



## EFEITO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E RUGOSIDADE NA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO

Filipe Viana Ferreira

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2018

EFEITO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E RUGOSIDADE NA  
FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO

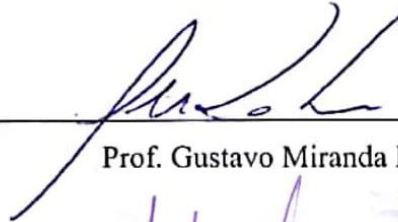
Filipe Viana Ferreira

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO  
DE MATERIAIS.

Examinada por:



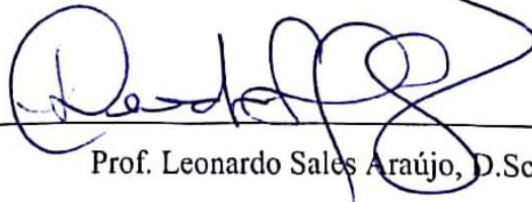
Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.



Prof. Gustavo Miranda Rocha, D.Sc.



Prof. Sidnei Paciornik, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO de 2018

Ferreira, Filipe Viana

Efeito de Tratamentos de Superfície e Rugosidade na Formação de Incrustações de Carbonato de Cálcio/ Filipe Viana Ferreira. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2018.

XI, 53 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 50-53.

1. Rugosidade. 2. Superfícies. 3. Carbonato de cálcio. 4. Aço inoxidável. 5. Recobrimentos de carbono. I. Camargo Jr., Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Efeito de Tratamentos de Superfície e Rugosidade na Formação de Incrustações de Carbonato de Cálcio.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmã e toda minha família, pelo amor, apoio e incentivo incondicionais.

Ao meu orientador, Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., pelos ensinamentos e orientações dadas ao longo deste projeto.

A Lucas Sassi, do Laboratório de Recobrimentos, com quem muito aprendi. Este projeto de graduação foi desenvolvido em parceria com sua dissertação de mestrado, e parte dos resultados apresentados aqui foram obtidos em conjunto. Este trabalho não teria sido possível sem ele.

A todos do Laboratório de Recobrimentos Protetores, pela ajuda prestada, discussões feitas e pela convivência durante toda minha iniciação científica e desenvolvimento deste projeto.

Ao Laboratório de Recobrimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pela deposição dos filmes de DLC dopados com flúor.

Ao Laboratório de Física Biológica do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial ao Prof. Gustavo Miranda Rocha e a Luís Fernando Hill, por toda a instrução sobre caracterização de superfícies e orientação para a utilização do microscópio de força atômica no laboratório.

Ao Prof. Sidnei Paciornik, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pela ajuda e orientação dadas no processamento digital das imagens de microscopia de força atômica.

Aos amigos que fiz durante a graduação no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial Dayane, Felipe, Bryan, Érica, Ana Luiza, Antônio, Ana Beatriz, Lucas, Fernanda e Juliana. Não só esses anos não teriam sido o mesmo sem eles, como não teria chegado até aqui sem o seu apoio. Que essas sejam amizades duradouras.

Aos meus maiores amigos Luiz Fernando, Luna, Paloma, Natália, Regina e Thábata. Obrigado pelas conversas, apoio e toda a convivência por todos esses anos. Amigos como esses são poucos em uma vida.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

## EFEITO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E RUGOSIDADE NA FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO

Filipe Viana Ferreira

Fevereiro/2018

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Curso: Engenharia de Materiais

Incrustações de carbonato de cálcio em tubos, válvulas e equipamentos que conduzem água são um problema custoso em diversas indústrias, como as de óleo e gás e de tratamento de água, e em trocadores de calor. É de interesse, pois, o desenvolvimento de tratamentos de superfície que minimizem a incrustação. Neste trabalho, investigaram-se tratamentos superficiais como polimento mecânico, tratamento por plasma e recobrimentos de carbono amorfo tipo diamante e grafeno sobre aço inoxidável 304, seus efeitos sobre a rugosidade da superfície em escalas micro e nanométrica e sua influência na formação do depósito salino. A caracterização de superfície se deu por perfilometria de ponta de prova, microscopia de força atômica e posterior processamento em *software*. Os ensaios de incrustação foram realizados pelo método do cilindro rotatório, em que as amostras são submersas em uma solução supersaturada. Embora a análise da rugosidade aritmética média indique que superfícies mais rugosas apresentem menor tendência incrustante, esse parâmetro por si só não é capaz de prever se o sal incrustará mais ou menos sobre dada superfície.

*Palavras-chave:* Rugosidade, Superfícies, Carbonato de Cálcio, Aço Inoxidável, Recobrimentos de Carbono.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirement for the degree of Engineer.

EFFECT OF SURFACE TREATMENTS AND ROUGHNESS ON THE  
FORMATION OF CALCIUM CARBONATE INCRUSTATIONS

Filipe Viana Ferreira

February/2018

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Department: Materials Engineering

Calcium carbonate incrustations in water-conducting ducts, valves and equipment are a costly problem in many industries, such as oil and gas and water treatment, and in heat exchangers. It is thus of interest the development of surface treatments that minimize the incrustation. In this work, surface treatments such as mechanical polishing, sputtering and diamond-like carbon and graphene coatings on stainless steel 304, their effects on the surface roughness in the micro and nanometric length scales and their influence on the formation of the salt deposit were investigated. The surface characterization was carried out by stylus profilometry, atomic force microscopy and subsequent software processing. The incrustation experiments were done via the rotating cylinder method, in which the samples are submerged in a supersaturated solution. Although the analysis of the mean arithmetic roughness indicate that rougher surfaces present a smaller incrusting propensity, this parameter by itself is not capable of predicting if the salt will incrust more or less on a given surface.

*Keywords:* Roughness, Surfaces, Calcium Carbonate, Stainless Steel, Carbon Coatings.

# Sumário

Lista de Figuras .....	viii
Lista de Tabelas.....	xi
1. Introdução .....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Rugosidade de Superfície.....	4
2.1.1. Parâmetros de Medição .....	6
2.1.2. Técnicas de Medição e Sua Influência Sobre a Medida .....	8
2.2. Carbonato de Cálcio .....	13
2.2.1. Cinética de Precipitação .....	13
2.2.2. Influência da Superfície .....	15
2.3. Revestimentos de Carbono.....	19
2.3.1. Carbono Amorfo Tipo Diamante .....	20
2.3.2. Grafeno.....	21
3. Materiais e Métodos .....	23
3.1. Substratos de Aço.....	24
3.2. Recobrimentos de Grafeno.....	25
3.3. Recobrimentos à Base de Carbono Amorfo Tipo Diamante.....	27
3.4. Caracterização de Superfície.....	28
3.5. Ensaios de Incrustação de Carbonato de Cálcio .....	31
4. Resultados e Discussão .....	33
5. Conclusões .....	48
6. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	49
7. Referências Bibliográficas .....	50

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Formação de uma grossa camada de incrustações salinas sobre as paredes internas de um tubo em uma linha produtora de óleo. [1] .....	1
Figura 1.2: Tubulação com incrustações de carbonato de cálcio. À esquerda, o jateamento com água foi ineficiente na remoção do depósito. À direita, embora o jateamento com abrasivos tenha sido mais eficaz, causou também um dano inaceitável à tubulação. [1] 3	3
Figura 2.1: Tipos distintos de texturas que compõem a topografia de uma superfície. Adaptado de [16].....	5
Figura 2.2: Esquema de um perfil $z(x)$ em uma superfície qualquer. Adaptado de [17]. 6	6
Figura 2.3: Descrição qualitativa de diferentes escalas de rugosidade superpostas umas às outras. [17].....	8
Figura 2.4: Esquema de funcionamento de um perfilômetro de ponta de prova. Adaptado de [23]. .....	9
Figura 2.5: Diagrama geral de um microscópio de força atômica. [24] .....	9
Figura 2.6: Comparação de perfis traçados por um AFM e um perfilômetro de ponta de prova, de resoluções laterais aproximadas de $0,16 \mu\text{m}$ e $0,2 \mu\text{m}$ , respectivamente. Adaptado de [19].....	11
Figura 2.7: Simulação de diferentes perfis traçados por pontas de diferentes raios $R$ sobre o perfil original de AFM, com ponta de raio igual a $160 \text{ nm}$ . Adaptado de [19].....	11
Figura 2.8: Variação da rugosidade, tal como medida por um AFM e dois perfilômetros de ponta de prova distintos, com o tamanho de varredura. Adaptado de [19].....	12
Figura 2.9: Efeito do intervalo de amostragem sobre a rugosidade medida em uma superfície. Em (a), um mesmo perfil foi medido por AFM com diferentes intervalos de amostragem $\tau$ . Em (b), a simulação de um perfil senoidal é distorcida quando se reduz o número de pontos de amostragem por comprimento de onda. Adaptado de [19].....	13
Figura 2.10: Porcentagem das espécies $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ e $\text{H}_2\text{CO}_3$ como função do pH. Adaptado de [25].....	14
Figura 2.11: Esquematisação dos processos de (a) nucleação heterogênea e (b) nucleação homogênea. [8].....	15
Figura 2.12: Ganho de massa de substratos diversos em (a) ensaios de adesão e (b) ensaios de deposição, ambos em regime turbulento. A amostra SS é o substrato de referência, de aço inoxidável. Adaptado de [6].....	16



Figura 2.13: Correlação entre o tempo de formação da primeira camada do depósito salino e a rugosidade da superfície de amostras de aço inoxidável. Adaptado de [14].	17
Figura 2.14: Correlação entre rugosidade e formação de depósito salino sobre superfícies de aço inoxidável (SS) com recobrimentos compósitos (TECH 100), termoplásticos (TECH 23), de DLC e poliméricos nanoestruturados de acrilatos (MSi, MS, MN, MF, MD, LS). Adaptado de [8].	18
Figura 2.15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um recobrimento de DLC micro e nano estruturado. À esquerda, vista superior da superfície. À direita, detalhes de um micropilar em maior aumento. [2]	18
Figura 2.16: Resultados de ensaios de incrustação do tipo cilindro rotatório em função da rugosidade das amostras, obtidos por (a) RODRIGUES [12] e (b) VAZIRIAN <i>et al.</i> [6]. Em (a), os ensaios foram realizados em diferentes velocidades de rotação e temperatura.	19
Figura 2.17: O eletropolimento e o recobrimento de DLC dopado com silício retardam a formação da camada salina sobre a superfície, retardando também o aumento na resistência ao fluxo de calor através desta. Adaptado de [4].	21
Figura 3.1: Fluxograma do processo de preparação de amostras. As elipses se referem aos tratamentos de superfície realizados. Nas caixas com fundo cinza estão os nomes das amostras utilizadas neste trabalho.	23
Figura 3.2: Ilustração do sistema de rf-PECVD usado para o ataque do aço por <i>sputtering</i> e para a deposição dos recobrimentos à base de DLC. [7].	25
Figura 3.3: Esquematização do mapeamento feito pela rotina de processamento sobre as imagens de AFM. Cada tom de cinza representa um valor de $z(x, y)$ .	30
Figura 3.4: Metodologia utilizada para o ensaio de incrustação de $\text{CaCO}_3$ . [7]	31
Figura 4.1: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Aço Polido, revelando as ranhuras paralelas resultantes do polimento do aço.	33
Figura 4.2: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Aço Plasma. O <i>sputtering</i> de 30 min não somente revelou a estrutura policristalina do aço, como também formou “marcas de praia” na superfície dos grãos.	33
Figura 4.3: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC Polido. O recobrimento ainda deixou visível as ranhuras do polimento do substrato de aço. Observam-se também defeitos no filme.	34

Figura 4.4: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC Plasma. Devido à deposição do filme, não mais é possível observar a estrutura policristalina do substrato. ....	34
Figura 4.5: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC-Si Polido. O polimento do aço foi incompleto, como revelam as ranhuras transversais. ...	34
Figura 4.6: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC-Si Plasma. Ainda se observa, sutilmente, a estrutura policristalina do substrato. ....	35
Figura 4.7: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC-F Plasma, revelando de forma sutil a estrutura policristalina do substrato e a estrutura tipo “couve-flor” do filme. ....	35
Figura 4.8: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Grafeno Monocamada. O recobrimento se conformou bem às ranhuras do substrato polido. Observam-se ainda restos de PMMA aderidos ao grafeno. ....	35
Figura 4.9: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Grafeno Multicamada. As várias camadas de grafeno suavizaram as ranhuras do polimento do substrato. Observam-se ainda numerosos restos de PMMA aderidos ao recobrimento.	36
Figura 4.10: Rugosidades das diversas amostras, medidas por perfilometria de ponta de prova em comprimentos de 1,0 mm e por AFM em regiões de 20,0 x 20,0 $\mu\text{m}^2$ e 2,0 x 2,0 $\mu\text{m}^2$ . ....	38
Figura 4.11: Rugosidades médias das amostras em função da escala de varredura. ....	40
Figura 4.12: Rugosidades das diversas amostras, medidas por AFM em regiões de 40,0 x 40,0 $\text{nm}^2$ e estimada para regiões de 10,0 x 10,0 $\text{nm}^2$ . ....	42
Figura 4.13: Resultado dos ensaios de incrustação. ....	43
Figura 4.14: Massa de $\text{CaCO}_3$ incrustada nos ensaios em função da rugosidade média nas escalas de (a) 1 mm, (b) 20 $\mu\text{m}$ , (c) 2 $\mu\text{m}$ , (d) 40 nm, (e) 10 nm e (f) 700 nm. ....	45
Figura 4.15: Massa de $\text{CaCO}_3$ incrustada nos ensaios em função dos coeficientes $a_1$ e $a_2$ . O primeiro, à esquerda, é válido para escalas maiores que 100 nm, enquanto o segundo, à direita, é válido para escalas menores que 100 nm. ....	47

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Ganho de massa após duas horas de imersão em salmoura em condições de escoamento laminar e turbulento. Adaptado de [3]. .....	21
Tabela 3.1: Parâmetros do processo de tratamento a plasma e deposição dos recobrimentos de DLC, puros e dopados com silício e flúor. ....	27
Tabela 4.1: Medidas de rugosidade por perfilometria de ponta de prova e AFM. ....	37
Tabela 4.2: Valor das constantes de ajuste das leis de escala da figura 4.11. ....	41
Tabela 4.3: Inclinação das retas e coeficientes de correlação $R^2$ do ajuste linear dos gráficos de massa de $\text{CaCO}_3$ incrustada nos ensaios em função da rugosidade média normalizada. ....	46

# 1. Introdução

Todas as águas encontradas na natureza, como em rios, oceanos e lençóis freáticos, possuem uma série de sais dissolvidos. O limite de solubilidade dos sais é função das condições físico-químicas do sistema, isto é, de parâmetros como salinidade, temperatura, pressão e pH do meio. Alterações nas condições do sistema deslocam o limite de solubilidade dos sais, o que pode acarretar a precipitação dos mesmos.

A formação de incrustações salinas nas paredes de equipamentos que lidam ou estão em contato com água, como tubulações, válvulas e trocadores de calor, é, pois, um problema comum e custoso para diversas indústrias, como as de tratamento de água, produção de óleo e gás, geração de energia e hidrometalurgia. O acúmulo desses sais nas paredes dos equipamentos leva à redução do diâmetro interno de tubulações [1], ao mal funcionamento de válvulas [2, 3] e à redução da eficiência de trocadores de calor [2, 4, 5], podendo levar à interrupção de fluxo, como mostra a figura 1.1.



Figura 1.1: Formação de uma grossa camada de incrustações salinas sobre as paredes internas de um tubo em uma linha produtora de óleo. [1]

Na indústria de óleo e gás em especial, a incrustação salina é de enorme preocupação. A maioria das incrustações se forma por precipitação diretamente da água

que ocorre naturalmente nas rochas-reservatório, ou como resultado da água produzida se tornar supersaturada devido à mistura de duas águas incompatíveis. Sempre que um poço de óleo ou gás produz água, ou água de injeção é usada para melhorar a recuperação dos hidrocarbonetos, há a possibilidade de precipitação dos sais [1]. Tal precipitação acarreta um custo anual de milhões de dólares por perda de produção [1] devido à redução do diâmetro interno ou até mesmo total entupimento do poço. A incrustação pode também impedir a perfeita operação de válvulas de segurança em casos de falhas ou danos ao sistema, ocasionando o derramamento de óleo na água.

As incrustações salinas são normalmente formadas por dois tipos distintos de sais, sulfatos e carbonatos, de metais como bário, estrôncio, ferro e cálcio [6]. Em poços diversos, particularmente no Mar do Norte e no Canadá, regiões propensas à precipitação dos sais, formam-se duras incrustações de sulfatos de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ ) e de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) [2]. Atualmente, a remoção dos depósitos salinos envolve métodos tanto mecânicos quanto químicos.  $\text{CaCO}_3$  pode, por exemplo, ser dissolvido por ácidos, ao contrário da maioria dos outros sais [1]. Uma camada de hidrocarbonetos sobre a incrustação pode, contudo, protegê-la dos solventes químicos, tornando necessários outros tratamentos químicos ou métodos mecânicos. Estes incluem a utilização de pequenos explosivos, perfuração e jateamento de água – que pode conter abrasivos como areia ou partículas de vidro – em alta pressão [1]. Essas técnicas, entretanto, podem danificar o próprio equipamento, como mostra a figura 1.2. Além disso, depósitos de elevada dureza, como aqueles de  $\text{BaSO}_4$ , são extremamente resistentes à remoção tanto pelos métodos químicos quanto mecânicos [1].

Tendo em vista o custo, ineficiência e até mesmo periculosidade das técnicas de remoção dos depósitos salinos, é de interesse o desenvolvimento de métodos que impeçam ou ao menos retardem o crescimento dos sais na superfície dos equipamentos. Para tal, modificam-se as propriedades de superfície, controlando-se, por exemplo, sua rugosidade na escala micro ou nanométrica. De fato, reportam-se na literatura trabalhos variados sobre o uso de recobrimentos ou superfícies micro ou nanoestruturadas para se minimizar a incrustação salina [2-15]. Embora tenham se encontrado tratamentos superficiais promissores, não há consenso sobre a correlação entre os parâmetros de superfície e as propriedades anti-incrustantes da mesma. Enquanto alguns grupos observam uma correlação entre rugosidade e massa do depósito salino [8, 13-15], outros não obtêm nenhuma correlação aparente [2, 3, 6, 7, 12].



Figura 1.2: Tubulação com incrustações de carbonato de cálcio. À esquerda, o jateamento com água foi ineficiente na remoção do depósito. À direita, embora o jateamento com abrasivos tenha sido mais eficaz, causou também um dano inaceitável à tubulação. [1]

É o objetivo deste trabalho, portanto, estudar o efeito da rugosidade nas escalas micro e nanométrica na formação de incrustações de carbonato de cálcio. Fez-se uso de diferentes tratamentos de superfície e recobrimentos à base de carbono – carbono amorfo tipo diamante (DLC, na sigla em inglês) e grafeno – a fim de se modificarem a topografia e a rugosidade da superfície de amostras de aço inoxidável 304. Recobrimentos de DLC, em especial, têm mostrado potencial na redução dos depósitos salinos [2-6, 9].

A deposição dos recobrimentos de grafeno foi efetuada por deposição química de vapor (CVD, na sigla em inglês). Já a deposição dos recobrimentos de DLC foi efetuada por CVD assistida por plasma de radiofrequência (rf-PECVD, na sigla em inglês), enquanto o tratamento a plasma foi realizado na mesma câmara utilizando o argônio. A caracterização de superfície foi realizada por perfilometria de ponta de prova e por microscopia de força atômica (AFM, na sigla em inglês). Criou-se ainda uma rotina em *software* para a análise das imagens de AFM a fim de se determinar a rugosidade média em diferentes escalas de varredura. Os ensaios de incrustação, por sua vez, foram realizados com a técnica do cilindro rotatório, em que se simulam as condições de incrustação por meio da imersão de uma amostra, girando em torno de seu próprio eixo, em uma solução supersaturada dos sais incrustantes.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Rugosidade de Superfície

A topografia de uma superfície é formada por quatro tipos distintos de texturas, desvios repetitivos ou aleatórios de sua superfície nominal, como mostra a figura 2.1: rugosidade, seja micrométrica ou nanométrica; ondulação, isto é, rugosidade macrométrica; marcas de formação ou de usinagem; e defeitos [16].

