da mistura a ser conhecida; e segundo, da medida de difração com fase α puro e a mistura deve ser feita nas mesmas circunstâncias.
- No método do padrão interno, envolve a adição de uma quantidade conhecida de uma substância estranha na mistura em que a fração mássica da fase α necessita ser determinada. Sabe-se que a relação entre a intensidade da linha da fase α e da linha de um padrão (substância estranha) é função linear da fração do peso da fase α . Neste caso, uma curva de

calibração pode ser preparada a partir de medições em uma concentração constante de um padrão adequado. Uma vez que a curva de calibração é estabelecida, a concentração de α em uma amostra desconhecida é obtida por medições da razão I_α/I_s para uma amostra composta, contendo a quantidade de α e a mesma proporção do padrão que foi utilizado na curva de calibração.

Com o conhecimento das estruturas cristalinas passou-se a utilizar o método de comparação direta onde a intensidade da linha de uma fase é comparada com a intensidade de outra linha de outra fase, no mesmo padrão de difração. Foi demonstrado, então, que a intensidade de uma linha selecionada para fase α é proporcional ao produto da fração mássica da fase α e um parâmetro relacionado com a estrutura da célula unitária e do tamanho da fase α . Este parâmetro inclui o volume preciso de uma célula unitária, fator de estrutura, fator de multiplicidade do plano difratado, fator de polarização, fator de Lorentz e o fator de temperatura. Com a relação da intensidade medida de dois picos selecionados (um de cada fase em questão) e conhecendo os valores dos parâmetros acima para cada fase, a massa dessas duas fases é calculada.

Como ferramenta de quantificação de fases cristalinas pelo Método Rietveld, muitos trabalhos vêm sendo realizados:

Ortiz et al (2001) quantificaram as composições de fases em cerâmicas com vários tipos de SiC. Realizou uma comparação entre o método polimórfico (Ruska) e o Método Rietveld; demonstrando que o Método Rietveld é o mais preciso para medir a composição da fase e apresentando erro médio e máximo de 0,5 wt% e 0,9 wt%, respectivamente. Verificou-se que o uso da intensidade integrada para análise quantitativa por difração de raios X fornece resultados que são menos precisos quando comparado com a altura do pico bruto corrigido.

Angélica e Pöllmann (2002) quantificaram as fases cristalinas (hematita, magnetita, goethita e quartzo) de minérios de ferro obtidas de diferentes depósitos: Cumberland/Grã-Bretanha, Itabira/Brasil, Arkansas/EUA, Sishen/África do Sul e Ilha de Elba/Itália. Os parâmetros ideais relacionados a tempo de moagem, métodos de preparação de amostras e condições do difratômetro de raios X tiveram de ser determinados para a preparação e análise antes de cada quantificação de cada minério de ferro. O tempo de moagem dependeu, assim, da variedade de hematita, variando entre 4 e 12 minutos. Quantificando com misturas de três fases, os autores (idem, 2002) revelaram bons resultados, com valores máximos de desvio-padrão relativo de 3%.

Paul (2005) utilizou a técnica de DRX na caracterização de cimentos usados na indústria de construções civis. Quantificou as fases cristalinas do cimento Portland e clínquer (material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação de uma mistura adequada de calcário e argila). Adicionalmente, o Método Rietveld forneceu informações cristalográficas, tais como parâmetros de célula unitária, fator de ocupação e tamanho de cristalito. Também quantificou a fase amorfa e melhorou as propriedades do cimento, e ampliou o conhecimento da microestrutura.

Alvez et al (2005) aplicou o método na quantificação mineralógica da fração argila de Latossolo, comparando a técnica de EFRX e usando padrões certificados. Foram determinados os teores médios de SiO_2 por EFRX ($28,8 \pm 9,1\%$) e pela DRX-Rietveld ($32,2 \pm 8,5\%$) e concluído que estatisticamente são iguais, o mesmo para o Al_2O_3 - EFRX ($41,5 \pm 4,1\%$) e Al_2O_3 - DRX ($44,6 \pm 4,7\%$) e para os teores de TiO_2 - EFRX ($3,39 \pm 1,90\%$) e TiO_2 - DRX ($3,94 \pm 1,46\%$). Todavia, pode-se observar para esses três óxidos, que os teores calculados com o Método de Rietveld foram, em termos absolutos, ligeiramente maiores que os determinados por EFRX. Esse fato e a ausência de diferença estatística entre os resultados médios de ambos os procedimentos sugerem a presença de pequenos teores de amorfos contendo Si, Al e Ti nas amostras avaliadas. A DRX-Rietveld tem a vantagem de que, além da determinação dos teores dos elementos vinculados aos minerais, esses poderão ser identificados, quantificados e caracterizados quanto a propriedades estruturais (tamanho médio dos cristais, graus de substituição isomórfica, grau de cristalinidade), utilizando-se pequena quantidade de amostra e um único procedimento analítico. Em algumas amostras foi necessário reduzir os efeitos de orientação preferencial em medidas de DRX e verificar seus efeitos na quantificação mineralógica. Foi quantificada a fração de amorfos por meio da adição de um padrão interno nas amostras analisadas por DRX.

Ural et al (2007) quantificou as fases cristalinas de uma série de amostras de carvão provenientes de minas da Turquia e a composição química foi determinada pela espectrometria de fluorescência de raios X. A porcentagem de material cristalino de cada amostra variou de 16,5% a 36,1%. As principais fases cristalinas nas amostras de carvão foram quartzo, minerais argilosos, calcita, pirita e gipsita.

Já Castro et al (2007) quantificou os polimorfos cúbico, tetragonal e monoclinico de cerâmicas a base de ZrO_2 , presentes em amostras dopadas com 8 mol % de MgO e 1 mol % de Y_2O_3 e 9 mol % de MgO e 0 mol% de Y_2O_3 que foram calcinadas a 550°C e sinterizadas a 1550°C . Foi observado que as frações das fases variam com o teor dos dopantes Mg e Y, de

modo que a redução de magnésio acarretou no aumento da fase monoclinica. A análise de Rietveld, utilizando dados obtidos por difração de raios X, revelou em todas as amostras que não houve indicação da formação da fase tetragonal, apresentando predominância das fases cristalinas cúbicas e menor quantidade da fase monoclinica.

Sanchez et al (2007) quantificou os minerais presentes nos solos da Argentina. Avaliaram que a análise quantitativa pelo Método Rietveld em amostras de solos promove erros menores que os obtidos pelo método clássico da DRX (sem requerer pré-tratamento laboratorial nas amostras).

Correia et al (2008) estudou as características químicas e cristalográficas dos óxidos de Ferro de solos vermelhos e amarelos, derivados de sedimentos terciários ou de solos da era Pré-Cambriana, em regiões de tabuleiros costeiros ou interioranos de diversos estados brasileiros. O estudo revelou a presença de óxidos de Fe de alta cristalinidade (goethita e hematita) e de titânio (anatásio e rutilo) em todos os solos estudados. Em quase todas as amostras foi identificado, também, o quartzo. A quantificação destas fases cristalinas, nos perfis derivados dos sedimentos das Formações Barreiras e Alter-do-Chão, por exemplo, os teores de hematitas foram baixos, com máximo de 2,26 dag/kg e os teores de goethita variaram de 0,69 a 10,01 dag/kg.

Gonçalves (2008) quantificou a fração argila de amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico da região de Ponta Grossa, Paraná, Brasil, correlacionando-a com três diferentes manejos (plantio convencional, preparo mínimo e plantio direto) em três diferentes profundidades: 0,0 a 0,20 m; 0,20 a 0,40 m; 0,40 a 0,60 m. Verificou-se nas amostras da fração argila, a presença predominante dos minerais: gibbsita, caulinita, haloisita, hematita e anatásio, sendo os minerais rutilo, vermiculita montmorilonita os que apresentaram menor percentual em massa. Os valores de S em todos os refinamentos ficaram entre 4,91 e 6,27. O EFRX auxiliou, portanto, na identificação das fases cristalinas.

Capítulo 4

Materiais e Método

4. Materiais e Método

4.1. Local de estudo

O estudo foi realizado em produtos de incrustação oriundos de colunas de produção de poços em desenvolvimento no campo A no Rio Grande do Norte e no campo B no Ceará e em receptores de *pig* no campo C, os quais pertencem à UN-RNCE – Unidade de Negócios de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará, da Petrobrás. O período de coleta foi de junho a julho de 2008.

Todos os poços são considerados maduros, onde a pressão é insuficiente para fazer o petróleo jorrar de forma espontânea, sendo produtores de óleo desde a década de 80. Por razões de confidencialidade, o nome de poço e localização geográfica não será apresentado nesta dissertação.

4.2. Pré-tratamento das amostras

No ato da coleta foi feita uma descrição prévia da aparência física da amostra, vislumbrando a cor e reatividade com HCl a 10%. Em seguida foi enviada para o Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Energias Renováveis – NUP-ER da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

4.2.1. Extração da fase orgânica

Como etapa preliminar, antes da análise das amostras, foi necessário realizar a extração do óleo presente nelas. A separação da fase orgânica da inorgânica (Figura 4.1) foi realizada utilizando o extratômetro *Soxhlet*, da marca Avanti, modelo 2055-Soxtec. Foi colocado aproximadamente 5g de amostra em um cartucho e carregado no extratômetro. Em um copo limpo e seco, colocou-se cerca de 60 mL de solvente (clorofórmio P.A.), da marca

Quimex no suporte do extratômetro. Ligou-se o equipamento e aguardou-se 40 minutos. A temperatura foi fixada a 100°C. Em seguida as amostras foram secas em uma estufa a 90°C para evaporar o resíduo de solvente. Após a secagem, as amostras foram manualmente pulverizadas em almofariz de porcelana e peneiradas com malha de 100 *mesh*. O pó resultante desse preparo foi encaminhado para o Laboratório de raios X.

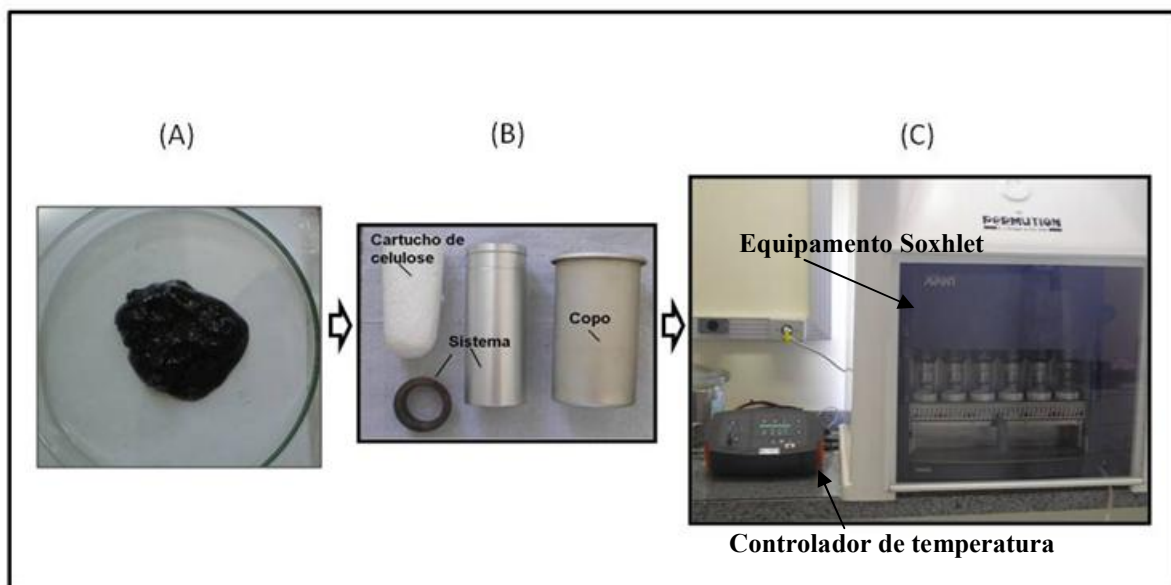


Figura 4.1. Etapas de extração da fase orgânica: (A) amostra impregnada com óleo em uma placa de petri, (B) acessórios, cartucho de celulose e copo do extratometro e (C) fotografia do aparelho Soxhlet da marca Avanti, modelo 2055-Soxtec, com o controlador de temperatura.

4.2.2. Moagem

No Laboratório de raios X / UFC iniciou-se a etapa de moagem com o objetivo de deixar as amostras de incrustações mais homogêneas e consequentemente facilitar a identificação das fases cristalinas. Foi necessário determinar o tempo e a melhor frequência de agitação do moinho para que as incrustações pudessem ser analisadas pelas técnicas de caracterização. Vale salientar que no processo de moagem existe um momento em que a moagem continuada poderá introduzir efeitos indesejáveis a amostra, como por exemplo, a aglomeração de partículas.

No portal do *ISI webofscience*, não foram encontrados artigos relacionados à moagem de amostras de incrustação. Desta forma, há uma lacuna a ser preenchida no que toca a preparação de amostras de incrustação utilizando moagem.

Durante o processo de moagem, há um conjunto de variáveis críticas que atuam diretamente na qualidade final do produto, como por exemplo, escolha do tipo de moinho, formas de moagem, revestimento do moinho, tipo de moagem. A moagem pode ser classificada em dois grandes grupos: a moagem a seco e a moagem úmida. No presente estudo o moinho utilizado foi do tipo vibratório de marca *Retsch* e modelo MM 20 (Figura 4.2) a seco. Este moinho foi desenvolvido especificamente para moer pequenas quantidades de amostra em meios secos, úmidos ou em criogenia, materiais duros, fibrosos ou quebradiços. São perfeitos para misturar pós em suspensão e promover a homogeneização.



Figura 4.2. Fotografia do moinho de bolas vibratório marca *Retsch* e modelo MM20.

Na moagem, foram realizadas em quatro diferentes frequências (5, 10, 15 e 25 Hertz), a 20 minutos; e quatro diferentes tempo de vibração (5, 10, 20 e 25 minutos), a 15 Hertz, foram escolhidas para avaliar a melhor condição para se produzir amostras homogêneas. Duas esferas de ágata (diâmetro de 5 mm) foram introduzidas e a quantidade de amostra foi fixada em aproximadamente 500 mg. É importante fixar uma quantidade de pó para que haja espaço suficiente para as esferas e partículas movem-se livremente no vaso de moagem. Se a quantidade de pó e esferas for pequena, então a taxa de produção de pó será baixa. Por outro lado, se a quantidade é demasiada grande, então não haverá espaço para as esferas se moverem e a energia promovida pelo impacto será pequena.

4.3. Caracterização das amostras

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de raios X das incrustações foi realizada para elucidar as fases cristalinas existentes nas amostras de incrustações e quantificá-las. A aquisição de dados dos padrões de difração foi realizada em três difratômetros diferentes. O difratômetro da Universidade Federal do Ceará, instalado no Laboratório de raios X, é do modelo DMAXB fabricado pela *Rigaku* (Japão) foi nomeado de CE1. Na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, o difratômetro utilizado pelo Laboratório de raios X é do modelo XRD-6000 fabricado pela *Shimadzu Corporation* foi nomeado de RN1 e o do Laboratório de Cimentação de mesma marca, porém modelo XRD-7000 foi nomeado de RN2. Fez-se uso deste terceiro equipamento devido à opção de utilizar o acessório *spinner*, um porta-amostra que faz girar a amostra em torno do eixo. Em todos os equipamentos foram tomados os devidos cuidados no alinhamento do goniômetro usando os procedimentos que se encontram nos manuais e para todos os equipamentos foi determinado a largura instrumental com o uso do padrão de hexaboreto de lantânio (LaB₆).

