

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA
PREVENÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO EM
CORRENTES AQUOSAS**

Autor: Zurel Siqueira Costa

Orientadores: Prof. Claudio Dariva, Ph.D.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL

JULHO DE 2019

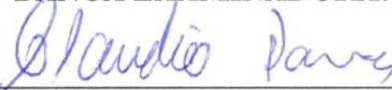
ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA PREVENÇÃO DA
INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO EM CORRENTES AQUOSAS

Zurel Siqueira Costa

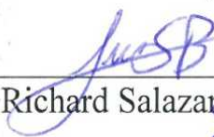
TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS Á OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

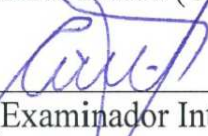
BANCA EXAMINADORA:



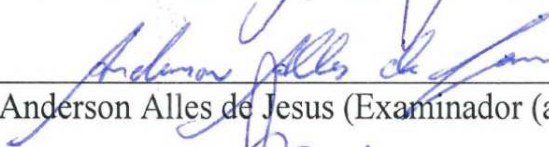
Dr. Cláudio Dariva (Orientador PEP/UNIT)




Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda (Orientador PEP/UNIT)



Dr. Elton Franceshi (Examinador Interno PEP/UNIT)



Dr. Anderson Alles de Jesus (Examinador (a) Interno (a) PEP/UNIT)



Dr. ^a Fabiane Santos Serpa (Examinador (a) Externo (a) UNIT)



Dr. José Jailton Marques (Examinador Externo PPGE CIA/UFS)

ARACAJU, SE - BRASIL

JULHO DE 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Costa, Zurel Siqueira

C837e Estudo da eficiência do campo magnético na prevenção da incrustação de sulfato de bário / Zurel Siqueira Costa; orientação [de] Prof. Dr. Claudio Dariva, Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2019.

59 f. il ; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) -
Universidade Tiradentes, 2019

1. Incrustação. 2. Sulfato de bário. 3. Fase experimental 4. Campo magnético I. Costa, Zurel Siqueira. II. Dariva, Claudio. (orient.). III. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 658. 581: 537. 8

A meu filho
Às minhas filhas
Aos meus colegas

Agradecimentos

A Deus, por dotar o homem de inteligência e capacidade realizar tudo que deseja.
Aos Orientadores Claudio Dariva e Giancarlo Banda, por dedicar o tempo e paciência nesta
minha jornada de aprendizado.

À Petrobras, pela liberação e financiamento deste estudo.

A Unit, por oferecer a oportunidade de desenvolver este aprendizado.

A todos os colegas da Petrobrás e da Unit que contribuíram para realização desta fase de
aprendizado da minha vida.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA PREVENÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO EM CORRENTES AQUOSAS

Zurel Siqueira Costa

A formação de incrustações por sais inorgânicos na indústria de petróleo pode levar à redução da produtividade, uma vez que ocasiona obstruções parciais ou totais das tubulações, parada de equipamentos de superfície e até fechamento dos poros das rochas sedimentares. O combate à incrustação pode ser realizado utilizando-se produtos químicos conhecidos como inibidores de incrustação ou por tecnologias não intrusivas como, por exemplo: ultrassom e indução magnética. Assim, neste estudo foram avaliados os efeitos da influência da aplicação de indução de campos magnéticos de diferentes intensidades sobre o tempo de incrustação do sulfato de bário (BaSO_4). Uma unidade experimental baseada na técnica de monitoramento dinâmico da pressão diferencial foi desenvolvida para a aquisição de dados. Nela, duas correntes salinas são deslocadas por bombas de deslocamento positivo para se encontrarem num ponto de mistura, formando uma solução supersaturada. O efeito da concentração de íons bário e sulfato nas soluções aquosas, da vazão das soluções, da geometria do tubo capilar e da intensidade do fluxo magnético sobre a precipitação do sulfato de bário foi investigada. O equipamento eletromagnético utilizado foi projetado com capacidade de aplicar um campo magnético de 0 até 14000 Gauss. A morfologia dos cristais de BaSO_4 formados foi estudada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. As características da rede cristalina do BaSO_4 foram avaliadas usando refinamento de Rietveld a partir dos dados obtidos por difratometria de raios X. Os resultados obtidos demonstraram que o tempo de incrustação varia em distintas concentrações salinas de íons bário (263, 525 e 789 ppm) e sulfato (325, 650 e 975 ppm), do campo magnético, vazão e das diferentes geometrias (bobina, resistência e ponto) empregada no sistema de aquisição dos dados de incrustação. A presença do campo magnético tende a prolongar o tempo de incrustação de BaSO_4 . Um modelo físico semi-empírico foi empregado para auxiliar na compreensão do efeito das variáveis relacionadas ao mecanismo de formação das incrustações. O uso de campo magnético diminuiu a velocidade de cristalização das

partículas de BaSO₄, resultando em partículas mais cristalinas e com menor tamanho de cristalito do que aquelas formadas na ausência de campo magnético. Assim, os resultados deste estudo mostraram que campos magnéticos podem ser aplicados para diminuir a velocidade de incrustação de BaSO₄ em tubulações na indústria de petróleo.

Palavras-chave: Incrustação, sulfato de bário, unidade experimental, campo magnético.

Abstract of Thesis presented to the Post Graduate Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements for the Doctor of Process Engineering degree.

STUDY OF THE EFFICIENCY OF THE MAGNETIC FIELD IN PREVENTING THE SCALE OF BARIUM SULFATE IN AQUEOUS CURRENTS

Zurel Siqueira Costa

Abstract

The formation of scales in the petroleum industry may reduce productivity, since it causes partial or total obstructions of the pipes, blocking of surface equipment and even obstructing the pores of the sedimentary rocks. The mitigation of these inorganic precipitates can be accomplished by using scale inhibitors or by non-intrusive physical technologies. Here, we investigated the influence of magnetic field on barium sulfate incrustation. The effect of barium and sulfate ions concentration, solution flow rate, capillary tube geometry, and magnetic field intensity was investigated in a made experimental unit based on the dynamic differential pressure monitoring technique. The electromagnetic equipment was designed to apply magnetic fields up to 14000 Gauss. The results show that distinct salt concentrations in the experiments (barium ions of 263, 525 and 789 ppm, and sulfate ions of 325, 650 and 975 ppm), the flow rate of the solutions and the different geometry (coil, resistance and point) of the incrustation capillary exert a significant influence on the dynamics of the barium sulfate incrustation. The presence of the magnetic field tends to prolong the induction time of the BaSO₄ incrustation. A semi-empirical model was used to describe the experiments and the effect of variables on the BaSO₄ incrustation. Rietveld refinement made from X-ray diffractometer data of the precipitated particles suggests that the use of magnetic field decreases the crystallization velocity of the BaSO₄ particles, thus resulting in more crystalline particles and with smaller crystallite size than those formed in the absence of magnetic field. Optical and scanning electron microscopy also corroborates these finds. The results from this study suggest that magnetic fields can be successfully applied to decrease the speed of BaSO₄ incrustation in pipelines.

Keywords: Scales, barium sulfate, magnetic field, dynamic pressure drop test.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVO DA TESE.....	3
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	3
1.2.2 <i>Objetivo específico</i>	3
1.3 ESTRUTURA DA TESE	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 INCRUSTAÇÃO(SCALE) NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....	4
2.2 MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO DE SAIS	6
2.3 MECANISMO DE COMBATE AS INCRUSTAÇÕES DE PETRÓLEO.....	7
2.3.1 Inibidores Químicos	7
<i>Principais inibidores de incrustação inorgânica</i>	8
<i>Inibidores orgânicos a base Ácidos Orgânicos Multifuncionais e Hidroxiácidos</i>	9
2.3.2 Unidade de Remoção de Sulfato (URS).....	11
2.3.3 Campo Magnético na Prevenção de Incrustações.....	11
<i>Teoria Magnética e a Interação com a Matéria</i>	11
<i>Avaliação do produto $B^{\wedge}v$</i>	13
<i>Equação de Lorentz</i>	13
<i>Aplicação do Campo Magnético na Prevenção de Incrustações</i>	14
2.3 MODELO SEMI-EMPÍRICO	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 SOLUÇÕES SALINAS	20
3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL	20
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
3.4 PROCEDIMENTO PARA LIMPEZA DA UNIDADE EXPERIMENTAL	23
3.5 EQUIPAMENTO ELETROMAGNÉTICO.....	23
3.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
4.1 COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DE FLUXO MAGNÉTICO VERSUS CORRENTE.....	26
4.2 PROCEDIMENTO PARA LIMPEZA DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE TESTES	27
4.3 EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE O TEMPO DE INCRUSTAÇÃO NA AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO.....	29
4.4 EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO SOBRE O TEMPO DE INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO	33
4.5 MODELAGEM DOS DADOS DA UNIDADE EXPERIMENTAL SEM E COM CAMPO MAGNÉTICO NA PREVENÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO	36
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO NA PREVENÇÃO DA DEINCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO EM CORRENTES AQUOSAS	38
5. CONCLUSÕES.....	42
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	43

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: EXEMPLOS DE INCRUSTAÇÕES ORGÂNICA EM DUTOS: HIDRATOS	5
FIGURA 2: INCRUSTAÇÃO DE $BASO_4$ PARCIAL(A), MEDIA (B) E TOTAL (C) DE UMA LINHA DE 6 POLEGADA	5
FIGURA 3: PRINCIPAIS FENÔMENOS ENVOLVIDOS NA INCRUSTAÇÃO DE SAIS NO DUTO	6
FIGURA 4: ESQUEMA GENÉRICO LIGAÇÃO ENTRE UM LIGANTE E UM CÁTION M^{N+}	8
FIGURA 5: EXEMPLOS DE ALGUMAS CLASSES DE INIBIDORES; 1 – ÁCIDO FOSFÔNICO; 2 – POLI(ÁCIDO ACRÍLICO SULFONADO); 3 – POLISSACARÍDEO NATURAL INULINA	8
FIGURA 6: EXEMPLOS DE MULTI ÁCIDOS ORGÂNICOS; 1- ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO, 2- O ÁCIDO PTEROIL-L-GLUTÂMICO (PGLU) E 3- ÁCIDO POLIFOSFÔNICO EDTMP(ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRAMETILENOFOSFÔNICO)	10
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DE UM ANEL DE CORRENTE, ONDE É GERADO O MOMENTO MAGNÉTICO ELEMENTAR.....	12
FIGURA 8: FORÇA DE LORENTZ E REGRA DA MÃO DIREITA NO MOVIMENTO DAS CARGAS ELÉTRICA	13
FIGURA 9: (A) IMAGEM SEM TRATAMENTO MAGNÉTICO (CALCITA) E (B) IMAGEM COM TRATAMENTO MAGNÉTICO (ARAGONITA).....	18
FIGURA 10: ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA NOS ENSAIOS DE INCRUSTAÇÃO DE SAIS NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO	21
FIGURA 11: GEOMETRIAS DO TUBO CAPILAR INVESTIGADAS NA INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO	22
FIGURA 12: EQUIPAMENTO ELETROMAGNÉTICO OU DISPOSITIVO ANTIINCRUSTANTE	23
FIGURA 13: ESQUEMA DE LIGAÇÕES DOS SOLENOIDES DO EQUIPAMENTO ELETROMAGNÉTICO	24
FIGURA 14: GERAÇÃO DO FLUXO MAGNÉTICO DO EQUIPAMENTO ELETROMAGNÉTICO EM FUNÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA	26
FIGURA 15: DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE INDUÇÃO À INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO EM GEOMETRIA TUBULAR ESPECÍFICA (BOBINA) COM UMA CONCENTRAÇÃO DE $250\text{ MG}\cdot\text{L}^{-1}$ E UMA VAZÃO GLOBAL DE $0,50\text{ ML}\cdot\text{MIN}^{-1}$ DE SOLUÇÃO.	27
FIGURA 16: DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE INDUÇÃO À INCRUSTAÇÃO DO PROCEDIMENTO COM BASE NA DESOBSTRUÇÃO TUBO CAPILAR E RETORNO DA PRESSÃO DIFERENCIAL AO VALOR INICIAL(SÉRIE1) E UM PROCEDIMENTO PADRONIZADO, INJEÇÃO DE EDTA ($0,1\text{ MOL}\cdot\text{L}^{-1}$ E $\text{PH} = 10$) COM UMA VAZÃO DE $1,0\text{ ML}\cdot\text{MIN}^{-1}$ DURANTE 20 MIN(SÉRIE2).	28
FIGURA 17: INFLUÊNCIA DA VAZÃO DAS SOLUÇÕES SOBRE A CINÉTICAS DE PERDA DE CARGA PARA A INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO EM TUBO CAPILAR. CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CÁTIONS DE BÁRIO DE $263\text{ MG}\cdot\text{L}^{-1}$ E ÂNIONS DE SULFATO DE $325\text{ MG}\cdot\text{L}^{-1}$	33
FIGURA 18: LINHAS TEMPO DE INCRUSTAÇÃO E A VAZÃO TOTAL DE $0,5\text{ ML}\cdot\text{MIN}^{-1}$ COM E SEM APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO (ATÉ 14000 G). CONCENTRAÇÃO DE CÁTIONS DE BÁRIO DE $263\text{ MG}\cdot\text{L}^{-1}$ E $325\text{ MG}\cdot\text{L}^{-1}$ DE ÂNIONS DE SULFATO	34