As rugosidades micro e nanométrica são desvios de curtos comprimentos de onda, mas de grande tamanho quando comparados às dimensões atômicas. Esses desvios possuem variados espaçamentos e amplitudes. Tais rugosidades incluem irregularidades e desvios resultantes do processo de fabricação ou processamento dentro dos limites da dimensão varrida pelo equipamento de medição.

Ondulações, ou rugosidade macrométrica, são as irregularidades de maiores comprimentos de onda, consequência de, por exemplo, usinagem, tratamento térmico ou tensões superficiais internas. Incluem todo desvio cujo espaçamento é maior que a dimensão de sondagem da rugosidade micrométrica, mas menor que a dimensão de sondagem da rugosidade macrométrica.

As marcas de formação ou usinagem são a direção principal do padrão dominante da superfície, tipicamente resultantes do processo de fabricação. Já defeitos são descontinuidades não intencionais, inesperadas e indesejáveis da textura da superfície.

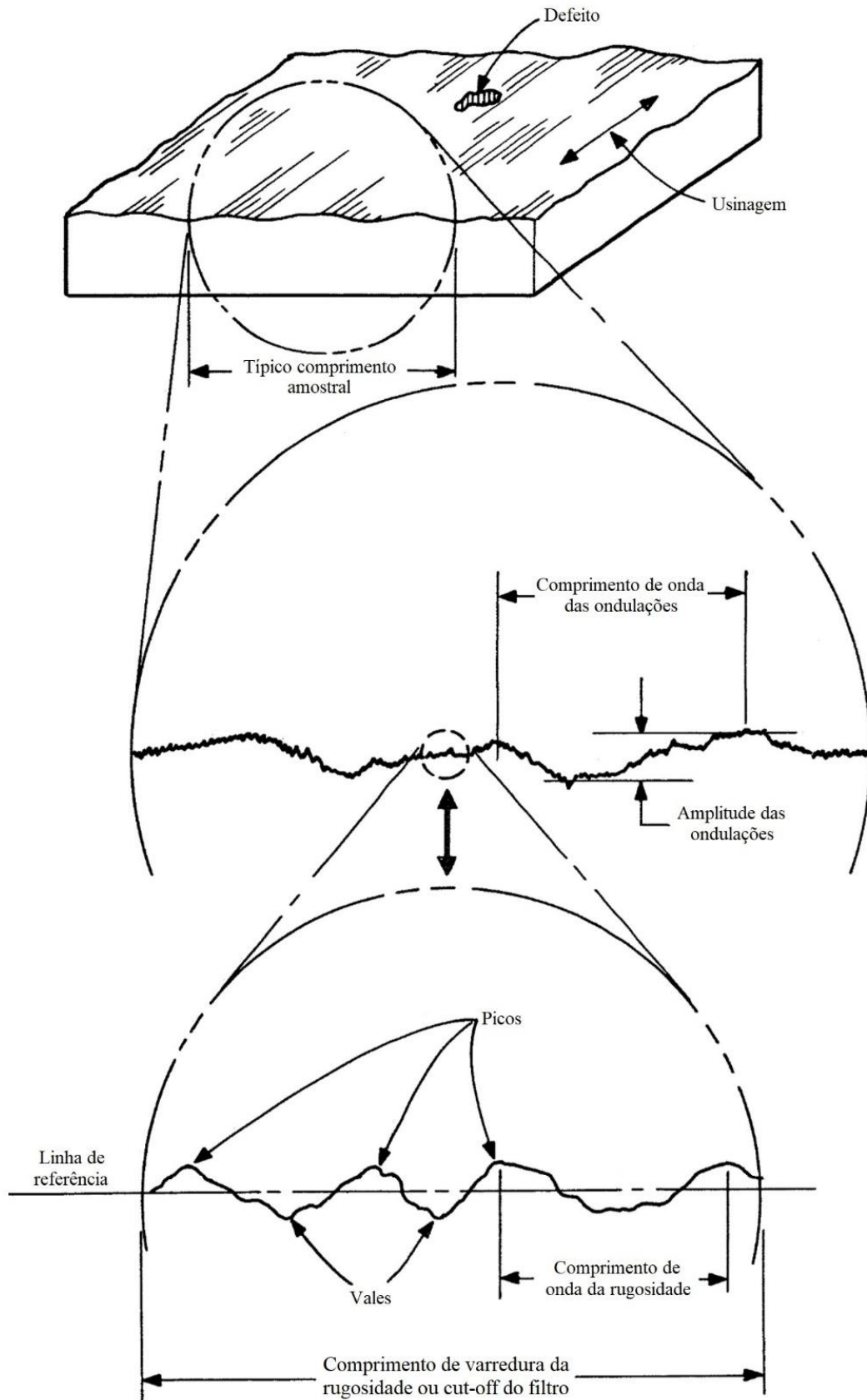


Figura 2.1: Tipos distintos de texturas que compõem a topografia de uma superfície. Adaptado de [16].



### 2.1.1. Parâmetros de Medição

Existem diversos parâmetros para se caracterizar a rugosidade de uma superfície, como rugosidade média, curtose – que descreve a frequência de desvios extremos na distribuição de irregularidades em uma superfície –, obliquidade – medida da assimetria das irregularidades de uma superfície – e amplitude – a distância vertical entre os picos e vales de uma superfície. Um dos parâmetros mais usados para se caracterizarem as rugosidades micrométrica e nanométrica é a rugosidade aritmética média,  $R_a$ . Seu valor é um padrão oficial na maioria dos países industrializados. Por simplicidade e praticidade, foi esse o parâmetro utilizado para se caracterizar a rugosidade de superfície neste trabalho. Considere um perfil de comprimento  $L$  sondado em uma superfície qualquer, em que a altura  $z(x)$  é medida no ponto  $x$  em relação a uma linha de referência, como na figura 2.2.  $R_a$  é então dado pela equação 2.1 [17].

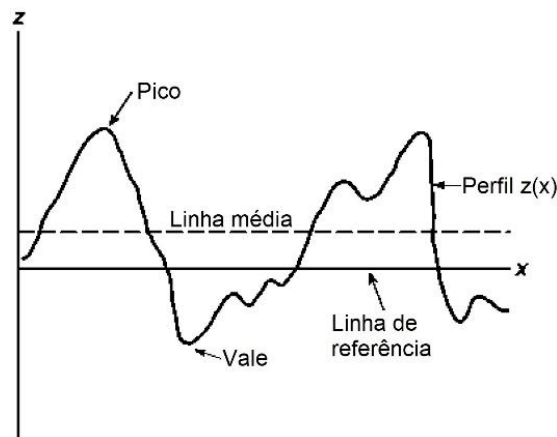


Figura 2.2: Esquema de um perfil  $z(x)$  em uma superfície qualquer. Adaptado de [17].

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x) - m| dx \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $m$  é a altura da linha média, dada pela equação 2.2 [17].

$$m = \frac{1}{L} \int_0^L z(x) dx \quad \text{Equação 2.2}$$

Em uma superfície, a altura de um ponto é função de sua posição  $(x, y)$ , e a equação 2.1 toma a forma da equação 2.3.

$$R_a = \frac{1}{L^2} \iint_0^{L^2} |z(x, y) - m| dA \quad \text{Equação 2.3}$$

onde  $dA$  é um infinitesimal de área, e  $m$  é agora dado pela equação 2.4.

$$m = \frac{1}{L^2} \iint_0^{L^2} z(x, y) dA \quad \text{Equação 2.4}$$

Uma superfície é composta por vários aspectos irregulares de rugosidades de diferentes escalas de comprimento, superpostos uns aos outros [18, 19]. Uma dada estrutura revela novas asperezas e irregularidades à medida que é analisada em maior detalhe, com uma maior magnificação. Em muitas superfícies, as rugosidades em diferentes escalas apresentam uma estrutura muito similar, comportamento chamado de autossimilaridade, como ilustra a figura 2.3. Tal comportamento é chamado de geometria fractal [18, 20, 21]. Assim, ao se medir, por exemplo, a área superficial real de uma superfície fractal, o valor da medição é dependente da unidade de medida. Quanto menor essa unidade, mais detalhes são observados e maior é a área medida. Visto que objetos de dimensão inteira (1, 2 ou 3, por exemplo), são assim definidos por apresentarem comprimento, área ou volume independente da unidade de medida, uma superfície fractal não é um objeto bidimensional: apresenta uma dimensão fractal entre 2 e 3 [20]. A dimensão fractal de uma superfície autossimilar pode ser medida e utilizada como um parâmetro de medição de rugosidade independente da escala de análise.

À exceção da dimensão fractal de superfícies autossimilares, portanto, o valor dos parâmetros de medição de rugosidade depende fortemente da resolução do equipamento de medição, do comprimento de varredura e do intervalo de amostragem, isto é, o comprimento transcorrido entre duas medições consecutivas de altura, visto que aquilo que é interpretado como rugosidade microscópica em um dado equipamento pode ser interpretado como ondulação macroscópica em outro. O valor de  $R_a$  e de outros

parâmetros comumente utilizados não são, pois, únicos para uma mesma superfície [18, 19, 22].

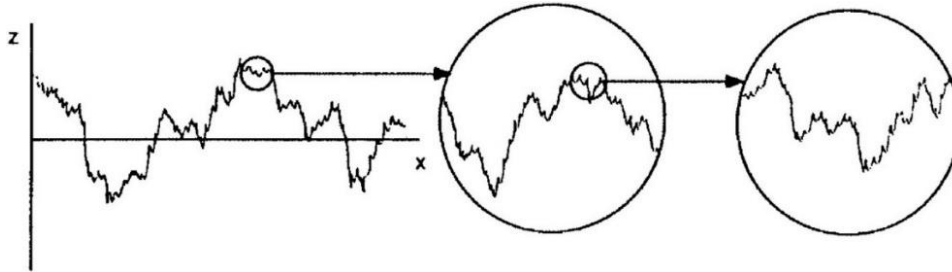


Figura 2.3: Descrição qualitativa de diferentes escalas de rugosidade superpostas umas às outras. [17]

### 2.1.2. Técnicas de Medição e Sua Influência Sobre a Medida

Faz-se, normalmente, uma distinção das técnicas de medição de rugosidade entre as escalas nanométrica e micrométrica. No primeiro grupo, estão, por exemplo, as técnicas de microscopia de tunelamento e microscopia de força atômica (AFM, na sigla em inglês). No segundo, estão técnicas como a sondagem mecânica e a microscopia óptica. Neste trabalho, fez-se uso de AFM e de sondagem mecânica, às quais serão dadas maior atenção.

A técnica de sondagem mecânica, como a perfilometria de ponta de prova, faz uso de um instrumento que amplifica e registra o movimento vertical de uma ponta enquanto esta desliza a uma velocidade constante sobre a superfície. Como esquematizado na figura 2.4, um perfilômetro de ponta de prova consiste em um braço com uma ponta em sua extremidade, acoplado a um transdutor para transformar o movimento mecânico da ponta em um sinal elétrico. Uma base motorizada move a amostra lateralmente sob a ponta. Este método apresenta como vantagens sua praticidade, baixo custo e velocidade de medição de perfis, além de ótimas reprodutibilidade e resolução vertical.

A técnica de AFM, assim como a perfilometria de ponta de prova, também depende de uma ponta de varredura, mas é capaz de produzir imagens de resolução atômica. Sua desvantagem, contudo, encontra-se em suas menores velocidade e área de medição. O AFM pode ser operado em diversos modos, as diferenças entre os quais se

referem fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra no momento da varredura e às formas de se movimentar a ponta sobre a superfície a ser estudada. Em um típico AFM, ilustrado na figura 2.5, uma ponta na extremidade de uma haste flexível (cantiléver) é posta em contato suave com a superfície da amostra. Forças atrativas de van der Waals com a amostra e forças de repulsão devidas à sobreposição dos orbitais eletrônicos da ponta com os da amostra provocam uma deflexão no cantiléver, detectada por um sensor óptico, à medida que um sistema piezoelétrico move a amostra sob a ponta.

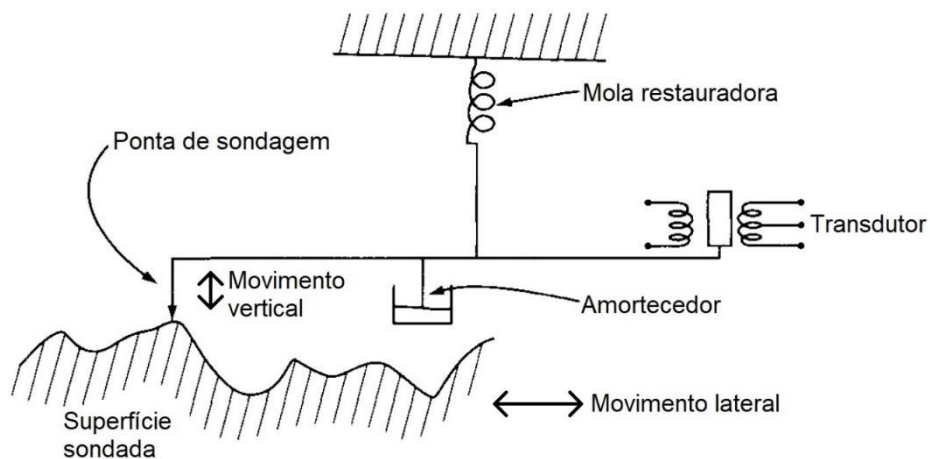


Figura 2.4: Esquema de funcionamento de um perfilômetro de ponta de prova. Adaptado de [23].

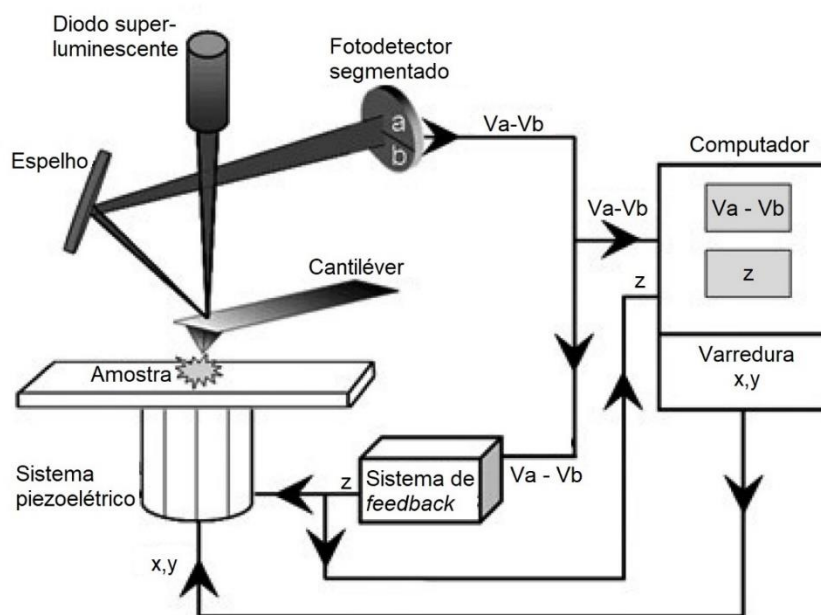


Figura 2.5: Diagrama geral de um microscópio de força atômica. [24]

O modo de operação descrito acima é conhecido como modo contato. Já no modo contato intermitente, aproxima-se a ponta a uma dada distância da superfície. Um piezoelétrico acoplado ao cantiléver o faz vibrar perto de sua frequência de ressonância, de forma a tocar a amostra periodicamente. As forças entre a ponta e a superfície mudam a amplitude das oscilações – forças mais fracas permitem uma maior amplitude. A amplitude de oscilação é captada pelo sistema óptico, que alimenta um mecanismo eletrônico de retroalimentação destinado a ajustar a altura do cantiléver, a fim de manter constante a amplitude de oscilação durante a varredura. A vantagem deste método é a menor chance de se danificar a amostra ou a própria ponta, além de minimizar o atrito entre as duas.

O sistema óptico consiste em um feixe de luz, espelhos e um fotodetector segmentado. O feixe de luz - um laser, por exemplo – atinge e é refletido pela parte de cima do cantiléver, oposta à ponta, sendo direcionado por um conjunto de espelhos até o fotodetector. Inicialmente ajustam-se os espelhos para que o feixe incida no centro do detector, com o cantiléver ainda em sua posição neutra, afastado da amostra. À medida que as forças atuam sobre o cantiléver, o feixe é direcionado a um dos segmentos do detector, criando uma diferença de potencial que gera um sinal elétrico.

Conforme discutido anteriormente, a rugosidade medida depende da resolução do instrumento de medição, visto que a topografia de uma superfície é composta de rugosidades em diferentes escalas superpostas umas às outras. Para as técnicas que utilizam uma ponta de varredura, como as discutidas aqui, a resolução lateral está relacionada ao tamanho, ou raio, da ponta. Quanto menor a ponta, melhor a resolução lateral. Como as pontas de AFM costumam ser menores que aquelas de perfilômetros, é esperado que uma medida de AFM seja mais acurada.

POON e BHUSHAN [19] mediram perfis com aproximadamente o mesmo comprimento e passo de amostragem sobre um mesmo substrato de vidro cerâmico com as duas técnicas. O resultado encontra-se na figura 2.6. O perfil foi afetado pela diferença entre a resolução lateral das pontas. Eles simularam também o efeito do raio da ponta do cantiléver do AFM sobre um mesmo perfil traçado. Como mostra a figura 2.7, o perfil original foi distorcido com o aumento do raio. O aumento no tamanho da ponta resultou em uma subestimação da rugosidade medida.

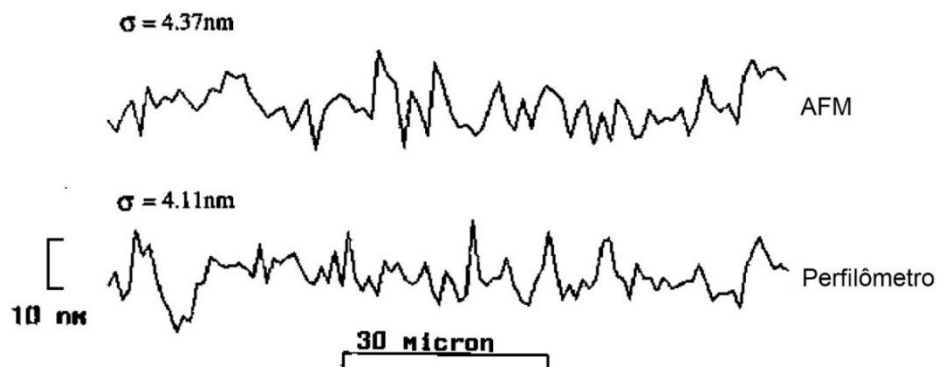


Figura 2.6: Comparação de perfis traçados por um AFM e um perfilômetro de ponta de prova, de resoluções laterais aproximadas de  $0,16 \mu\text{m}$  e  $0,2 \mu\text{m}$ , respectivamente. Adaptado de [19].

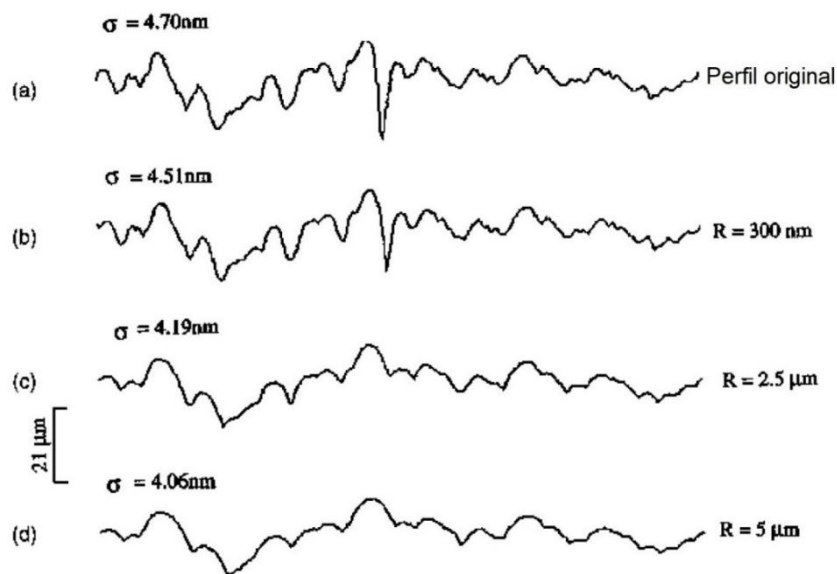


Figura 2.7: Simulação de diferentes perfis traçados por pontas de diferentes raios  $R$  sobre o perfil original de AFM, com ponta de raio igual a  $160 \text{ nm}$ . Adaptado de [19].