4.3.1.1. Procedimento de análise

Os parâmetros de operação dos equipamentos foram os seguintes: potência no tubo de raios X de 1,2 kW (40 kV; 30 mA), com radiação K α 1 e K α 2 do cobre (1,54056 Å e 1,54439 Å, respectivamente); o intervalo angular de 10 a 80° com um passo de 0,02° e uma velocidade angular de 0,5°/min. A identificação das fases foi feita usando um programa comercial da Panalitical (X'Pert HighScore), associado com um banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*) de 2003. Vale salientar que o padrão de difração do banco de dados utiliza fases cristalinas sem impurezas, diferentemente das fases presentes nas amostras em estudo. Os dados cristalográficos da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) extraídos foram utilizados como estrutura inicial para o refinamento de estrutura usando o Método de Rietveld, que foi aplicado em todos os padrões de difração.

A largura à meia altura dos picos de difração (FWHM) foi utilizada para o cálculo do tamanho de partícula e da microdeformação. Nesta dissertação foi usada apenas a interface gráfica DBWSTools (Bleicher; Sasaki, 2000) para o programa DBWS9807 (Young et al., 2000), escrito em linguagem Fortran IV.

4.3.1.2. Funcionamento do sistema óptico do goniômetro

A configuração básica do difratômetro de raios X de geometria Bragg-Bretano se encontra na Figura 4.3. O feixe é gerado pelo tubo de raios X, que passa pelas fendas de divergência DS e então incide na amostra posicionada sobre um porta-amostra. Após ser difratado, o feixe passa por outras duas fendas, espalhamento e receptora, respectivamente SS e RS, monocromador, colimadores até incidir no detector. Enquanto o feixe difratado forma um ângulo de θ em relação à amostra, devido a reflexão, forma um ângulo de 2θ em relação ao feixe incidente, obedecendo assim uma relação de θ - 2θ .

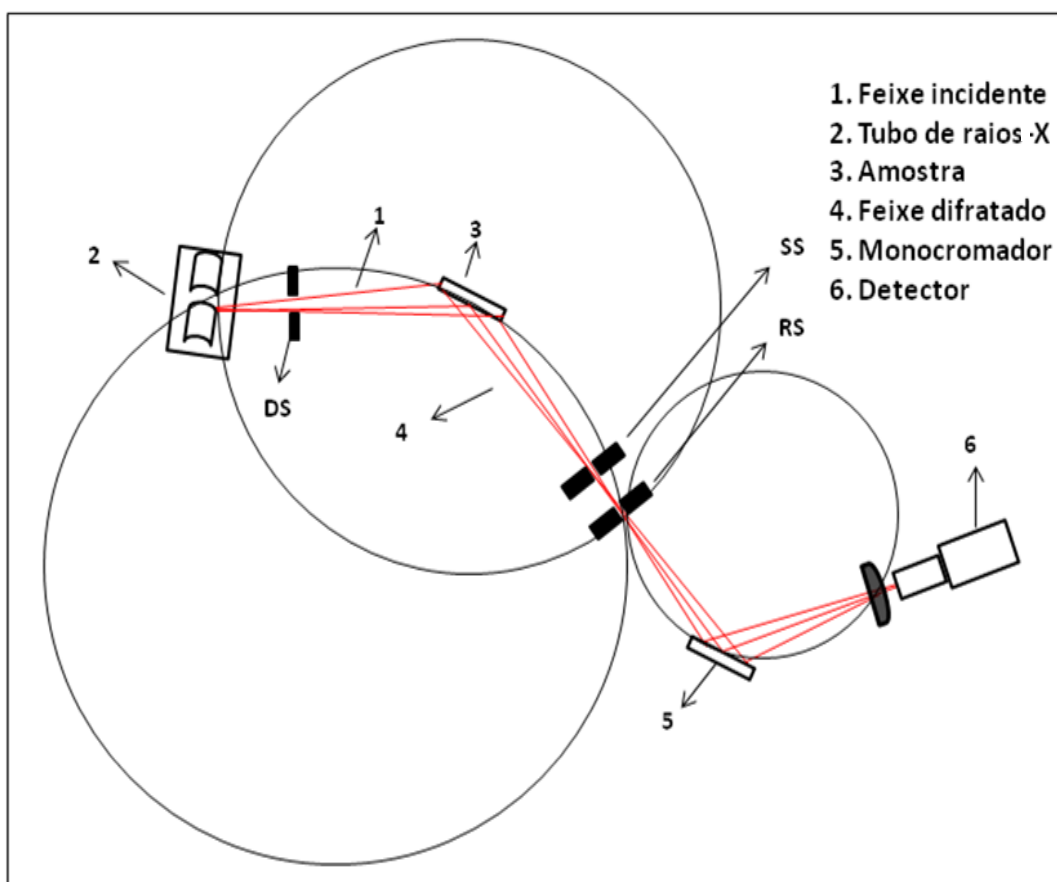


Figura 4.3. Geometria Bragg-Bretano no difratômetro; fenda de divergência (DS); fenda de espalhamento (SS); fenda receptora (RS).

Esse sistema garante que o ângulo de incidência (θ) e de reflexão (2θ) seja mantido numa medida uma relação de 1:2. A varredura em 2θ - θ pode ser contínua com velocidade constante ou então para cada ângulo de incidência pode se fazer a medida desejada. Esse último modo de medida é chamado varredura. O conjunto formado pelo ângulo de difração (2θ), para cada pico de difração, e a sua intensidade é chamado de padrão de difração da amostra policristalina. Com isso, ao fazer o difratograma de uma amostra, pode-se comparar com o padrão e perceber se realmente há a presença da fase cristalina. Com o padrão de difração, pode-se também determinar os parâmetros da rede assim como a distância interplanar, tamanho de partícula, face cristalina sob qual está sendo incidido o feixe e pureza da amostra (Medeiros, 2007).

Nos difratômetros utilizados no experimento cada goniômetro apresenta suas particularidades. No DRX-CE1 (Figura 4.4) a amostra posicionada na vertical movimenta eixo (θ) juntamente com o detector eixo (2θ) e o tubo é mantido fixo. No DRX-RN1 o sistema é semelhante ao anterior sendo que o porta-amostra fica posicionado na horizontal, como mostrado na Figura 4.5. E por último, no DRX-RN2, o porta-amostra também fica fixo na horizontal; no entanto, o tubo se movimenta juntamente com o detector (θ - θ), como visualizado na Figura 4.6.

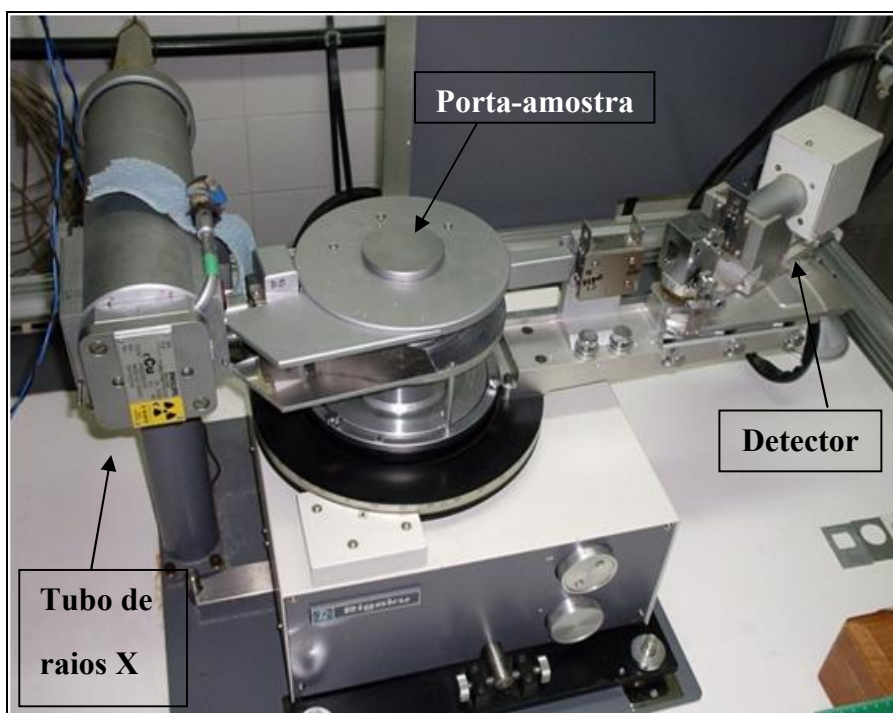


Figura 4.4. Representação do sistema óptico do DRX-CE1 de marca *Rigaku* e modelo DMAXB.

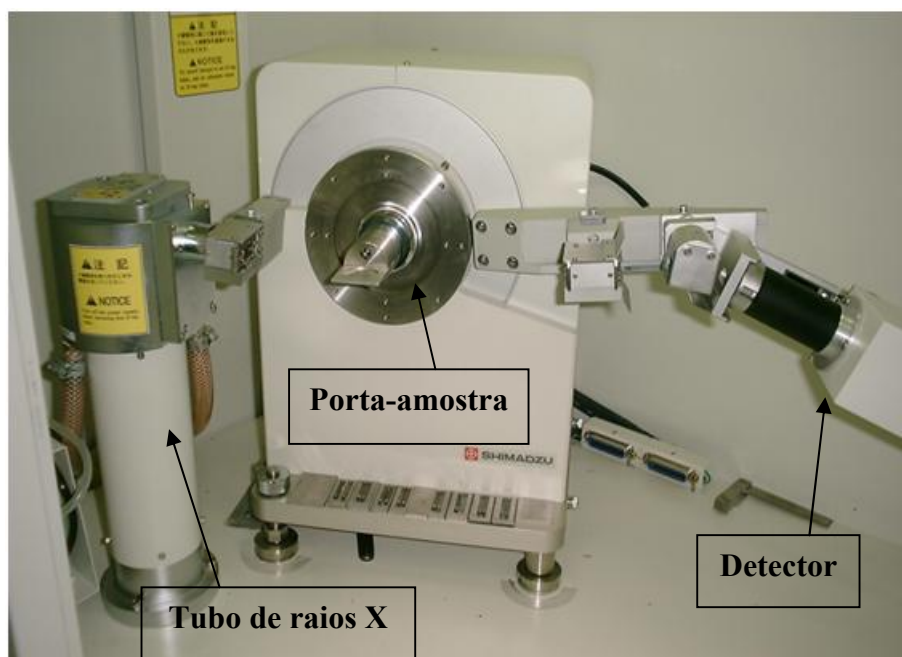


Figura 4.5. Representação do sistema óptico do DRX-RN1 de marca *Shimadzu* e modelo XRD-6000.

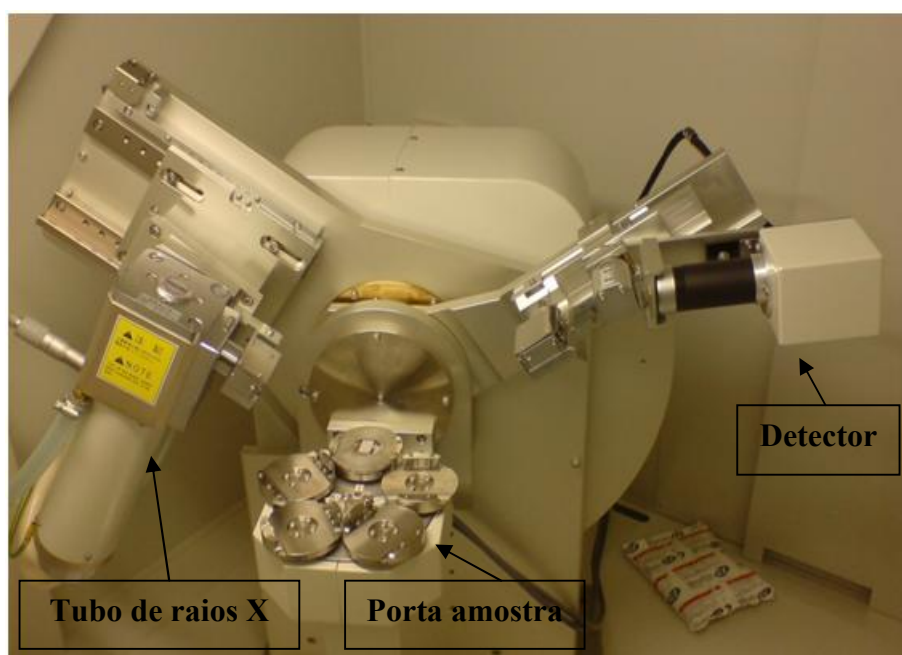


Figura 4.6. Representação do sistema óptico do DRX-RN2 de marca *Shimadzu* e modelo XRD-7000.

4.3.1.3. Largura instrumental

O material padrão usado para determinar a largura instrumental dos equipamentos de difração de raios X foi o hexaboreto de lantânio (LaB_6), com tamanho de partícula menor que $10\text{ }\mu\text{m}$ e pureza declarada pelo fabricante igual a 99%. Os pontos experimentais do padrão de LaB_6 foram obtidos para cada equipamento e o intervalo da medida utilizada foi de 2θ (20° a 120°).

O LaB_6 foi escolhido como amostra padrão devido suas partículas serem muito grandes e de baixa microdeformação (Biju e Khadar., 2001). Logo, a contribuição para a largura do pico devido ao tamanho da partícula e microdeformação são bem pequenas, e consequentemente os picos de difração são bem estreitos; deste modo, a contribuição da divergência do feixe na largura do pico é a dominante.

As constantes calculadas das larguras instrumentais para os equipamentos seguem na Tabela 4.1, foram obtidas pelo refinamento de estrutura da amostra padrão LaB_6 utilizando a função perfil Lorentziana.

Tabela 4.1. Constantes das larguras instrumentais (U, V, W) determinados pelo refinamento do padrão de difração da amostra LaB_6 .

	U	V	W
CE1	0,0014	0,0003	0,0103
RN1	0,0026	0,0010	0,0077
RN2	0,0031	-0,0010	0,0129

Na Figura 4.7 é mostrada a medida do padrão de difração de raios X de uma amostra de LaB_6 para o equipamento de marca *Rigaku* (CE1), em que os pontos experimentais correspondem aos pontos pretos; os pontos calculados se encontram em linha cheia vermelha; e a diferença entre os valores experimentais e calculado, em linha cheia verde. Observa-se que o ajuste está compatível com os dados experimentais; o fator de confiança (Rwp) encontrado foi cerca de 20 % e o (s) foi de 2,40. Este valor ficou alto devido a presença de uma fase de óxido de lantânio e alumínio (LaAlO_3) na amostra de LaB_6 .