FIGURA 19: INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO SOBRE AS CURVAS CINÉTICAS DE PERDA DE CARGA DURANTE A INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO. CONCENTRAÇÃO DE CÁTIIONS DE BÁRIO DE 263 MG·L ⁻¹ E 325 MG·L ⁻¹ DE ÂNIONS DE SULFATO. VAZÃO TOTAL DE 0,5 (A); 2,0 (B); 5,0 (C) E 10 (D) ML·MIN ⁻¹).....	35
FIGURA 20: DADOS OBTIDOS POR SIMULAÇÃO PARA UMA DE CONCENTRAÇÃO DE 263 MG·L ⁻¹ DE CÁTIIONS DE BÁRIO E 325 MG·L ⁻¹ DE ÂNIONS DE SULFATO USANDO UMA VAZÃO TOTAL DE 2,0 ML·MIN ⁻¹ E APLICANDO CAMPO DE 0 A 14000 G	37
FIGURA 21: MICROSCOPIA ÓTICA PARA UMA DE CONCENTRAÇÃO (263 MG·L ⁻¹ DE CÁTIIONS DE BÁRIO E 325 MG·L ⁻¹ DE ÂNIONS DE SULFATO) DAS ÁGUAS SALINAS A UMA VAZÃO TOTAL DE 0, 25 ML·MIN ⁻¹ E APLICAÇÃO DE CAMPO DE 0 (A), 3500 (B), 7000 (C) E 14000 G (D). IMAGENS TIRADAS APÓS 60 MIN DE EXPERIMENTO.....	38
FIGURA 22: PADRÕES DE DRX DA PRECIPITAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO	40
FIGURA 23 PADRÕES DE MEV DA PRECIPITAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO NA PRESENÇA (B E D) E NA AUSÊNCIA (A E C) DO CAMPO MAGNÉTICO (INTENSIDADE DE 14000 G).....	41

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE O TEMPO DE INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO PARA AS GEOMETRIAS BOBINA, SEM USO DE CAMPO MAGNÉTICO.....	29
TABELA 2: INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE O TEMPO DE INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO PARA AS GEOMETRIAS RESISTÊNCIA, SEM USO DE CAMPO MAGNÉTICO	30
TABELA 3: INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE O TEMPO DE INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO PARA GEOMETRIA PONTO, SEM USO DE CAMPO MAGNÉTICO	31
TABELA 4: RESULTADO DO TESTE DE TUKEY PARA CONCENTRAÇÃO (1051 PPM DE CÁTIOS DE BÁRIO E 1300 PPM DE ÂNIOS DE SULFATO)	32
TABELA 5: RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO SOBRE AS CURVAS CINÉTICAS DE PERDA DE CARGA DURANTE A INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO. CONCENTRAÇÃO DE CÁTIOS DE BÁRIO DE 263 MG L⁻¹ E 325 MG L⁻¹ DE ÂNIOS DE SULFATO. VAZÃO TOTAL DE 0,5 A 10 ML·MIN⁻¹	36
TABELA 6: DADOS OBTIDOS POR SIMULAÇÃO PARA UMA DE CONCENTRAÇÃO DE 263 MG·L⁻¹ DE CÁTIOS DE BÁRIO E 325 MG·L⁻¹ DE ÂNIOS DE SULFATO, USANDO UMA VAZÃO TOTAL DE 0,5 A 2,0 ML·MIN⁻¹E APLICANDO CAMPO DE 0 A 14000 G	37
TABELA 7: PARÂMETROS ESTRUTURAIS REFINADOS DE BASO4 AMOSTRAS TRATARAM COM E SEM CAMPO USANDO ESTRUTURA TETRAGONAL (GRUPO ESPACIAL PNMA).....	39

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A formação de incrustações de sais inorgânicos na indústria de petróleo pode levar à redução de produtividade com obstruções parcial ou total de tubulações, parada de equipamentos de superfície e fechamento dos poros das rochas sedimentares nos reservatórios (ZENDEHBOUDI et al., 2014). Estas incrustações ocorrem geralmente devido a incompatibilidade química existente entre a água de formação e a água de injeção utilizada em processos de recuperação convencionais do petróleo em campos marítimos (BEZERRA et al., 2013). Em campos de petróleo terrestres as incrustações mais comuns são compostas por sulfato de bário – $BaSO_4$, sulfato de estrôncio – $SrSO_4$, sulfato de cálcio – $CaSO_4$ e carbonato de cálcio – $CaCO_3$ (REIS et al., 2011).

Este cenário forçou as indústrias de petróleo a investigarem e desenvolverem novas tecnologias, para prevenir e controlar a precipitação e a incrustação de sais inorgânicos em reservatórios, colunas de produção, equipamentos de completação e elevação, dentre outros. O conhecimento da concentração de sais dissociados na fase aquosa em diferentes condições de supersaturação, pH, temperatura e pressão permite monitorar o fenômeno de nucleação e cinética de crescimento de cristais destes sais. A partir do conhecimento das taxas de precipitação na presença de produtos químicos chamados inibidores de incrustação, pode-se evitar/retardar a nucleação, precipitação e crescimento dos cristais inorgânicos responsáveis pela incrustação (ROSA et al., 2016).

Estudos estão sendo conduzidos com intuito de entender os mecanismos de atuação e inibidores de incrustação devido aos elevados custos de sua utilização e com objetivo de reduzir os impactos ambientais resultantes da sua disposição incorreta (REIS et al., 2011). A aplicação de campos externos é considerada um método alternativo para substituição de inibidores químicos na prevenção da incrustação inorgânica. Saksono et al. (2009) investigaram a influência dos campos magnéticos, aplicando uma intensidade de 5200 G, sobre a precipitação de $CaCO_3$ em um sistema com circulação de fluido. Os resultados observados para a solução supersaturada (pH 8,5) mostraram o aumento de $CaCO_3$ precipitado em soluções magnetizadas. Jiang et al. (2013) avaliaram a influência da intensidade do campo magnético (B) permanente inicialmente entre 30 e 3400 G. O campo magnético aplicado diminuiu o tempo de indução da incrustação de $CaCO_3$ nas condições avaliadas. Um retardamento no tempo de indução foi

evidenciado quando a velocidade do fluido foi de $1,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, com campo magnético foi aumentado para 7000 G, sugerindo que o efeito do campo seria obtido quando para um produto $B \cdot v$ de $8.400 \text{ Gauss}\cdot \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Os estudos sobre aplicação do campo magnético na prevenção de incrustações têm sido explorados majoritariamente em torno de incrustações de CaCO_3 , onde se sugere que o efeito principal é a aceleração do processo de cristalização.

Há indícios também da ação positiva do campo magnético na prevenção de incrustações de sulfato de bário em unidades de produção terrestres do Campo de Carmópolis (Sergipe, Brasil) (RIBEIRO, 2011; GOMES et al., 2011). SILVA et al. (2015) avaliaram o efeito do campo magnético aplicado na corrente de cátions da formação de incrustações de BaSO_4 . Foi demonstrado que as incrustações podem ser controladas pelo tratamento das soluções eletrolíticas com aplicação de campo magnético, causando uma redução do tamanho das partículas. Análises de microscopia e de difratometria de raios X colaboram com os resultados, os quais sugerem que o campo magnético tem efeito sobre o tempo de indução da incrustação e interfere no arranjo cristalino do sal precipitado.

1.2 Objetivos da tese

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a eficiência do campo magnético na prevenção da incrustação de sulfato de bário nas paredes internas de tubulações em correntes aquosas.

1.2.2 Objetivos específicos

Montar e validar uma unidade experimental para detecção de incrustação de BaSO₄ nas paredes interna de tubulações em correntes aquosas baseada numa composição de água de produção típica de poços de petróleo;

Avaliar a influência de variáveis operacionais como vazão, concentração de soluções salinas e geometria das tubulações sobre o tempo de indução da incrustação de BaSO₄ na unidade experimental desenvolvida em condições ambientais;

Desenvolver um dispositivo eletromagnético para avaliar o efeito da aplicação de campo magnético na incrustação de BaSO₄ na unidade experimental de testes;

Caracterizar fisicamente as partículas dos precipitados de sulfato de bário com e sem o efeito do campo magnético usando as técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X

1.3 Estrutura da Tese

A tese é composta por cinco capítulos: (i) o primeiro capítulo corresponde a introdução que contempla os objetivos da tese; (ii) o segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica com uma breve descrição dos trabalhos existentes na literatura para auxiliar na compreensão de fenômenos abordados neste trabalho; (iii) o terceiro capítulo traz os materiais e métodos empregados no desenvolvimento da pesquisa; (iv) o quarto capítulo aborda os resultados e discussões da aplicação do campo magnético na prevenção da incrustação por sulfato de bário nos processos de escoamento de petróleo e finalmente o quinto capítulo contém as conclusões do trabalho

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os principais tópicos para desenvolvimento deste estudo, de modo a apresentar uma síntese dos fundamentos teóricos e dos avanços tecnológicos disponíveis na literatura. Foram abordados aspectos relativos à incrustação em processos de produção de petróleo e, à aplicação do campo magnético no combate à incrustação.

2.1 Incrustação “scale” na indústria de petróleo

As incrustações consistem em deposições de sólidos orgânicos ou inorgânicos em equipamentos envolvidos nos processos de produção do petróleo, causando obstruções parciais ou totais. Nas incrustações orgânicas, destacam-se as parafinas, os asfaltenos, os hidratos e os naftenatos de cálcio; nas incrustações inorgânicas, encontram-se os carbonatos, sulfatos, sulfetos, óxidos, hidróxidos e silicatos (COSMO, 2013).

A incrustação no processo de elevação do petróleo pode ocorrer no reservatório (poros da rocha), no poço, nos equipamentos de subsuperfície (linhas de produção e *gravel pack*, entre outros) e nos equipamentos de superfície (tubulações e tratadores, entre outros) (ZENDEHBOUDI et al., 2014).

A formação de incrustações de sais inorgânicos, compostas principalmente por sulfato de bário e estrôncio, tornou-se um problema crônico em projetos de injeção de água onde há incompatibilidade entre as águas injetada e de formação. As incrustações atualmente encontradas nos campos campo de produção de petróleo sergipanos são constituídas essencialmente por cristais de sulfato de bário (BaSO_4). O sulfato de bário, também conhecido como barita, é um cristal ortorrômbico que possui densidade igual $4,47 \text{ g.cm}^{-3}$. Todavia, formas diferentes são obtidas sob diferentes condições reacionais. Fatores como pressão, temperatura, concentração de eletrólitos e pH também influenciam a morfologia do cristal. Já em um índice de saturação acima de 1000, obtém-se cristais dendríticos, em forma de agulha, estrela e rosetas (ABIB, 2015).

As incrustações podem ocorrer de forma pura ou como uma mistura de incrustações orgânicas e inorgânicas. A Figura 1, apresenta exemplo de incrustações orgânicas podem ser visualizados, mais especificamente um hidrato que ocorre em uma parte do duto, conhecido

como receptor de dutos. Os hidratos são formados em condições de alta pressão (10 a 30 MPa) e baixa temperatura (15 a 20 °C) e, com isso, um litro de hidrato de metano sólido pode conter até 168 litros de metano gasoso (BALAKIN, 2010).

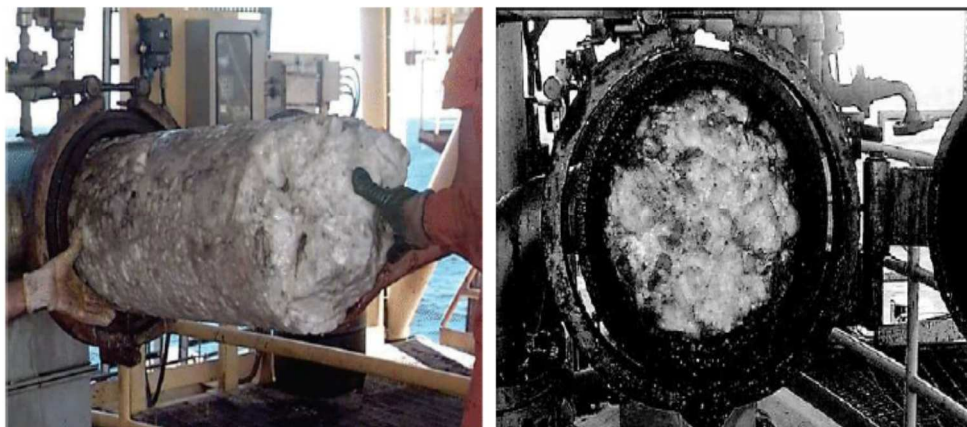


Figura 1: Exemplos de incrustações orgânica em dutos: hidratos (KOH et al., 2011).

Na Figura 2, é evidenciado um exemplo de incrustação inorgânica de sulfato de bário, que ocorre em tubulações, com perda da produção parcial (Figura 2A), até a incrustação total com a parada da produção (Figura 2C), causando uma perda econômica significativa. Nesse caso, houve depósito de cristais de sulfato de bário ($BaSO_4$), devido a mistura na linha de produção de poços ricos em ânions de sulfato (SO_4^{2-}) e poços ricos em cátions de bário (Ba^{2+}) (GOMES et al., 2011).



Figura 2: Incrustação de $BaSO_4$ parcial (A), média (B) e total (C) de uma linha de 6 polegadas (GOMES et al., 2011).