O tamanho do perfil varrido também tem sua influência. A medida de rugosidade deve ser feita em um comprimento grande o suficiente para prover um valor que representa bem o local escolhido do ponto de vista estatístico. Além disso, visto que irregularidades de comprimentos de onda cada vez maiores passam a ser incluídas à medida que cresce o tamanho de varredura [22], o aumento deste eleva a rugosidade [19]. À medida que o tamanho de varredura se aproxima dos maiores comprimentos de onda presentes na topografia, a rugosidade se aproxima de um valor aproximadamente constante, como visto na figura 2.8.

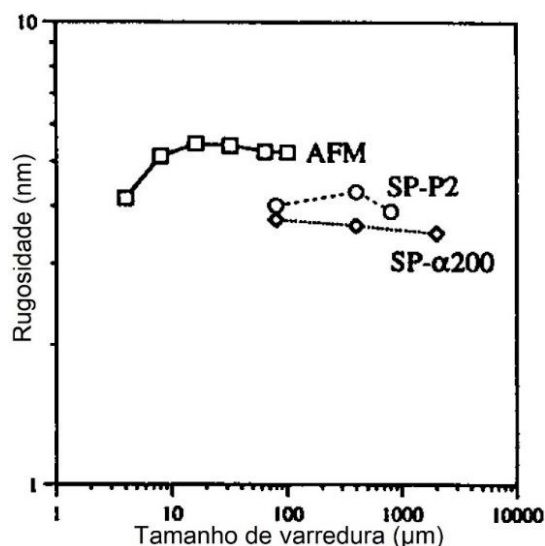


Figura 2.8: Variação da rugosidade, tal como medida por um AFM e dois perfilômetros de ponta de prova distintos, com o tamanho de varredura. Adaptado de [19].

Já o intervalo de amostragem, se muito pequeno, implica em informação redundante; se grande demais, causa um alisamento ou suavização do contorno da superfície. Isso foi observado também por POON e BHUSHAN [19]. Um mesmo perfil traçado por um AFM tornou-se mais suave quando feito com um intervalo de amostragem maior, embora o valor da rugosidade tenha permanecido aproximadamente constante. Já para um intervalo de amostragem grande demais, contudo, a rugosidade pode, sim, mudar. Na simulação de um perfil senoidal, a rugosidade calculada não variou significativamente quando se reduziu o número de pontos de amostragem por comprimento de onda. Abaixo de seis pontos por comprimento de onda, porém, tanto o aspecto do perfil quanto a rugosidade mudaram drasticamente. Ambos os resultados são mostrados na figura 2.9.

Ao se escolherem o tamanho de varredura e o intervalo de amostragem, portanto, deve-se considerar o fenômeno físico ou aplicação tecnológica a ser estudada, para que um parâmetro de rugosidade apropriado possa ser obtido. Se as irregularidades de uma superfície possuem comprimentos de onda maiores que o tamanho da área de contato do fenômeno de interesse, então o tamanho de varredura deve ser o mesmo que este. Caso as irregularidades tenham um comprimento de onda máximo inferior à área de contato do fenômeno de interesse, contudo, o tamanho da varredura pode ser igual a esse limite máximo [19]. Neste trabalho, o fenômeno de interesse é a formação das incrustações salinas. Como as primeiras partículas de carbonato de cálcio a se nuclearem são

nanométricas, o estudo da rugosidade em escala também nanométrica pode se mostrar importante para descrever a tendência incrustante da superfície.

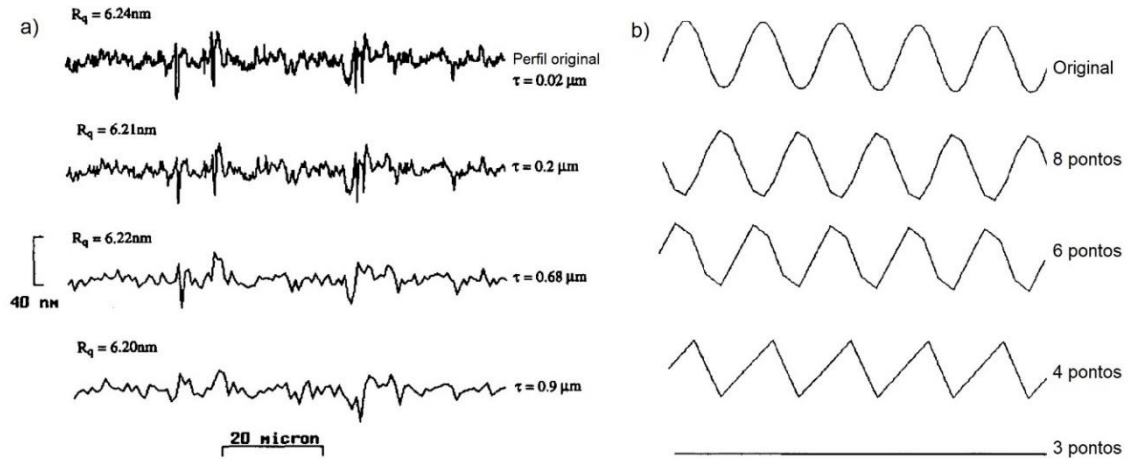
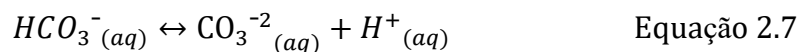
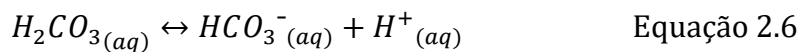
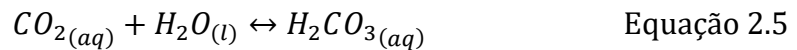


Figura 2.9: Efeito do intervalo de amostragem sobre a rugosidade medida em uma superfície. Em (a), um mesmo perfil foi medido por AFM com diferentes intervalos de amostragem  $\tau$ . Em (b), a simulação de um perfil senoidal é distorcida quando se reduz o número de pontos de amostragem por comprimento de onda. Adaptado de [19].

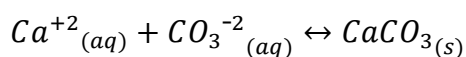
## 2.2. Carbonato de Cálcio

### 2.2.1. Cinética de Precipitação

A cinética de nucleação do carbonato de cálcio é dada pelas reações químicas das equações 2.5 a 2.8 [25]. Dada a presença dos íons  $H^+$  e do ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), o equilíbrio químico é fortemente influenciado pelo pH do meio. O equilíbrio entre as espécies carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) e  $H_2CO_3$  como função do pH da solução pode ser visto na figura 2.10.







Equação 2.8

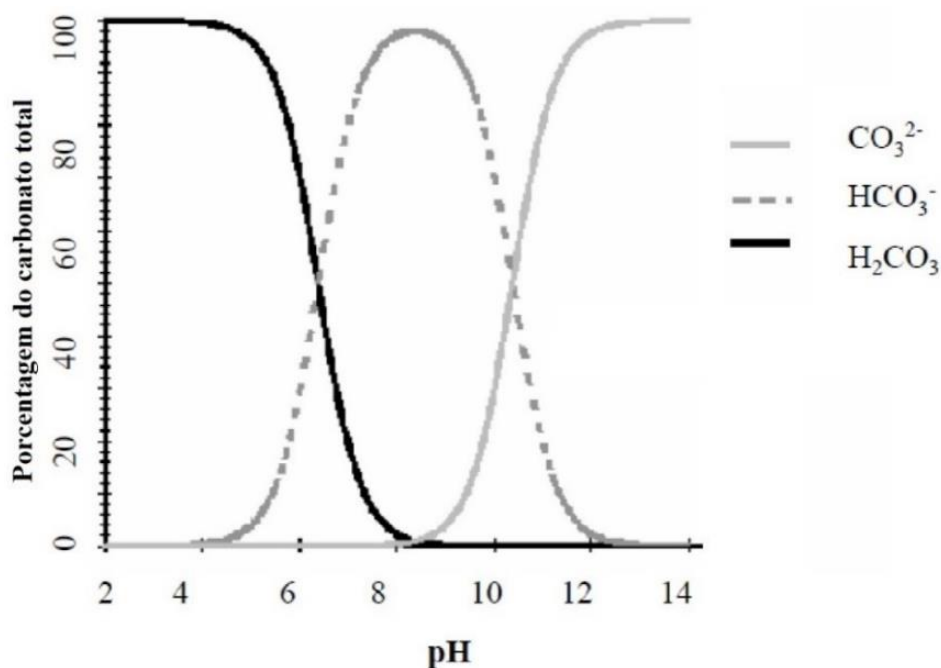


Figura 2.10: Porcentagem das espécies  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  e  $H_2CO_3$  como função do pH. Adaptado de [25].

Um aumento no pH do meio promove a dissociação de  $HCO_3^-$ , o que, por sua vez, promove a formação de  $CaCO_3$ . A medição do pH é, portanto, essencial para o monitoramento da cinética de precipitação, visto que o pH se reduz ao longo do processo. A supersaturação do sistema e, pois, as taxas de nucleação e crescimento de  $CaCO_3$ , podem ser controladas pelo pH inicial da solução. Quanto mais alto o pH, maior será a supersaturação, e mais rápida será a formação de  $CaCO_3$  [26].

Outro meio de se controlar a supersaturação do sistema é com a pressão parcial de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), visto que um aumento desta causa um aumento na quantidade total de carbonato na solução, distribuído entre as espécies  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$ . O grau de supersaturação é proporcional ao conteúdo total de carbonato presente, de modo que uma maior pressão parcial de  $CO_2$  acarreta uma maior cinética de precipitação [27].

### 2.2.2. Influência da Superfície

A nucleação das partículas de  $\text{CaCO}_3$  pode tanto ser heterogênea, ou seja, ocorrer na superfície da amostra e do recipiente da solução, quanto homogênea, isto é, ocorrer uniformemente no seio da solução. No primeiro caso, os íons incrustantes são transportados para a superfície, onde reagem entre si e nucleiam as primeiras partículas de sal. No segundo caso, os íons reagem e formam as partículas de sal no seio da solução, para somente então estas serem transportadas para a superfície e a ela aderirem.

Se a nucleação for heterogênea, espera-se uma maior interação entre a fase que se nucleia e o substrato. Isso, por sua vez, acarreta uma maior aderência do sal à superfície, assim como em um depósito mais compacto e resistente. Se o substrato não tiver efeito sobre a nucleação, contudo, esta ocorrerá de forma homogênea na solução, reduzindo a aderência do depósito à superfície. A figura 2.11 ilustra a diferença entre os dois casos.

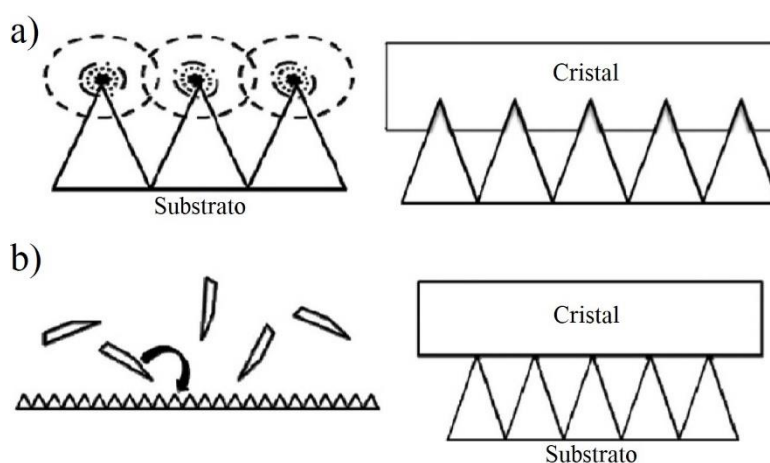


Figura 2.11: Esquematisação dos processos de (a) nucleação heterogênea e (b) nucleação homogênea. [8]

Alguns grupos [3, 6, 8] já realizaram ensaios de incrustação a fim de se verificar qual o tipo predominante de nucleação, isto é, para se determinar se a superfície das amostras tende ou não a sofrer e facilitar a incrustação das espécies salinas. Nesses ensaios, as soluções dos íons precursores são vertidas uma na outra, formando uma só solução supersaturada do sal incrustante, que começa a se precipitar. Nos ensaios de deposição, especificamente, a amostra é submersa imediatamente após a mistura ser feita e retirada depois de um determinado período de tempo. Já nos ensaios de adesão, a

amostra também é submersa por igual período de tempo, mas somente depois que a mistura já foi feita e se deu tempo o suficiente para se permitir a nucleação homogênea dos sais. Como mostra a figura 2.12, a massa incrustada é menor nos ensaios de adesão, prova de que o principal processo de incrustação é o de nucleação e crescimento dos sais diretamente sobre a superfície, e que a deposição de partículas já formadas em solução tem menor importância.

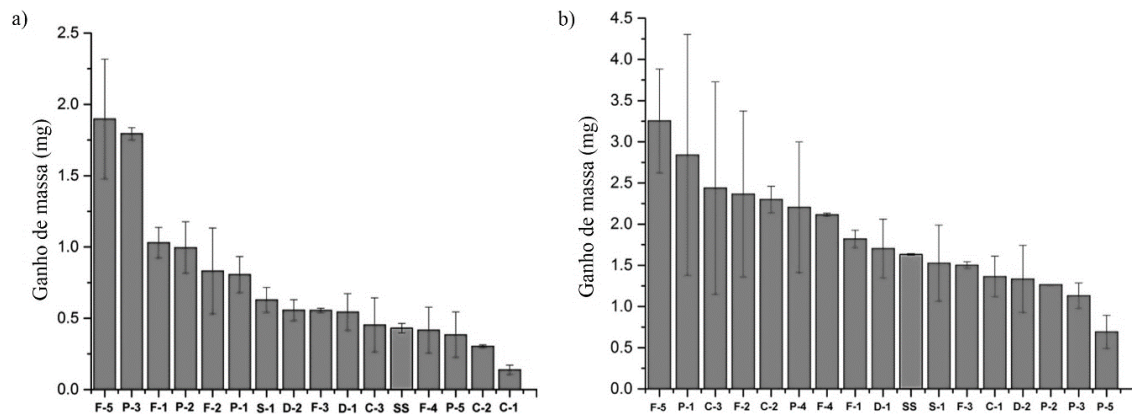


Figura 2.12: Ganho de massa de substratos diversos em (a) ensaios de adesão e (b) ensaios de deposição, ambos em regime turbulento. A amostra SS é o substrato de referência, de aço inoxidável. Adaptado de [6].

Sabendo-se que a superfície é um fator importante no processo de incrustação salina, resta entender como medir a tendência incrustante de diversos substratos. Na literatura, embora alguns grupos tenham afirmado que superfícies mais rugosas possuem uma maior tendência a sofrerem incrustação – seja pelo maior número de sítios de nucleação da incrustação [13], pela proteção que os vales dão às partículas incrustadas [14], pela maior área da superfície [15] ou pela maior ancoragem mecânica das partículas de sal à superfície [9, 15] –, não parece haver consenso a respeito da influência da rugosidade sobre a quantidade de depósito salino que se forma sobre a mesma.

Alguns autores [13-15] observaram uma correlação entre as duas, tal que quanto maior a rugosidade de superfície, maior ou mais rápida a formação da incrustação salina, como mostra a figura 2.13, onde o tempo de indução se refere àquele necessário para a formação da primeira camada do depósito, enquanto a textura de superfície se refere ao produto da largura pela profundidade das suas irregularidades.

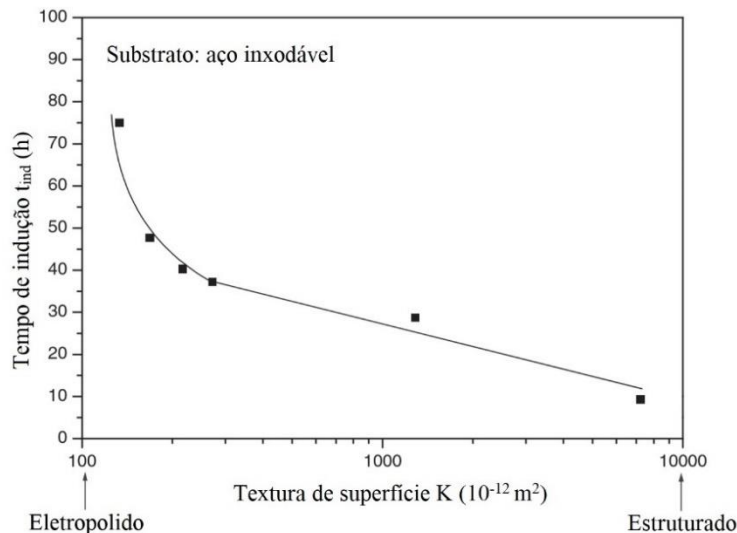


Figura 2.13: Correlação entre o tempo de formação da primeira camada do depósito salino e a rugosidade da superfície de amostras de aço inoxidável. Adaptado de [14].

Outros autores [2, 8] observaram a influência de sítios de nucleação ao utilizarem superfícies micro e nanoestruturadas que replicassem a característica hidrofóbica e autolimpante das folhas de lótus, a fim de se observar se tais estruturas eram anti-incrustantes. CHEONG *et al.* [8], cujos resultados se encontram na figura 2.14, utilizaram recobrimentos poliméricos, enquanto KUMAR *et al.* [2] utilizaram recobrimentos de DLC dopados com silício, como mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura da figura 2.15. O silício foi utilizado como dopante para modificar propriedades do filme como energia de superfície. Em ambos os casos, contudo, as superfícies nanoestruturadas apresentaram desempenho pior que aquelas que não passaram pelo processo de nanoestruturação. A textura da superfície nanoestruturada agiu como sítios preferenciais para a nucleação dos cristais salinos, o que facilitou seu crescimento sobre a superfície. CHEONG *et al.* [8] observaram, ainda, que, quanto menor a rugosidade média da superfície, maior a formação do depósito.

Há ainda autores [2, 3, 6, 7, 12] que observaram uma correlação fraca, pouco aparente, ou até mesmo nenhuma, entre a rugosidade da superfície e a incrustação. RODRIGUES [12], por exemplo, não obteve uma boa regressão linear para o gráfico de massa incrustada versus rugosidade, medida por perfilometria de ponta de prova, de substratos compósitos de partículas de sílica dispersas em matriz epóxi, como mostra a figura 2.16a – sequer pôde descartar a hipótese de o coeficiente angular da reta do ajuste ser igual a zero. Os resultados de VAZIRIAN *et al.* [6] foram semelhantes, como revela a figura 2.16b.

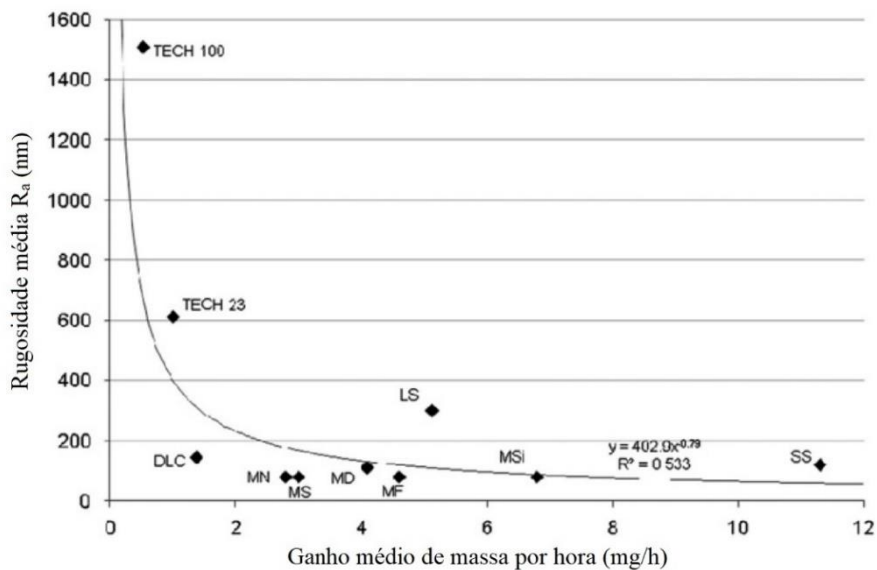


Figura 2.14: Correlação entre rugosidade e formação de depósito salino sobre superfícies de aço inoxidável (SS) com recobrimentos compósitos (TECH 100), termoplásticos (TECH 23), de DLC e poliméricos nanoestruturados de acrilatos (MSi, MS, MN, MF, MD, LS). Adaptado de [8].