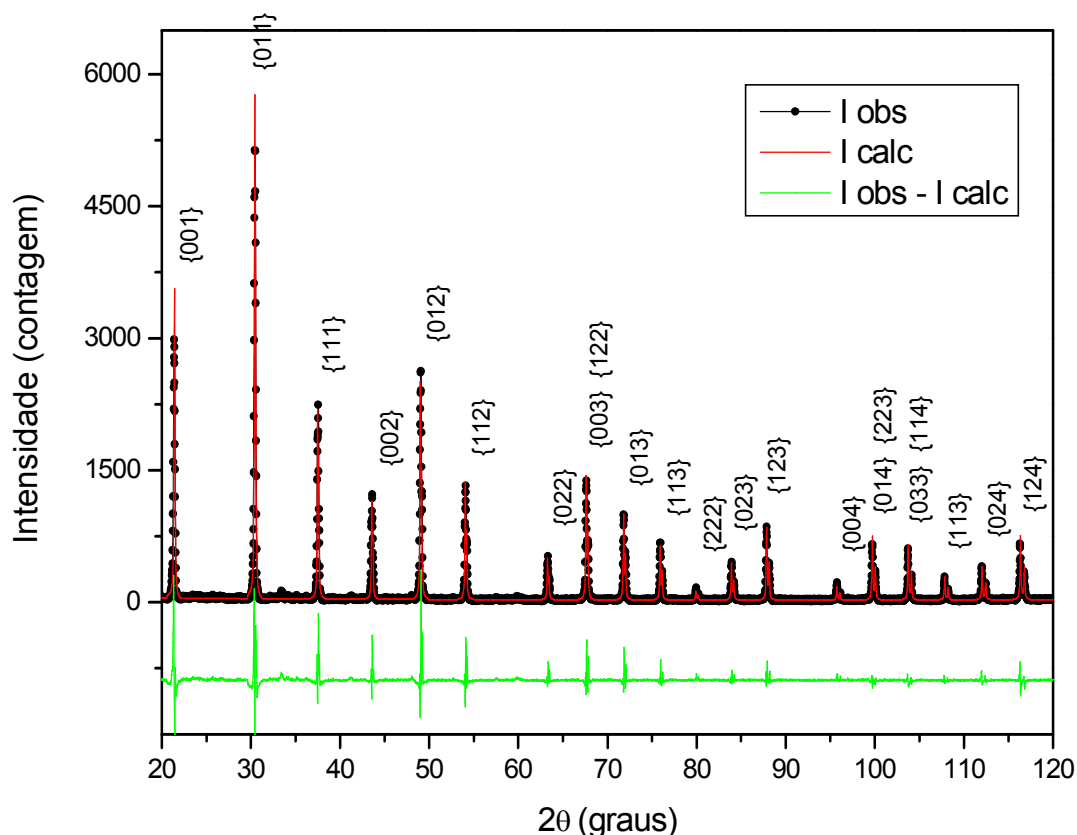


Figura 4.7. Padrão de difração de raios X da amostra de LaB_6 para o DRX-CE1.

4.3.2. Espectrometria por fluorescência de raios X

A análise química foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. O espectrômetro de Fluorescência de raios X é equipado com sistema dispersivo de comprimento de onda (WDS), da marca *Shimadzu*, modelo EFRX – 1800 seqüencial, equipado com um ânodo de Ródio (Rh) de 3000 W; um conjunto de 6 (seis) cristais analisadores (LIF 200, LIF 220, PE 002, Ge 111, PX1 e PX4); colimadores de 150, 550 e 700 μm e detectores de fluxo e cintilação. As amostras de análise foram as mesmas utilizadas na DRX.

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300mg do material na forma de um pó fino depositado em um porta-amostra formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de

interesse. A análise foi realizada no modo semi-quantitativa representativa pelos elementos químicos do Fluor (F) ao Urânio (U) e os resultados são apresentados em porcentagem relativa de massa.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

O diâmetro médio e morfologia das partículas antes e após a etapa de moagem foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando-se o equipamento SERIES, modelo *Philips XL30*, com uma tensão de 20 KV e aumento de até 2000 vezes.

A tensão de aceleração do feixe de elétrons foi mantida para todas as medidas com 25 kV para as condições de baixo vácuo, variando apenas a magnificação da imagem. Para visualização das imagens, as amostras na forma de pó foram depositadas sobre tinta prata e recobrimento com ouro.

4.3.4. Identificação de fases cristalinas

Após a caracterização química foram realizadas as identificações das fases cristalinas e logo em seguida a quantificação das fases cristalinas pelo Método Rietveld.

Na identificação das fases cristalinas com o programa *HighScore* (Philips, 2001), que reconhece a extensão (.RD), o primeiro passo foi identificar os picos presentes no padrão de difração, utilizando o banco de dados PDF2 de 2003. Em seguida realizou-se uma busca com as possíveis cartas e foram selecionadas as que apresentaram melhor semelhança com as distâncias interplanares e intensidades dos padrões já catalogados.

Cada composto cristalino apresenta um padrão de difração característico, que permite sua identificação através da comparação com padrão das fases ou compostos individuais. Após a identificação, buscou-se no banco de dados de estruturas de cristais inorgânicos (ICDD) do portal da CAPES os arquivos de extensão (.CIF) os quais foram utilizados na interface do programa de refinamento DBWSTools.

4.3.5. Refinamento

O Método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difração permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e analíticas dos materiais.

A quantificação de fases por este método baseou-se no refinamento de cada estrutura cristalina presente no padrão de difração das amostras de incrustação. O procedimento para realização do refinamento consistiu primeiramente em ajustar parâmetros instrumentais, em seguida ajustar os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra e os parâmetros da função perfil usada.

Os parâmetros instrumentais consistem do deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, background e orientação preferencial; esses fatores estão relacionados diretamente com o posicionamento da amostra no equipamento, com a função perfil que está sendo utilizada no refinamento e as condições de preparação da amostras. Os parâmetros estruturais são os parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros térmicos (isotrópico ou anisotrópico). Os parâmetros refinados para a função perfil Lorentziana foram o W, V e U.

A interface do programa usado para a análise Rietveld, DBWSTools versão 2.25 (Bleicher et al., 2000), edita um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura e do instrumento de um material similar ao da amostra em estudo. Dentro deste arquivo existem sequências de *codewords*, que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. Um *codeword* é inserido para cada parâmetro refinável. *Codeword* que consiste de dois caracteres numéricos, a primeira designa da posição na matriz dos parâmetros e a segunda especifica o tamanho do incremento para cada parâmetro no método de mínimos quadrados.

A sequência de refinamento foi: primeiro foi refinado o fator de deslocamento da amostra e parâmetros instrumentais tais como: background, o fator de escala (está relacionado com a intensidade coletada, ou seja, está diretamente ligado à potência aplicada no equipamento), W e os parâmetros de assimetria. Estes dois últimos são parâmetros que tem relação direta com a largura à meia-altura do pico. Em seguida foram refinados os parâmetros estruturais: os parâmetros de rede (a, b, c), α ; β ; γ quando necessários e os parâmetros térmicos. Por último refinou o V e U da função Caglioti (Equação 2.17). A Tabela 4.2 mostra a sequência usada no processo de refinamento.

Tabela 4.2. Sequência dos parâmetros refinados nas medidas de DRX.

<i>Codewords</i>	Parâmetros
1	Fator de deslocamento
2, 3, 4	Background
5	Fator de escala
6	W
7	Assimetria
8	a, b, c (parâmetro de rede)
9	Coordenadas atômicas
10	B (coeficiente térmico isotrópico)
11	V
12	U

As posições atômicas de cada elemento não foram refinadas quando apresentam posições especiais, tais como, valores semi-inteiros, $1/3$, $2/3$ e etc. O *offset*, parâmetro que ajusta o deslocamento da posição da amostra, foi refinado em algumas amostras. Para as fases cristalinas que apresentaram orientação preferencial encontrou-se o índice de Miller $\{hkl\}$ do pico e realizou-se o ajuste usando o modelo Rietveld-Toraya (Rietveld, 1969).

4.4. Cálculo do tamanho de partícula e microdeformação

Os resultados dos refinamentos extraídos através do arquivo de saída gerado pelo próprio programa DBWS (Young et al., 2000), foram usados para calcular o tamanho da partícula das fases cristalinas presentes nas incrustações. Vale ressaltar que foi “subtraído” o valor da divergência do feixe de raios X de cada equipamento contida na largura do pico, através dos valores de W, V e U obtidos do refinamento do padrão LaB₆.

Extraídos os valores de U, V e W da amostra, a largura medida da amostra padrão e a largura instrumental, foram calculados os valores reais da largura à meia altura do pico (FWHM), pela Equação 2.17.

Na equação de Scherrer adotou-se o valor da constante k sendo igual a um para todos os planos cristalinos, considerando que a forma dos pontos na rede recíproca possui a forma de uma esfera.

A microdeformação foi calculada usando a relação de Williamson-Hall (Williamson e Hall, 1953), conforme a Equação 2.7. As microdeformações nas partículas são causadas por defeitos nas partículas que é provoca alargamento dos picos de difração.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e discussão

Para facilitar a exposição dos resultados, as amostras foram divididas em três grupos, conforme mostrado na Tabela 5.1. As amostras de incrustações do grupo I mostraram reativas com HCl 10 % liberando $\text{CO}_{2(g)}$. As amostras 2 e 4 apresentaram coloração castanha escuro; já a amostra 1 apresentou uma coloração castanha mais clara e a 3 apresentou um cinza escuro. A coloração das amostras de incrustação é mostrada na Figura 5.1.

As amostras de incrustações do grupo II não reagiram com HCl 10%. As amostras 5 e 6 apresentaram coloração castanha claro e cinza escuro, respectivamente.

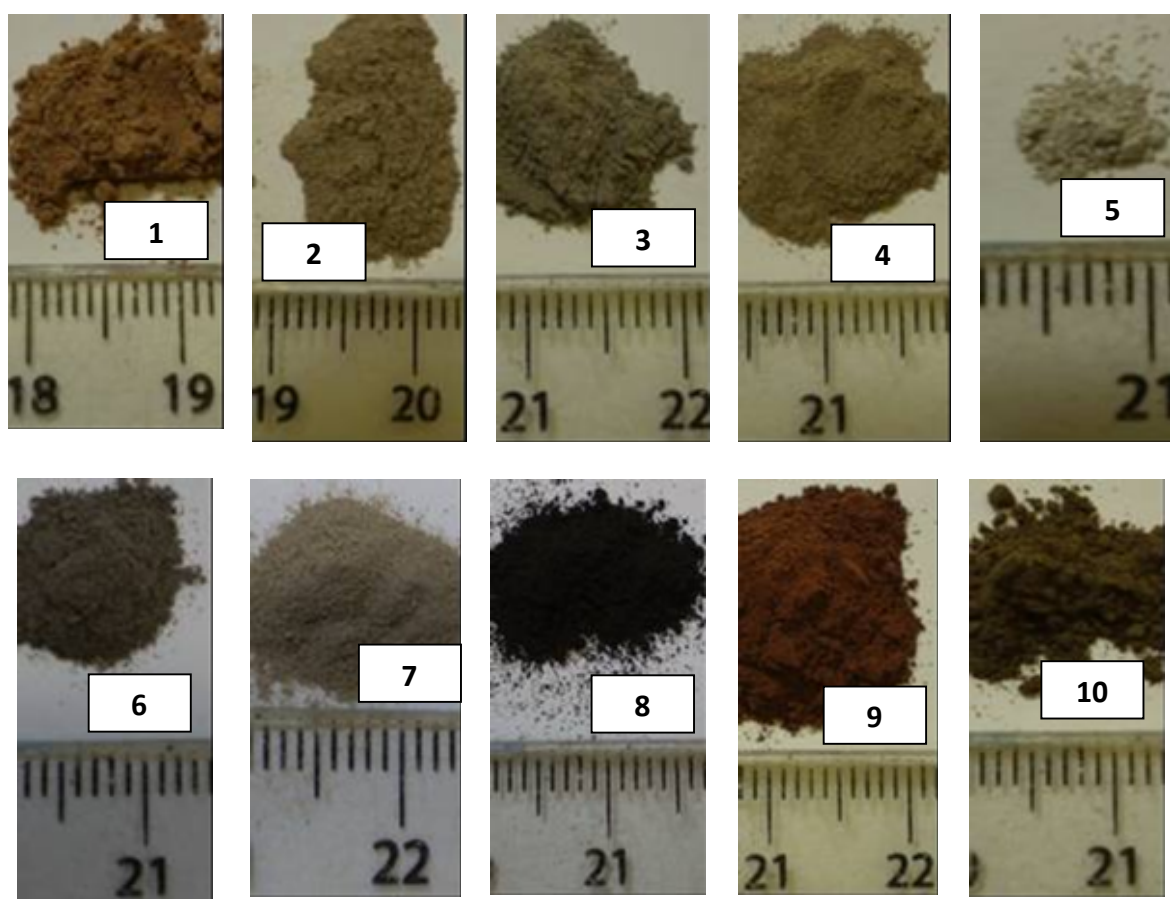


Figura 5.1. Coloração das amostras de incrustação.

As amostras do grupo III mostraram pouca reativas com HCl 10%, porém na amostra 9 não foi observado a liberação de CO₂ confirmando a ausência de carbonatos. Cada incrustação apresentou uma coloração diferente: 7 (cinza claro), 8 (preto), 9 (castanho escuro avermelhado) e 10 (cinza escuro).

Tabela 5.1. Divisão das amostras com seus pontos de amostragem.

Grupos	Amostras	Pontos de Amostragem
I	1, 2, 3 e 4	Campo A
II	5 e 6	Campo B
III	7, 8, 9 e 10	Campo C

5.1. Extração de óleo das amostras

As amostras que necessitaram passar pelo processo de extração da fase orgânica foram as 9 e 10 (Figura 5.2), coletadas no campo C. Já as amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 passaram apenas pelo processo de moagem pelo almofariz e peneiradas em peneiras de 100 mesh. Em seguida, todas as amostras foram enviadas para o Laboratório de raios X.

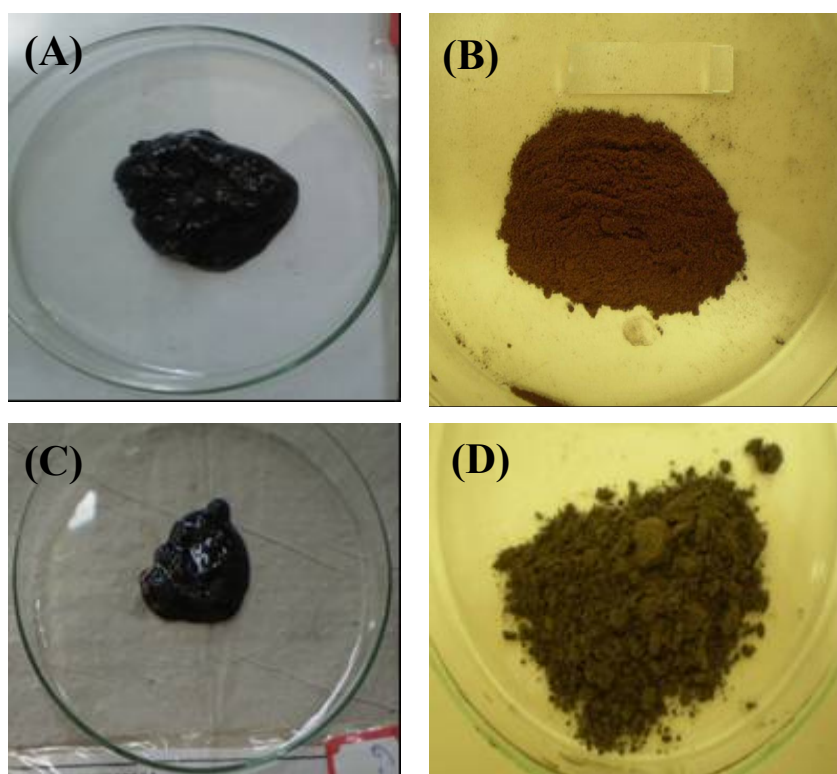


Figura 5.2. Resultado da extração da fase orgânica para as amostras dispostas em uma placa de petri: (A) 9 com a fase orgânica; (B) 9 sem a fase orgânica; (C) 10 com a fase orgânica e (D) 10 sem a fase orgânica.

5.2. Preparo de amostras

5.2.1. Efeito da moagem

Foi necessário fazer um estudo do efeito da moagem para as amostras de incrustações variando a frequência e tempo de moagem. Para esse estudo, foi escolhida a amostra 5 do grupo II e as medidas foram realizadas no DRX CE1.

A frequência crítica do moinho *Retsch* é de 30 Hertz, ou seja, acima dessa frequência, as bolas são “imobilizadas” nas paredes internas do vaso de moagem e não incidem sobre o pó, conseqüentemente não há produção de impacto. Assim considera-se a frequência máxima de 25 Hertz.