2.2 Mecanismo de Precipitação de sais

O processo químico de formação da incrustação de sais abrange cinco passos fundamentais: supersaturação da solução (íons dissolvidos), nucleação, crescimento de cristais, aglomeração e depósito de incrustação. A Figura 3 ilustra as etapas do mecanismo de precipitação de sais, especificamente a precipitação do sulfato de bário em uma tubulação. Dentro da tubulação, cheia de fluido, os sais estarão dissociados na forma de íons dissolvidos. A associação da produção de poços ricos em ânions de sulfatos (SO_4^{2-}) com poços ricos em cátions de bário (Ba^{2+}), em distintas composições, favorece um ambiente saturado, induzindo à nucleação (COSMO, 2013). Na nucleação, formam-se os cristais de sulfato de bário (BaSO_4). Com a continuidade do processo, surge o crescimento da rede cristalina, que vai aglomerando e formando depósito de incrustação de sulfato de bário dentro do tubo, devido à rugosidade da parede do mesmo.

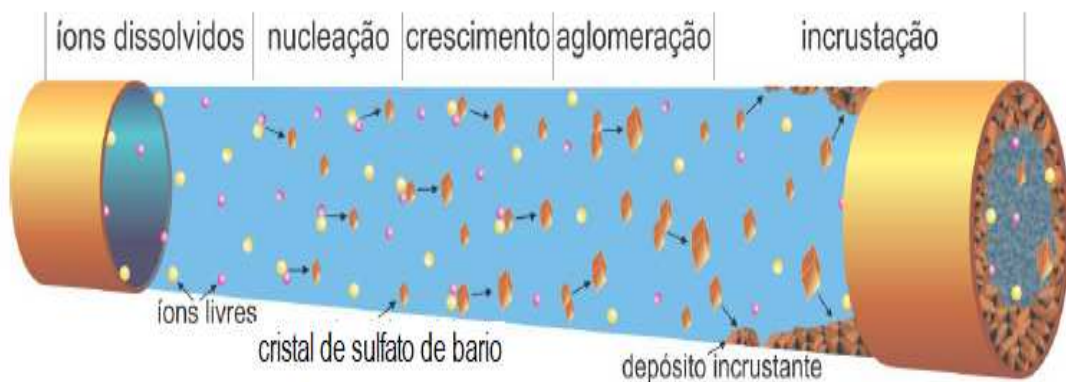


Figura 3: Principais fenômenos envolvidos na incrustação de sais no duto (COSMO, 2013).

A supersaturação de uma solução é obtida pelo índice de saturação (IS), que indica a razão entre a concentração atual da solução pela concentração de equilíbrio nas condições de temperatura e pressão do sistema. Este índice pode ser obtido usando a Equação 1 (ANTONY et al., 2011).

$$IS = \log [\text{Me}] \times [\text{An}] - \log[k_{ps}(\text{T},\text{p},\text{a}_i)] \quad (1)$$

Onde Me = concentração de cátions do metal; An = concentração de ânions e k_{ps} = produto de solubilidade.

k_{ps} é uma constante termodinâmica do produto de solubilidade, função da temperatura, pressão e a força iônica (a_i), definido por:

$$k_{ps} = [a_b] \times [a_a] \quad (2)$$

sendo a_b e a_a as atividades dos cátions B e A respectivamente

O valor de IS calculado pode ser classificado em três tipos de condição da solução:

IS < 0 → solução insaturada;

IS = 1 → solução saturada;

IS > 1 → solução supersaturada;

Quando a solução apresenta um índice de saturação menor ou igual o sistema não oferece risco de incrustação, uma vez que a concentração de íons no meio é menor do que a concentração de equilíbrio e, desta forma, os sais permanecem dissolvidos no meio. Por outro lado, quando $IS > 1$, poderá ocorrer a precipitação. Logo, o grau de supersaturação da solução, conhecido também como índice de incrustação, é o fator que indica a ocorrência de precipitação.

2.3 Mecanismo de combate às incrustações de petróleo

Atualmente no combate de incrustações na indústria de petróleo são usados três métodos principais: aplicação de inibidores químicos, usado em campos marítimos e terrestres, unidade de remoção de sulfato (URS) usado apenas em campos marítimos e aplicação de campo magnético de forma experimental, apenas em campos terrestres.

2.3.1 Inibidores Químicos

Os inibidores atuam na estabilidade termodinâmica da nucleação, interferindo no crescimento dos cristais (BINMERDHAH et al., 2010). Os inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas que atuam no mecanismo de precipitação de sais com objetivo de evitar ou reduzir as incrustações. Do ponto de vista termodinâmico, a inibição da incrustação pode ser conseguida pela adição de substâncias que se ligam aos cátions ou que inibem o crescimento de cristais, como se pode observar na Figura 4. Reis et al. (2011) afirmaram que os inibidores podem atuar na nucleação, inibindo o surgimento do cristal ou há fase de crescimento dos cristais, e que três características são essenciais para um bom funcionamento do inibidor:

eficiência, estabilidade térmica e uma faixa razoável de efetividade em função do pH. Vitoria et al. (2010) classificaram os inibidores de incrustações em orgânicos ou inorgânicos.

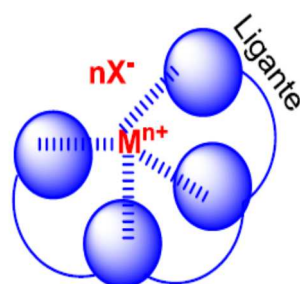


Figura 4. Esquema genérico de ligação entre um ligante e um cátion M^{n+} (REIS et al., 2011).

Principais inibidores de incrustação inorgânica

Os inibidores podem pertencer a diversas classes químicas. Contudo, os mais significantes são os grupos funcionais responsáveis pela quelação. Na Figura 5, tem-se exemplos típicos de inibidores: 1 – ácido fosfônico; 2 – poli (ácido acrílico sulfonado); 3 – polissacarídeo natural inulina – **3**). Os poliácidos fosfônicos e os polifosfonatos são utilizados como anti-incrustantes, dispersantes e inibidores de corrosão em diversas aplicações (KETRANE et al., 2009).

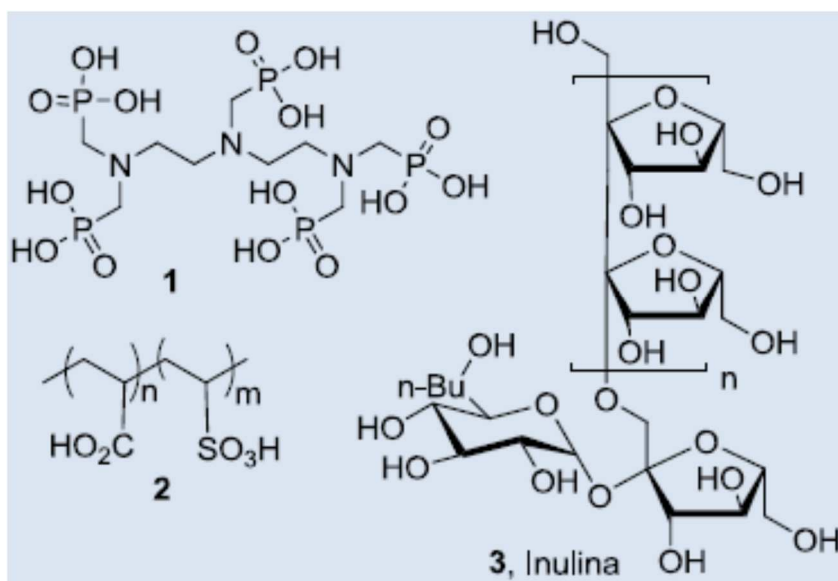


Figura 5: Exemplos de algumas classes de inibidores; 1 – ácido fosfônico; 2 – poli (ácido acrílico sulfonado); 3 – polissacarídeo natural inulina (REIS et al., 2011).

Kelland (2011) usou uma unidade de detecção de crescimento de incrustação por pressão diferencial, conhecida por TBT, para investigar o efeito do íon ferro (bivalente e trivalente) na incrustação de carbonato de cálcio e sulfato de bário, na presença de quatro inibidores de incrustação comerciais com três grupos funcionais mais usados na indústria de petróleo: fosfonato, carboxilato e sulfonato. Os inibidores usados são dietileno triamina penta fosfonato de sódio (DETPMP), polaspartato de sódio (PAsp), polivinil sulfonato de sódio (PVS) e Hiper-ramificado fosfonato-carboxilato (HPC). Os resultados demonstraram que a adição de 25 ppm de íons ferro II em concentrações de 10, 5, 2 e 1 ppm de carbonato de cálcio não produziu diferença significativa no tempo de indução comparado aos resultados sem a adição.

Entre os inibidores testados, o PVS foi o que apresentou melhor desempenho. Quando injetado 5ppm de íons ferro III no carbonato de cálcio, os inibidores que melhoraram o desempenho foram DETPMP e PAsp. O comportamento da adição de 5 ppm de íons ferro II no sulfato de bário apresenta um efeito suave no DETPMP. No entanto, quando salmoura contendo os íons ferro II foi deixada durante 24 horas, todos os inibidores de incrustação testados pioraram o desempenho. Acredita-se que isto é devido à oxidação parcial dos íons ferro II a íons de ferro III, adição de íons ferro II a 25 ppm não teve nenhum efeito significativo sobre o tempo de indução para incrustação de carbonato de cálcio na ausência de inibidores da incrustação. Para a incrustação de sulfato de bário, adição de íons ferro II a 5 ou 25 ppm não apresentou nenhum efeito significativo em tempos de indução em relação ao tempo de indução sem a adição.

Inibidores Orgânicos à Base Ácidos Orgânicos Multifuncionais e Hidroxiácidos

Esta classe de inibidores destaca-se por não ter o elemento fósforo na sua composição, o grupo quelante é o ácido carboxílico (carboxila) e a estabilidade térmica é menor quando comparado aos derivados dos ácidos fosfônicos e de fosfonatos, mas a depender aonde é aplicado, seu desempenho é melhor. Na Figura 6 tem-se 1- ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) que é um dos mais conhecidos, barato e forma complexos fortes com um amplo espectro de íons metálicos; 2- o ácido pteroil-L-glutâmico (PGLU), usado na prevenção da incrustação de CaCO_3 , com boa estabilidade para condições termodinâmicas de fundo de poço, além de ser oriundo de biomassa renovável; 3- ácido polifosfônico EDTMP(ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico) que é um análogo do EDTA (KUMAR et al., 2010).

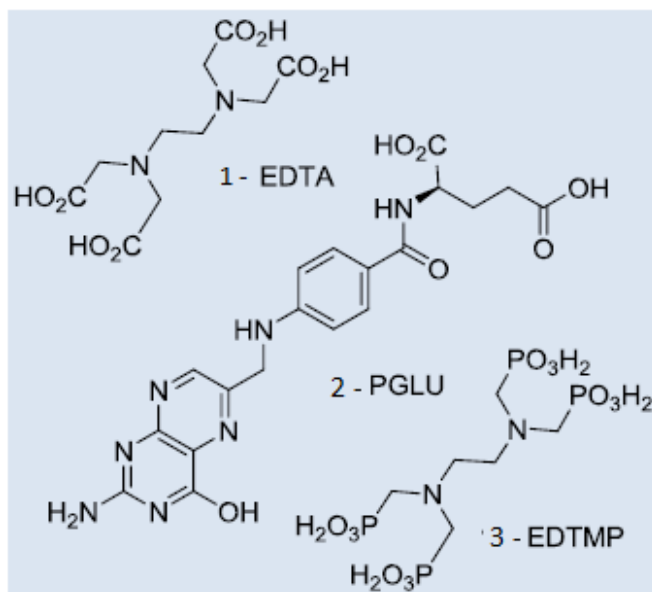


Figura 6: Exemplos de multi ácidos orgânicos; 1- ácido etilenodiaminotetracético, 2- o ácidopteroil-L-glutâmico (PGLU) e 3- ácido polifosfônico EDTMP (ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico) (REIS et al., 2011).

Acerca do sal precipitante sulfato de bário, a literatura indica que os principais inibidores utilizados são bishexametilenotriamina (BHPMP) e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).

Fan et al. (2009) estudaram a cinética da nucleação do sulfato de bário em presença e na ausência de inibidores, em uma faixa de temperatura de 0 a 200°C. Para efetuar o estudo foi desenvolvido um equipamento que faz o monitoramento da mudança de pressão antes e depois do ponto de incrustação. O EDTA foi usado para limpar a bobina de incrustação da unidade experimental desenvolvida para pesquisa numa concentração de 0,2 mol e um pH de 10, ajustado com NaOH. O inibidor usado foi o bishexametilenotriamina (BHPMP), em uma concentração de sulfato de bário entre 30,72 a 155,15 mg·L⁻¹, a uma vazão de 5 ml·min⁻¹, com tempo de indução sem adição de inibidor de 5 minutos e, após aplicação do inibidor o tempo de indução, chegou a 6 minutos, com a pressão diferencial estabilizada.

Rosa et al. (2016) avaliaram a influência da temperatura na atividade de inibição de incrustações de sulfato de bário, em diferentes substâncias ativas de inibidores químicos, tais como: Ácido nitrilotris (metileno) tri fosfônico (NTP), Dietilenotriamina penta (ácido metilfosfônico) (DETPMP) e polivinil sulfonato (PVS). Os testes feitos com a unidade de testes dinâmicos (TBT) mostraram que o NTP é eficiente na inibição da incrustação de sulfato de bário em uma concentração mínima de inibição (MIC) de 25 mg·L⁻¹, antes do tratamento

térmico. Quando aplicado o tratamento térmico, o valor da MIC aumentou com o aumento da temperatura, mostrando que a temperatura degrada o inibidor.