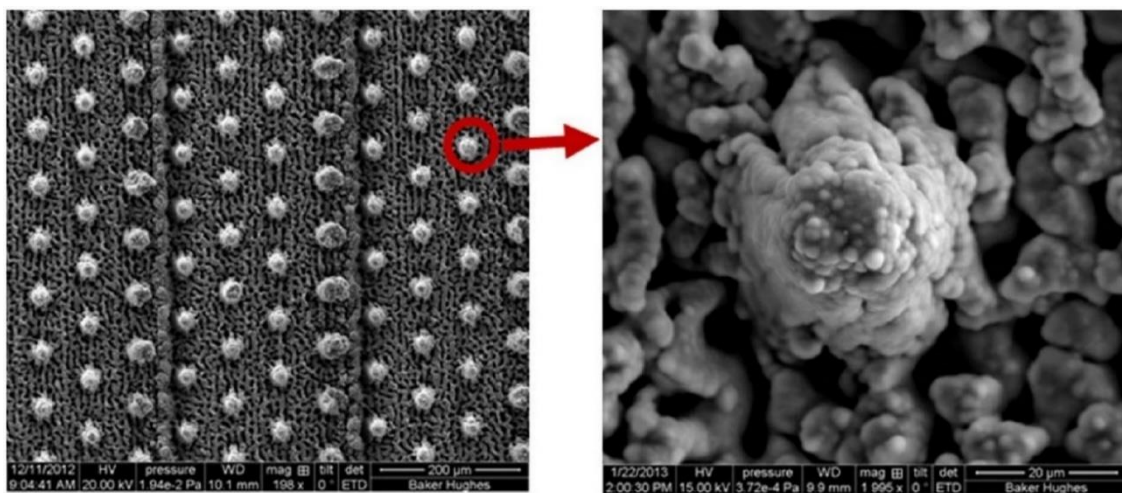


Figura 2.15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um recobrimento de DLC micro e nano estruturado. À esquerda, vista superior da superfície. À direita, detalhes de um micropilar em maior aumento. [2]

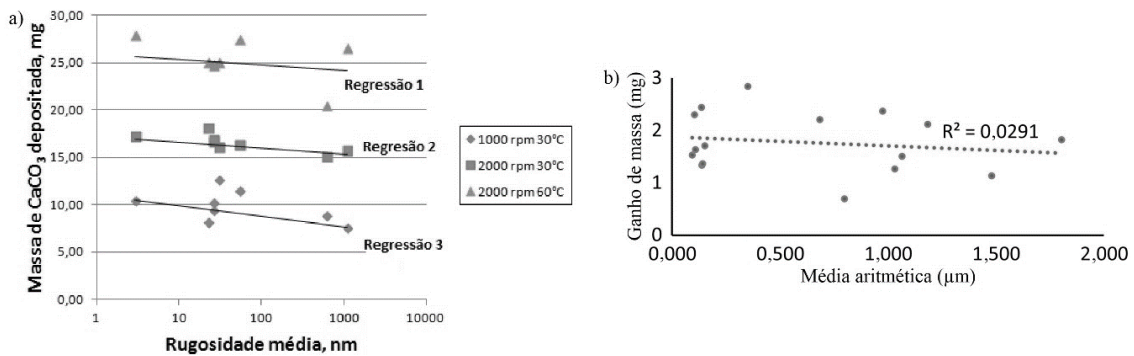


Figura 2.16: Resultados de ensaios de incrustação do tipo cilindro rotatório em função da rugosidade das amostras, obtidos por (a) RODRIGUES [12] e (b) VAZIRIAN *et al.* [6]. Em (a), os ensaios foram realizados em diferentes velocidades de rotação e temperatura.

A falta de consenso na literatura mostra que o fenômeno da incrustação salina não é perfeitamente compreendido, ou, ainda, que a influência da superfície não é ainda bem entendida.

### 2.3. Revestimentos de Carbono

O carbono, devido a sua estrutura eletrônica, é capaz de formar estruturas variadas, cristalinas ou amorfas, com propriedades bastante diferentes. Isso ocorre devido à hibridização de seus orbitais eletrônicos: seus orbitais s e p da camada mais externa são capazes de se hibridizar, formando orbitais sp de mesma energia. Caso o orbital s se hibridize com os três orbitais p, dá-se origem a quatro orbitais sp<sup>3</sup> de mesma energia, a um ângulo de 109,5° entre si, formando um tetraedro em cujo centro se encontra o núcleo do átomo de carbono. É o caso do diamante, onde cada átomo de carbono faz quatro ligações  $\sigma$  com seus vizinhos, em uma estrutura cúbica de face centrada [28].

O orbital s pode também se hibridizar com dois dos orbitais p, formando os orbitais sp<sup>2</sup>, coplanares, a um ângulo de 120° entre si, enquanto o orbital p restante encontra-se normal a esse plano. É o caso do grafite: em cada camada atômica, os átomos de carbono se ligam uns aos outros por meio de fortes ligações  $\sigma$  feitas pelos orbitais sp<sup>2</sup> e por meio de fracas ligações  $\pi$  normais ao plano, enquanto as camadas em si se atraem por forças de van der Waals ainda mais fracas, resultando em uma estrutura hexagonal compacta [28].

Já o carbono amorfo não possui ordem de longo alcance, e a ordem de curto alcance dos átomos pode apresentar uma ou mais de três configurações:  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp^1$ . Na hibridização  $sp^1$ , dois elétrons formam fortes ligações  $\sigma$  feitas pelos orbitais  $sp^1$ , enquanto os dois elétrons restantes da camada mais externa, em orbitais  $p$  ortogonais, formam fracas ligações  $\pi$  [28].

Nas últimas décadas, uma série de novas estruturas de carbono, além do grafite e do diamante, foram descobertas. Esta revisão será focada nas formas utilizadas neste trabalho: o carbono amorfo tipo diamante e o grafeno.

### 2.3.1. Carbono Amorfo Tipo Diamante

No DLC, uma fração dos átomos de carbono se encontra no estado hibridizado  $sp^2$ , enquanto outra se encontra no estado hibridizado  $sp^3$ . Esse material pode ser produzido na forma de filmes finos depositados sobre substratos por uma variedade de técnicas, como deposição por feixe de íons, arco catódico filtrado, *magnetron sputtering* ou deposição química de vapor, e apresenta uma série de propriedades similares às daquelas do diamante, como inércia química, baixo coeficiente de fricção e elevadas dureza, resistividade elétrica e condutividade térmica [28-31]. Pode ainda ser dopado com outros elementos, como nitrogênio, silício, flúor e metais, de forma a modificar suas propriedades [31].

A literatura reporta uma redução do processo de formação de incrustações salinas sobre uma superfície quando esta é revestida por DLC, seja ele dopado ou não [2-6, 9]. Por exemplo, a figura 2.17 [4] mostra o efeito do polimento eletroquímico e do recobrimento de DLC dopado com silício na resistência oferecida ao fluxo de calor através de uma superfície de aço inoxidável em um trocador de calor, visto que a formação do depósito salino reduz a condutividade térmica através da mesma. Já a tabela 2.1 [3] mostra o efeito de dois recobrimentos à base de DLC na redução do depósito salino formado quando comparados ao substrato de referência, uma liga de níquel.

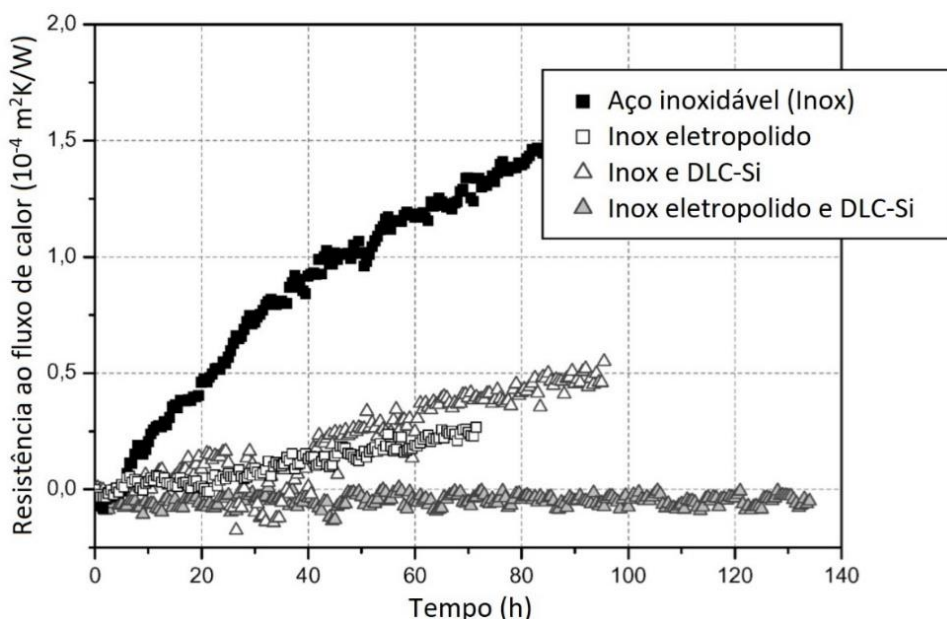


Figura 2.17: O eletropolimento e o recobrimento de DLC dopado com silício retardam a formação da camada salina sobre a superfície, retardando também o aumento na resistência ao fluxo de calor através desta. Adaptado de [4].

Tabela 2.1: Ganho de massa após duas horas de imersão em salmoura em condições de escoamento laminar e turbulento. Adaptado de [3].

Superfície	Ganho de massa (mg)	
	Escoamento laminar	Escoamento turbulento
Liga de Ni 718	$12,0 \pm 2,5$	$27,1 \pm 5,8$
DLC1	$2,7 \pm 0,2$	$6,7 \pm 5,2$
DLC2	$3,1 \pm 1,4$	$3,2 \pm 1,8$

### 2.3.2. Grafeno

Grafeno é um material bidimensional, de apenas uma camada atômica de espessura. Foi obtido pela primeira vez por exfoliação mecânica de pequenos platôs de grafite pirolítico altamente orientado, por NOVOSELOV *et al.* [32], que constataram que suas propriedades eletroeletrônicas possivelmente o tornam o melhor substituto do silício para ser aplicado em transistores menores e de melhor desempenho que os atuais. Algumas de suas propriedades são mobilidade de portadores de carga, resistência mecânica e condutividades elétrica e térmica extremamente elevadas [32, 33].



Já se reportou o uso do grafeno como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas [34, 35]. O substrato é protegido pelo grafeno graças a sua impermeabilidade e inércia química [35]. Não há relatos, contudo, do seu potencial de retardar a nucleação e crescimento da incrustação salina.

### 3. Materiais e Métodos

As amostras submetidas aos tratamentos de superfície e ensaios de incrustação foram preparadas conforme esquematizado na figura 3.1 e detalhado nos capítulos 3.1 a 3.3. Os métodos de caracterização de superfície utilizados são explanados no capítulo 3.4, enquanto a metodologia do ensaio de incrustação de  $\text{CaCO}_3$  é elucidada no capítulo 3.5.

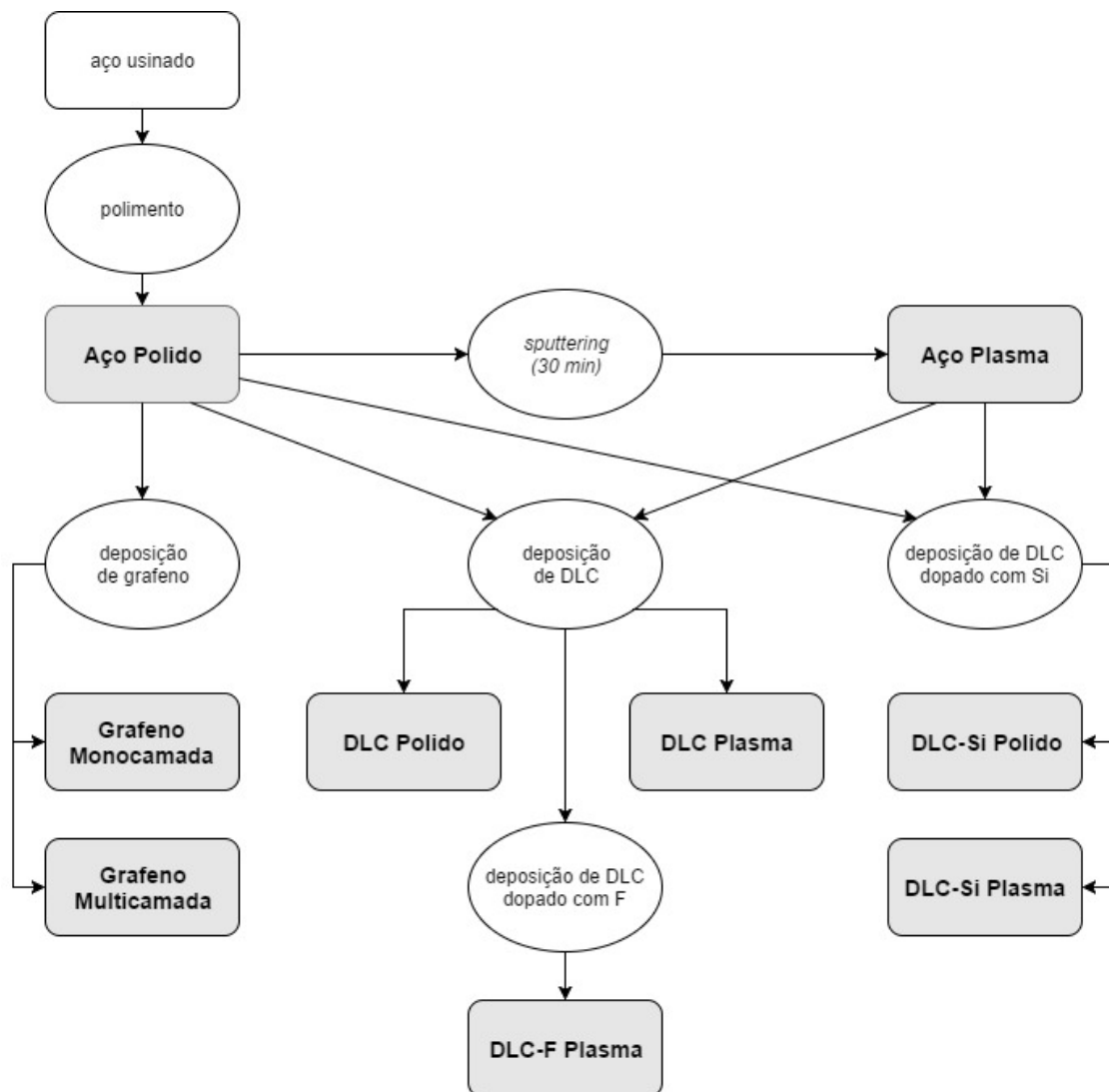


Figura 3.1: Fluxograma do processo de preparação de amostras. As elipses se referem aos tratamentos de superfície realizados. Nas caixas com fundo cinza estão os nomes das amostras utilizadas neste trabalho.

### 3.1. Substratos de Aço

As amostras utilizadas são pequenos cilindros de aço inoxidável 304, de 12,0 mm de diâmetro e altura de dimensão comparável. Em uma das faces planas, foi usinada uma rosca, de modo que a amostra pudesse ser atarraxada a um misturador para realização dos ensaios de incrustação de  $\text{CaCO}_3$ . Os tratamentos de superfície e deposição dos filmes foram realizados na outra face plana, oposta à rosca.

Todas as amostras foram submetidas a um processo de lixamento e polimento. Durante o primeiro, uma lixa de carbetto de silício foi utilizada até que se pudessem observar na amostra somente os riscos paralelos provenientes da lixa. Esta foi então trocada por outra de menor granulometria, com a qual se repetiu o processo, mas desta vez na direção perpendicular aos riscos da lixa anterior. Assim se sucedeu com lixas de menor granulometria até a lixa de *mesh* 2500. Findado o lixamento, começou-se o polimento, com panos de polimento e pastas de diamante de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , nesta ordem, obedecendo-se à mesma rotina do lixamento. Esse tratamento deu origem à amostra denominada Aço Polido.

Todas as outras amostras foram preparadas a partir de amostras de aço polido, não antes de serem submetidas a um processo de limpeza. Este consistiu em jateamento com água destilada, imersão em um béquer com álcool isopropílico em um banho ultrassônico por 30 min, um novo jateamento com água destilada, e jateamento com ar medicinal pressurizado, composto dos gases oxigênio e nitrogênio na razão 21:79. Para a secagem completa, a amostra foi então mantida em uma estufa a 100 °C por uma hora.

Uma vez limpa, uma das amostras de aço polido foi posta sobre o catodo de uma câmara de deposição química de vapor assistida por plasma de radiofrequência (rf-PECVD, na sigla em inglês), ilustrada na figura 3.2. Em um típico processo de rf-PECVD, gases precursores são injetados em uma câmara de vácuo e ionizados com a aplicação de um potencial elétrico alternado, formando um plasma composto por espécies neutras, íons e elétrons. Espécies carregadas são atraídas pelo potencial elétrico de sinal contrário aplicado sobre o substrato, sobre o qual colidem.

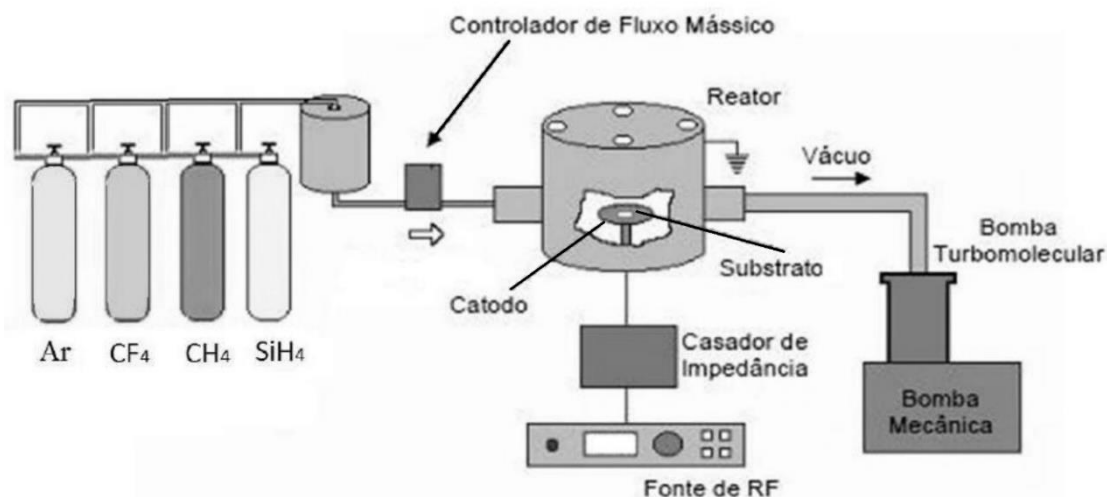


Figura 3.2: Ilustração do sistema de rf-PECVD usado para o ataque do aço por *sputtering* e para a deposição dos recobrimentos à base de DLC. [7]

A câmara é conectada a duas bombas de vácuo, uma mecânica e outra turbomolecular, que, juntas, atingem uma pressão de base na câmara em torno de  $10^{-5}$  mbar. Uma vez atingido esse vácuo, liberou-se um fluxo de argônio, gás inerte, para dentro da câmara e abriu-se o plasma, com um potencial de autopolarização no catodo de -800 V. Os íons de argônio ( $Ar^+$ ) são atraídos pelo catodo, colidem com o substrato de aço – ejetando alguns átomos da sua superfície, processo chamado de *sputtering* – e nele se recombinam com um elétron. O átomo de argônio então se desorve da superfície. Foi permitido que o plasma realizasse um *sputtering* sobre a superfície de aço polido por 30 min, tanto para remoção da camada de óxido e de outras impurezas, como também para modificar sua topografia. Esse tratamento deu origem à amostra denominada Aço Plasma.

### 3.2. Recobrimentos de Grafeno

São duas as amostras de aço inoxidável recobertas com grafeno neste trabalho: uma com uma única camada de grafeno, denominada Grafeno Monocamada, e outra com quatro camadas de grafeno, denominada Grafeno Multicamada. Esses recobrimentos foram depositados pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, de acordo com a metodologia desenvolvida por CUNHA [36], detalhada a seguir. A câmara de deposição consiste em um reator de

deposição química de vapor (CVD, na sigla em inglês), conectado a uma bomba de vácuo turbomolecular, esta conectada em série a uma bomba de vácuo mecânica. Em um típico processo de CVD, precursores voláteis são transportados na fase de vapor e se adsorvem a um substrato aquecido, sobre o qual se decompõem. Durante a pirólise dos reagentes, o recobrimento se nucleia e cresce sobre o substrato, enquanto os produtos voláteis da reação sobre a superfície são desorvidos.