O tamanho de partícula foi calculado a partir da equação de Scherrer que utiliza a largura à meia altura do pico de difração. Para calcular a microdeformação da partícula, é necessário construir um gráfico $\beta \cos \theta / \lambda$ em função do $\sin \theta$ (Equação 2.7), utilizando a relação de Williamson-Hall (Williamson e Hall, 1953). Em seguida faz-se um ajuste linear deste gráfico ($y = a + bx$), em que o coeficiente angular entra a microdeformação e o inverso do coeficiente linear obtém-se o tamanho médio da partícula (D). Não se optou em determinar o tamanho médio de partícula por esta relação, pois é mais usual quando as amostras têm uma boa homogeneidade.

Os valores de tamanho de partícula e microdeformação para o efeito da moagem da amostra preparada com diferentes tempos e frequências são mostrados nas Tabelas 5.2 e 5.3. A fase cristalina utilizada para determinar o tamanho de partícula e a microdeformação foi o sulfato de bário (BaSO_4). No efeito da variação do tempo de moagem percebe-se que com 5 minutos de moagem o tamanho de partícula calculado é de aproximadamente 35,4 nm e com 25 minutos diminuiu para aproximadamente 21,0 nm. À medida que aumenta o tempo de moagem (Figura 5.3) verificou-se nos padrões de difração que a largura à meia altura aumentou e, conseqüentemente, o tamanho de partícula diminuiu.

Os valores da microdeformação apresentados correspondem a uma média para todos os planos cristalográficos da fase de sulfato de bário, ou seja, são anisotrópicos.

Tabela 5.2. Efeito da variação do tempo de moagem (min) no tamanho de partícula (D) e na microdeformação ($\bar{\epsilon}$) obtido pelo gráfico de Williamson-Hall. Frequência fixa de 15 Hz.

Tempo (min)				
	5	10	20	25
D (nm)	35,4±1,0	29,2±0,8	23,6±0,5	21,0±0,5
$\bar{\epsilon}$	0,003446	0,003740	0,004217	0,001279

Tabela 5.3. Efeito da variação na frequência da moagem (Hz) no tamanho de partícula (D) e na microdeformação ($\bar{\epsilon}$) obtido pelo gráfico de Williamson-Hall. Tempo fixo de 20 minutos.

	Frequência (Hz)			
	5	10	15	25
D (nm)	66±4	41±1	24±1	19,5±0,4
$\bar{\epsilon}$	0,000682	0,000670	0,000890	0,000582

Os valores de tamanho de partícula e microdeformação média anisotrópica das Tabelas 5.2 e 5.3 encontram-se, respectivamente, nas Figuras 5.3 e 5.4 para melhor visualização.

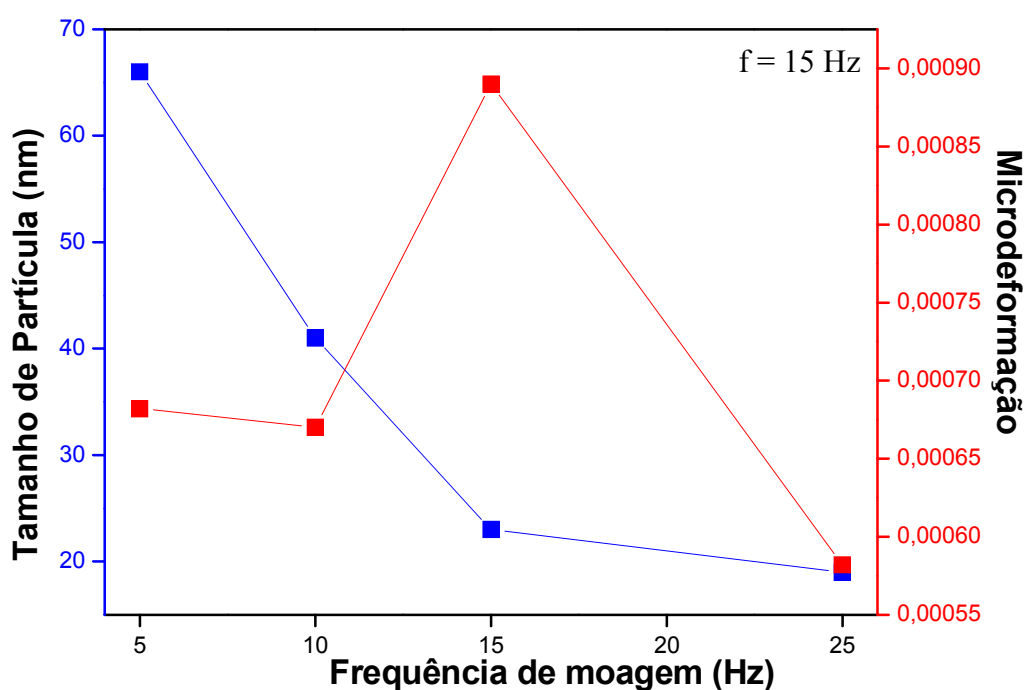


Figura 5.3. Efeito do tempo de moagem (min) no tamanho de partícula e na microdeformação para uma frequência fixa de 15 Hz.

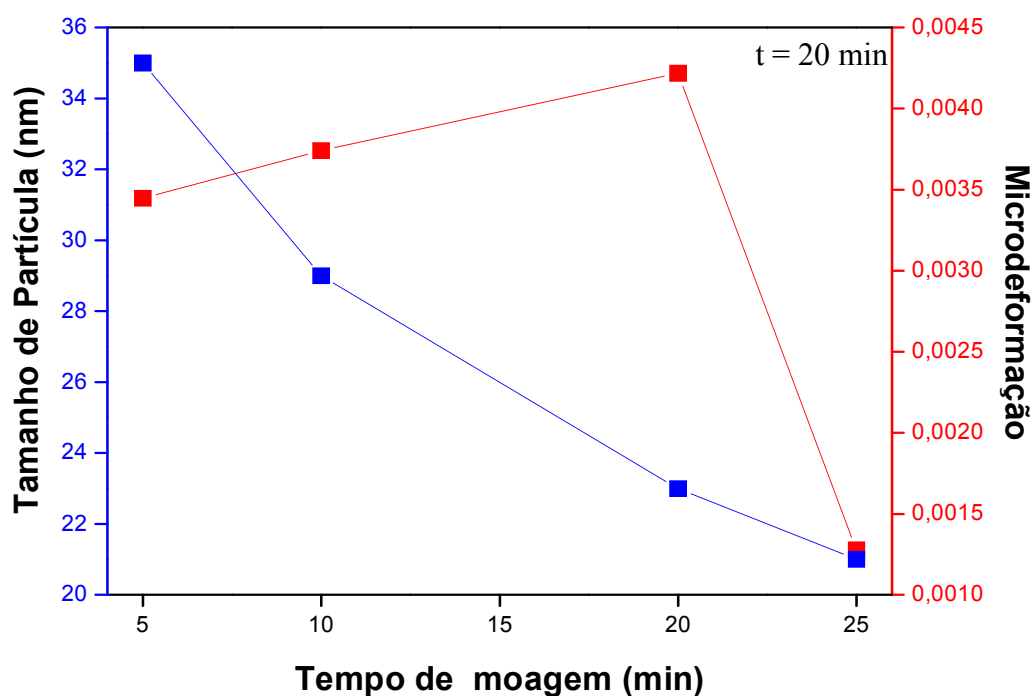


Figura 5.4. Efeito da frequência (Hz) no tamanho de partícula e na microdeformação para um tempo de moagem fixo de 20 min.

A Figura 5.5 são mostrados os gráficos de Williamson-Hall para a fase cristalina de BaSO_4 da amostra 5, em 4 diferentes tempos de moagem. As barras verticais apresentadas no gráfico são os erros calculados para cada família de plano $\{hkl\}$ de $\beta \cos \theta / \lambda$. Nota-se que à medida que aumenta o tempo de moagem, a microdeformação muda para um valor constante, mostrando que as partículas tendem para uma homogeneidade em tamanho e microdeformação. As curvas que apresentam um comportamento crescente ou reta tangente positiva indicam uma expansão na rede cristalina, $\Delta d/d > 0$, e decrescente uma contração na rede cristalina, $\Delta d/d < 0$.

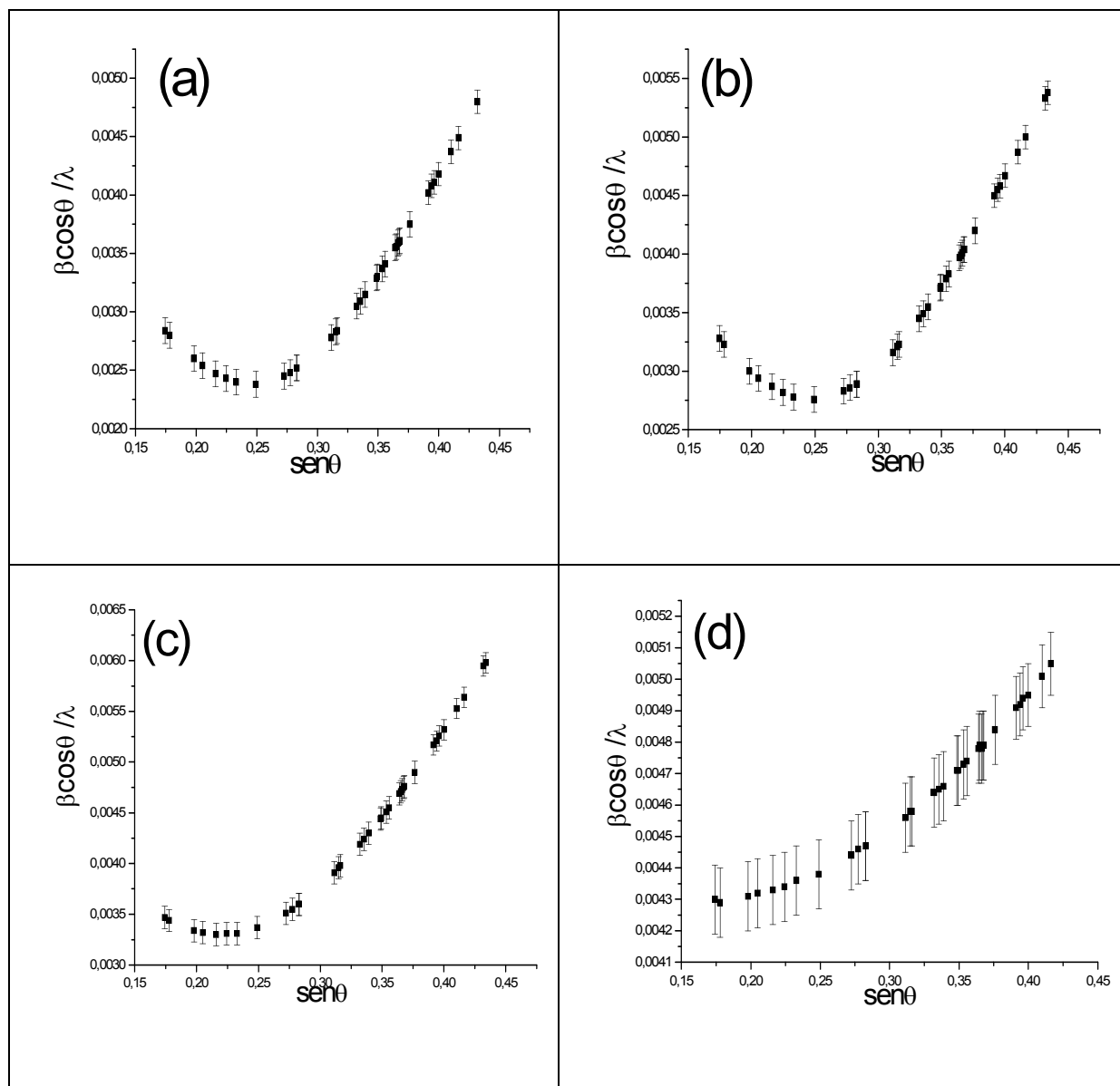


Figura 5.5. Gráficos Williamson-Hall para a amostra 5 moída nos tempos: (a) 5; (b) 10; (c) 20 e (d) 25 minutos.

A Figura 5.6 mostra os padrões de difração da amostra 2 não moída e moída com o uso do acessório *spinner*. Observou-se que a identificação foi facilitada após a moagem da amostra. O fator s obtido do refinamento para a amostra não moída e moída foi de 2,73 e 1,33, respectivamente. A intensidade do pico ocasionada pela orientação preferencial mais intenso do CaCO_3 $2\theta = 29,42^\circ$ diminuiu consideravelmente, característico de uma amostra homogênea, porem após a moagem observou-se um ganho na microdeformação de 0,1695 %

para 0,1810 %. Pela equação de Scherrer o tamanho de partícula diminuiu de 66,97 para 49,56 nm.

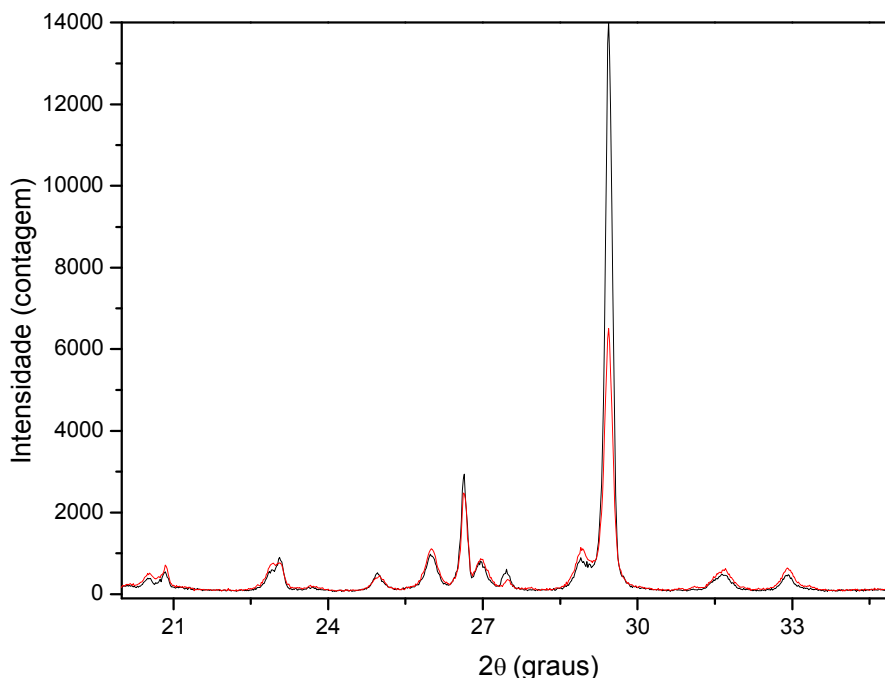


Figura 5.6. Comparação entre o padrão de difração da amostra 2 não moída (preto) e moída (vermelho) no DRX-RN2 com utilização do acessório *spinner*. Equipamento da *Shimadzu*, modelo XRD-7000.

5.2.2. Fotomicrografias para a amostra 2 do campo A

Na Figura 5.7 são mostradas as imagens de elétrons retro-espalhados de baixa energia, aumentadas em 500 vezes da amostra 2, sem moagem (a) e com moagem (b), respectivamente. Os resultados mostram uma diminuição bem acentuada dos tamanhos das partículas com a moagem. Na amostra sem moagem, verificou-se aglomerados de partículas grandes e uma morfologia heterogênea. Na imagem da figura 5.7 (b) verifica partículas menores e mais homogêneas. Com esta morfologia os erros de tamanhos médios calculados são minimizados, mas ainda apresentam diferenças, que podem estar relacionadas à microdeformação.