2.3.2 Unidade de Remoção de Sulfato (URS)

A unidade de remoção de sulfato (URS) é um sistema de filtração de nanopartículas que reduz os íons de sulfato da água do mar, aproximadamente, de $2800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este processo usa a pressão como força motriz e utiliza membranas com poros nanométricos que são compostos de materiais poliméricos (BEZERRA et al, 2013). Esta técnica é eficiente na inibição de incrustações por sulfato de bário, cálcio, estrôncio e magnésio. A dificuldade de aplicação desta técnica é o alto custo para implementação da URS e manutenção das membranas.

2.3.3 Campo Magnético na Prevenção de Incrustações

Teoria Magnética e a Interação com a Matéria

O uso de campo magnético é bastante vasto em nosso dia-a-dia, tendo aplicações desde simples bússolas até sistemas de armazenamento de dados. Muitas dessas aplicações tecnológicas empregam ímãs permanentes e outros ímãs não permanentes. A magnetização depende do material que está sendo usado (SCHLÜTER, 2014).

Para os materiais não magnéticos a interação entre o campo magnético e a matéria ocorre a partir dos momentos magnéticos dos elétrons nas camadas incompletas dos átomos e dos elétrons, desemparelhados na banda de condução, dando origem às propriedades de magnetização dos materiais. O ímã é equivalente a uma corrente elétrica circulante; logo, podemos definir o momento magnético como produto da área do anel pela corrente, lembrando que o momento magnético é grandeza fundamental do magnetismo (VASCONCELOS, 2016).

A partir da Figura 7 é possível observar que o momento magnético elementar $d\vec{\mu}$ é definido como:

$$d\vec{\mu} = I d\vec{A} \quad (3)$$

Onde: I é corrente que circula no anel infinitesimal de área $d\vec{A}$. Como a unidade da corrente é A e da área é m^2 , a unidade do momento magnético será $\text{A}\cdot\text{m}^2$.

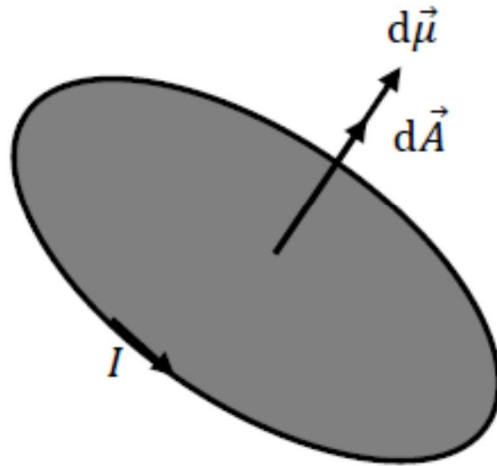


Figura 7: Representação de um anel de corrente, onde é gerado o momento magnético elementar (VASCONCELOS, 2016).

Fazendo a integração da Equação 3, é possível escrever o momento magnético como:

$$\vec{\mu} = I \int d\vec{A} \quad (4)$$

O momento magnético ($\vec{\mu}$) de um átomo tem origem no momento angular orbital e no momento de spin dos elétrons. Descreve-se um material magnetizado por sua magnetização M , que é definida como a soma de todos os momentos magnéticos elementares.

Quando algum material é colocado em um campo magnético externo H , os momentos magnéticos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta ao campo magnético. No sistema internacional de unidades SI, a indução magnética (B) na matéria consiste na soma do campo magnético (H) com a magnetização do material (M).

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (5)$$

onde:

B = indução magnética

μ_0 = permeabilidade magnética do vácuo = $4\pi \times 10^{-7} \text{ T.m.A}^{-1}$

H = campo magnético

M = magnetização

Avaliação do produto $\mathbf{B} \wedge \mathbf{v}$

Equação de Lorentz

A equação de Lorentz (Equação 7) determina a força percebida por uma partícula ou íon (portador de carga elétrica) em movimento em uma região do espaço sujeita à ação de um campo magnético. O produto $\mathbf{B} \wedge \mathbf{v}$ é um produto vetorial e, portanto, depende do ângulo de defasagem que existe entre os vetores campo magnético (\mathbf{B}) e velocidade da partícula ou íon (\mathbf{v}). Há, portanto, a necessidade de se considerar a inserção de um termo $\sin\theta$ na equação o qual só assumirá o valor de 1 na condição em que o ângulo equivalha a 90° (SCHLÜTER, 2014).

A Figura 8 demonstra que a força de Lorentz que atua sobre uma carga elétrica ou partícula carregada, de acordo com a "regra da mão direita", atravessando um campo magnético vai sofrer um desvio em sua trajetória perpendicular ao campo magnético e eixo de movimento.

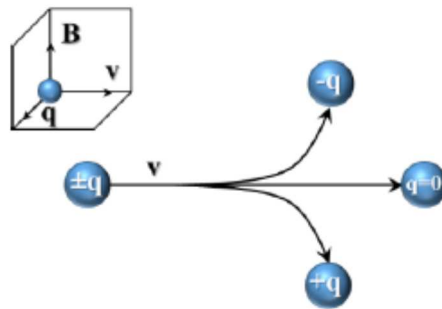


Figura 8: Força de Lorentz e regra da mão direita no movimento das cargas elétricas (AL HELAL et al., 2018).

A força sobre a respectiva carga elétrica em um campo elétrico é dada pela expressão:

$$F_e = q \cdot E \quad (6)$$

A intensidade desta força depende do módulo, da direção e do sentido da velocidade da carga e da intensidade da carga. A expressão matemática para a intensidade da força magnética sobre uma carga em movimento é:

$$\mathbf{F} = q \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \text{ (vetorialmente) ou} \\ F_b = |q| \cdot v \cdot B \cdot \sin\theta \quad (7)$$

Onde:

F_b é a força magnética ou força de Lorentz,

$|q|$ é o módulo da carga elétrica,

v é a velocidade da carga,

B é o campo magnético e $\sin\theta$ é o seno do ângulo entre a direção da velocidade da carga e a direção do campo magnético.

Aplicação do Campo Magnético na Prevenção de Incrustações

Saksono et al. (2009) investigaram a influência dos campos magnéticos sobre a precipitação de CaCO_3 em solução com supersaturação e insaturada, pela variação do pH da solução de CaCO_3 em sistema com circulação de fluido. Os resultados observados da solução supersaturada (pH 8,5), mostraram o aumento da quantidade de CaCO_3 precipitado em soluções magnetizadas em comparação com aquelas soluções sem tratamento magnético durante o processo de circulação.

Na solução de CaCO_3 insaturada (pH 6,4), verificou-se que a aplicação do campo magnético aumentou a precipitação de CaCO_3 após o processo de circulação (pH 8,5). Em solução supersaturada, o campo magnético reforçou as interações entre os íons, que reduziram a precipitação durante o processo de circulação. No entanto, para a solução de CaCO_3 insaturada, o campo magnético enfraqueceu a interação íon-hidrato, indicada pela diminuição da condutividade da solução. Isso aumentou a precipitação de CaCO_3 , após o processo de circulação ter sido concluído.

Chang et al. (2010) fizeram uma série de experimentos sobre o crescimento da aragonita, um polimorfo de carbonato de cálcio (CaCO_3). Esses experimentos foram realizados em um cristalizador de leito fluidizado sob a influência do campo magnético. No processo de crescimento, as propriedades da solução, incluindo supersaturação relativa (σ), pH, força iônica (I) e Razão de atividade (R) de $\text{Ca}^{2+} / \text{CO}_3^{2-}$, foram mantidos quase constantes no processo de crescimento usando um auto-titulador. Diferentes tipos e intensidades de campo magnético, incluindo um ímã permanente (PM) e um dispositivo de tratamento de água magnético comercial (MWTM) com uma intensidade eficaz de 212,6 e 1800 G, respectivamente, foram utilizados nos testes. Os cristais de semente de aragonita não cresceram sem magnetização à temperatura ambiente, mas cresceram sob a influência do campo magnético.

Ghosh et al. (2011) avaliaram a cinética da deposição de incrustação de calcita sob a influência do campo magnético. A taxa de deposição depende de muitos parâmetros. Nesta

parte do estudo foram considerados o efeito da taxa de fluxo, tempo de residência do fluido, dos íons que formam a incrustação sob campo magnético e do material de construção de tubo. O aumento da perda de carga no tubo de recirculação indicou o estreitamento do diâmetro efetivo do tubo devido à deposição de incrustação. Tempos de residência mais longos dos íons expostos ao campo magnético tem um efeito maior de inibição da incrustação. A velocidade de fluxo de fluido e a histerese magnética também afetam a taxa de deposição de incrustações. A incrustação formada sob o campo magnético ideal é constituída exclusivamente de aragonita enquanto que, sob um campo mais fraco, gerou incrustações predominantemente formadas por calcita.

Um estudo comparativo de fluxo sob condições idênticas mostrou que o efeito de inibição é maior em tubo de cobre, condutor elétrico, do que em um tubo não condutor, no caso, tubo de plástico. O estudo concluiu que a inibição da incrustação magnética é uma solução viável para o problema de incrustação de calcita. A densidade de fluxo magnético, a permeabilidade magnética do material do tubo, o tempo de exposição, a densidade de carga dos dipolos e as vazões são alguns dos parâmetros essenciais que precisam de otimização baseados na aplicação.

Gomes et al. (2011) utilizaram dispositivos eletromagnéticos (DEMs) que foram instalados no campo de Jordão, localizado no estado de Sergipe, para avaliar o efeito do eletromagnetismo no combate de incrustações por sulfato de bário. Depois de 180 dias foram coletadas amostras antes e após a instalação do dispositivo as quais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Estas análises demonstraram que os cristais de sulfato de bário depositados depois do dispositivo têm alteração na morfologia dos cristais, dificultando a sua aderência às paredes de tubulações, minimizando a formação de incrustações. Devido à falta de uma constância no fornecimento de energia, os DEMs apresentaram uma eficiência de 66% no combate a incrustação. Por outro lado, dispositivos magnéticos (DMAs) foram testados com êxito no campo do recôncavo baiano.

Kozic et al. (2012) estudaram o tratamento magnético da água (MWT) com a finalidade do controle de incrustação em condições alcalinas, com aquecimento, dando ênfase à construção dos dispositivos magnéticos e ao mecanismo de influência do MWT na formação de incrustações. Duas aplicações em condições de alta temperatura e pH elevado são apresentadas, o tratamento reduziu visivelmente a espessura da incrustação na serpentina de aquecimento e proporcionou uma remoção da incrustação no tubo de saída da água quente quando tratou água alcalina. Nas paredes da zona aquecida, observou-se, apenas um revestimento fino e quebradiço em vez de incrustação rígida. As análises morfológicas

indicaram que ocorreu uma aceleração na taxa de nucleação e aumentou a taxa de crescimento de cristais de aragonita.

Wang et al. (2012) avaliaram o efeito da temperatura, do campo magnético e da presença de impurezas na formação de incrustação de carbonato de cálcio. As taxas de crescimento das sementes de aragonita foram medidas num cristalizador tipo tanque agitado, na presença de íons de Fe^{2+} ou Sr^{2+} , atuando como impurezas em dois níveis de temperatura, usando a técnica de composição constante. A faixa de concentrações da impureza investigada foi entre 0 e 2 ppm e da temperaturas foi de 25 a 35 °C. Cada um dos fatores individuais teve um efeito distinto sobre a taxa de crescimento de aragonita, e os efeitos combinados tornaram-se complexos, especificamente na presença de Sr^{2+} , que mudou drasticamente a estrutura da superfície da semente de aragonita.

Jiang et al. (2013) realizaram estudos experimentais no efeito do campo magnético no processo da precipitação de incrustação de carbonato de cálcio em tratamento de água, no qual se variou a intensidade do campo magnético permanente entre 30 e 3400 G, tendo sido observado que o efeito do campo foi o de diminuir o tempo de indução, com o aumento da taxa de nucleação, e que esta não sofre impacto significativo da velocidade do fluido. Segundo os autores as condições são otimizadas com uma velocidade de fluido de 1,2 m/s e B de 7000 G, ou seja, um produto $B \cdot v$ de 8.400 Gauss·m·s⁻¹.

Dobersek et al. (2014) estudaram a precipitação de incrustação carbonato de cálcio na água em aquecedores elétricos dentro de caldeiras de uso doméstico. Diferentes dispositivos magnéticos permanentes e dispositivos eletromagnéticos foram instalados sobre a tubulação de entrada da caldeira. O sistema usava água não tratada com composição química conhecida. O tratamento magnético de água foi aplicado durante vários dias em condições constantes (temperatura da caldeira, composição da água), e foram usadas duas linhas paralelas. O campo magnético foi aplicado na primeira linha e a segunda foi usada para comparação. Os experimentos mostraram que o campo magnético reduziu a quantidade de precipitação de incrustação na água em aquecedores de água, independente da tecnologia usada para gerar o fluxo de campo magnético. As amostras de incrustações foram analisadas por difração de raios x, onde foi possível perceber que todas as amostras revelaram a estrutura cristalina da aragonita.

Mosin et al. (2014) afirmaram que, para o campo fazer efeito o produto $B \cdot v$ tem que ser maior que 10000 Gauss·m·s⁻¹, apresentam uma visão atualizada dos conceitos básicos relativos ao efeito do campo magnético no tratamento da água com um viés prático da remoção de incrustações formadas por sais inorgânicos (citando explicitamente os carbonatos, sulfatos e cloretos de íons divalentes Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} e trivalente Fe^{3+}).