Em uma barra de grafite, uma fina região abriga um aquecedor ôhmico composto por uma resistência elétrica de cobre. Sobre o aquecedor de grafite, uma folha de cobre de 25  $\mu\text{m}$  de espessura serve como um catalisador metálico e como substrato para a deposição. Fez-se, na câmara, um vácuo abaixo de  $10^{-6}$  Torr. A folha de cobre foi então recozida a 900 °C por 30 min sob uma atmosfera de gás hidrogênio, a fim de se removerem a camada de óxido e quaisquer defeitos de superfície da folha, assim como aumentar o tamanho de grão do cobre. Um fluxo de 1,0 sccm de gás metano diluído em 10,0 sccm de gás hidrogênio foi então liberado, por até 30 min, a fim de se depositar grafeno sobre o substrato, que permaneceu entre 850 °C e 950 °C. A pressão de trabalho da câmara foi da ordem de  $10^{-3}$  Torr.

Uma vez depositado sobre o cobre, o grafeno foi então transferido para o substrato de interesse. De forma geral, primeiro uma camada de polimetil-metacrilato (PMMA) foi depositada sobre o grafeno, para então o cobre ser dissolvido em um banho químico. O conjunto PMMA/grafeno foi levado ao substrato de aço inoxidável, e a camada polimérica foi em seguida dissolvida por um solvente.

A deposição do filme de PMMA se deu por *spin coating*. PMMA líquido foi adicionado sobre o grafeno, e este, girado a aproximadamente 2500 rpm por 60 segundos. O polímero, uniformemente espalhado sobre o grafeno, foi curado a 160 °C por 5 min, resultando em uma camada de espessura menor que 300 nm firmemente ligada ao grafeno.

A próxima etapa, a de dissolução do cobre, se deu em um banho 0,1 M de persulfato de amônia ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) por 24 horas. O conjunto flutuante de PMMA/grafeno foi então lavado em múltiplos banhos de água deionizada, sendo “pescado” de um banho para o outro, com o auxílio de uma base de transferência de Si/SiO<sub>2</sub>. Após a última lavagem, o conjunto foi levado para o substrato de aço inoxidável, aquecido e deixado

para secar ao ar. O polímero foi, enfim, removido do conjunto mantendo-se a amostra em um banho de acetona por uma noite.

### 3.3. Recobrimentos à Base de Carbono Amorfo Tipo Diamante

Os recobrimentos de DLC foram depositados em uma câmara de rf-PECVD. Ao contrário do argônio, utilizado para o *sputtering*, as espécies carregadas do plasma dos gases precursores do recobrimento são reativas. Ao colidirem com o substrato, essas espécies reagem entre si, permitindo a nucleação e crescimento do filme, enquanto os produtos voláteis são dessorvidos. Como mostrou o fluxograma da figura 3.1, três tipos de DLC foram depositados: DLC puro, DLC dopado com silício (DLC-Si) e DLC dopado com flúor (DLC-F). A dopagem do DLC, tanto por silício quanto por flúor, foi realizada a fim de se modificarem as propriedades do filme de DLC, como sua morfologia e rugosidade. A tabela 3.1 detalha as etapas de deposição de cada revestimento, o tempo de duração de cada uma e quais os gases precursores e os potenciais de autopolarização utilizados.

Tabela 3.1: Parâmetros do processo de tratamento a plasma e deposição dos recobrimentos de DLC, puros e dopados com silício e flúor.

Amostras	1ª etapa			2ª etapa			3ª etapa			4ª etapa		
	Gás	Potencial (V)	Tempo (min)	Gás	Potencial (V)	Tempo (min)	Gás	Potencial (V)	Tempo (min)	Gás	Potencial (V)	Tempo (min)
Aço Plasma	Ar	-800	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DLC Polido		-500	10	SiH <sub>4</sub>	-500	3	CH <sub>4</sub>	-800	120	-	-	-
DLC Plasma		-800	30				CH <sub>4</sub>	-800	120	-	-	-
DLC-Si Polido		-500	10				CH <sub>4</sub>	-800	60	-	-	-
DLC-Si Plasma		-800	30				CH <sub>4</sub>	-800	60	-	-	-
							SiH <sub>4</sub>	-800	60	-	-	-
DLC-F Plasma		-500	30				CH <sub>4</sub>	-300	120	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-360	10

Antes de serem postas sobre o catodo da câmara de deposição, as amostras passaram pelo processo de limpeza já descrito no capítulo 3.1. Na câmara, após atingida a pressão de base em torno de  $10^{-5}$  mbar, liberou-se o fluxo de gás argônio e abriu-se o

plasma a fim de se realizar um *sputtering* na superfície, para remover impurezas (somente por 10 min) ou também modificar sua topografia (por 30 min). Feito o *sputtering*, seguiu-se a deposição, a partir de um plasma do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ), de uma camada intermediária de silício, necessária para uma melhor aderência do DLC ao aço. Iniciou-se, então, a deposição do DLC de fato. Para o DLC puro, abriu-se um plasma do gás metano ( $\text{CH}_4$ ). Para o DLC-Si, utilizou-se um plasma dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{SiH}_4$  na proporção de 8:1. Ambos foram sintetizados no Laboratório de Recobrimentos Protetores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O recobrimento de DLC-F foi depositado pelo Laboratório de Recobrimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Após a deposição do filme de silício, depositou-se, primeiro, uma camada de DLC a fim de se melhorar a adesão do DLC-F, e somente então o DLC-F foi depositado. Este foi sintetizado a partir de um plasma dos gases acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) e tetrafluormetano ( $\text{CF}_4$ ) na razão de 1:1.

### 3.4. Caracterização de Superfície

A superfície das amostras foi caracterizada tanto por perfilometria de ponta de prova quanto por microscopia de força atômica. Utilizou-se o perfilômetro de ponta de prova Bruker® DektakXT, do Laboratório de Recobrimentos Protetores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, com uma ponta de aço de raio nominal igual a 12,5  $\mu\text{m}$ . Em cada amostra traçaram-se, ao todo, seis perfis de comprimento 1,0 mm e resolução de 6001 pixels cada: primeiro, três perfis paralelos entre si, depois mais três perfis paralelos entre si, mas perpendiculares aos anteriores. Em cada perfil, aplicou-se um filtro de regressão Gaussiana passa-alta com *cut-off* de 250  $\mu\text{m}$  a fim de se remover a rugosidade macroscópica. Obteve-se a rugosidade  $R_a$  dos seis perfis, e calcularam-se então a média aritmética e o desvio padrão.

Para a realização das imagens de AFM foi utilizado um equipamento Bruker® Dimension Icon, do Laboratório de Física Biológica do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro, no modo contato intermitente PeakForce Tapping® em ar, com uma ponta RTESPA de silício com raio nominal de

7 nm e altura nominal de 14 nm. A vantagem desse modo de operação é o controle direto da força durante a deflexão do cantiléver quando a ponta e a amostra se aproximam. Mantendo essa força na ordem de piconewtons a nanonewtons, são reduzidos danos e endentações indesejadas na amostra.

De cada amostra, obtiveram-se imagens de regiões distintas de uma área de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  e de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ , ambas com resolução de  $512 \times 512$  pixels, com uma taxa de varredura entre 0,5 Hz e 1,0 Hz. Obteve-se a rugosidade  $R_a$  de cada imagem, e, para aquelas de igual tamanho, calcularam-se a média e o desvio padrão. Graças tanto a sua ponta de menor raio quanto aos seus posicionadores piezoelétricos, o AFM Bruker® Dimension Icon apresenta melhor resolução lateral que o perfilômetro de ponta de prova Bruker® DektakXT.

Foi, além disso, escrita uma rotina de processamento das imagens na linguagem de macro do *software* ImageJ, a fim de subdividi-las em imagens menores e calcular a rugosidade média como função da área ou dimensão de varredura. Seu funcionamento é detalhado a seguir.

Como dito anteriormente, cada imagem é composta por  $512 \times 512$  pixels, em que cada pixel apresenta um tom de cinza em 16 bits que se relaciona à altura  $z(x, y)$  do ponto  $(x, y)$ . As coordenadas  $x$  e  $y$  assumem valores inteiros de 0 a 511, como ilustra a figura 3.3, enquanto  $z(x, y)$  é dado em nm. Começa-se então a se subdividir a imagem em janelas quadradas menores. Seja  $d$  o comprimento, em pixels, do lado da janela. Traça-se a primeira janela, com  $d = 10$  e vértice superior esquerdo  $(x_1, y_1)$  no ponto  $(0, 0)$ .

Corrige-se a inclinação da imagem contida nessa janela por meio da redução do plano melhor ajustado à superfície pelo método de mínimos quadrados. Calcula-se então a rugosidade aritmética média  $R_a$  dessa janela. Move-se então a janela três pixels para a direita, corrige-se novamente sua inclinação e calcula-se  $R_a$  mais uma vez. Ao chegar na margem direita da imagem, isto é, em  $x = 511$ , a janela volta para  $x = 0$  e desce três pixels em  $y$ , ou seja, move seu vértice superior esquerdo para a coordenada  $(0, 3)$ .  $R_a$  é, pois, função da dimensão  $d$  da janela e da posição  $(x, y)$  de seu vértice superior esquerdo, isto é,  $R_a = R_a(d, x, y)$ . Repete-se o cálculo agora para todas as janelas com vértice superior esquerdo  $(x_i, y_j)$ , com  $x_i = x_{i-1} + 3$  e  $y_j = y_{j-1} + 3$ . Feito isso, calcula-se a rugosidade média para a dimensão  $d$ ,  $R_a(d)$ , conforme a equação 3.1.



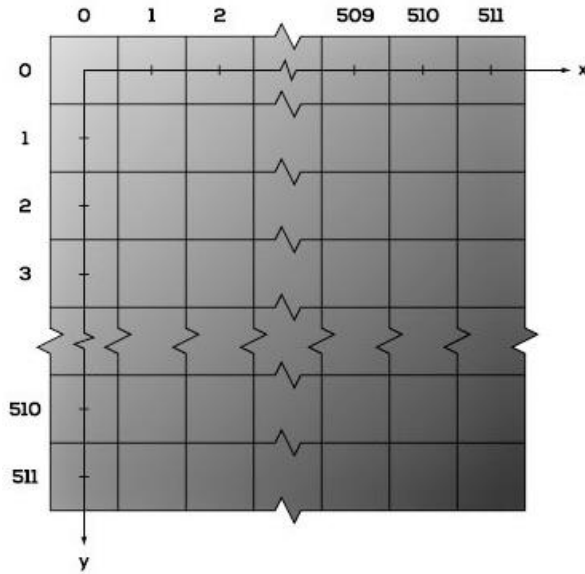


Figura 3.3: Esquematização do mapeamento feito pela rotina de processamento sobre as imagens de AFM. Cada tom de cinza representa um valor de  $z(x, y)$ .

$$R_a(d) = \frac{1}{n \times m} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m R_a(d, x_i, y_j) \quad \text{Equação 3.1}$$

onde  $x_n = y_m = 511 - d + 1$ .

Pode-se expressar  $d$  também em nanômetros em vez de pixels: basta multiplicar seu valor em pixels pelo comprimento do lado do pixel, este dado pelo comprimento  $L$  do lado da imagem original dividido pelo número total de pixels em uma linha. Visto que todas as imagens de AFM foram feitas com a mesma resolução de  $512 \times 512$  pixels, tem-se:

$$d[\text{nm}] = d[\text{pixels}] \times \frac{L[\text{nm}]}{512} \quad \text{Equação 3.2}$$

Agora repete-se o processo inteiro, mas desta vez com janelas de lado maior que o anterior. Obtém-se assim uma curva de rugosidade média  $R_a$  como função do comprimento  $d$  de varredura. Chega-se então, para cada amostra, a duas curvas  $R_a$ : uma para as imagens de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  e uma para as imagens de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ . Justapõem-se as duas para se obter somente uma curva representativa da superfície da amostra.

### 3.5. Ensaio de Incrustação de Carbonato de Cálcio

Para a realização dos ensaios de incrustação de  $\text{CaCO}_3$ , seguiu-se a metodologia desenvolvida por SASSI [7]. Denominada “cilindro rotatório”, foi similarmente utilizada anteriormente por outros grupos [3, 6, 8-10, 12]. Basicamente, uma amostra cilíndrica é fixada em um misturador e posta em rotação a uma determinada velocidade em uma solução supersaturada de  $\text{CaCO}_3$ , a temperatura constante, por um certo período de tempo. Os valores dos vários parâmetros dos ensaios, como pH inicial das soluções, velocidade de rotação da amostra e tempo de duração do ensaio, foram os mesmos utilizados por SASSI [7]. O autor, após numerosas repetições e experimentos, confirmou esses valores como aqueles que melhor garantem a reprodutibilidade dos ensaios de incrustação. Neste trabalho, foram realizados três ensaios para cada amostra, dos quais se obtiveram a média aritmética e o desvio padrão.

Conforme ilustrado na figura 3.4, primeiro preparam-se duas soluções iniciais, de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e de cloreto de cálcio di-hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de 250 mL cada e concentração 7,6206 g/L e 10,5701 g/L, respectivamente. As soluções são colocadas em béqueres, mantidos dentro de um banho isotérmico a 30 °C. A fim de se ajustar o pH inicial de cada solução, borbulha-se dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  até se atingir um pH de 6,90, enquanto na solução de  $\text{CaCl}_2$  goteja-se ou uma solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) ou de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ambas com concentração 0,01 M, conforme necessário, até se atingir um pH de 5,6. Como anteriormente discutido no capítulo 2.3.1, o ajuste inicial do pH e da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  são importantes para o controle da supersaturação do sistema e, pois, para o controle da cinética de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  e a reprodutibilidade dos ensaios.

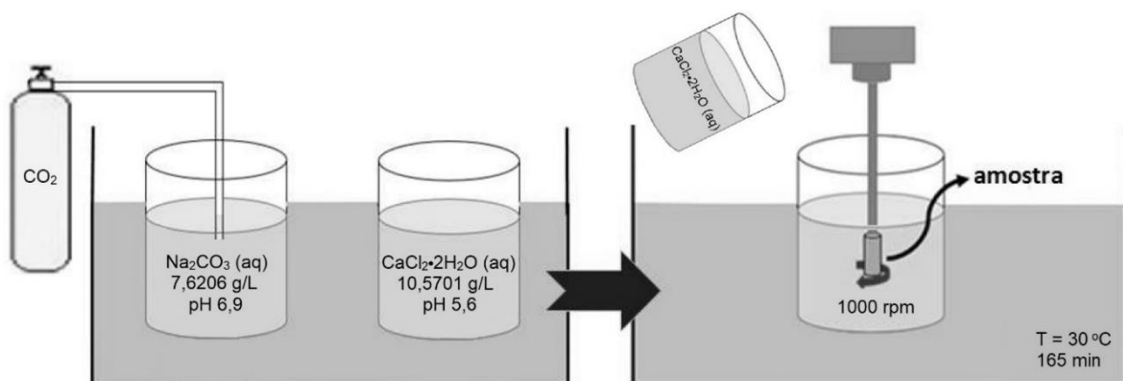


Figura 3.4: Metodologia utilizada para o ensaio de incrustação de  $\text{CaCO}_3$ . [7]

Paralelamente, a amostra é submetida ao processo de limpeza descrito no capítulo 3.1. Uma vez seca, a amostra é pesada cinco vezes em uma balança digital com precisão de 0,1 mg. Sua superfície lateral e face plana com a rosca são então envoltas por uma fita de Teflon<sup>TM</sup>, e a amostra é atarraxada ao misturador. As soluções são misturadas, e imediatamente se submerge a amostra, e aciona-se o misturador a uma velocidade de 1000 rpm.

O ensaio tem duração total de 165 min. Transcorrido esse tempo, retira-se a amostra da solução e do misturador. Remove-se também o Teflon<sup>TM</sup>, de modo que se preserva o CaCO<sub>3</sub> incrustado somente na face de interesse da amostra. A amostra é então imersa em água destilada e depois levada à estufa a 100 °C por uma hora. Uma vez seca, é novamente pesada cinco vezes na balança. Obtém-se, enfim, a diferença entre a massa da amostra antes e depois do ensaio para se determinar a massa do depósito salino.

## 4. Resultados e Discussão

Este projeto de graduação foi desenvolvido concomitantemente e em parceria com a dissertação de mestrado de SASSI [7]. Parte dos resultados deste trabalho foram obtidos em conjunto com o autor.

Nas figuras 4.1 a 4.9 são apresentadas imagens obtidas por AFM das nove amostras analisadas.

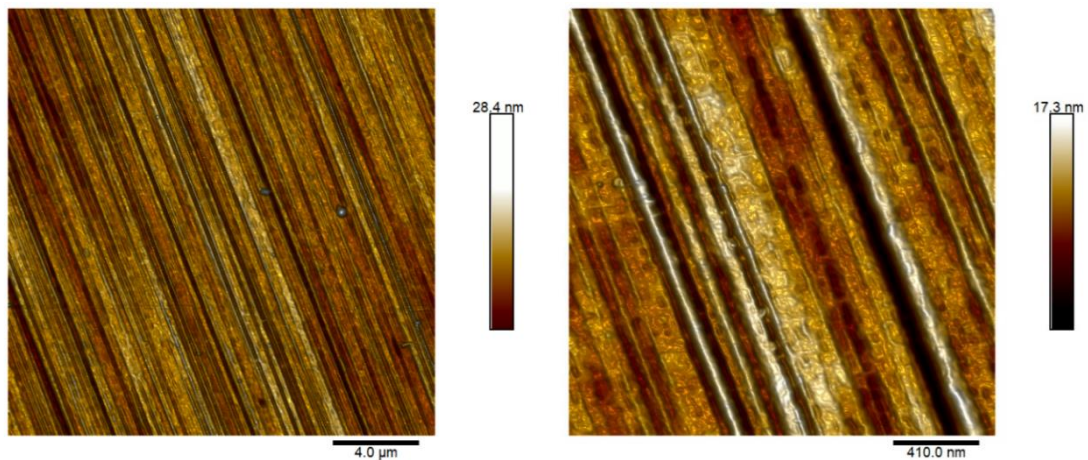


Figura 4.1: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Aço Polido, revelando as ranhuras paralelas resultantes do polimento do aço.

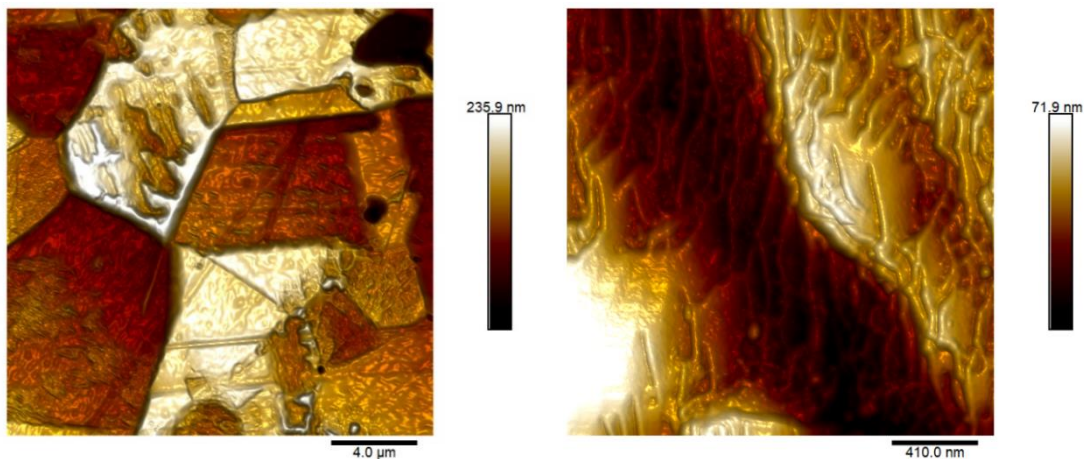


Figura 4.2: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Aço Plasma. O *sputtering* de 30 min não somente revelou a estrutura policristalina do aço, como também formou “marcas de praia” na superfície dos grãos.