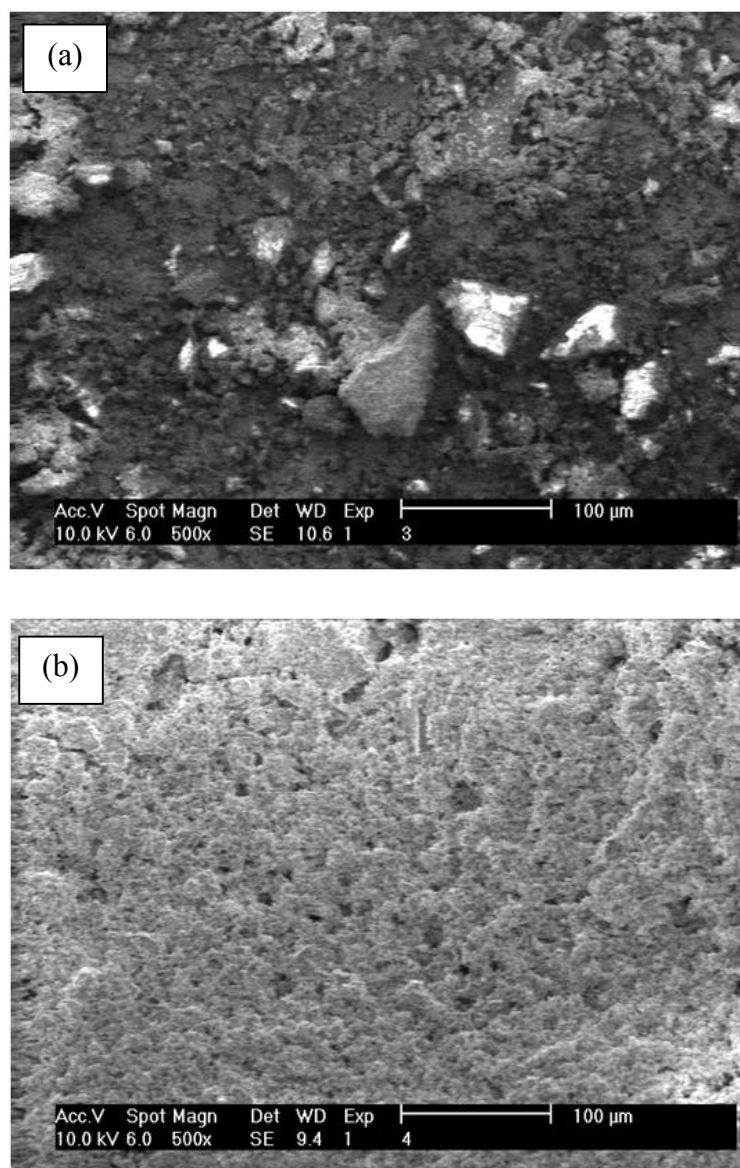


Figura 5.7. Fotomicrografia da incrustação 2 (a) sem moagem e (b) com moagem.

5.2.3. Fotomicrografia para a amostra 6 do campo B

Nas Figuras 5.8 (a) e (b) são mostradas as imagens de elétrons retro-espalhados de baixa energia aumentadas em 200 vezes da amostra 6, sem moagem e com moagem, respectivamente. Os resultados mostram uma redução nos tamanhos das partículas após a moagem. Foi registrado na amostra sem moagem Figura 5.8 (a) partículas grandes de até 200

μm e uma morfologia heterogênea. Na Figura 5.8 (b) verifica partículas menores e mais homogêneas. Com a moagem, os erros de tamanhos médios calculados são minimizados, mas estes erros ainda apresentam diferenças, que podem estar relacionadas à microdeformação.

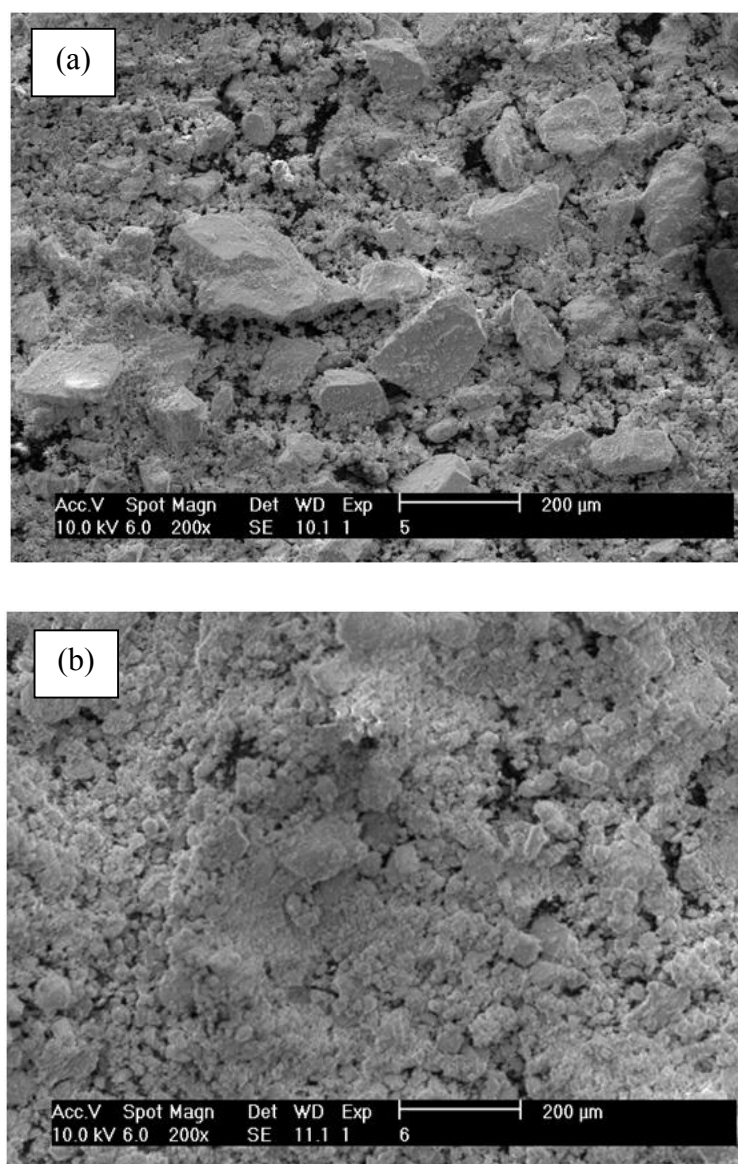


Figura 5.8. Fotomicrografia da incrustação 6 (a) sem moagem e (b) com moagem.

A Figura 5.9 mostra o gráfico de Williamson-Hall da amostra 6 com o acessório *spinner* para a fase de BaSO_4 da amostra sem e com moagem. Outra informação importante que pode ser extraída desse método é a uniformidade dos tamanhos das partículas. A

uniformidade das partículas é demonstrada quando se obtém uma reta (para todos planos). Caso contrário indica que as partículas não apresentam tamanhos uniformes.

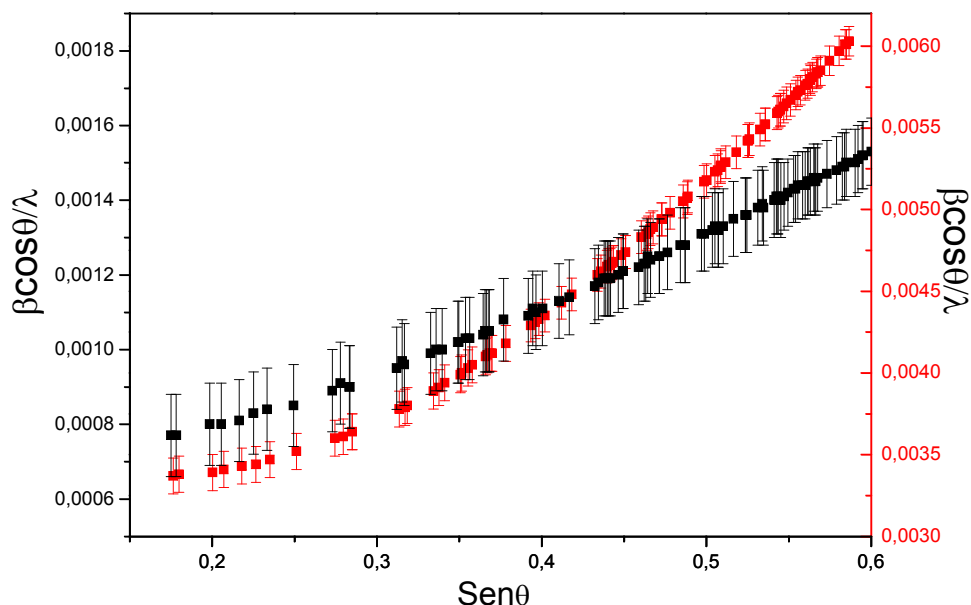


Figura 5.9. Gráfico de Williamson-Hall da amostra 6 para a fase de BaSO_4 da amostra sem moagem (preto) e com moagem (vermelho) com utilização do acessório *spinner*.

5.2.4. Fotomicrografia para a amostra 9 do campo C

Na Figura 5.10 (a) e (b) é mostrada a imagem de elétrons retro-espalhados de baixa energia com aumento de 500 vezes da amostra 9, sem moagem e com moagem, respectivamente. Os resultados mostram uma diminuição dos tamanhos das partículas com a moagem. Na Figura 5.10 (a) observa uma morfologia heterogênea e com a moagem Figura 5.10 (b) verifica partículas menores e mais homogêneas.

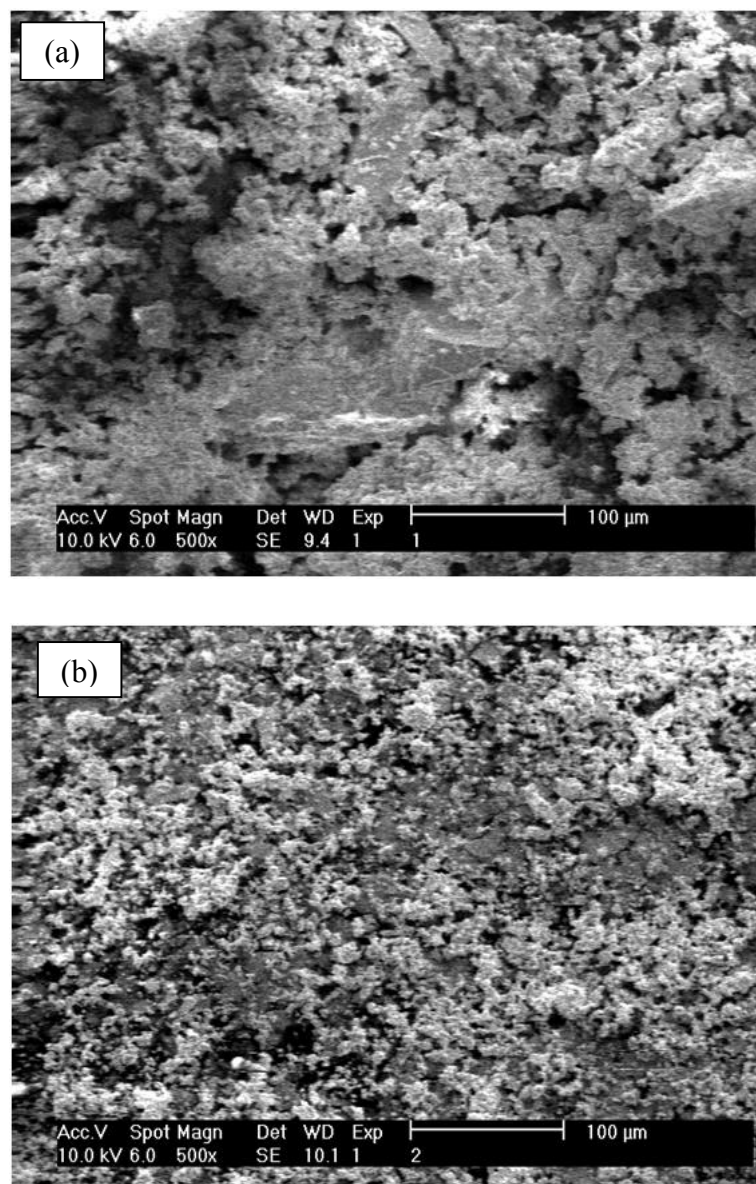


Figura 5.10. Fotomicrografia da incrustação 9 (a) sem moagem e (b) com moagem.

5.2.5. Efeito da utilização do acessório *spinner*

Para verificar a influência da utilização do acessório *spinner*, é mostrado, na Figura 5.11, os padrões de difração da amostra 80 não moída sem e com o acessório *spinner* a uma velocidade de rotação de 40 rpm.

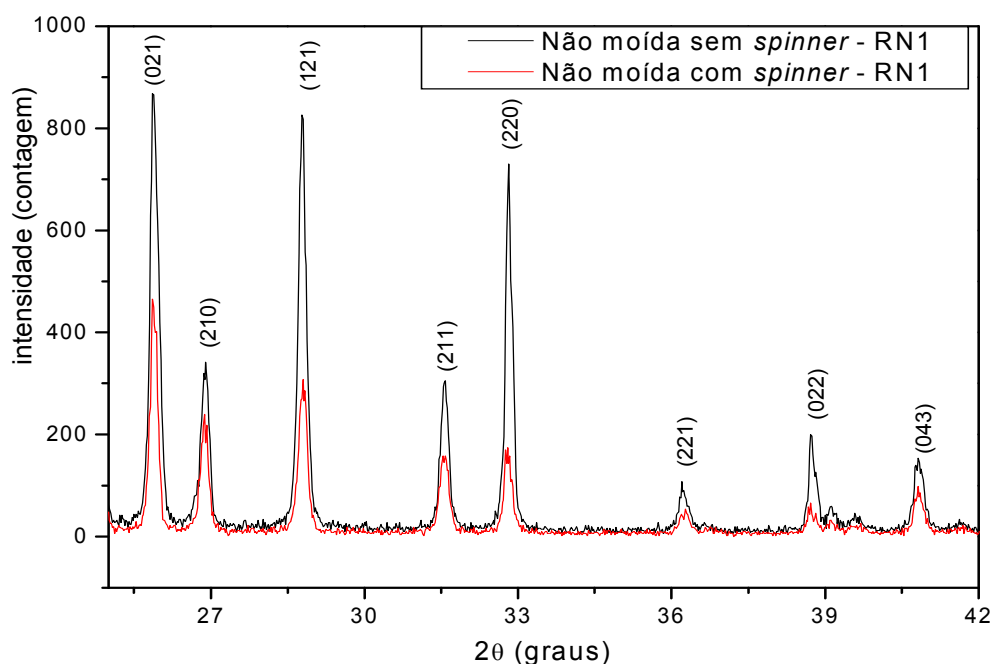


Figura 5.11. Comparação entre o padrão de difração da incrustação 5 não moída sem e com o uso do acessório *spinner* no DRX RN1.

Percebe-se que quando se utiliza o acessório *spinner* durante a medida diminui consideravelmente a orientação preferencial de grande parte dos picos. O indicador de qualidade do refinamento s baixou de 1,84 para 1,51, obtendo-se, portanto uma boa concordância do padrão calculado e experimental com o uso do acessório *spinner* (Figura 5.12 e 5.13). O acessório *spinner* aumenta a estatística de contagem na coleta de um difratograma, visto que viabiliza a coleta em área diferente iluminada na amostra, tornando-a mais representativa.