Sohaili et al. (2016) realizaram um estudo da aplicação de campo magnético no tratamento de purificação da água de produção. Ímãs permanentes foram instalados em dispositivos projetados para o tratamento que consistia em tubos com deposição de incrustação e o efeito do campo magnético na redução de incrustação foi monitorado. A eficiência de remoção de incrustação foi avaliada com base na concentração de cálcio na tomada, depois de passar pelo campo magnético. A força magnética variou entre 1000 e 4000 G, para investigar seu efeito sobre a redução de incrustação. As morfologias das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo. Observou-se uma concentração de íons Ca^{2+} significativamente maior em amostras após tratamento em relação às amostras consideradas após tratamento não magnetizado. Campo magnético com uma força magnética elevada é um fator importante no controle da qualidade do tratamento de água. A intensidade do campo magnético foi aumentada de 1000 para 4000 G, a concentração de Ca^{2+} também aumentou de 8% a 15%.

Simonic et al. (2017) fizeram análises da influência da alternância de campos magnéticos na precipitação de incrustação na água em difusores, em bombas multicelulares verticais e em sistemas de água potável reais. As condições exatas em estações de bombeamento foram simuladas em laboratório usando circuito de tubulação montada dentro do laboratório. O dispositivo de teste consiste em duas linhas: a primeira uma linha de controle e outra para testes, onde foram instalados ímãs de neodímio permanentes, que produz uma densidade de campo magnético de 6000 a 14400 G.

Foi estudada a influência da intensidade de campos magnéticos, do tempo pós-magnetização, do índice de saturação e da temperatura na nucleação e cristalização do carbonato de cálcio. O precipitado foi analisado usando difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que nas amostras com o tratamento magnético, a morfologia é de estruturas típicas de aragonitas, Figura 9b, e naquelas em que não fora aplicado o campo a estrutura foi de calcita, Figura 9a.

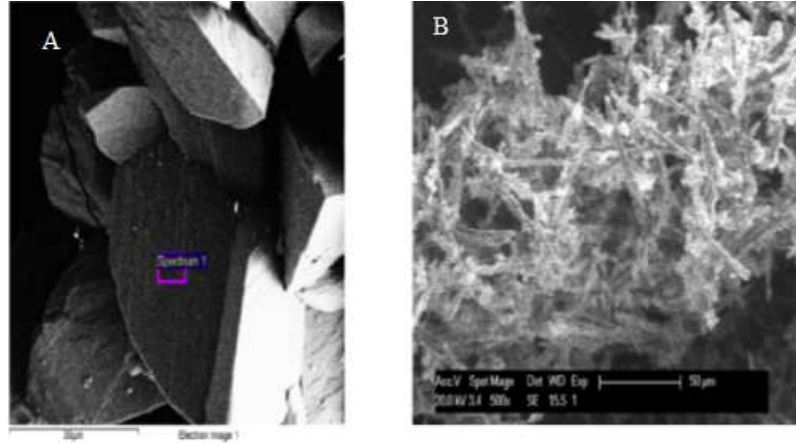


Figura 9: (A) Imagem sem tratamento magnético (calcita) e (B) Imagem com tratamento magnético (aragonita) (SIMONIC et al., 2017).

2.4 Modelo Semi-Empírico

O modelo semi-empírico usado para cálculo de pressão diferencial em linha tubular neste trabalho foi baseado na equação de Darcy Weisbach (Eq.8). Este modelo foi aplicado para determinar o tempo de indução e a taxa de crescimento da incrustação. Os parâmetros de entrada para o cálculo foram o diâmetro do tubo, o comprimento do tubo, e os dados da pressão diferencial coletados da unidade experimental. O modelo foi implementado em linguagem Matlab 9.4., como foi descrito no trabalho de Santos et al. (2015).

$$\Delta P = f_D \frac{L\rho V^2}{2D} \quad (8)$$

Onde, f_D é o fator de atrito Darcy, L é o comprimento do tubo, ρ é a massa específica, v é a velocidade do fluido e D o diâmetro do tubo. Usando a definição de número de Reynolds e o q de taxa de vazão volumétrica, a equação de pressão diferencial pode ser escrita como:

Para fluxo laminar ($Re < 2300$), o fator de atrito é:

$$f_D = \frac{64}{Re} \quad (9)$$

Onde, Re é o número de Reynolds.

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{\mu} \quad (10)$$

Onde, μ é a viscosidade dinâmica do fluido e a velocidade do fluido é calculado:

$$V = \frac{q}{A} = \frac{4 \cdot q}{\pi D^2} \quad (11)$$

Onde, q é vazão do fluido. Substituindo 9, 10 e 11 em 8. Obter-se a equação de Hagen-Poiseuille:

$$\Delta P = \frac{64}{Re} \cdot \frac{L\rho V^2}{2D} = \frac{64}{\frac{\rho \cdot V \cdot D}{\mu}} \cdot \frac{L\rho V^2}{2D} = 128 \cdot \frac{\mu \cdot q \cdot L}{\pi D^4} \quad (12)$$

A expressão para a variação do diâmetro do tubo em função do tempo é dada por:

$$d(t) = d_0 - \frac{d_a}{d_t} \cdot (t - t_{ind}) \cdot H(t - t_{ind}) \quad (13)$$

Onde d_0 o diâmetro inicial do tubo (diâmetro do tubo sem a precipitação de sal), t_{ind} é o tempo de indução de incrustação, $\frac{d_a}{d_t}$ é a taxa de incrustação. Neste modelo simplificado, a taxa de incrustação é considerada constante ao longo de todo o tubo. $H(t-t_{ind})$ é uma função composta definida como:

$$H(t - t_{ind}) = \begin{cases} 0, & t \leq t_{ind} \\ 1, & t > t_{ind} \end{cases} \quad (14)$$

Quando substituimos a Equação (13) na Equação (12). Obter-se a equação do comportamento da incrustação de sal no tubo capilar, fornecendo como parâmetros a taxa de incrustação e o tempo de indução:

$$\Delta P = \frac{128}{\pi} \cdot \frac{\mu \cdot L \cdot q}{\left[d_0 - \frac{d_a}{d_t} (t - t_{ind}) \cdot H(t - t_{ind}) \right]^4} \quad (15)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho. Os estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Prevenção e Controle de Incrustações (LPCI), localizado no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais, situado no Campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes.

3.1 Soluções Salinas

As soluções salinas utilizadas neste estudo foram preparadas empregando-se como reagentes: cloreto de bário dihidratado (99%, Synth), cloreto de sódio (99%, Synth) e sulfato de sódio decahidratado (99%, Vetec). Etilenodiamino tetra-acético (99%, Synth) e hidróxido de sódio (99%, Synth) foram utilizados no preparo da solução de limpeza da unidade experimental. A água utilizada em todos os experimentos foi destilada e deionizada. A composição das soluções salinas, simulando águas dos poços de petróleo, foi baseada no trabalho de Labraoui-Djallal et al. (2016) onde as soluções de cátions continham 542 ppm de Na^+ e 1051 ppm de Ba^{2+} . Já as soluções de ânion foram preparadas usando 1300 ppm de SO_4^{2-} . Garantindo assim uma supersaturação das soluções em processo de baixa concentração e baixa vazão total.

As soluções foram preparadas pela dissolução completa dos sais inorgânicos em água sob agitação magnética (IKA, modelo RCT basic) por 2 h. Posteriormente, as soluções foram filtradas através de um sistema de filtração (Vidrolabor) utilizando filtro de nylon de $0,45\mu\text{m}$ (Allcrom) acoplado a uma bomba de vácuo (Edwards, modelo RV3). Todas as amostras foram preparadas gravimetricamente utilizando uma balança analítica (Shimadzu, modelo AUX220) com uma precisão de 10^{-4}g .

3.2 Unidade Experimental

A unidade experimental desenvolvida para a obtenção dos dados de incrustação de BaSO_4 é apresentada na Figura 10. O sistema é constituído por duas bombas de deslocamento positivo (REAUXUS, modelo 6010R), com vazão de até $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e que suportam pressões

de até 10000 psi, destinadas para o deslocamento das soluções de ânions e cátions, assim como das soluções de limpeza. As linhas de entrada e de saída, por onde são conduzidas as soluções, são feitas em aço inox de 1/16" de diâmetro externo com diâmetro interno de 0,045 cm.

O sistema de aquisição de dados é composto por dois transdutores de pressão (Ashcroft, modelo K1) com a faixa de operação de 0 a 100 psi, os quais monitoram as pressões de entrada e saída do tubo capilar, e um controlador lógico programável (CLP) (Unitronics Dakol Vision120), acoplada a uma interface de usuário. O CLP é o componente responsável pelo controle das bombas, do campo magnético e pela aquisição de dados de pressão durante a realização dos experimentos. Para o registro e controle das variáveis foi empregado o software ifix 4.0 (GE Intelligent Platforms).

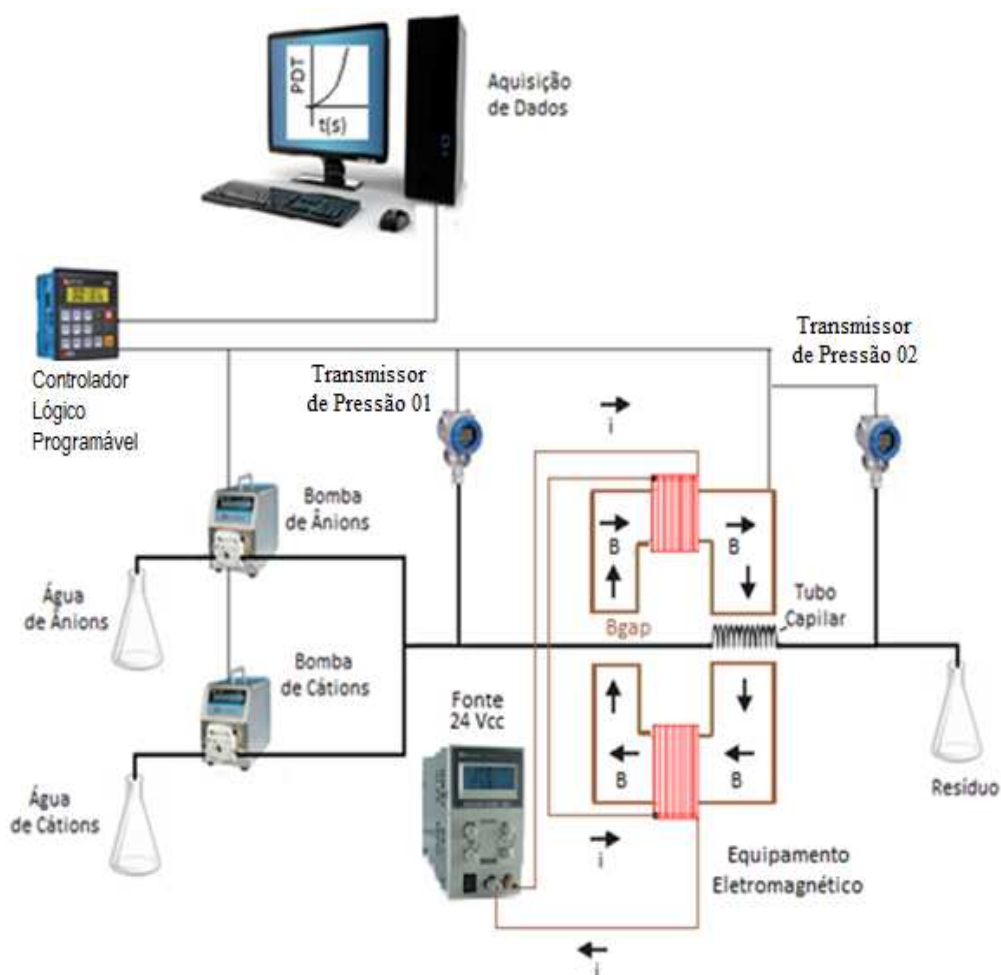


Figura 10: Esquema da unidade experimental utilizada nos ensaios de incrustação de sais na presença de campo magnético.

O equipamento eletromagnético foi projetado de forma que os testes ocorram a temperatura ambiente, e o valor da intensidade da indução do campo magnético, foi o observado

em trabalhos na literatura para prevenção da incrustação de sulfato de bário e carbonato de cálcio (SILVA et al., 2015 e SCHLÜTER, 2014). O sistema apresenta ainda dois modos de controle do fluxo do campo magnético, um pela variação da corrente elétrica, regulando a fonte geradora de tensão contínua, e outro pela variação da distância (B_{gap}) entre os polos do sistema eletromagnético.

Este trabalho investigou também a influência do tipo de geometria capilar sobre a incrustação de sulfato de bário. A Figura 11 mostra as geometrias avaliadas, as quais foram denominadas bobinas, com comprimento de 50 cm; resistência, cujo comprimento do capilar é de 30 cm e ponto com comprimento do tubo capilar de 10 cm. Em todas as situações os tubos capilares são tubulações de aço inox de 1/16" de diâmetro externo e 0,045 cm diâmetro interno.



Figura 11: Geometrias do tubo capilar investigadas na incrustação de sulfato de bário.

3.3 Procedimento Experimental

Os ensaios foram realizados na ausência e na presença de um campo magnético. Misturas de volumes iguais de duas soluções salinas incompatíveis foram injetadas por bombas de deslocamento positivo para se encontrarem num ponto de mistura (tubo capilar), aonde ocorrerá a incrustação. A pressão diferencial entre o início e o final do tubo capilar será monitorada continuamente para determinar o tempo de indução à incrustação e o monitoramento foi realizado via programa Ifix 4.0. Aplicação de intensidade de campo magnético foi diretamente no tubo capilar, aonde ocorrerá a incrustação (Figura 10).