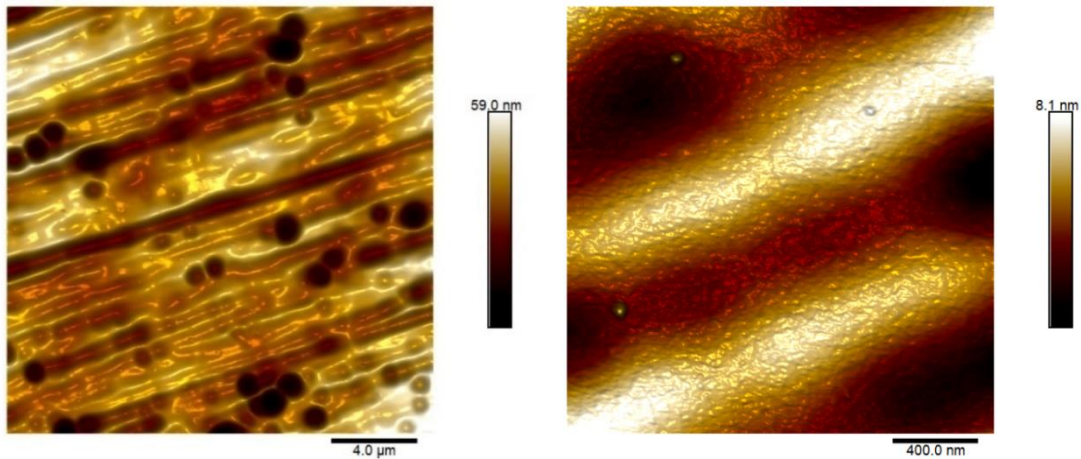


Figura 4.3: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC Polido. O recobrimento ainda deixou visíveis as ranhuras do polimento do substrato de aço. Observam-se também defeitos no filme.

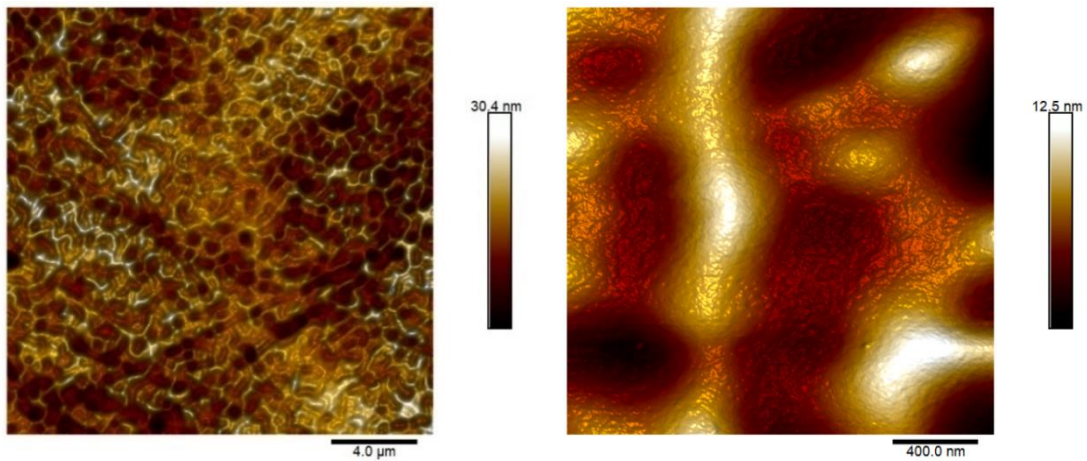


Figura 4.4: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC Plasma. Devido à deposição do filme, não mais é possível observar a estrutura policristalina do substrato.

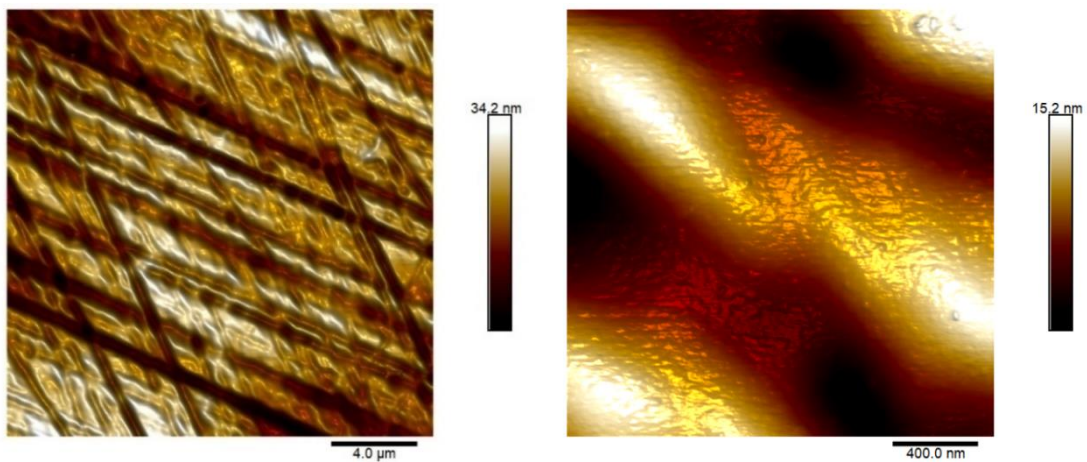


Figura 4.5: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC-Si Polido. O polimento do aço foi incompleto, como revelam as ranhuras transversais.

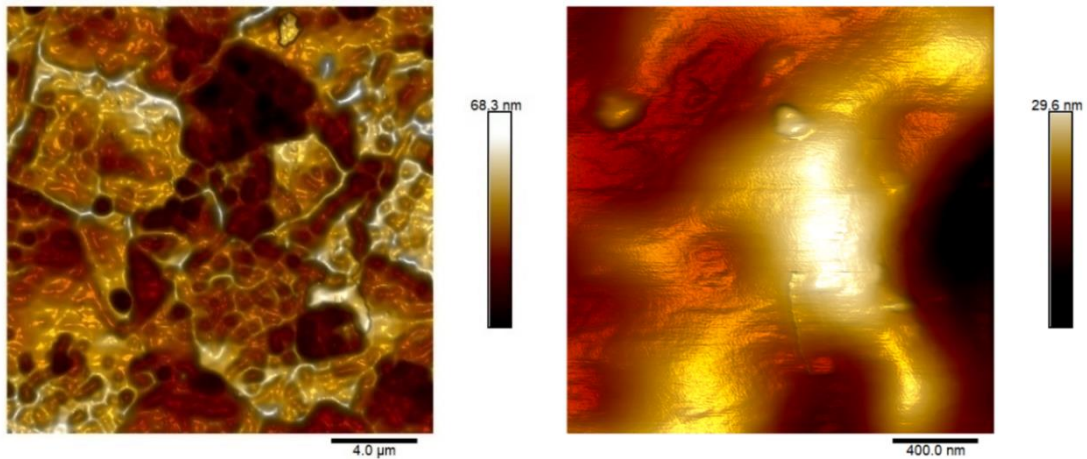


Figura 4.6: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC-Si Plasma. Ainda se observa, sutilmente, a estrutura policristalina do substrato.

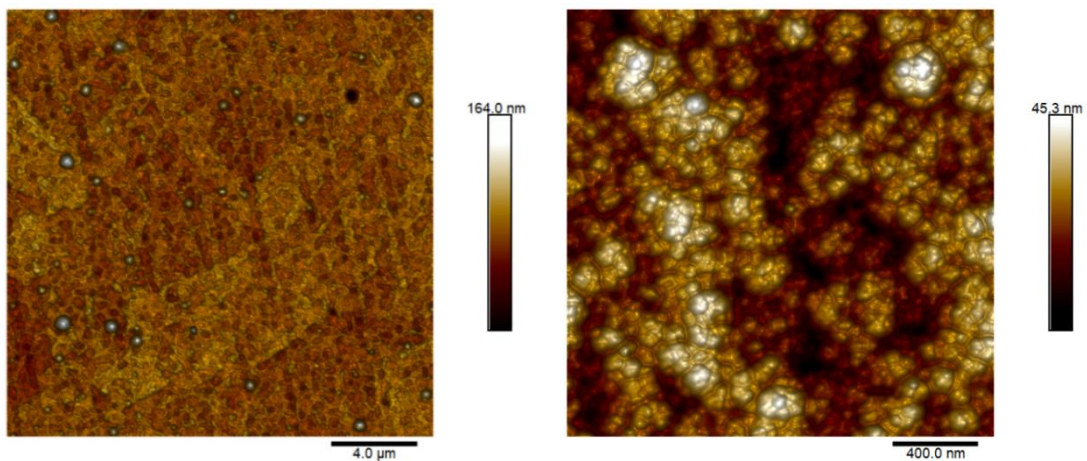


Figura 4.7: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra DLC-F Plasma, revelando de forma sutil a estrutura policristalina do substrato e a estrutura tipo “couve-flor” do filme.

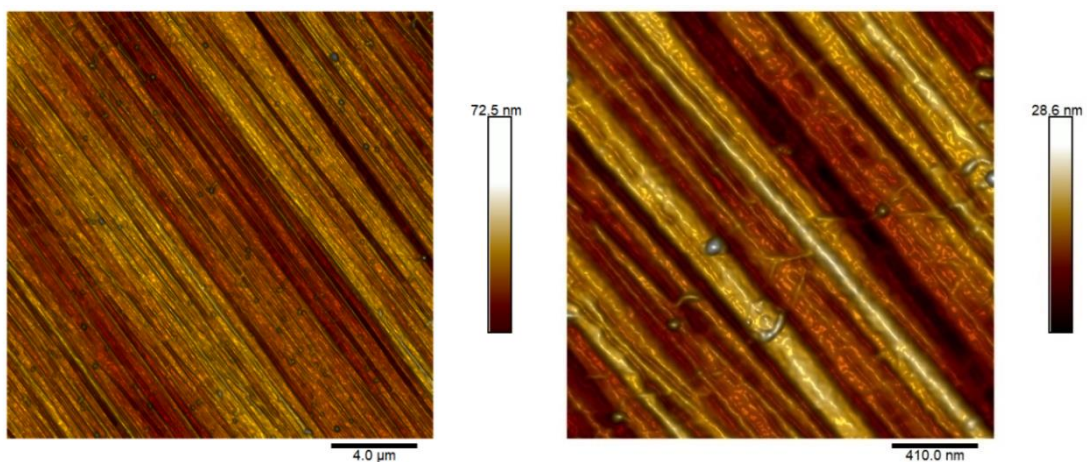


Figura 4.8: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Grafeno Monocamada. O recobrimento se conformou bem às ranhuras do substrato polido. Observam-se ainda restos de PMMA aderidos ao grafeno.

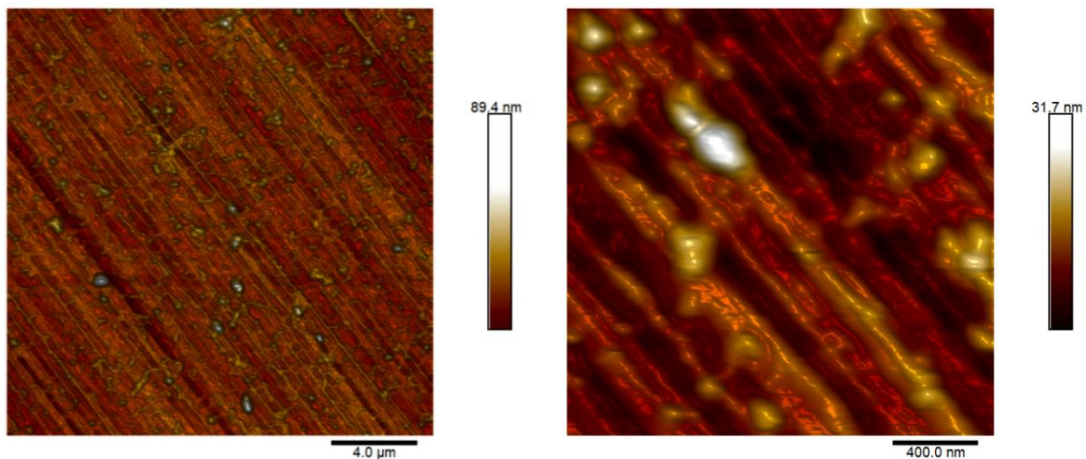


Figura 4.9: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície da amostra Grafeno Multicamada. As várias camadas de grafeno suavizaram as ranhuras do polimento do substrato. Observam-se ainda numerosos restos de PMMA aderidos ao recobrimento.

Primeiramente, observa-se a topografia resultante do polimento, composta de riscos e ranhuras paralelas, na amostra Aço Polido. Os recobrimentos depositados sobre essa superfície se conformaram à topografia da mesma, embora apresentem algumas particularidades. Na amostra DLC Polido, por exemplo, há defeitos, buracos, no filme de DLC. Não se sabe, contudo, somente pelas imagens, se os defeitos atravessam todo o filme e expõem o aço do substrato. Já na amostra DLC-Si Polido, as ranhuras não estão todas na mesma direção – o processo de polimento da superfície anterior à deposição do recobrimento não foi longo o bastante para tornar os riscos completamente paralelos. Nas amostras Grafeno Monocamada e Grafeno Multicamada, enfim, há resquícios do PMMA usado na transferência do grafeno para o substrato de aço. Isso é mais evidente na amostra Grafeno Multicamada, visto que se transferiram quatro, não somente uma camada de grafeno, de forma que o processo de limpeza foi insuficiente para remover totalmente o PMMA entre elas. A presença tanto do grafeno quanto do PMMA foi confirmada por espectroscopia Raman por Lucas Muraro Sassi, do Laboratório de Recobrimentos Protetores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

O *sputtering* da superfície realizado com plasma de argônio por 30 min eliminou a topografia resultante do polimento, como também observou HEDLER [37]. Na amostra Aço Plasma, observa-se que o ataque do plasma revelou os grãos da estrutura policristalina do substrato. Grãos distintos se encontram em “patamares” distintos, visto que a taxa de *sputtering* depende do plano cristalino exposto: planos diferentes apresentam densidades atômicas diferentes e, portanto, diferentes taxas de *sputtering*.

A diferença entre os diversos grãos se torna, no entanto, mais sutil após a deposição dos recobrimentos de DLC dopados, enquanto na amostra DLC Plasma ela se torna imperceptível. Dentre as amostras que foram submetidas a tratamento a plasma por 30 min e recobertas, destaca-se a topografia da DLC-F Plasma, a mais distinta do conjunto. A dopagem com flúor deu origem a estruturas do tipo “couve-flor”.

As medidas de rugosidade de perfis de 1,0 mm obtidos por perfilometria de ponta de prova se encontram na tabela 4.1, assim como as rugosidades medidas por AFM em regiões de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  e  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ . Para a amostra Grafeno Multicamada, não foi calculado o desvio das medidas de rugosidade feitas por AFM, pois, das imagens obtidas, foram aproveitadas somente uma imagem de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  e uma de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ , visto que as outras imagens apresentaram artefatos causados por danos feitos à ponta do cantiléver e não puderam ser repetidas.

Tabela 4.1: Medidas de rugosidade por perfilometria de ponta de prova e AFM.

Amostra	Rugosidade $R_a$ (nm)		
	Perfilometria (1,0 mm)	AFM ( $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$ )	AFM ( $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ )
Aço Polido	$8,33 \pm 1,76$	$1,85 \pm 0,39$	$1,32 \pm 0,47$
Aço Plasma	$31,50 \pm 7,76$	$29,01 \pm 8,59$	$10,62 \pm 1,45$
DLC Polido	$12,13 \pm 1,94$	$4,47 \pm 0,29$	$2,79 \pm 0,15$
DLC Plasma	$16,13 \pm 6,73$	$2,60 \pm 0,54$	$2,20 \pm 0,40$
DLC-Si Polido	$11,79 \pm 1,75$	$4,31 \pm 0,24$	$2,91 \pm 0,15$
DLC-Si Plasma	$30,70 \pm 4,46$	$6,26 \pm 1,22$	$4,66 \pm 1,01$
DLC-F Plasma	$33,58 \pm 9,33$	$5,51 \pm 0,15$	$4,88 \pm 0,07$
Grafeno Monocamada	$6,84 \pm 1,95$	$4,56 \pm 0,59$	$2,60 \pm 0,33$
Grafeno Multicamada	$9,00 \pm 1,25$	2,62	2,42

A figura 4.10 mostra as rugosidades médias das amostras medidas por perfilometria de ponta de prova. A amostra Aço Polido, que passou somente pelo polimento mecânico, é também uma das menos rugosas – é mais rugosa somente que a amostra Grafeno Monocamada. O recobrimento de grafeno parece ter suavizado as ranhuras do polimento, tornando a superfície ainda menos rugosa. A amostra Grafeno Multicamada, no entanto, mostra-se mais rugosa, devido aos restos de PMMA mais



numerosos. Por outro lado, a deposição de DLC, seja puro ou dopado com silício, sobre aço polido tornou a superfície mais rugosa.

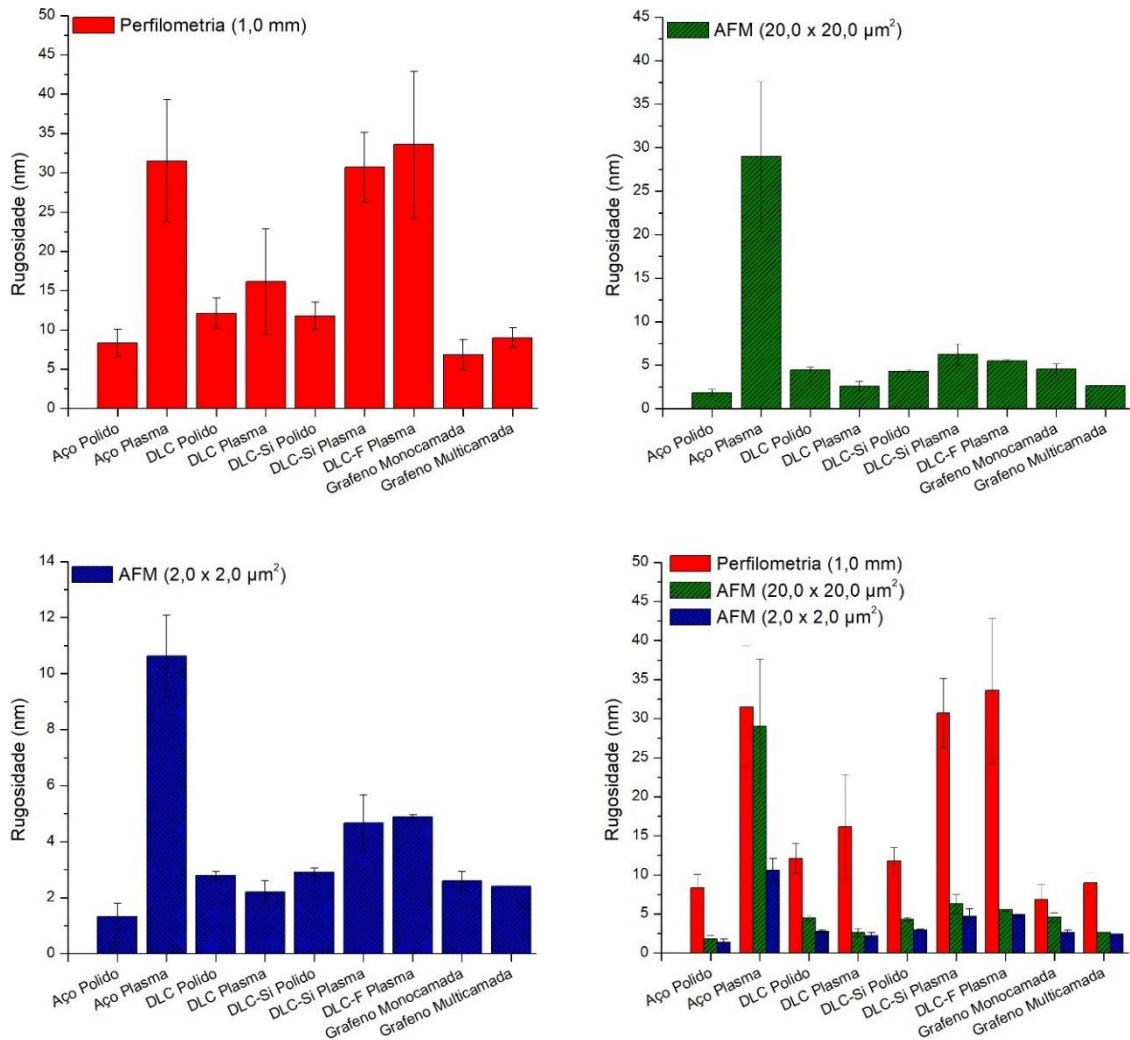


Figura 4.10: Rugosidades das diversas amostras, medidas por perfilometria de ponta de prova em comprimentos de 1,0 mm e por AFM em regiões de 20,0 x 20,0 μm<sup>2</sup> e 2,0 x 2,0 μm<sup>2</sup>.