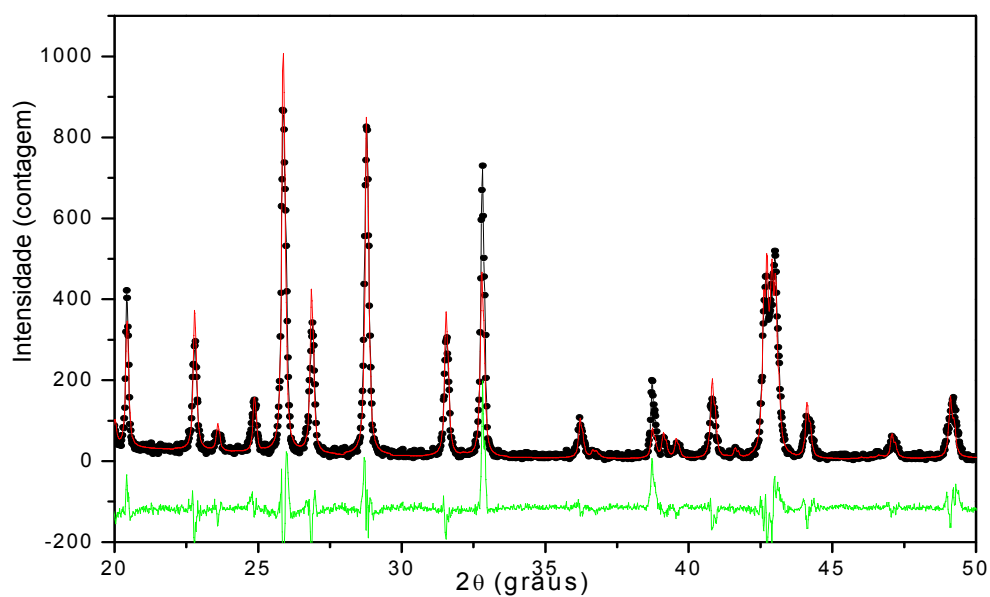


Figura 5.12. Refinamento da amostra 5 sem moagem sem a utilização do acessório *spinner*.

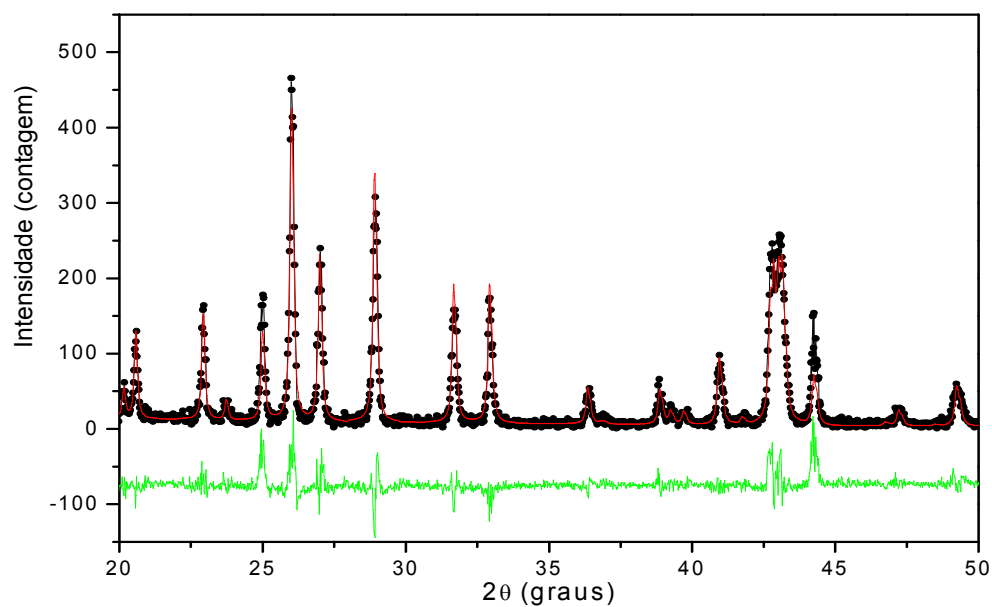


Figura 5.13. Refinamento da amostra 5 sem moagem com a utilização do acessório *spinner*.

5.3. Caracterização das amostras

5.3.1. Resultados para as amostras do campo A

5.3.1.1. Espectrometria de fluorescência de raios X

Os resultados das análises de EFRX são mostrados na Tabela 5.4. Estes resultados mostram que o cálcio é o principal elemento presente nas amostras desse campo. Em todas as amostras foram encontrados outros elementos químicos (Al, Cl, Cu, P, K, Mg, Mn, Ni, Na e Zn) em baixos teores, porém não foram identificados fases cristalinas, portadoras de tais elementos pela técnica de DRX, podendo serem desconsiderados.

A análise de fluorescência de raios X deve acompanhar as análises de difração de raios X, pois não são conhecidos os elementos e compostos químicos das amostras de incrustações; ao passo que, quando se sabe que a amostra possui determinados elementos, a análise é mais rápida e confiável.

Tabela 5.4. Análise semi-quantitativa em porcentagem de massa dos elementos químicos das amostras do campo A.

	1	2	3	4
Alumínio	0,09	0,54	0,10	0,11
Bário	ND	14,29	ND	0,76
Cálcio	68,83	47,16	90,87	87,39
Cloro	0,50	0,18	0,38	ND
Cobre	ND	0,64	0,12	ND
Enxofre	0,27	4,59	0,70	0,31
Estrôncio	3,83	2,84	3,29	5,75
Ferro	23,71	20,08	2,69	3,36
Fósforo	ND	ND	ND	0,04
Magnésio	1,49	0,54	ND	1,35
Manganês	0,73	0,38	0,52	0,41
Níquel	ND	ND	0,77	ND
Potássio	ND	0,39	ND	ND
Silício	0,36	8,37	0,23	0,45
Sódio	0,19	ND	0,33	ND
Zinco	ND	ND	ND	0,07

ND: não detectado.

5.3.1.2. Análise quantitativa por difração de raios X

Uma vez identificadas as fases, foi dado início ao refinamento com o uso da interface do DBWSTools (Bleicher et al, 2000). Cada composto cristalino apresenta um difratograma característico, permitindo sua identificação através da comparação com padrão difratométrico das fases ou compostos individuais disponibilizados pelo *International Center for Diffraction Data*, (ICDD). O primeiro passo foi introduzir os seguintes ICSD (Tabela 5.5) das amostras do campo A.

Tabela 5.5. Parâmetros da célula unitária (a, b, c, α , β , γ) e ICSD das amostras do campo A.

Fase	Referências	ICSD	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
BaSO ₄	Sahl, 1963	16917	PNMA	8,909	5,467	7,180	90	90	90
CaCO ₃	Markgraf et al., 1985	40107	R-3CH	4,988	4,988	17,061	90	90	120
FeCO ₃	Effenberger et al., 1981	100678	R-3CH	4,691	4,691	15,379	90	90	120
SiO ₂	Hazen et al., 1989	67124	P3121	4,625	4,625	5,216	90	90	120
CaSrO	King, 1942	58937	FM-3M	5,847	5,847	5,847	90	90	90

Em todas as medidas de DRX foram mantidas as mesmas condições experimentais, variando somente o intervalo angular 2θ de varredura e a condição de moagem/acessório *spinner*. Todas as amostras foram submetidas à análise Rietveld usando os seus respectivos padrões de difração de raios X, extraindo os parâmetros estruturais das amostras, concentração de fases e os valores da largura a meia altura de cada pico para posterior cálculo do tamanho de partícula.

A Tabela 5.6 contém os valores dos indicadores numéricos. O Rwp (%) fornece a medida da qualidade do ajuste entre os dados observados e calculados, sendo considerado aceitável quando a sua variação estiver entre 15 a 30% (Young, 1993). O Rexp (%) mede a qualidade das intensidades coletadas. Segundo Young (1993) um refinamento de Rietveld é considerado satisfatório se o indicador *s* ficar abaixo de 1,70.

Os resultados da Tabela 5.6, mostram que apesar dos altos valores de Rwp obtidos para as medidas das amostras sem moagem com o acessório *spinner*, os índices *s* atingiram valores baixos; indicando que para a qualidade dos dados utilizados, os refinamentos foram satisfatórios.

Nas medidas das amostras sem moagem e sem o acessório *spinner* os índices Rwp e *s* atingiram valores altos indicando que nessas condições os refinamentos dessas amostras não apresentaram boa qualidade, confirmando a necessidade de moagem e utilização do acessório *spinner*.

Tabela 5.6. Indicadores numéricos das amostras do campo A sem moagem com e sem o acessório *spinner*, moída com e sem o acessório *spinner*.

Amostras	Índices	SM SS	SM CS	CM SS	CM CS
1	Rwp(%)	30,88	24,17	14,16	17,83
	Rexp(%)	13,93	17,83	11,55	8,96
	<i>s</i>	2,22	1,36	1,22	1,98
2	Rwp(%)	32,12	21,39	20,10	12,82
	Rexp(%)	11,72	6,53	14,98	6,58
	<i>s</i>	2,73	3,25	1,33	1,94
3	Rwp(%)	27,64	25,71	16,33	17,22
	Rexp(%)	12,96	16,90	14,27	8,61
	<i>s</i>	2,13	1,52	1,14	2,00
4	Rwp(%)	29,76	25,72	15,26	15,69
	Rexp(%)	13,61	16,85	14,09	8,07
	<i>s</i>	2,18	1,52	1,08	1,94

Alguns resultados das amostras moídas e analisadas com utilização do acessório *spinner* apresentaram altos valores para índices *s* devido ao Rexp ser menor. Mesmo assim, os refinamentos podem ser considerados de boa qualidade. O valor Rexp é menor devido às altas intensidades. A convergência do valor do resíduo Rwp para Rexp é dificultada devido às características do perfil. Consequentemente o valor de *s* torna-se maior que 2 para estes casos.

Segundo Young (1993), embora os indicadores numéricos sejam importantes nos refinamentos por máxima verossimilhança, é imprescindível a análise do ajuste gráfico dado pela linha das diferenças entre os dados observados e calculados.

Na Tabela 5.7 são listados os valores das porcentagens em massa das fases para as amostras do campo A. As análises quantitativas por difração de raios X são baseadas no fato de que as intensidades dos picos de uma fase dependem da sua concentração na amostra. Ou seja, em uma mistura de duas fases (fase A e fase B), quanto maior a concentração da fase A, maior a intensidade relativa de todos os picos dessa fase com relação aos dos picos da fase B.

O cálculo dos elementos obtidos pela técnica de EFRX é automatizado pelo *software* do equipamento, mas se baseia proporcionalmente na contagem de fótons e no peso atômico

de cada elemento que chega ao detector (para elementos do sódio ao urânio). Para matrizes orgânicas, como polímeros, o balanço não leva em consideração C, H e nem O.

Tabela 5.7. Resultado da quantificação das fases cristalinas das amostras do campo A.

Amostras	Fases	SM SS	SM CS	CM SS	CM CS	EFRX
1	FeCO ₃	8,29	8,61	13,25	6,98	19,8
	CaCO ₃	91,71	91,39	86,75	93,02	80,2
	CaCO ₃	90,85	64,11	68,62	65,01	72,7
2	BaSO ₄	5,14	15,96	21,3	19,82	15,5
	SiO ₂	4,01	19,94	10,07	15,17	11,0
	CaCO ₃	100	100	100	100	100,0
3	C ₆ H ₄ O ₄	NR	NR	NR	NR	NC
	CaCO ₃	99,65	99,91	99,74	99,94	96,8
4	CaSrO	0,35	0,09	0,26	0,06	3,2

NR: não refinado; NC: não calculado.

Observa-se pela tabela 5.7 que a amostra 1 apresenta maior porcentagem da fase CaCO₃ e menor porcentagem da fase FeCO₃. Na amostra 2 também predomina o CaCO₃, quando em comparação com as fases BaSO₄ e SiO₂. Para a amostra 3 existem duas fases (CaCO₃ e ácido coumárico); sendo que uma delas é um ácido orgânico que não foi refinada sua estrutura, predominando 100% de carbonato de cálcio. Após a moagem, o pico correspondente ao ácido coumárico desapareceu. Na amostra 4 foi determinada a fase CaSrO, sendo que em quantidade muito pequena em relação aos mais de 99% de CaCO₃. O resultado do cálculo da quantidade de fases pelo balanço de massa do EFRX se assemelha muito bem com a concentração obtida do refinamento Rietveld.

Com a moagem, o tamanho de partículas calculado pela largura dos picos para fase de CaCO₃ passou de 100 para 70 nm. A amostra sem moagem apresentou um desvio padrão de 55 nm no tamanho de partícula e de 10 nm na com moagem. Conclui-se que, a amostra sem moagem é heterogênea. A microdeformação após a moagem aumentou de 0,1695% para 0,1810%, fato que já era esperado pelo processo mecânico de quebra de partículas.

Um cuidado que deve ser tomado na preparação da amostra é com relação à orientação preferencial, a qual altera de maneira significativa as intensidades relativas e, conseqüentemente, prejudica os cálculos da quantificação das fases cristalinas.

Pode-se concluir que as incrustações do campo A são predominantemente formadas pela fase de CaCO_3 e que, ao refinar o parâmetro de orientação preferencial, como na amostra 2, o cálculo da análise quantitativa de fases muda consideravelmente, tornando-se mais compatível com o calculado nas amostras com moagem.

Nos gráficos dos refinamentos entre os padrões de difração calculado e o observado, os que apresentaram as melhores aproximações, com boa definição para as intensidades e posições dos picos, foram as análises moída, sem e/ou com o acessório *spinner*.

5.3.2. Resultados para as amostras do campo B

5.3.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios X

Os resultados das análises de EFRX são mostrados na Tabela 5.8. Estes resultados mostram que o Bário é o principal elemento presente nas amostras desse campo. Em todas as amostras foram encontrados outros elementos químicos (Al, Cl, Ca, P, Sr, Si e Na) em baixos teores, porém não foi identificado na DRX, podendo ser desconsiderados.

Tabela 5.8. Análise semi-quantitativa em porcentagem de massa dos elementos químicos das amostras do campo B.

	5	6
Alumínio	0,27	0,2
Bário	71,96	65,87
Cálcio	1,25	1,12
Cloro	1,29	ND
Enxofre	19,59	18,01
Estrôncio	3,1	3,26
Ferro	0,55	11,16
Fósforo	0,05	0,05
Silício	0,76	0,33
Sódio	1,18	ND

ND: não detectado.

5.3.2.2. Análise quantitativa por difração de raios X

Identificadas as fases pelo programa *HighScore* (Philips, 2001), foram introduzidas, na interface do programa DBWSTools (Bleicher; Sasaki, 2000), os ICSD que se encontram na Tabela 5.9, para as amostras do campo B.

Tabela 5.9. Parâmetros da célula unitária (a, b, c, α , β , γ) e ICSD das amostras do campo B.

Fase	Referências	ICSD	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
BaSO ₄	Sahl, 1963	16917	PNMA	8,909	5,467	7,180	90	90	90
Fe ₃ O ₄	Dvoryankina et al., 1960	20596	FD-3M	8,401	8,401	8,401	90	90	90

Na Tabela 5.10, contém os valores dos indicadores da qualidade do refinamento para as amostras 5 e 6. Observou-se que o *s* diminui quando a medida é realizada com e depois sem o acessório *spinner*, indicando que para a qualidade dos dados utilizados, os refinamentos

foram satisfatórios e identificou-se a importância da preparação das amostras quanto à moagem e à utilização do acessório *spinner*. Apesar do *s*, na medida moída utilizando o acessório *spinner* da amostra 5, ter sido 1,81 o refinamento ficou com boa qualidade. Isto se deve provavelmente alta intensidade fornecida pelo equipamento DRX RN2.

Tabela 5.10. Indicadores numéricos das amostras do campo B sem moagem com e sem o acessório *spinner*, moída com e sem o acessório *spinner*.

Amostras	Índices	SM SS	SM CS	CM SS	CM CS
5	Rwp (%)	26,73	31,86	18,18	14,61
	Rexp (%)	14,46	20,97	17,46	8,06
	<i>s</i>	1,84	1,51	1,03	1,81
6	Rwp (%)	29,40	29,96	17,51	14,81
	Rexp (%)	15,47	20,42	15,63	8,54
	<i>s</i>	1,89	1,46	1,11	1,73

Na amostra 5 os resultados das análises de EFRX mostram que os únicos elementos possíveis de encontrados pela DRX são Bário (71,96 %) e o Enxofre (19,59 %), identificando somente uma fase de BaSO₄. Já na amostra 81 foi encontrado nas análises de EFRX 11,16 % de Ferro. Com isso, identificou-se e quantificou-se uma fase de Fe₃O₄, obtendo uma porcentagem em massa média de 3,2 %. Os valores das porcentagens em massa das incrustações do campo B são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Resultado da quantificação das fases cristalinas em porcentagem de massa das amostras do campo B.