3.4 Procedimento para limpeza da unidade experimental

O procedimento de limpeza da unidade experimental garante a repetitividade e integridade dos dados. Ao final de cada experimento, a fim de remover todos os cristais de sulfato de bário contidos no interior do tubo capilar, utilizou-se uma solução contendo etilenodiamino tetra-acético (KELLAND, 2011) com concentração de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O pH da

solução foi ajustado a 10 com a adição de hidróxido de sódio. O procedimento para limpeza consistiu em injetar a solução para o interior do tubo à vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante 20 minutos, alternando com a injeção de água a uma vazão de $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante 30 minutos.

3.5 Equipamento Eletromagnético

Para o estudo da influência do campo magnético foi desenvolvido um equipamento eletromagnético proporcional à unidade experimental de simulação de incrustação no laboratório. O equipamento eletromagnético foi projetado levando em consideração as seguintes condições: tipo de incrustação que irá combater, tipo de perfil de escoamento da solução incrustante e a temperatura, conforme os dados do dispositivo usado no trabalho de Schlüter (2014). A construção do equipamento eletromagnético foi concebida com o aproveitamento do núcleo de um transformador de uma máquina de solda.

Para a dimensão do equipamento eletromagnético, considerou-se os campos necessários para o combate de incrustação de sulfato de bário (SCHLÜTER, 2014) e carbonato de cálcio (CHANG et al., 2010), ou seja, uma densidade de fluxo magnético entre 400 a 13000 Gauss (G). Baseado nesta estimativa do fluxo determinou-se a corrente elétrica, números de espiras dos solenoides e números de solenóides necessários para obter a intensidade da indução do campo magnético desejado. A fonte geradora de corrente foi uma fonte de tensão contínua, que pode variar de 0 a 24 Vcc. Com o aparato descrito acima, uma intensidade de campo de até 14000 G, é possível de ser obtida. Um gaussímetro modelo TLMP-HaLL, fabricado pela Global Mag foi empregado nas medidas/monitoramento do campo magnético. É possível observar o equipamento eletromagnético na Figura 11.

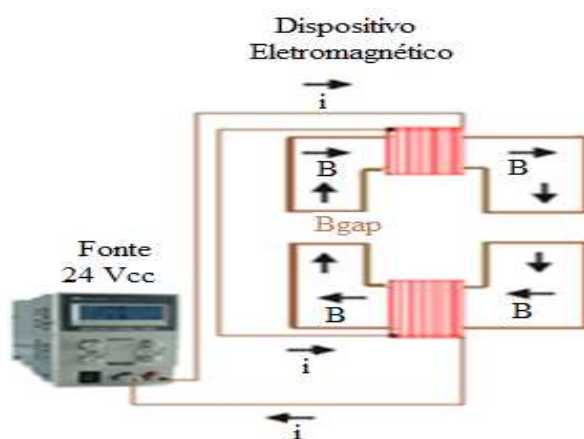


Figura 12: Equipamento eletromagnético ou dispositivo anti-incrustante.

Pode-se observar, na Figura 12, um espaço entre o núcleo de ferro do dispositivo anti-incrustante. Esse espaço gera uma densidade de fluxo magnético entre núcleo de ferro (B_{gap}) entre as duas solenóides em série. O sentido da corrente nos lados de cada uma das solenóides gera o fluxo (B) que atravessa o dispositivo e origina a densidade de fluxo (B_{gap}) entre núcleo de ferro (gap). A solução a ser testada circula passando entre o núcleo de ferro. A variação da intensidade do campo magnético é obtida pela modificação na altura do entreferro (B_{gap}) e por ajustes na variação da corrente elétrica nas solenóides do dispositivo, através de uma fonte de corrente contínua, com capacidade de diferença de potencial elétrico igual a 24 volts e de corrente elétrica máxima de 6,5 ampères.

A Figura 12 mostra que o equipamento possui duas solenóides feitas com fio de bitola de # 14 AWG de alumínio. Cada solenóide possui 350 espiras, resultando em uma resistência ôhmica de 3,2. As solenóides foram ligadas em série, cujos campos gerados por cada uma, somam-se e assim fornecem uma intensidade de campo maior e, principalmente, sem aquecer as bobinas. Mas, para prevenir perda de eficiência do campo por aquecimento, foi acoplado às solenóides um sistema de refrigeração por ventilação de ar.

Podem ser observadas as ligações das solenóides e percurso da corrente na Figura 13. A inversão destas ligações pode fazer com que o campo de um solenóide anule o da outra ou simplesmente diminua a intensidade do campo final. Ao manter as ligações e apenas invertendo polaridade da fonte de alimentação, temos apenas inversão no sentido do fluxo do campo.

O campo magnético gerado pelo equipamento eletromagnético descrito pode variar de 0 a 14.000 G pela manipulação da fonte de corrente contínua, através da regulagem do potenciômetro dessa corrente ou pelo afastamento do espaço entre núcleo de ferro. Neste sentido, é possível a aplicação de distintas intensidades de tensão de alimentação, produzindo distintos campos magnéticos pela variação da corrente que circulava nas solenóides.

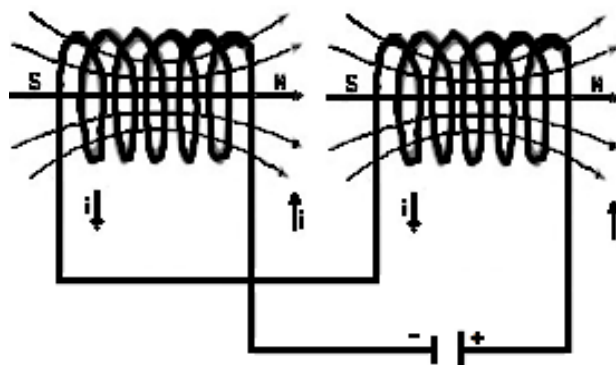


Figura 13: Esquema de ligações dos solenóides do equipamento eletromagnético.

3.6 Análise dos resultados

As imagens dos cristais foram acompanhadas usando microscopia ótica (Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT). Para tal, após as correntes serem submetidas ao campo magnético, alíquotas eram periodicamente retiradas ao longo de 60 minutos e levadas ao microscópio ótico onde eram colocadas sobre o plano focal das lentes (objetiva e ocular) para análise. As imagens foram geradas utilizando uma ampliação total de 100×. As análises das estruturas cristalinas das amostras crescidas com e sem aplicação de campos magnéticos foram feitas através de medidas de difração de raios X (DRX). Os padrões DRX foram coletados por portfólio de DRX e Espalhamento da Bruker configurado numa geometria Bagg-Brentano.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa Grahpad Prism versão 5.0, a partir de uma análise de variância (ANOVA), seguindo de um pós-teste Tukey em um intervalo de confiança de 95%. As diferenças significativas foram concluídas com $p < 0,05$. As imagens de microscopias eletrônica de varredura foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JCM 5700, numa tensão de 5 kV. As ampliações variaram entre 250 e 9000 vezes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Comportamento da Densidade de Fluxo em função da Corrente

Os experimentos foram realizados na ausência de soluções salinas com o intuito de caracterizar a densidade de fluxo magnético em determinada distância entre núcleo de ferro (1 mm), ou seja, distância em que o núcleo de ferro fica separado para passar o campo magnético na qual, posteriormente, foi colocada a tubulação para passar soluções salinas.

O equipamento magnético é alimentado por uma fonte de tensão regulada de 5 a 24 Vcc. À medida que se regula a tensão de alimentação, variando o potenciômetro da tensão, a corrente elétrica é também alterada, gerando no equipamento eletromagnético uma variação da densidade de fluxo magnético diretamente proporcional. Este comportamento pode ser observado na Figura 14 e permite um controle na variação da densidade de fluxo magnético a ser aplicada na prevenção a incrustação de sulfato de bário.

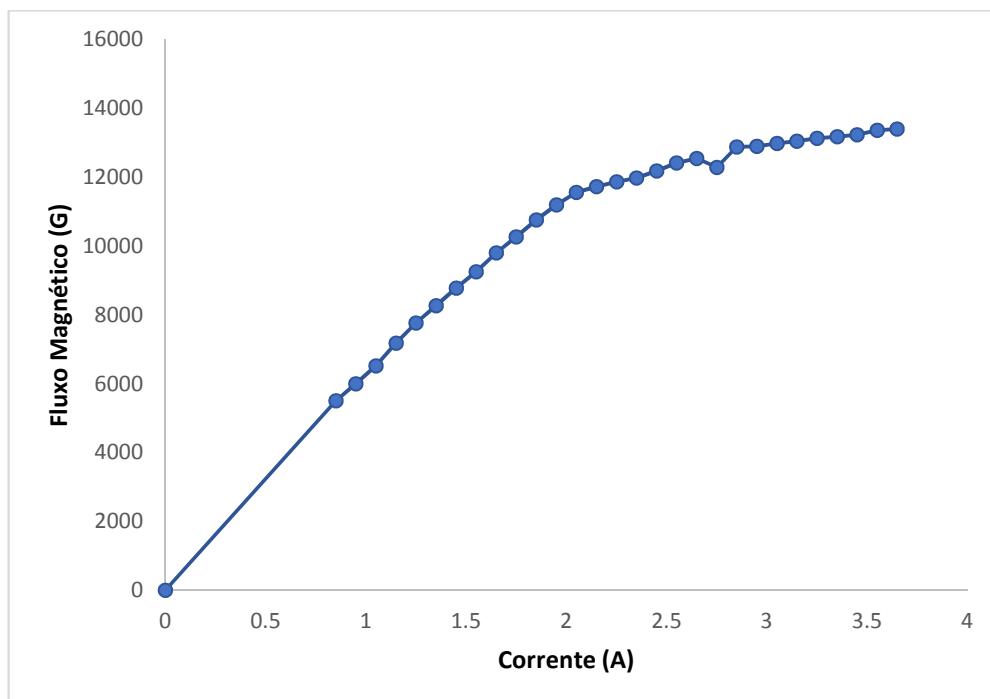


Figura 14: Geração do fluxo magnético do equipamento eletromagnético em função da corrente elétrica.

4.2. Procedimento para limpeza da unidade experimental de testes

Vários testes preliminares foram realizados para definir um procedimento que assegurasse ao tubo capilar voltar para a condição inicial, ou seja, sem a presença de cristais de sulfato de bário. A Figura 15 mostra nove resultados desses testes preliminares onde a vazão era $0,25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada corrente de águas salinas e a $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de soluções formadoras de ânions e cátions. A concentração do anti-incrustante, EDTA era de $0,01 \text{ mol}$ e o pH igual a 10. Para estes testes, era realizado um experimento identificando o tempo de indução da precipitação (neste momento identificado a partir do ponto onde o diferencial de pressão era de 3 psi entre a entrada e a saída da tubulação), realizada a limpeza e repetido o experimento inicial. É possível observar uma clara e pronunciada dispersão dos tempos de indução da precipitação do sulfato de bário, sugerindo que o procedimento não era apropriado para limpeza da unidade experimental. Importante salientar que nestes ensaios foi empregado um tubo capilar de forma geométrica tipo bobina.

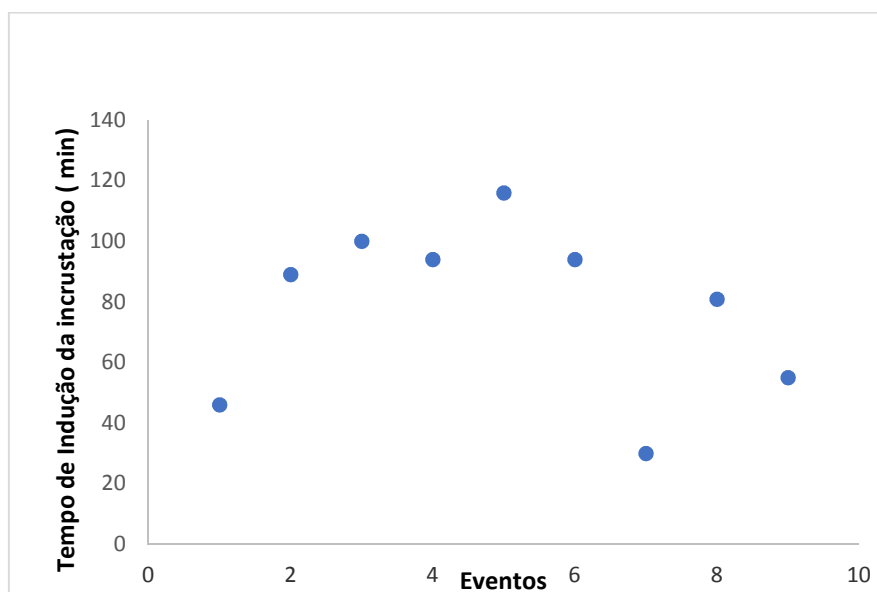


Figura 15: Distribuição dos tempos de indução à incrustação de sulfato de bário em geometria tubular específica (bobina) com uma concentração de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma vazão global de $0,50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de solução.

Diante do elevado espalhamento dos dados obtidos no tempo de incrustação evidenciados na Figura 13, demonstra-se que a metodologia de desobstrução e o retorno da pressão

diferencial para ao valor inicial não era eficiente, pois os valores não apresentaram repetitividade. Então, foi buscado outro procedimento mais eficiente para a limpeza do tubo capilar. Os testes foram conduzidos em distintas concentrações de soluções salinas 250, 375 e 500 mg·L⁻¹ para as soluções de cátions de bário e ânions de sulfato, a uma vazão de 0,5 ml.min⁻¹ de água de cátions e a uma vazão de 0,25 ml.min⁻¹ de água de sulfato. O anti-incrustante usado para limpeza foi o EDTA a uma concentração de 0,1 mol e um pH=10. Na Figura 16 está demonstrado um comparativo entre os dados obtidos com o procedimento aleatório e procedimento descrito no terceiro capítulo. O procedimento adotado diferencia do anterior, pois além de desobstrução e a análise da pressão diferencial, tem um tempo de injeção de EDTA para garantir a remoção de todos os cristais de sulfato de bário do tubo capilar. É possível observar que com o novo procedimento de limpeza, o espalhamento dos tempos de incrustação entre as réplicas é pouco pronunciado, evidenciando que o procedimento de limpeza do tubo capilar da unidade experimental é eficiente e possibilita uma repetitividade nos experimentos feitos na unidade experimental.