As amostras que passaram pelo *sputtering* de 30 min mostram-se, como esperado, mais rugosas que suas contrapartes polidas, isto é, Aço Plasma, DLC Plasma e DLC-Si Plasma são mais rugosas que Aço Polido, DLC Polido e DLC-Si Polido, respectivamente. Curiosamente, DLC Plasma apresenta rugosidade menor que aquela das outras três amostras submetidas a tratamento a plasma por 30 min, que, por sua vez, apresentam rugosidades semelhantes entre si e muito superior à das outras seis amostras.

As rugosidades das imagens de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  obtidas por AFM, como também mostra a figura 4.10, são, em geral, menores que aquelas medidas por perfilometria de ponta de prova, o que é esperado – nessas imagens, observam-se somente irregularidades de comprimentos de onda de até aproximadamente  $20 \mu\text{m}$ , enquanto no perfilômetro observam-se irregularidades de até  $250 \mu\text{m}$ , o valor de *cut-off* do filtro utilizado. A exceção é o Aço Plasma. Como os grãos expostos possuem tamanho aproximado de até  $10 \mu\text{m}$ , e a ponta do perfilômetro tem raio de  $12,5 \mu\text{m}$ , o equipamento não consegue resolver a diferença de patamar entre eles. Já a ponta do cantiléver do AFM, com raio de  $7 \text{ nm}$ , consegue. Se por um lado então o perfil traçado por perfilometria de ponta de prova inclui irregularidades de comprimentos de onda maiores, o AFM, por outro, é capaz de resolver os grãos da estrutura cristalina, o que torna a rugosidade medida na imagem de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  próxima àquela medida por perfilometria de ponta de prova.

Na escala de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$ , Aço Polido, DLC Plasma e Grafeno Multicamada estão entre as menos rugosas, e esta apresenta rugosidade menor que Grafeno Monocamada. Como as ranhuras da superfície são melhor resolvidas pelo AFM, o efeito de suavização da topografia pelo filme de grafeno torna-se mais importante. As múltiplas camadas de grafeno suavizam mais a topografia que tão somente uma. O efeito dessa suavização parece ser superior à rugosidade imposta pelos restos de PMMA.

Nessa escala não se observa, dentre as amostras recobertas por DLC e DLC-Si, uma clara diferença entre a rugosidade das amostras que sofreram o ataque do *sputtering* de  $30 \text{ min}$  e aquelas que não sofreram. Se, por um lado, DLC-Si Plasma ainda se mostra mais rugosa que DLC-Si Polido, por outro, DLC Polido se mostra mais rugosa que DLC Plasma. Isso, contudo, é devido aos buracos presentes no recobrimento de DLC Polido, resolvidos pelo AFM, mas não pelo perfilômetro, e que tornam o recobrimento mais rugoso.

As rugosidades das imagens de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$  são exibidas também na figura 4.10. A amostra mais rugosa é Aço Plasma, seguida de DLC-Si Plasma e DLC-F Plasma. As amostras DLC Polido, DLC Plasma, DLC-Si Polido, Grafeno Monocamada e Grafeno Multicamada, menos rugosas que as anteriores, apresentam rugosidades semelhantes. Já a amostra Aço Polido continua a ser a menos rugosa de todas.

Na figura 4.11, encontram-se as curvas de rugosidade média como função da escala de varredura, obtidas com a rotina de processamento das imagens. Todas as curvas

são crescentes, pois a rugosidade  $R_a$  aumenta devido às irregularidades de comprimentos de onda maiores que passam a ser observadas à medida que se aumenta a escala de varredura. Acima de determinada escala, contudo, a rugosidade se torna aproximadamente constante, o que indica que não há irregularidades de comprimentos de onda maiores que essa escala. No trecho crescente das curvas, observam-se leis de escala descritas pela equação 4.1.

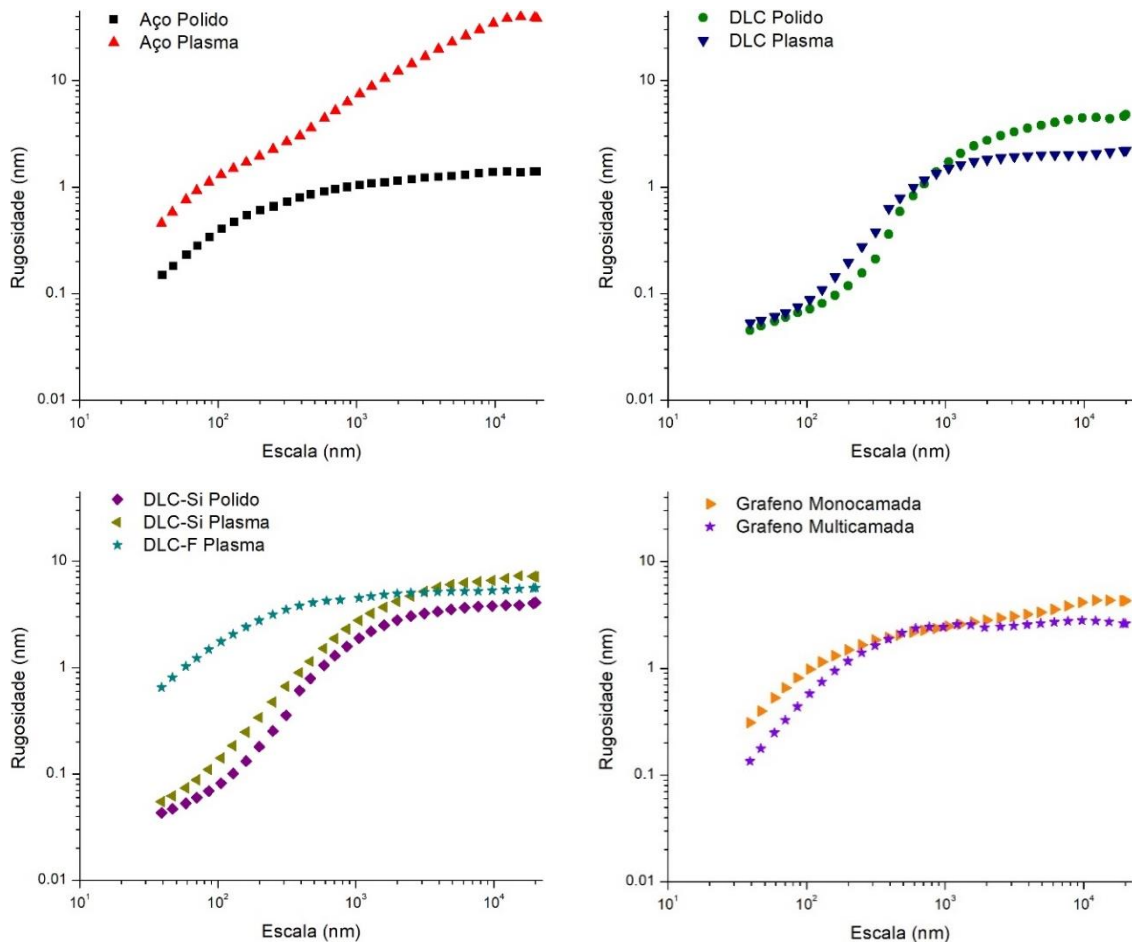


Figura 4.11: Rugosidades médias das amostras em função da escala de varredura.

$$\log R_a = a \times \log d + b \quad \text{Equação 4.1}$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes de ajuste. São de interesse aqui os valores de  $a$ , discriminados na tabela 4.2, na coluna  $a_1$ .

Tabela 4.2: Valor das constantes de ajuste das leis de escala da figura 4.11.

Amostras	Constantes de ajuste	
	$a_1$	$a_2$
Aço Polido	1,0362	
Aço Plasma	0,8038	1,1781
DLC Polido	2,2113	0,4876
DLC Plasma	1,7285	0,3499
DLC-Si Polido	1,9509	0,5182
DLC-Si Plasma	1,4039	0,7404
DLC-F Plasma	1,0671	
Grafeno Monocamada	1,2666	
Grafeno Multicamada	1,3902	

Em escalas menores que aproximadamente 100 nm, a rugosidade das amostras recobertas por DLC e por DLC-Si cresce mais vagarosamente que em escalas maiores. Isso ocorre porque essas amostras possuem poucas irregularidades com comprimentos de onda abaixo disso, quando comparadas às amostras restantes.

A amostra Aço Plasma também apresenta uma particularidade: a curva de rugosidade muda ligeiramente de inclinação quando a escala se torna maior que aproximadamente 200 nm. Isso se deve à grande diferença entre a topografia das imagens de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  e de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ , como já discutido. Quando se analisa a imagem menor, observam-se somente as irregularidades causadas pelo *sputtering* dentro de um mesmo grão cristalino, como “marcas de praia”. Quando se analisa a imagem maior, contudo, observam-se também os contornos de grão, assim como a diferença de patamar entre grãos vizinhos, o que faz a rugosidade média crescer de forma diferente.

Para essas cinco amostras, isto é, Aço Plasma e aquelas recobertas por DLC e por DLC-Si, portanto, uma segunda lei de escala se faz necessária, válida somente para escalas menores, com constantes de ajuste  $a_2$  e  $b_2$ , distintas de  $a_1$  e  $b_1$ . Os valores de  $a_2$  se encontram também na tabela 4.2.

Com o auxílio da figura 4.11, pode-se também medir a rugosidade média das amostras na escala de 40 nm, assim como, de posse das constantes de ajuste da tabela 4.2, se efetuar uma extrapolação e estimar a rugosidade em escala ainda menor, como 10 nm. Os resultados são comparados na figura 4.12.

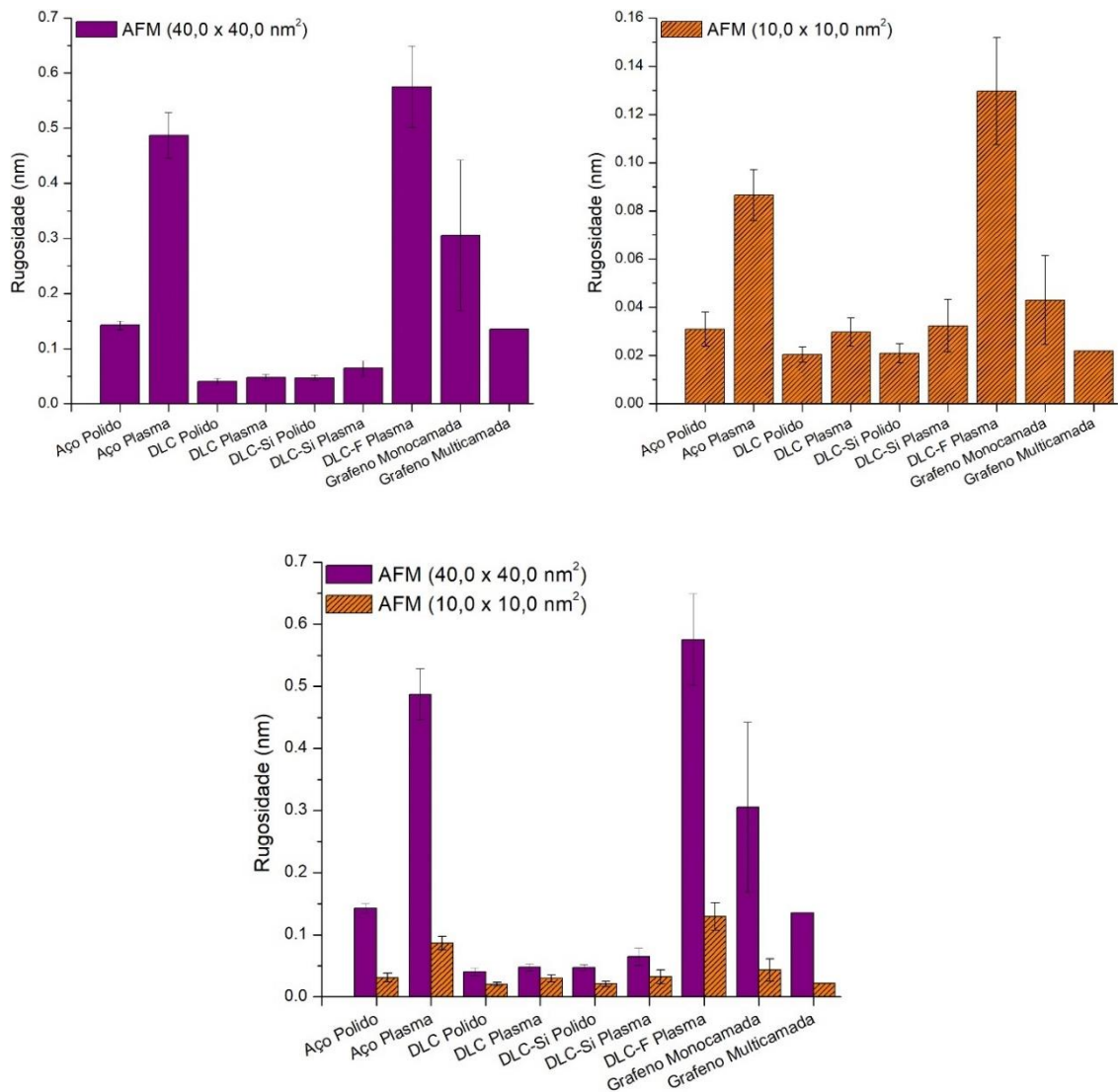


Figura 4.12: Rugosidades das diversas amostras, medidas por AFM em regiões de 40,0 x 40,0 nm<sup>2</sup> e estimada para regiões de 10,0 x 10,0 nm<sup>2</sup>.

Na escala de 40 nm, as amostras menos rugosas são aquelas recobertas por DLC e DLC-Si. Essas quatro possuem em sua superfície poucas irregularidades de comprimentos de onda menores que 2,0 μm. Já as ranhuras de Aço Polido e das amostras recobertas de grafeno, as “marcas de praia” dos grãos de Aço Plasma, e a estruturas couve-flor de DLC-F Plasma apresentam comprimentos de onda de até algumas dezenas de nanômetros. Por isso essas cinco últimas se mostram mais rugosas.

As superfícies mais rugosas na escala de 40 nm são DLC-F Plasma e Aço Plasma, visto que suas superfícies apresentam irregularidades de comprimentos de onda menores que aquelas apresentadas por Grafeno Monocamada, Aço Polido e Grafeno Multicamada. Nota-se, ainda, uma grande diferença entre as amostras recobertas de grafeno. Restos de PMMA na superfície de Grafeno Monocamada tornaram essa amostra

mais rugosa que Aço Polido. Já em Grafeno Multicamada, o efeito de suavização da topografia devido às múltiplas camadas do recobrimento foi suficiente para equiparar sua rugosidade à de Aço Polido, mesmo os restos de PMMA sendo mais numerosos.

Em escala ainda menor, de somente 10 nm (figura 4.12), Aço Plasma e DLC-F Plasma seguem como as mais rugosas, devido aos pequenos comprimentos de onda das irregularidades de suas superfícies. São seguidas por Grafeno Monocamada, com rugosidade somente um pouco maior que a das seis amostras restantes, estas com rugosidades semelhantes. As amostras menos rugosas apresentam rugosidades médias semelhantes às de filmes de DLC depositados por outros grupos [38, 39].

Seguem, agora, os resultados dos ensaios de incrustação, figura 4.13. Primeiramente, as amostras que sofreram o *sputtering* de 30 min apresentaram menor ganho de massa que suas contrapartes simplesmente polidas, diferença muito mais visível nas amostras recobertas por DLC e DLC-Si.

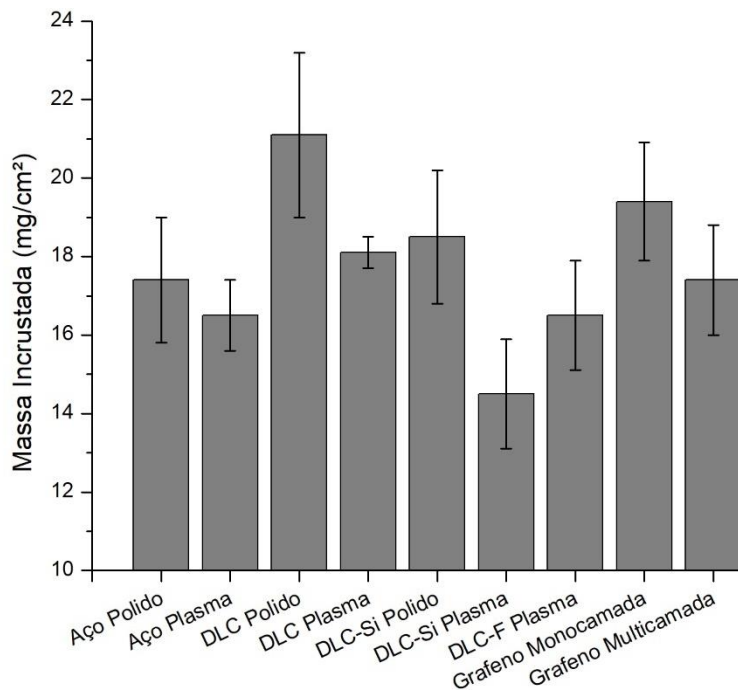


Figura 4.13: Resultado dos ensaios de incrustação.

A amostra DLC-Si Plasma, uma das que apresenta a menor rugosidade em escala nanométrica, foi aquela que apresentou a menor massa incrustada, e a única cujo tratamento de superfície foi eficaz no retardo do processo de incrustação, quando comparada à amostra Aço Polido. Por outro lado, DLC-F Plasma, com sua complexa

estrutura tipo couve-flor, apresentou um ganho de massa ligeiramente menor que Aço Polido, ao mesmo tempo em que DLC Polido, também dentre aquelas com a menor rugosidade em escala nanométrica, apresentou o maior ganho de massa – embora isso possa se dever aos buracos no filme de DLC, possivelmente capazes de acumular  $\text{CaCO}_3$ .

Os filmes de grafeno, assim como a maioria dos outros recobrimentos, não causaram uma redução na massa incrustada, ou, ao contrário, causaram um aumento. Entretanto, quatro camadas de grafeno acarretaram uma menor incrustação que uma única camada, visto que múltiplas camadas suavizam as ranhuras do polimento do aço. Esse efeito anti-incrustante, contudo, pode ter sido em parte mascarado pelos numerosos resquícios de PMMA, que podem ter agido como pontos preferenciais de nucleação do sal. É possível que um melhor procedimento de limpeza das camadas após sua transferência para o substrato de aço melhore o desempenho da amostra Grafeno Multicamada.

Na figura 4.14 se encontram os gráficos de massa incrustada em função da rugosidade média, em todas as escalas estudadas: 1 mm, 20  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 40 nm e 10 nm. Em cada um deles, foi feita uma regressão linear, um modo prático de se observar se há uma correlação entre as duas variáveis. Apesar dos diferentes coeficientes de correlação  $R^2$  das retas ajustadas nas diferentes escalas analisadas, todas são decrescentes, o que revela uma tendência de redução da formação do depósito salino para maiores rugosidades. A fim de se comparar a inclinação das retas de ajuste nas várias escalas, foram normalizados os valores de rugosidade média de acordo com a equação 4.2. Manteve-se, em cada amostra, o erro relativo à rugosidade média, isto é, o erro relativo da rugosidade normalizada é o mesmo erro relativo da rugosidade absoluta. Após a normalização das rugosidades médias das amostras, a regressão linear retorna, em cada escala, uma reta com inclinações mais próximas entre si, com inclinação média de -0,983. Os valores da inclinação das retas e dos coeficientes de correlação  $R^2$  se encontram na tabela 4.3.

$$R_a \text{ normalizado} = \frac{R_a}{\text{média}} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde  $R_a$  é a rugosidade aritmética média da amostra, e média é a média aritmética das rugosidades de todas as amostras.