Amostras	Fases	SM SS	SM CS	CM SS	CM CS	EFRX
5	BaSO ₄	100	100	100	100	100
6	BaSO ₄	96,72	95,50	98,98	96,17	87,3
	Fe ₃ O ₄	3,28	4,50	1,02	3,83	12,7

Com a moagem, o tamanho de partículas da amostra 6 para fase de BaSO_4 passou de 80,87 para 21,55 nm. Como a amostra sem moagem, apresenta granulometria heterogênea, o desvio padrão do tamanho é de partícula de 17,97 nm; na amostra moída o desvio é 3,97 nm. A microdeformação antes e pós moagem foi de 0,0747% e 0,2757%, respectivamente, verificando-se um aumento de quase 4 vezes. Já para fase Fe_3O_4 o tamanho de partícula com a moagem passou de 107,64 para 33,36 nm e a microdeformação variou de 0,0298 % para 0,1541 %.

Pode-se concluir que nas incrustações do campo B prevalece a fase cristalina de BaSO_4 , provavelmente por ser um poço maduro e necessitar de injeção de água. Como é um poço marítimo, normalmente se injeta água do mar para aumentar a produção. Como a água do mar é rica em sulfato, ao interagir com a água da formação, que é rica em Bário, cristaliza-se formando o precipitado sulfato de bário (Daher, 2003).

5.3.3. Resultados para as amostras do campo C

5.3.3.1. Espectrometria de fluorescência de raios X

Os resultados das análises de EFRX são mostrados na Tabela 5.12. Nas amostras desse grupo, os elementos que podem ser desconsiderados para DRX são (Al, Cu, P, Mg, Mn, Ni, K, Ti e Zn). Estes resultados mostram que, nesse grupo de incrustações, não existe uma característica única das fases cristalinas. Na amostra 8, predomina o elemento ferro e enxofre. Na amostra 10, a EFRX encontrou 32 % de ferro, porém, não foi identificada nenhuma fase cristalina com este elemento.

Tabela 5.12. Análise semi-quantitativa em porcentagem de massa dos elementos químicos das amostras do campo C.

	7	8	9	10
Alumínio	0,05	0,19	0,27	5,93
Bário	ND	0,79	11,89	2,04
Cálcio	81,51	0,99	3,77	18,56
Cloro	1,18	ND	0,61	0,41
Cobre	ND	0,07	ND	0,11
Enxofre	9,01	30,79	13,74	9,35
Estrôncio	3,3	0,07	5,04	0,14
Ferro	2,33	64,65	54,88	32,54
Fósforo	ND	ND	ND	0,11
Magnésio	ND	ND	ND	1,53
Manganês	ND	0,86	0,15	0,11
Níquel	0,05	ND	ND	0,13
Potássio	ND	ND	0,26	2,98
Silício	1,16	1,47	7,06	24,29
Sódio	1,00	ND	2,33	1,04
Titânio	ND	0,12	ND	0,42
Zinco	0,41	ND	ND	0,31

ND: não detectado.

5.3.3.2. Análise quantitativa por difração de raios X

Os ICSD's que foram determinados após a identificação das fases cristalinas nas amostras do campo C estão dispostos na Tabela 5.13. Neste grupo, foram encontradas diferentes fases cristalinas que apresentam o elemento químico ferro. Segundo Tang et al. (2006), a grande quantidade de fases cristalinas com ferro se deve principalmente a produtos de corrosão do material que compõem os dutos. Nasr-el-din et al. (2001) encontraram, em diferentes poços de reservatórios carbonáticos, grande quantidade de incrustação de sulfeto de ferro em distintas espécies, as quais estavam geralmente juntas a produtos de corrosão. As espécies encontradas foram FeS, FeS₂, Fe₇S₈, Fe₃S₄, Fe₂O₃, FeCO₃.

Tabela 5.13. Parâmetros da célula unitária (a, b, c, α , β , γ) e ICSD das amostras do campo C.

Fase	Referências	ICSD	Grupo						
			espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
BaSO ₄	Sahl, 1963	16917	PNMA	8,909	5,467	7,180	90	90	90
CaCO ₃	Bragg, 1924	56090	PMCN	4,950	7,955	5,773	90	90	90
CaCO ₃	Markgraf et al., 1985	40107	R-3CH	4,988	4,988	17,061	90	90	120
Fe ₂ O ₃	Shmakov et al., 1995	70048	P41212	8,347	8,347	25,042	90	90	90
Fe ₂ O ₃	Hill et al., 2008	161287	R-3CH	5,034	5,034	13,732	90	90	120
SiO ₂	Hazen et al., 1989	67124	P3121	4,625	4,625	5,216	90	90	120
BaSO ₄	Matsuno et al., 1986	68308	PBNM	7,144	8,865	5,445	90	90	90
CaSO ₄	Cheng et al., 1963	15876	AMMA	6,991	6,996	6,238	90	90	90
Ba _{0,87} Sr _{0,13} SO ₄	Brigatti et al., 1997	85129	PNMA	8,408	5,372	6,897	90	90	90
FeCO ₃	Effenberger et al., 1981	100678	R-3CH	4,691	4,691	15,379	90	90	120
FeO(OH)	Hoppe, 1940	77327	PBNM	4,610	9,955	3,020	90	90	90
Fe ₃ S ₄	Skinner et al., 1964	42535	FD3M	9,876	9,876	9,876	90	90	90
Fe ₃ O ₄	Hamilton, 1958	31156	IMMA	5,912	5,912	8,388	90	90	90
S ₈	Rettig et al., 1987	63082	FDDDZ	10,464	12,866	24,485	90	90	90
NaCl	Walker et al., 2004	240598	FM3M	5,640	5,640	5,640	90	90	90

Na Tabela 5.14 contém os valores dos indicadores numéricos. Nota-se que as incrustações coletadas no campo C apresentam uma maior dificuldade para identificar e refinar em relação às incrustações dos outros campos de petróleo.

Mesmo que o *s* da amostra 7 sem moagem com o acessório *spinner* tenha dado maior que 3,00; analisando o refinamento, nota-se que todos os picos foram bem calculados como mostra a Figura 5.14.

Tabela 5.14. Indicadores numéricos das amostras do campo C sem moagem com e sem o acessório *spinner*, moída com e sem o acessório *spinner*.

Amostras	Índices	SM SS	SM CS	CM SS	CM CS
7	Rwp(%)	22,09	20,61	17,81	20,46
	Rexp(%)	10,26	6,56	6,68	9,33
	<i>s</i>	2,14	3,13	2,64	2,18
8	Rwp(%)	17,9	14,14	12,3	11,08
	Rexp(%)	12,49	8,02	7,86	7,85
	<i>s</i>	1,42	1,74	1,55	1,40
9	Rwp(%)	18,74	23,01	16,79	21,87
	Rexp(%)	11,39	7,41	7,30	10,5
	<i>S</i>	1,64	3,08	2,30	2,07
10	Rwp(%)	18,25	14,54	15,28	15,83
	Rexp(%)	10,39	6,44	7,00	6,71
	<i>s</i>	1,74	2,23	2,15	2,34

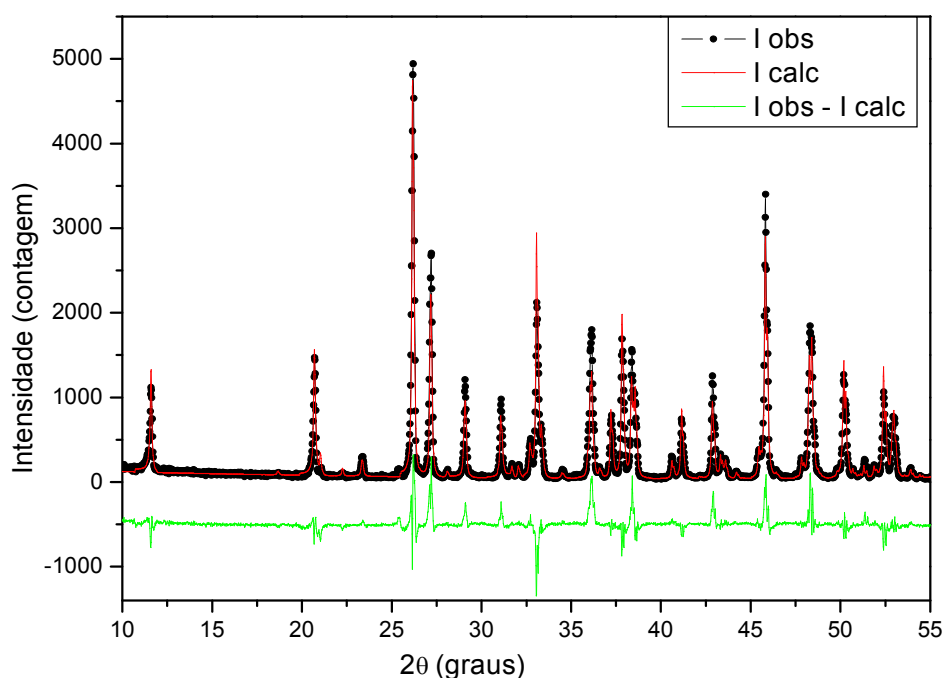


Figura 5.14. Refinamento da amostra 7 sem moagem com o acessório *spinner* para os ângulos 2θ entre 10 e 55°.

Os dados quantitativos das percentagens em massa das fases cristalinas identificadas e obtidos através do refinamento dos padrões de difração encontram-se listados na Tabela 5.15. Percebe-se que, para todos os refinamentos da amostra 7, mostram-se percentagens em massa das fases bastante similares com uma maior quantidade de carbonato de cálcio. Apesar da pequena quantidade de cloro e sódio encontrada pela EFRX, no padrão de difração foi identificado NaCl e quantificado pelo Método Rietveld. Na amostra 8, não foi possível calcular o balanço do EFRX, visto que o programa só reconhece uma fase de ferro e enxofre.

Tabela 5.15. Resultado da quantificação das fases cristalinas para as amostras do campo C.

Amostras	Fases	SM SS	SM CS	CM SS	CM CS	EFRX
7	CaCO ₃	82,83	82,94	79,67	88,42	77,8
	CaSO ₄ .2H ₂ O	16,59	16,47	19,66	11,10	20,4
	NaCl	0,57	0,59	0,68	0,47	1,7
	FeO(OH)	34,87	32,94	42,01	37,02	
	Fe ₃ O ₄ (fd3m)	NI	5,31	3,87	3,65	
8	S ₈	NI	13,74	11,09	9,82	
	Fe ₃ S ₄	33,54	32,26	28,65	31,61	
	Fe ₃ O ₄ (imma)	5,99	4,99	5,60	6,82	
	FeCO ₃	9,46	10,76	8,79	11,08	
	FeS	14,34	NI	NI	NI	
9	Ba _{0,87} Sr _{0,13} SO ₄	39,86	29,38	30,72	34,72	20,2
	SiO ₂	14,92	17,00	19,17	19,86	12,9
	Fe ₂ O ₃ hexagonal	20,15	26,81	23,57	22,38	57,4
	Fe ₂ O ₃ tetragonal	19,28	21,35	17,43	20,0	
	CaSO ₄	5,09	5,45	9,10	3,05	9,4
10	CaCO ₃	47,02	33,13	38,16	34,17	45,07
	SiO ₂	45,14	45,17	39,82	39,56	43,67
	S ₈	4,18	17,04	21,42	22,67	6,79
	BaSO ₄	3,71	4,67	0,36	3,60	4,46

NI: não identificado.

A amostra 8 apresentou grande dificuldade de visualização das fases cristalinas; por isso o resultado gráfico ficou com um erro elevado em alguns planos. Como predominam fases cristalinas com o elemento químico ferro, o ideal seria realizar a difração utilizando um tubo de anodo de cobalto.

O enxofre rômico (S_8) encontrado nas amostras 8 e 10 é a forma alotrópica mais estável do elemento enxofre. Ele é formado por anéis, contendo 8 átomos de enxofre. Esses anéis se organizam no espaço segundo um arranjo cristalino ortorrômico.

Na amostra 9, a quantificação realizada pelo EFRX não diferencia as fases óxido de ferro com arranjo tetragonal e hexagonal mostrando que as análises DRX estabelecem uma quantificação mais abrangente. Com a moagem, as fases cristalinas que tiveram uma redução significativa no tamanho de partícula foram a $Ba_{0,87}Sr_{0,13}SO_4$ e $CaSO_4$. Isto se deve a baixa dureza e a clivagem perfeita desses minerais em duas direções. Quanto às fases cristalinas de óxido de ferro e silício, após a moagem, verificou-se uma redução do desvio padrão do tamanho de partículas e, analisando o gráfico de Williamson-Hall, mostrou-se que com a moagem a amostra ficou mais homogênea. Isto se deve a elevada dureza desses minerais e a ausência de clivagem.

A água ligada quimicamente a muitos minerais pode estar associada com a camada de rochas assumindo estruturas que incorporam moléculas de água. Ao longo do tempo geológico, o mineral pode sofrer uma transformação pela liberação ou absorção de água. Um exemplo é o sulfato de cálcio que pode ser inicialmente depositado como gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e transformado posteriormente como anidrita ($CaSO_4$), liberando água que dilui a água de formação associada. Essas fases cristalinas foram encontradas nas amostras 7 e 9.

Capítulo 6

Conclusões e Recomendações

6. Conclusão

Este trabalho comprovou que é possível quantificar as fases cristalinas de incrustações geradas na indústria de petróleo em colunas de produção e dutos de transporte de óleo através do Método Rietveld.

6.1. Conclusões

Apesar de os dados coletados pela difração de raios X das amostras de incrustações serem considerados de razoável qualidade estatística para uma análise de Rietveld, o refinamento pode ser considerado satisfatório pelos índices alto de concordância, ou seja, pela pequena diferença entre as intensidades observadas e as calculadas.

As técnicas de DRX e EFRX mostraram adequadas na identificação, quantificação e caracterização das fases cristalinas presentes nas incrustações.

Com as fotomicrografias foi possível visualizar a morfologia das incrustações e avaliar sua homogeneidade após o processo de moagem.

O moinho de bolas do tipo vibratório de marca *Retsch* e modelo MM 20 se mostrou eficaz na preparação de amostras de incrustações e ajudou a promover a homogeneização da amostra. À medida que se aumenta o tempo e a frequência de moagem, o tamanho de partícula das amostras de incrustações diminui consideravelmente; entretanto, a microdeformação aumentou dependendo da fase cristalina em estudo.

A aparente simplicidade do método Rietveld facilita a quantificação das fases cristalinas, em comparação com outros métodos. No entanto, cuidados devem ser tomados desde a preparação das amostras para DRX, identificação das fases cristalinas e refinamentos dos parâmetros estruturais e instrumentais no método Rietveld.

Os padrões de difração calculado e observado que apresentaram as melhores concordâncias foram as medidas realizadas em amostras com moagem e com utilização do acessório *spinner*.

A análise de EFRX para amostra de incrustação ajudou muito na identificação das fases cristalinas, etapa esta indispensável para o refinamento Rietveld;

Quanto maior o número de fases cristalinas presentes na amostra de incrustação, maior foi a dificuldade na identificação e consequentemente na quantificação de fases cristalinas.

A fase cristalina predominante nas incrustações do campo A foi a de CaCO_3 , devido a presença de CO_2 no reservatório. Com o desequilíbrio termodinâmico, durante a produção do óleo, há um aumento na quantidade de bicarbonatos que consequentemente reagem com os íons de cálcio gerando o precipitado. No campo B, foi predominante a fase de BaSO_4 devido possivelmente a injeção de água do mar. No campo C, não houve uma fase predominante e a presença de grande quantidade de minerais de ferro é decorrente dos produtos de corrosão dos tubos gerados pela presença gases sulfídricos (H_2S).