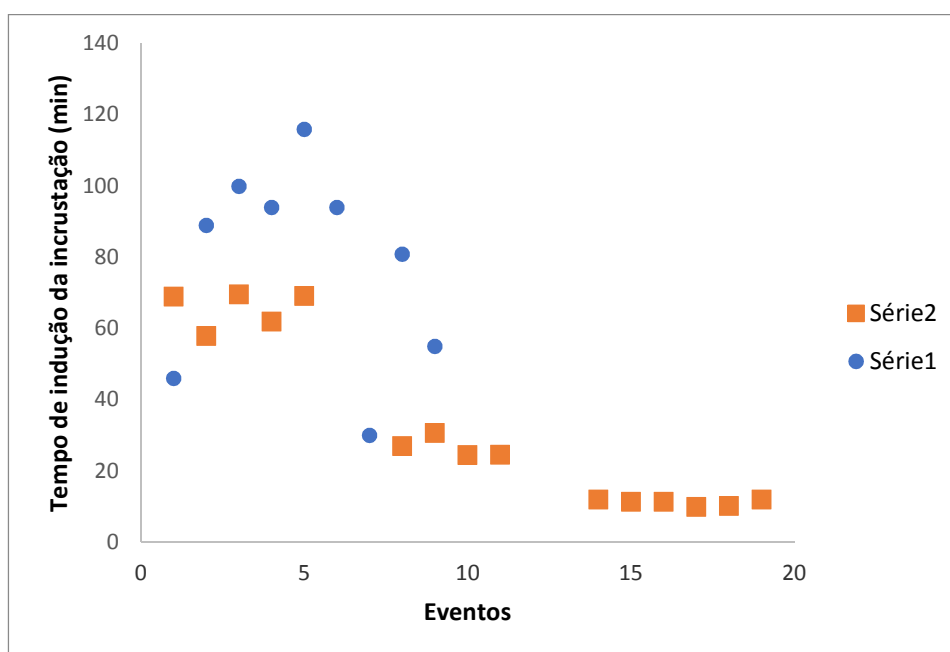


Figura 16: Distribuição dos tempos de indução à incrustação do procedimento com base na desobstrução tubo capilar e retorno da pressão diferencial ao valor inicial (série1) e um procedimento padronizado, injeção de EDTA (0,1 mol. L⁻¹ e pH = 10) com uma vazão de 1,0 ml.min⁻¹ durante 20 min (série2).

4.3. Efeito das variáveis operacionais sobre o tempo de incrustação na ausência de campo magnético

A Tabela 1 apresenta os resultados experimentais concernentes ao tempo de incrustação de sulfato de bário em soluções aquosas para geometrias de tubo capilar bobina, em distintas concentrações salinas de íons bário (263, 525 e 789 ppm), e sulfato (325, 650 e 975 ppm) que correspondem 25%, 50% e 75% da concentração de (1051 ppm de cátions de bário e 1300 ppm de ânions de sulfato) e vazões totais de 0,5 e 1,0 mL·min⁻¹. Todos os testes foram finalizados quando a pressão diferencial atingia 3,0 psi, pressão pré-estabelecida para determinar o encerramento do teste.

Tabela 1: Influência de variáveis operacionais sobre o tempo de incrustação de sulfato de bário para as geometrias bobina, sem uso de campo magnético.

Geometria do Tubo Capilar	Concentração Solução Aquosa (%)	Vazão (mL·min ⁻¹)	Número de Reynolds	Tempo de Residencia (min)	Tempo de Incrustação (min)
Bobina	75	1,0	472	0,5	17,6 ± 1,1*
	75	0,5	236	1,0	34,2 ± 1,1*
	50	1,0	472	0,5	23,0 ± 1,4
	50	1,0	472	0,5	22,5 ± 1,4
	50	1,0	472	0,5	19,7 ± 1,4
	50	0,5	236	1,0	31,3 ± 1,9
	50	0,5	236	1,0	27,6 ± 1,9
	25	1,0	472	0,5	36,3 ± 0,1
	25	1,0	472	0,5	36,5 ± 0,1

* Média dos desvios encontrados.

A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais concernentes ao tempo de incrustação de sulfato de bário em soluções aquosas para geometrias de tubo capilar Resistência, em distintas concentrações salinas de íons bário (263, 525 e 789 ppm), e sulfato (325, 650 e 975 ppm) que correspondem 25%, 50% e 75% da concentração de (1051 ppm de cátions de bário e 1300 ppm de ânions de sulfato) e vazões totais de 0,5 e 1,0 mL·min⁻¹.

Tabela 2: Influência de variáveis operacionais sobre o tempo de incrustação de sulfato de bário para as geometrias resistência, sem uso de campo magnético.

Geometria do Tubo Capilar	Concentração Solução Aquosa (%)	Vazão (mL·min ⁻¹)	Número de Reynolds	Tempo de Residência (min)	Tempo de Incrustação (min)
Resistência	75	1,0	472	0,3	7,7 ± 0,9*
	50	1,0	472	0,3	9,7 ± 0,4
	50	1,0	472	0,3	9,0 ± 0,4
	50	0,5	236	0,6	10,0 ± 1,5
	50	0,5	236	0,6	13,0 ± 1,5
	25	1,0	472	0,3	20,5 ± 0,7
	25	1,0	472	0,3	19,2 ± 0,7
	25	0,5	236	0,3	25,2 ± 1,0
	25	0,5	236	0,6	23,2 ± 1,0

* Média dos desvios encontrados.

A Tabela 3 apresenta os resultados experimentais concernentes ao tempo de incrustação de sulfato de bário em soluções aquosas para geometrias de tubo capilar (Ponto), em distintas concentrações salinas de íons bário (263, 525 e 789 ppm) e sulfato (325, 650 e 975 ppm) que correspondem 25%, 50% e 75% da concentração de (1051 ppm de cátions de bário e 1300 ppm de ânions de sulfato) e vazões totais de 0,5 e 1,0 mL·min⁻¹.

Os resultados apresentados na Tabela 1, 2 e 3 foram tratados estatisticamente por Análise de Variância acoplada a um teste de Tukey. Adotou-se um nível de significância de 95% (p<0,05) e um resumo das análises pode ser visualizado na Tabela 4. De acordo com os resultados, a concentração de 25% de sais apresenta diferença significativa (p<0,05) sobre o tempo de incrustação para as distintas geometrias (bobina, resistência e ponto) em relação às concentrações de 50 e 75%. Porém, este efeito não é observado nas concentrações de 50 e 75% dos sais.

Tabela 3: Influência de variáveis operacionais sobre o tempo de incrustação de sulfato de bário para geometria ponto, sem uso de campo magnético.

Geometria do Tubo Capilar	Concentração Solução Aquosa (%)	Vazão (mL·min ⁻¹)	Número de Reynolds	Tempo de Residência (min)	Tempo de Incrustação (min)
Ponto	75	1,0	472	0,1	10,2 ± 0,2
	75	1,0	472	0,1	10,6 ± 0,2
	75	0,5	236	0,2	17,2 ± 0,8
	75	0,5	236	0,2	15,7 ± 0,8
	50	1,0	472	0,1	11,6 ± 1,0
	50	1,0	472	0,1	13,6 ± 1,0
	50	0,5	236	0,2	37,0 ± 3,8
	50	0,5	236	0,2	44,5 ± 3,8
	25	1,0	472	0,1	31,4 ± 0,9
	25	1,0	472	0,1	29,6 ± 0,9

Os tipos de sistemas de incrustação avaliados (bobina, resistência e ponto) apresentam diferenças significativa entre si, sugerindo que a geometria do elemento incrustante é importante no tempo de indução à incrustação de sulfato de bário. A bobina é a geometria que apresenta maior tempo de indução à incrustação nos testes realizados. Tal fato pode estar relacionado à maior perda de carga nesta geometria do que nas geometrias do tipo ponto ou resistência.

Tabela 4: Resultado do teste de Tukey para concentração (1051 ppm de cátions de bário e 1300 ppm de ânions de sulfato).

Geometria do tubo capilar	Concentração da Solução Aquosa (%)	
Bobina $29,2 \pm 1,3^A$	75	$25,9 \pm 1,1^{* a}$
	50	$24,8 \pm 1,7^a$
	25	$36,4 \pm 0,1^b$
Resistência $13,4 \pm 0,9^C$	75	$7,7 \pm 0,9^{* a}$
	50	$10,4 \pm 1,0^a$
	25	$22,0 \pm 0,9^b$
Ponto $23,5 \pm 1,3^B$	75	$13,4 \pm 0,5^b$
	50	$26,7 \pm 2,4^a$
	25	$30,5 \pm 0,9^a$

Letras distintas significa diferença significativa ($p < 0.05$) usando ANOVA e teste Tukey.

Letras maiúsculas referem-se a análise estatística para a geometria do tubo, e minúsculas referem-se a análise entre as concentrações da solução.

O aumento da vazão provoca um aumento na velocidade da partícula ou íons e uma maior perda de carga tubo capilar. O aumento da velocidade não mudou o regime do perfil do fluxo (Tabela 1), visto que os números Reynolds variam de 229 até 458 e correspondem a escoamento laminar, regime este similar ao usado por Alimi et al. (2007) na avaliação da solubilidade e do tipo de precipitado de CaCO_3 na presença de campo magnético. No entanto, ao variar apenas a concentração, há o aumento de massa dentro do tubo capilar, que faz com que o tempo de indução diminua.

Para avaliar o efeito do regime de escoamento foram utilizadas vazões de correntes de ânions e cátions de até $5,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A Figura 17 mostra os tempos de incrustação de BaSO_4 em soluções aquosas na ausência de tratamento magnético em diferentes vazões totais de 0,5 a $5,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e concentrações de cátions de bário de $263 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $325 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ânions de sulfato, utilizando a geometria do tubo capilar tipo resistência. O aumento da velocidade das partículas diminuiu o tempo de incrustação, uma vez que aumenta o cisalhamento e o contato

entre as partículas em formação. Resultados similares foram observados por Saksono et al. (2009), nesse trabalho o aumento da vazão incrementou a precipitação de partículas de carbonato de cálcio.

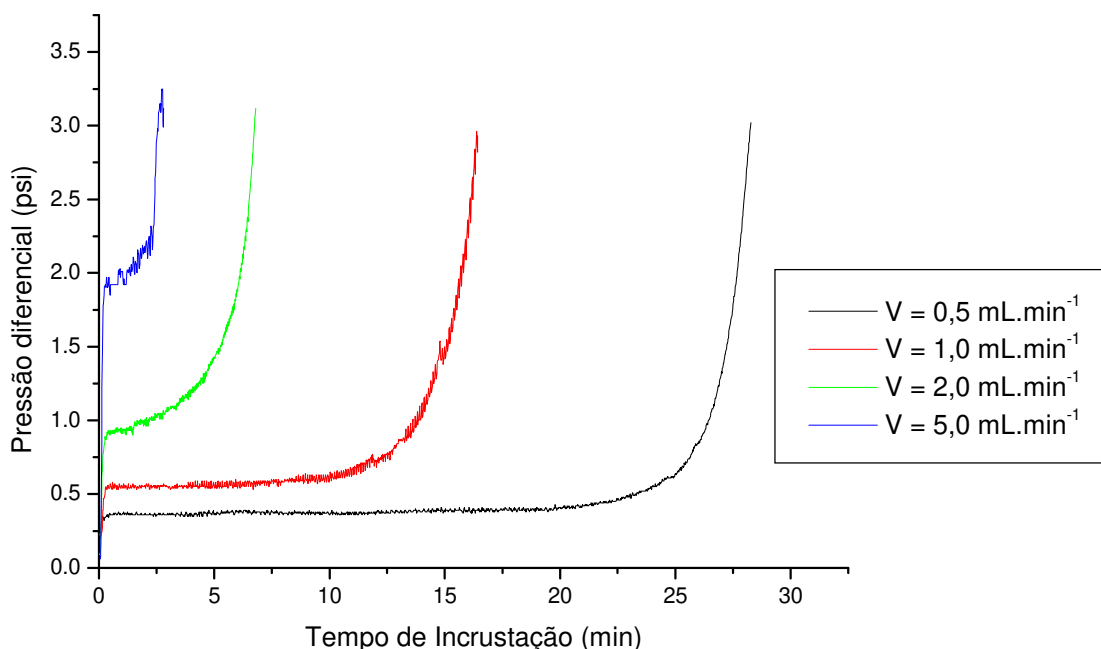


Figura 17: Influência da vazão das soluções sobre a cinética de perda de carga para a incrustação de sulfato de bário em tubo capilar. Concentração das soluções de cátions de bário de $263 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e ânions de sulfato de $325 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.4 Efeito do campo magnético sobre o tempo de incrustação do sulfato de bário

A Figura 18 mostra o efeito do campo magnético sobre a cinética da incrustação de sulfato de bário. Campos magnéticos de até 14000 G foram aplicados, com soluções com concentração de cátions de bário de $263 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de ânions de sulfato de $325 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao manter uma mesma vazão, o efeito do campo magnético é pronunciado sobre o tempo de incrustação. O incremento no campo magnético, aplicado ao sistema retarda a incrustação de BaSO_4 no tubo capilar; em outras palavras, aumenta o tempo de incrustação. Importante notar que em todas as curvas apresentadas estão no regime de escoamento é laminar, aonde as partículas tem menores colisão ou baixa velocidade cinética.