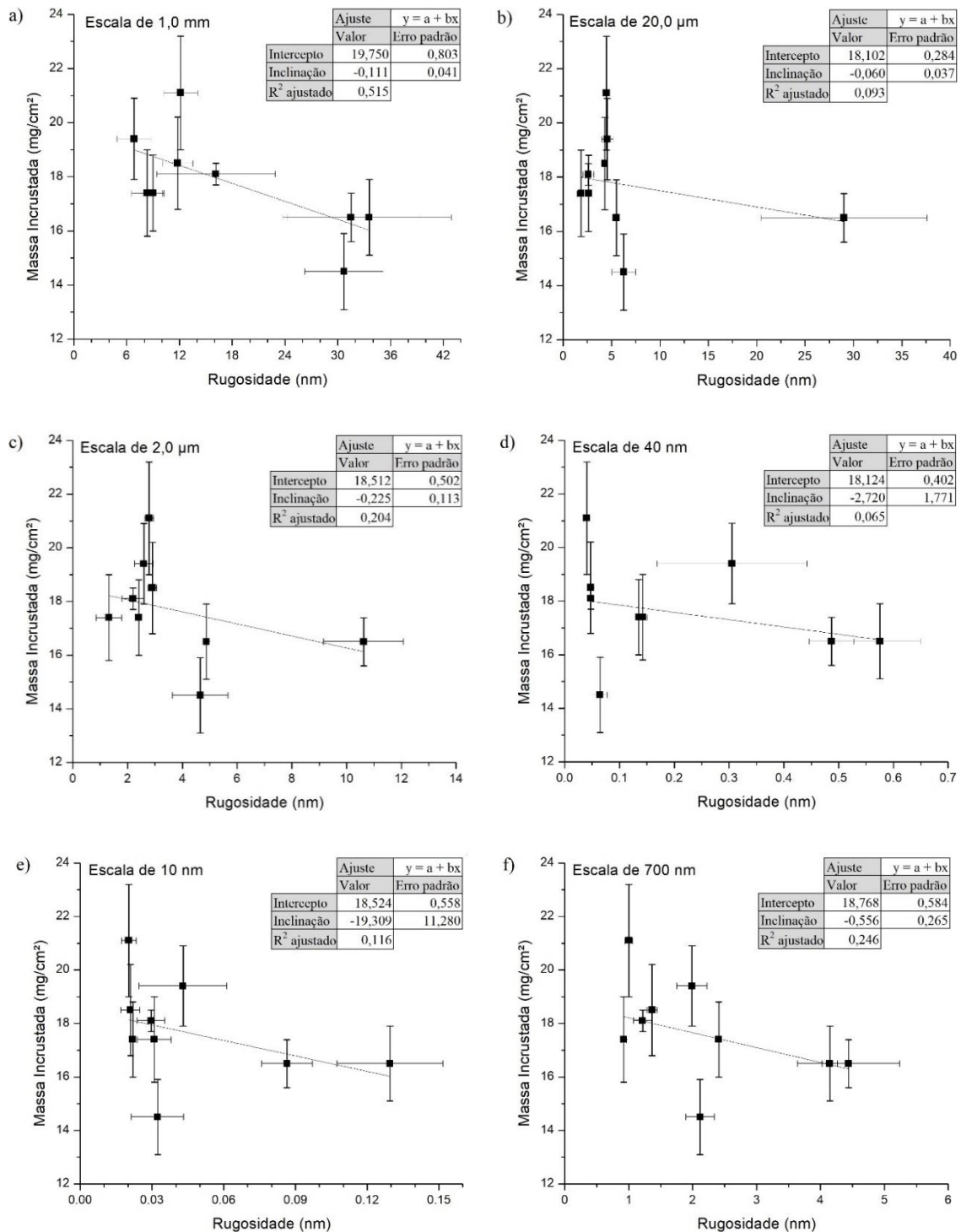


Figura 4.14: Massa de  $\text{CaCO}_3$  incrustada nos ensaios em função da rugosidade média nas escalas de (a) 1 mm, (b) 20  $\mu$ m, (c) 2  $\mu$ m, (d) 40 nm, (e) 10 nm e (f) 700 nm.



Tabela 4.3: Inclinação das retas e coeficientes de correlação  $R^2$  do ajuste linear dos gráficos de massa de  $\text{CaCO}_3$  incrustada nos ensaios em função da rugosidade média normalizada.

Escala	Inclinação da reta	$R^2$
1 mm	-1,969	0,515
20 $\mu\text{m}$	-0,409	0,093
2 $\mu\text{m}$	-0,859	0,204
700 nm	-1,212	0,246
40 nm	-0,558	0,065
10 nm	-0,891	0,116

A correlação entre massa incrustada e rugosidade média mais claramente observada é aquela da figura 4.14a, em que a rugosidade foi medida por perfilometria de ponta de prova na escala de 1 mm após aplicação de um filtro passa-alta com *cut-off* de 250  $\mu\text{m}$ , e cujo ajuste linear retornou um coeficiente de correlação  $R^2$  igual a 0,515, valor superior ao de outros grupos [2, 3, 6, 7, 12], como mostra a figura 2.16. O valor é, ainda, similar ao obtido por CHEONG *et al.* [8], como mostra a figura 2.14 – embora estes tenham observado uma relação não-linear.

A melhor resolução do AFM não resultou em um melhor ajuste da regressão linear – como mostram as figuras 4.14b a 4.14e. A teoria de nucleação heterogênea, segundo a qual se esperaria que a rugosidade em escala nanométrica seria aquela que rege o fenômeno da incrustação – visto que os primeiros cristais salinos a se nuclearem são também nanométricos –, não é capaz de explicar esse resultado, isto é, de a análise da superfície na escala de 1 mm ter retornado uma melhor correlação entre massa e rugosidade média do que a análise na escala nanométrica.

Na tentativa de se melhorar o ajuste, foi feito um gráfico da massa incrustada em função da rugosidade média para cada escala analisada pela rotina de processamento de imagens, isto é, desde a escala de 20  $\mu\text{m}$  até a escala de 40 nm, visto que a rugosidade é função da escala de varredura, como mostra a figura 4.11. Para cada gráfico, foi feita uma regressão linear e calculado o coeficiente de correlação. Todos apresentam retas também decrescentes, mas aquele com o maior  $R^2$ , figura 4.14f, foi para as rugosidades médias medidas na escala de 700 nm, que retornou um  $R^2$  igual a 0,246 – ainda superior àqueles muitas vezes encontrado na literatura [2, 3, 6, 7, 12], mas inferior ao da figura 4.14a.

A rugosidade aritmética média, embora indique que amostras mais rugosas incrustem menos, não explica completamente a tendência mais ou menos incrustante das mesmas. Assim sendo, procurou-se também uma correlação entre os coeficientes  $a_1$  e  $a_2$  da tabela 4.2 e a massa incrustada nos ensaios, como mostra a figura 4.15. Embora a massa incrustada cresça quando aumenta  $a_1$  – este válido para escalas maiores que aproximadamente 100 nm –, com um coeficiente de correlação igual a 0,3051 – valor alto quando comparado à maioria dos gráficos da figura 4.14 –, a mesma tendência não se observa quando se analisa  $a_2$  – válido somente para escalas menores que aproximadamente 100 nm.

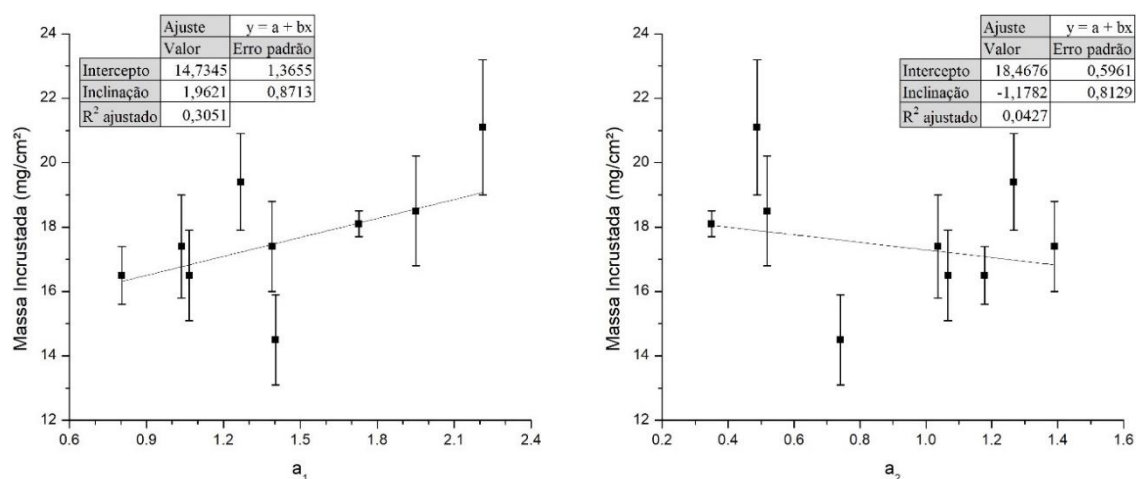


Figura 4.15: Massa de  $\text{CaCO}_3$  incrustada nos ensaios em função dos coeficientes  $a_1$  e  $a_2$ . O primeiro, à esquerda, é válido para escalas maiores que 100 nm, enquanto o segundo, à direita, é válido para escalas menores que 100 nm.

## 5. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de tratamentos de superfície e recobrimentos à base de carbono sobre a morfologia e rugosidade micro e nanométrica da superfície de amostras de aço inoxidável 304, assim como correlacionar as características das superfícies à sua maior ou menor tendência a sofrer incrustações de  $\text{CaCO}_3$ . Foi possível obter as seguintes conclusões:

- Na escala de centenas de micrômetros (analisada por perfilometria de ponta de prova), o tratamento a plasma por 30 min torna a superfície mais rugosa, mas o mesmo não pode ser afirmado na escala nanométrica.
- Recobrimentos de DLC e DLC dopado com silício reduzem a rugosidade média da superfície em escala nanométrica.
- Filmes de grafeno suavizam as irregularidades causadas pelo polimento da superfície do aço, e mais camadas suavizam mais a topografia. A rugosidade média, contudo, é mascarada pelos restos de PMMA aderidos ao grafeno.
- Uma dada superfície apresenta irregularidades de diversos comprimentos de onda, de forma que uma superfície mais rugosa em escala micrométrica não necessariamente é mais rugosa também em escala nanométrica.
- A rugosidade aritmética média  $R_a$  aumenta quando se aumenta a escala de varredura  $d$ , até atingir um valor aproximadamente constante a partir de uma escala crítica. Abaixo dessa escala crítica,  $R_a$  é proporcional a  $d^a$ , onde o valor do expoente é característico da superfície.
- O tratamento a plasma por 30 min reduz a incrustação de  $\text{CaCO}_3$  sobre a superfície. Esse tratamento, seguido da deposição de um filme de DLC dopado com silício, apresenta o maior potencial anti-incrustante dos tratamentos e recobrimentos analisados.
- A análise da rugosidade na escala micrométrica por perfilometria de ponta de prova é aquela que retornou a melhor correlação entre rugosidade aritmética média e a formação da incrustação salina.
- Embora a análise da rugosidade aritmética média indique que superfícies mais rugosas apresentem menor tendência a sofrerem incrustações de  $\text{CaCO}_3$ , esse parâmetro por si só não é capaz de prever se o sal incrustará mais ou menos em uma dada superfície.

## 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Diante de todo o exposto, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Obtenção de imagens de  $20,0 \times 20,0 \mu\text{m}^2$  com resolução de  $4096 \times 4096$  pixels, para que a resolução lateral e o consequente detalhamento da superfície sejam próximos daqueles das imagens de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ .
- Medição de outros parâmetros de caracterização de rugosidade, como amplitude de rugosidade, número de picos ou vales por unidade de área, curtose e dimensão fractal.
- Modificação da metodologia de ensaio de incrustação a fim de se observar onde preferencialmente as primeiras partículas de  $\text{CaCO}_3$  se nucleiam.
- Avaliação da influência de diferentes parâmetros de deposição – condições do tratamento a plasma, como potencial de autopolarização e tempo de duração – e das propriedades do filme de DLC dopado com silício – como espessura do filme e concentração de silício no DLC – na morfologia e rugosidade da superfície e na formação da incrustação salina.
- Avaliar a influência de outros pré-tratamentos do substrato de aço além do polimento mecânico e *sputtering*, como, por exemplo, o eletropolimento.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] CRABTREE, M., ESLINGER, D., MILLER, P.F.M., *et al.*, “Fighting Scale - Removal and Prevention”, *Oilfield Review*, v. 11, n. 3, pp. 30-45, 1999.
- [2] KUMAR, D., WELCH, J.C., XU, Z., “Reduction in Scale Build-up from Sub-Surface Safety Valve Using Hydrophobic Material Coating”. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 166218, New Orleans, Louisiana, EUA, 30 Setembro-2 Outubro 2013.
- [3] CHARPENTIER, T.V.J., NEVILLE, A., BARAKA-LOKMANE, S., *et al.*, “Evaluation of Anti-Fouling Surfaces for Prevention of Mineral Scaling in Sub-Surface Safety Valves”. *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition*, SPE-169750-MS, Aberdeen, Escócia, 14-15 Maio 2014.
- [4] GEDDERT, T., BIALUCH, I., AUGUSTIN, W., *et al.*, “Extending the Induction Period of Crystallization Fouling Through Surface Coating”, *Heat Transfer Engineering*, v. 30, n. 10-11, pp. 868-875, 2009.
- [5] ZHAO, Q., WANG, X., “Heat Transfer Surfaces Coated with Fluorinated Diamond-Like Carbon Films to Minimize Scale Formation”, *Surface & Coatings Technology*, v. 192, n. 1, pp. 77-80, 2005.
- [6] VAZIRIAN, M.M., CHARPENTIER, T.V.J., PENNA, M.O., “Surface Inorganic Scale Formation in Oil and Gas Industry: As Adhesion and Deposition Processes”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 137, pp. 22-32, 2016.
- [7] SASSI, L.M., *Formação de Depósitos de Carbonato de Cálcio Sobre Superfícies de Aço e Revestimentos à Base de Carbono*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [8] CHEONG, W.C., GASKELL, P.H., NEVILLE, A., “Substrate Effect on Surface Adhesion/Crystallisation of Calcium Carbonate”, *Journal of Crystal Growth*, v. 363, pp. 7-21, 2013.
- [9] WANG, Z., NEVILLE, A., MEREDITH, A.W., “How and Why Does Scale Stick – Can the Surface Be Engineered to Decrease Scale Formation and Adhesion?”. *SPE International Symposium on Oilfield Scale*, SPE 94993, Aberdeen, Escócia, 11-12 Maio 2005.

- [10] PENNA, M.O., ALVIM, F.B., GONÇALVES, A.C.H., *et al.*, “Seleção de Revestimentos Orgânicos Anti-incrustantes para Poços de Petróleo”. *INTERCORR*, INTERCORR2014\_008, Fortaleza, CE, Brasil, 19-23 Maio 2014.
- [11] JIANG, W., HE, J., XIAO, F., *et al.*, “Preparation and Antiscaling Application of Superhydrophobic Anodized CuO Nanowire Surfaces”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 27, pp. 6874-6883, 2015.
- [12] RODRIGUES, T.F.M., *Formação de Depósitos de CaCO<sub>3</sub> Sobre Superfícies Revestidas com Nanocompósitos de Matriz de Epóxi com Adição de Nanopartículas de SiO<sub>2</sub>*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [13] HERZ, A., MALAYERI, M.R., MÜLLER-STEINHAGEN, H., “Fouling of Roughened Stainless Steel Surfaces During Convective Heat Transfer to Aqueous Solutions”, *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 11, pp. 3381-3386, 2008.
- [14] BOHNET, M., “Influence of the Transport Properties of the Crystal/Heat Transfer Surface Interfacial on Fouling Behavior”, *Chemical Engineering & Technology*, v. 26, n. 10, pp. 1055-1060, 2003.
- [15] KEYSAR, S., SEMIAT, R., HASSON, D., *et al.*, “Effect of Surface Roughness on the Morphology of Calcite Crystallizing on Mild Steel”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 162, n. 2, pp. 311-319, 1994.
- [16] AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. ASME B46.1-1985. *Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)*, 1985.
- [17] BHUSHAN, B., *Introduction to Tribology*, 2 ed. New York, EUA, John Wiley & Sons Ltd., 2013.
- [18] GANTI, S., BHUSHAN, B. “Generalized Fractal Analysis and its Applications to Engineering Surfaces”, *Wear*, v. 180, n. 1-2, pp. 17-34, 1994.
- [19] POON, C.Y., BHUSHAN, B. “Comparison of Surface Roughness Measurements by Stylus Profiler, AFM and Non-Contact Optical Profiler”, *Wear*, v. 190, n. 1, pp. 76-88, 1995.
- [20] BHUSHAN, B., *Handbook of Micro/Nanotribology*, 2 ed. Boca Raton, EUA, CRC Press LLC, 1999.

- [21] MAJUMDAR, A., BHUSHAN, B. “Role of Fractal Geometry in Roughness Characterization and Contact Mechanics of Surfaces”, *Journal of Tribology*, v. 112, n. 2, pp. 205-216, 1990.
- [22] SAYLES, R.S., THOMAS, T.R., “Surface Topography as a Nonstationary Random Process”, *Nature*, v. 271, n. 5644, pp. 431-434, 1978.
- [23] WHITEHOUSE, D., *Surfaces and their Measurement*, 1 ed. London, Hermes Penton Ltd., 2002.
- [24] WEISSMULLER, G., ROCHA, G.M., MONÇORES, M.C., “Microscopia de Varredura por Sonda e Microscopia de Força Atômica”. In: Souza, W. (ed), *Técnicas de Microscopia Eletrônica Aplicadas às Ciências Biológicas*, 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2017.
- [25] CHEONG, W.C., *Biomimetic Approach to Anti-Fouling Surfaces*. Tese de D.Sc., University of Leeds, Leeds, Inglaterra, 2010.
- [26] GÓMEZ-MORALES, J., TORRENT-BURGUÉS, J., RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R., “Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions”, *Journal of Crystal Growth*, v.169, n. 2, pp. 331-338, 1996.
- [27] GAL, J., FOVET, Y., GACHE, N., “Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part II. Application in the study of mineral waters of reference”, *Water Research*, v. 36, n. 3, pp. 764-773, 2002.
- [28] BHUSHAN, B., “Chemical, Mechanical and Tribological Characterization of Ultra-Thin and Hard Amorphous Carbon Coatings as Thin as 3.5 nm: Recent Developments”, *Diamond and Related Materials*, v. 8, n. 11, pp. 1985-2015, 1999.
- [29] AISENBERG, S., CHABOT, R., “Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon”, *Journal of Applied Physics*, v. 42, n. 7, pp. 2953-2958, 1971.
- [30] DESHPANDEY, C.V., BUNSHAH, R.F., “Diamond and Diamondlike Films: Deposition Processes and Properties”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 7, n. 3, pp. 2294-2302, 1989.
- [31] GRILL, A., “Diamond-like Carbon: State of the Art”, *Diamond and Related Materials*, v. 8, n. 2-5, pp. 428-434, 1999.

- [32] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, v. 306, n. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [33] FUHRER, M.S., LAU, C.N., MACDONALD, A.H., “Graphene: Materially Better Carbon”, *MRS Bulletin*, v. 35, n. 4, pp. 289-295, 2010.
- [34] PRASAI, D., TUBERQUIA, J.C., HARL, R.R., *et al.*, “Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating”, *ACS Nano*, v. 6, n. 2, pp. 1102-1108, 2012.
- [35] RAMAN, R.K.S., BANERJEE, P.C., LOBO, D.E., *et al.*, “Protecting Copper from Electrochemical Degradation by Graphene Coating”, *Carbon*, v. 50, n. 11, pp. 4040-4045, 2012.
- [36] CUNHA, T.H.R., *Chemical Vapor Deposition of Graphene at Very Low Pressures*. Tese de D.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2014.
- [37] HEDLER, P., *Influência dos Tratamentos Superficiais de Aços por Ataque Químico e Plasma nas Propriedades Mecânicas e de Superfície de DLC*. Tese de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- [38] PENG, X.L., BARBER, Z.H., CLYNE, T.W., “Surface Roughness of Diamond-like Carbon Films Prepared Using Various Techniques”, *Surface and Coatings Technology*, v. 138, n. 1, pp. 23-32, 2001.
- [39] SALVADORI, M.C., GALVAO, R.M., MONTEIRO, O.R., *et al.*, “Scanning Probe Microscopy of Vacuum-arc-deposited Metallic and Diamond-like Carbon Thin Films”, *Thin Solid Films*, v. 325, n. 1-2, pp. 19-23, 1998.