Através dos resultados obtidos, percebe-se que a análise quantitativa para as amostras de incrustação é viável quando se deseja fazer o monitoramento de um determinado mineral em um poço, duto ou campo de petróleo. Rotineiramente, a quantificação de fases pelo método Rietveld é trabalhosa aplicado em incrustações devido as dificuldades que foram encontradas na identificação das fases cristalinas.

6.2. Recomendações para continuidade da pesquisa

Este trabalho, contudo, não se encerra nesta dissertação, visto que nos foram impostas limitações, as quais nos fizeram identificar muitas variáveis que ainda precisam ser mais bem explicadas e estudadas, tais como:

- ✓ Aplicar o Método Rietveld em incrustações de outros campos de petróleo, dutos de gás e óleo e em corrosão.
- ✓ Fazer uma correlação com os tipos e quantidades de fases cristalinas encontradas em diferentes profundidades e espessuras das incrustações em uma coluna de produção.

- ✓ Comparar a quantificação de fases pelo Método Rietveld com o método do padrão interno.
- ✓ Estudar o tempo e frequência ideal de moagem para o preparo das amostras com influência das diferentes fases cristalinas.
- ✓ Quantificar os amorfos por meio de padrão interno.
- ✓ Realizar uma caracterização geológica utilizando a microscopia de luz transmitida e refletida das amostras de incrustações.

Dessa forma, esta pesquisa se apresentou como um identificador de problemas na produção de petróleo e gás natural, bem como possibilitou uma reflexão sobre a quantidade mais precisa das fases cristalinas encontradas nas incrustações, na prevenção deste problema e no aperfeiçoamento das técnicas de estudo nesta área.

Referências

Bibliográficas

Referências bibliográficas

- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. São Carlos, SP. 2002.
- ALEXANDER, L. E; KLUG, H. P. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons, New York, ed 2ª. 1974.
- ALVES, M. E.; YVONNE, P. M.; VAZ, C. M. P. *Aspectos teóricos e perspectivas da aplicação do método de rietveld à quantificação mineralógica de solos*. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005.
- ANGÉLICA, R. S.; PÖLLMANN, U. K. H. O refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. Rev. Esc. Minas, v.55. n. 2. 2002.
- ARAÚJO, J. C.; SENA, L.; BASTOS, I. N.; SOARES, G. D. A. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios X. Química Nova. v. 30, n. 8, p. 1853-1859, 2007.
- AZÁROFF, L. V. Elements of x-ray crystallography. New York: Mc-Graw-Hill Book Company, 1968. 610p.
- AZÁROFF, L. V.; BUERGER, M. J. The powder method in x-ray crystallography. New York: Mc-Graw-Hill Book Company, INC. 1958. 354p.
- BENINGTON, P. R.; ROBINSON, D. K. Data Reduction and error analysis for the physical sciences. Library of Congress Cataloging in Publication Data. USA, 2nd ED., 1992.
- BEZERRA, M. C. M.; ROCHA, A. A.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P. Determinação de fósforo orgânico em águas de produção petrolífera por ICP-AES e ICP-MS após pré-concentração em colunas de sílica-C18. Química Nova, v. 21, n. 5, 584-590, Janeiro, 1998.
- BEZERRA, M. C.; ROSÁRIO, F. F.; ROCHA, A. A. Scale prediction and remediation for deep water fields. International Symposium on Oilfield Scale, 5. 2003, Aberdeen, GB.
- BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimical Cosmochim. Acta*, v. 48, p.605-615, 1984.

- BIJU, V.; KHADAR, M. A. DC conductivity of consolidated nanoparticles of NiO, *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 21-33, 2001.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução á difração de raios X em cristais. (Apostila) Universidade Federal do Ceará. 2000.
- BOIM, J. M. *Modelagem semi-analítica para incrustação de sulfato de bário em reservatórios heterogêneos*. 2003. 94f. Tese (Doutorado em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo) – Centro de Ciência e Tecnologia, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé.
- BRAGG, W.L. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences*. v. 105, p. 16-39, 1924.
- BRIGATTI, M. F.; GALLI, E.; MEDICI, L. *Mineralogical Magazine*. v. 61, p. 447-451, 1997.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for nêutron diffraction. *Nuclear Instruments*, v. 3, p. 223-228, 1958.
- CARDOSO, J. J. B. *Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios X*. 2005. 127f. Tese (Mestrado em Engenharia Nuclear), Departamento de Ciência e Engenharia Nuclear, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- CASTRO, A. C.; YAMAGATA, C.; de LIMA, N. B. Determinação quantitativa de fases em ZrO_2 (MgO) (Y_2O_3) utilizando o método de Rietveld. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2007, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- CHEN, P. C.; TAI, C. Y.; LEE, K. C. Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gás-liquid-solid reactive crystallizer. *Chemical Enginnering Science*. v. 52, p. 4171-4177, 1997.
- CHENG, G. C. H.; ZUSSMAN, J. *Acta Crystallographica*. v. 16, p. 767-769, 1963.
- CORREA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. *Rev. Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 1017-1031, 2008.
- CRUZ, R. P. *Estudo da composição química de borras e incrustações oriundas da atividade de produção de petróleo e sua correlação com a radioatividade natural – Estudo de caso:*

Bacia de Campos Brasil, 2002. 137 p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química. (Especialização em Química Analítica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1959.

CULLITY, B. D. and STOKES, S. R., 2001, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, Inc. NJ – USA, Ed. 3

DAHER, J. S.; GOMES, J.A.T.; ROSÁRIO, F.F.; BEZERRA, M.C.; MACKAY, E.J.; SORBIE, K.S. Evaluation of inorganic scale deposition in unconsolidated reservoir by numerical simulation. SPE, 7th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, p. 11-12, 2005.

DAHER, J. S. *Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo) - Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Macaé.

DAVIDSON, J. P.; REED, W. E.; DAVIS, P. M. *Exploring Earth: an introduction to physical geology*. v. 2, p. 465, 2001.

DOLLASE, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, v. 19, p. 267-272, 1986.

DUNN, K., DANIEL, E., SHULER, P.. Mechanisms of precipitation and dissolution of barite: a morphology approach. *Journal of Colloid and Interface Science*. p. 427-437, 1998.

DVORYANKINA, G. G.; PINSKER, Z. G. *Doklady Akademii Nauk*. v. 132, p. 110-113, 1960.

EFFENBERGER, H.; MEREITER, K.; ZEMANN, J. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, v. 156, p. 233-243, 1981.

ESDU, (Engineering Sciences Data Unit). *Fouling of heat exchanges surfaces: general principles*, N°. 86038, International Limited, London, 1986.

FANCIO, E. Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X. 1999. 172f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações). Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo.

FERREIRA, A. B. H. *Dicionário da língua portuguesa*. Ed. Positivo, 6ª Ed. Curitiba, 2004.

FIGUEIREDO, F. Consultoria e Engenharia de Projetos S.A. Disponível em: <<http://www.figueiredoferraz.com.br/portfolio/oleogas.html>> . Acesso em: 11 de Novembro de 2009.

FILHO, V. F. N. Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF). Laboratório de Instrumentação Nuclear - CENA, 1999.

GENTIL, V. *Fundamentos de Corrosão*. Rio de Janeiro: Livro Técnicos e Científicos, 2003, 341p.

GÓMEZ, A. G. *Determinação do teor de alumínio em drosses brancas de alumínio utilizando difração de raios X*. 2006. 144f. Tese (Doutorado de Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

GONÇALVES, D. *Caracterização mineralogical por difração de raios X e o método de Rietveld da fração argila de um Latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes*. 2008, 176f. Dissertação (Mestrado) - Área de Química Aplicada, Programa de Pós-graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

GUPTA, H.; KIM, J. Quantitative analysis: an empirical approach. *Scripts Metallurgica et Materialia*, v. 35, n. 5, p. 755-760, 1995.

HAMILTON, W.C. *Physical Review*. v. 110, p. 1050-1057, 1958.

HAZEN, R. M.; FINGER, L. W.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K. *Solid State Communications*. v. 72, p. 507-511, 1989.

HILL, A. H.; JIAO, F.; BRUCE, P. G.; HARRISON, A.; KOCKELMANN, W.; RITTER, C. *Chemistry of Materials*. v. 20, p. 4891-4899, 2008.

HOPPE, W. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. v. 103, p. 73-89, 1940.

JORDAN, M. M.; SJURAETHER, K.; COLLINS, I. R. Low – sulfate sea water injection for barium sulfate scale control: a life of field solution to a complex challenge. SPE 98096, 2006.

KING, A. J. *Journal of Applied Physics*. v. 64, p. 1226-1227, 1942.

MACKAY, E. J.; SORBIE, K. S. An evaluation of simulation techniques for modelling squeeze treatments. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA, p. 3-6, Outubro 1999.

- MACKAY, E. J.; GRAHAM, G. M. The use of flow models in assessing the risk of scale damage, *SPE International Symposium Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, USA, p. 20-21, Fevereiro 2002.
- MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Micro Análise (Apostila)*. 2006. 97f. Laboratório de Caracterização Microestrutura e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina. Curitiba.
- MARKGRAF, S. A.; REEDER, R. J. *American Mineralogist*. v. 70, p. 590-600, 1985.
- MARQUES, L. C. C.; PEREIRA, A. Z. I.; MEIRELLES, R. O.; GONÇALVES, M. A. C. How Petrobrás has faced oilfield scale problems: evolution of concepts and lessons learned in campos basin, Brazil. *SPE International Symposium on Oilfield Scale* held in Aberdeen, UK, p. 30-31, January 2001.
- MATSUNO, T.; TAKAYANAGI, H.; KOISHI, M.; KUREMATSU, K.; OGURA, H. *Zairyo Gijutsu*. v. 4, p. 25-30, 1986.
- MEDEIROS, A. M. L. *Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel protéico*. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- NASR-EL-DIN H. A.; AL-HUMAIDAN A. Y.; ARAMCO S. Iron sulfide scale: formation, removal and prevention. *SPE International Symposium on Oilfield Scale* held in Aberdeen, UK, p. 30-31, January, 2001.
- NIELSEN, A. E. The kinetics of crystal growth in barium sulphate precipitation II: temperature dependence and mechanism, *Acta Chemical Scandinavica*, v. 13, p. 784-802. 1959.
- PAUL, M. Application of the Rietveld method in the cement industry. *Microstructure Analysis in Materials Science*, Freiberg, p. 15-17, 2005.
- PETROBRAS, Sala de aula. O petróleo e a Petrobrás. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>> . Acesso em: 15 de Junho de 2009.
- PHILIPS, B. V. Koninklijke Philips Electronics N.V. Versão 1. Licenciado por Philips do Brasil Ltda. 2001.

- OLIVEIRA, M. C. K. *Barium sulphate precipitation study for reinjection of produced water in petroleum wells*. 1997. 134 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- OLIVEIRA, C. F. *Caracterização Estrutural e Microestrutural de Cerâmicas PZT Dopadas com Nióbio*. 1998. 118f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara.
- OLIVEIRA, L. C. M. X-Rays fluorescence spectroscopy. 2000. Disponível no endereço eletrônico: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf>> . Acessado em: 08/08/2008.
- OLIVEIRA, T. F. *Análise das incertezas da quantificação de fases pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X*. 2005. 133 f. Tese (Engenharia de Produção) - Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ORTIZ, A. L.; SÁNCHEZ, F. B.; PADTURE, N. P.; CUMBRERA, F. L.; GUIBERTEAU, F. Quantitative polytype-composition analyses of SiC using X-ray diffraction: a critical comparison between the polymorphic and the Rietveld methods. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 1237-1248, 2001.
- RAGUZZONI, J. C. *Efeito da adição de l-cisteína nas proteínas do glúten: análises reológica, térmica e microscópica*. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Departamento de ciência e tecnologia de alimentos, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- RAMALHO, J. B. V. S. *Injeção de Produtos Químicos em Poços Através de Linha de Gas-Lift: Estado-da-Arte*. Bol. Téc. PETROBRAS. Rio de Janeiro: 2000. p.163-167.
- RETTIG, S. J.; TROTTER, J. *Acta Crystallographica C*, v. 43, p. 2260-2262, 1987.
- RIETVELD, H. M. A reconciliation of extinction theories. *Acta crystallographica A*, v. 2, p. 65-71. 1969.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

- ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C. M. Scale potencial of a deep water field – water characterization and scaling assessment. *SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale*, p. 30-31, 2001.
- SAHL, K. *Beitraege zur Mineralogie und Petrographie*. v. 9, p. 111-132, 1963.
- SÁNCHEZ, R. M. T.; ZABALA, S. M.; CONCONI, M. S.; ALCONADA, M. The rietveld method applied to the quantitative mineralogical analysis of some soil samples from argentina. *Ci. Suelo (argentina)*, v. 25, p. 65-73, 2007.
- SASAKI, J. M.; BLEICHER, L.; PAIVA-SANTOS, C. O. *Appl. Crystallograff*. v. 33, p. 1189, 2000.
- SCHAEWER, T. R.; BUENO, A. D.; BEDRIKOVETSKY, P. Estudo das representações tridimensionais incrustadas com os algoritmos pore-lining, pore-filling e dentrítico. *Brazilian Congresso f Thermal Sciences and Engineering – ENCIT*. Curitiba, Brasil, 5 a 8 de Dezembro, 2006.
- SHMAKOV, A. N.; KRYUKOVA, G. N.; TSYBULYA, S. V.; CHUVILIN, A. L.; SOLOV'EVA, L. P. *Journal of Applied Crystallography*. v. 28, p. 141-145, 1995.
- SILVA, C. A. *Análise de propriedades mecânicas, tribológicas e metalográficas de material submetido ao processo de erosão-corrosão com sulfetação*. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- SILVA, R. M. C.; FILHO, V. F. N.; APPOLONI, C. R. Fluorescência de raios X por dispersão de energia. Publicação Técnica – PT 01/04. Laboratório de Física Nuclear Aplicada. Departamento de Física/CCE. Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2004.
- SKINNER, B. J.; ERD, R. C.; GRIMALDI, F. S. *American Mineralogist*, v. 49, p. 543-555, 1964.
- TANG, Z.; HONG, S.; XIAO, W.; TAYLOR, J. Characteristic of ion corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system. *Corrosion Science*, v. 48, p. 322-342, 2006.
- TEIXEIRA, H. M. F. *Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo*. 2007. 234f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Pontificia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia do petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

VILLELA, M. J. R. *Análise do comportamento da temperatura em sistemas de produção de petróleo: comparação entre completação seca e molhada*. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, Rio de Janeiro.

URAL, S. Quantification of crystalline (mineral) matter in some Turkish coals using interactive Rietveld-based X-ray diffractometry. *International Journal of Coal Geology*. v. 71, p. 176-184, 2007.

USP: Universidade de São Paulo. Instituto de Física, Geologia do Petróleo. Disponível em: <<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/indice.html>> . Acesso em: 15 de junho de 2009.

ZHANG, Y.; SHAW, H.; FARQUHAR, R.; DAWE, R. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 29, p. 85, 2001.

YOUNG, R. A. *The rietveld method*. New York: Oxford University Press, p. 298, 1995.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. Programa DBWS-9807A– Rietveld analysis of X-ray and nêutrons powder diffraction patterns, User's Guide (2000).

YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method. Oxford, University Press, London, 1993.

WALKER, D.; VERMA, P. K.; CRANSWICK, L. M. D.; JONES, R. L.; CLARK, S. M.; BUHRE, S. *American Mineralogist*. vol. 89, p. 204-210, 2004.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. *X-ray line broadening from filled aluminium and wolfram*. *Acta Metallurgica*, v. 1, 1953.

WINCHELL, A., *Elements of Optical Mineralogy*. v. 2, p. 157, 1951.