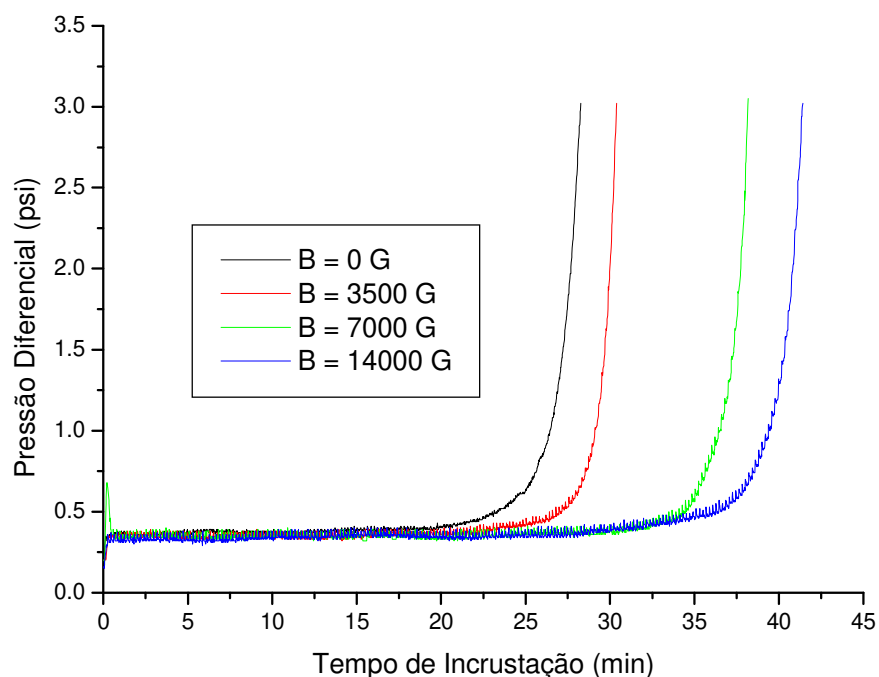


Figura 18: Linhas tempo de incrustação e a vazão total de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com e sem aplicação de campo magnético (até 14000 G). Concentração de cátions de bário de 263 mg L^{-1} e $325 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ânions de sulfato.

O efeito do tratamento magnético sobre o tempo de incrustação de sulfato de bário é apresentado na Figura 19 para vazões totais de $0,5$ (A); $2,0$ (B); $5,0$ (C) e $10,0$ (D) $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, onde foram aplicados os fluxos magnéticos de 0 , 3500 , 7000 e 14000 G . À medida que aumentou o campo magnético houve um aumento do produto $B^{\wedge}v$. Nestas condições, quanto maior o campo magnético mais significativa a prevenção da incrustação BaSO_4 . Este efeito é devido ao aumento da força de Lorentz que favorece a polarização do íon, aumentando a hidratação do íon, conforme sugerido em Silva et al. (2015) e Al Helal et al. (2018).

Na Figura 19D a vazão total de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ garante uma velocidade do fluido de $1,04 \text{ m/s}$. Assim, quando aplicado um campo magnético de 14000 G , gerando um produto $B^{\wedge}v$ de $14671,1 \text{ G}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Segundo Mosin et al. (2014) valores de $B^{\wedge}v$ maiores que $10000 \text{ G}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ são necessários para prevenir a incrustação de CaCO_3 durante o tratamento de águas de caldeiras usando campo magnético. A força de Lorentz nesses testes tem maior intensidade que nos demais, porém mostrou uma eficiência inferior do campo magnético em relação aos demais testes usando vazões menores (Figura 19A-C), fato que ocorre devido à mudança de regime do fluido para turbulento, $\text{Re} = 4718$.

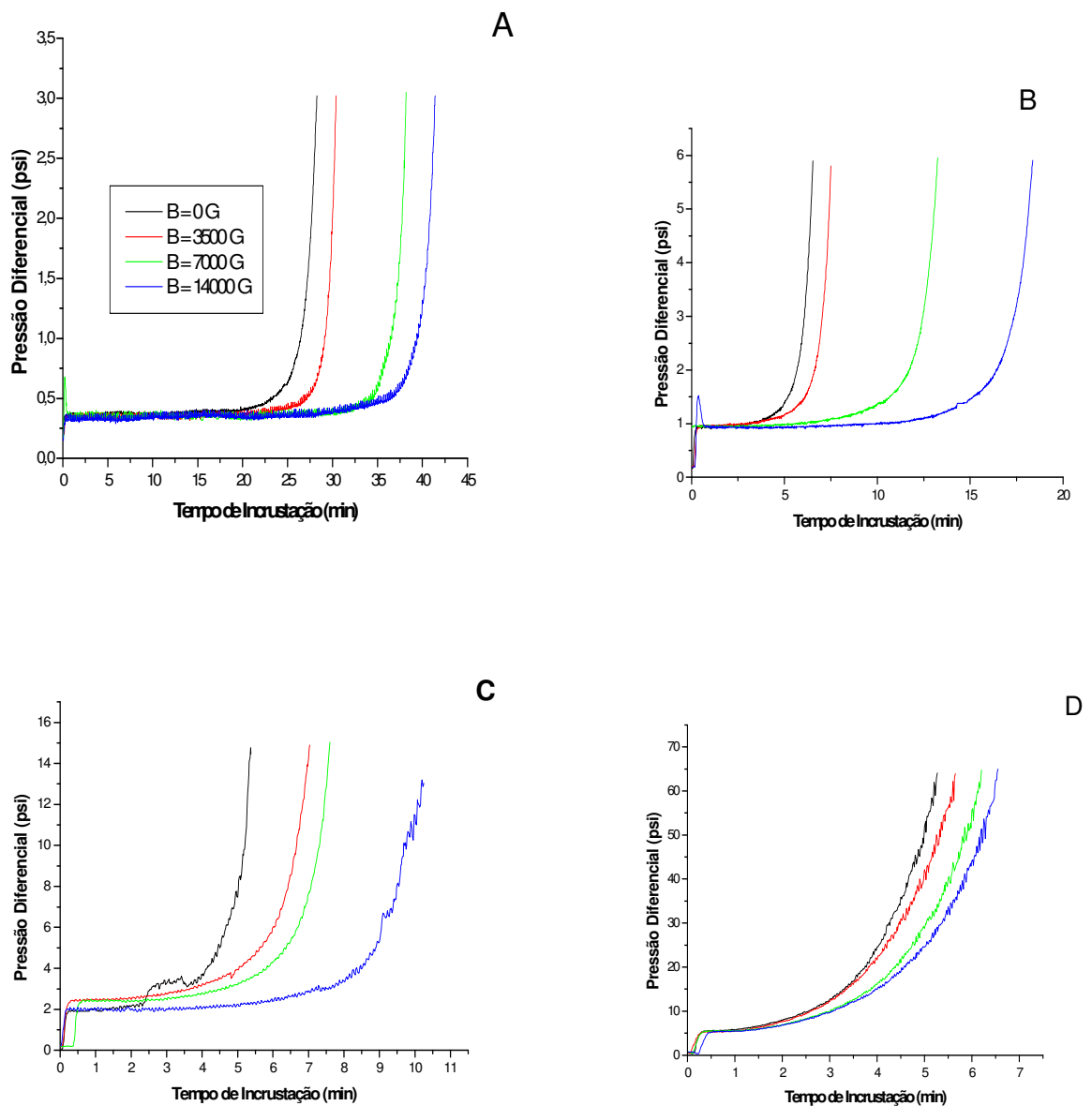


Figura 19: Influência do campo magnético sobre as curvas cinéticas de perda de carga durante a incrustação de sulfato de bário. Concentração de cátions de bário de 263 mg·L⁻¹ e 325 mg·L⁻¹ de ânions de sulfato. Vazão total de 0,5 (A); 2,0 (B); 5,0 (C) e 10 (D) mL·min⁻¹.

A Tabela 5 mostra o efeito do incremento da velocidade e campo magnético no tempo de incrustação do BaSO₄. Quanto maior a vazão mássica, menor o tempo de incrustação (Figura 17) e quanto maior a intensidade do campo magnético, maior o tempo de incrustação (Figura 18). Enquanto que o efeito do produto $B \cdot v$ é minimizado com a mudança de regime de laminar (Figuras 19A e 19B) para turbulento (Figura 19D), passando por transiente (Figura 19C).

Tabela 5: Resultados da Influência do campo magnético sobre as curvas cinéticas de perda de carga durante a incrustação de sulfato de bário. Concentração de cátions de bário de 263 mg L⁻¹ e 325 mg L⁻¹ de ânions de sulfato. Vazão total de 0,5 a 10 mL·min⁻¹.

Número Reynolds	Vazão (ml. min ⁻¹)	Campo Magnético (Gauss)	Produto B ^v (Gauss. m. s ⁻¹)	Tempo de Incrustação (min)
236	0,5	0	0	28,3
236	0,5	3750	196,5	30,4
236	0,5	7000	366,8	36
236	0,5	14000	733,6	41,6
944	2	0	0	6,5
944	2	3750	786	7,5
944	2	7000	1467,1	13,2
944	2	14000	2934,2	18,3
2359	5	0	0	5,3
2359	5	3750	1964,9	6,9
2359	5	7000	3667,8	7,5
2359	5	14000	7335,5	10,2
4718	10	0	0	5,3
4718	10	3750	3929,8	5,7
4718	10	7000	7335,5	6,2
4718	10	14000	14671,1	6,6

4.5 Modelagem dos dados da unidade experimental sem e com campo magnético na prevenção da incrustação de sulfato de bário

A Figura 20 apresenta o desempenho do modelo semi-empírico na descrição da cinética de incrustação de BaSO₄ empregando a eq. (15), aonde os dados gerados pela unidade experimental referem-se a uma concentração de 263 mg·L⁻¹ de cátions de bário e 325 mg·L⁻¹ de ânions de sulfato e uma vazão total de 2,0 mL·min⁻¹, com intensidades de Indução de campos magnéticos de 0, 3500, 7000 e 14000 G. Observa-se que o modelo é capaz de reproduzir a cinética de perda de carga durante a incrustação de sulfato de bário.

A Tabela 6 apresenta as informações obtidas a partir dos coeficientes do modelo demonstrando o efeito das variáveis do processamento sobre a taxa de incrustação e tempo de indução à incrustação de sulfato de bário quando da aplicação do campo magnético.

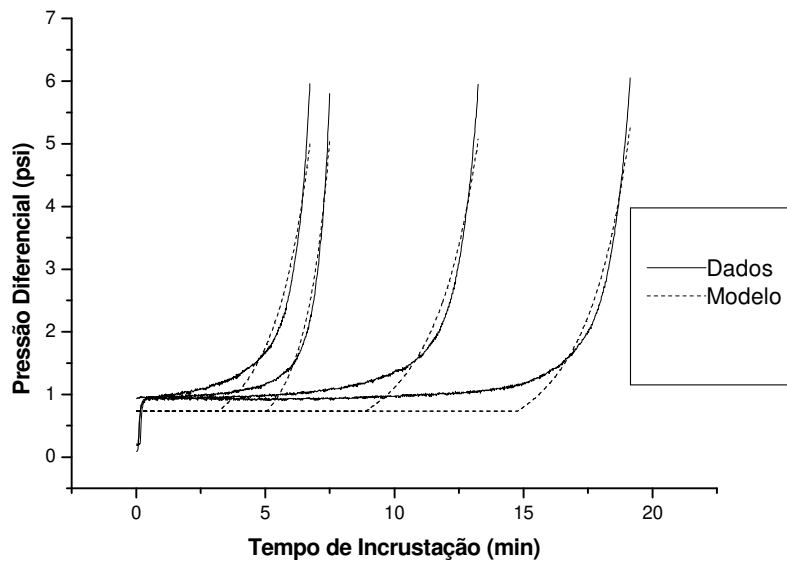


Figura 20: Dados obtidos por simulação para uma de concentração de $263 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cátions de bário e $325 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ânions de sulfato usando uma vazão total de $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e aplicando campo de 0, 3500, 7000 e 14000 G.

A taxa de incrustação e o tempo de indução à incrustação, obtidos pelos dados da pressão diferencial, coletados da unidade experimental, quando aplicado um campo magnético, mostrou que a aplicação do campo magnético diminuiu a taxa de incrustação e aumentou o t tempo de indução à incrustação.

Tabela 6: Dados obtidos por simulação para uma de concentração de $263 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cátions de bário e $325 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ânions de sulfato, usando uma vazão total de 0,5 a $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e aplicando campo de 0 a 14000 G.

Campo Magnético (Gauss)	Vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Produto $B\cdot v$ ($\text{Gauss}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Taxa de incrustação ($\text{microns}\cdot\text{min}^{-1}$)	Tempo de Incrustação (min)
0	0,5	0	1958,7	25,2
3500	0,5	196,5	1.341,1	28,3
7000	0,5	366,8	1399,9	35,3
14000	0,5	733,6	1214,5	38,0
0	1,0	0	1221,9	11,3
3500	1,0	366,8	1004,3	12,9
7000	1,0	733,6	910,0	17,7
14000	1,0	1467,1	831,2	19,9
0	2,0	0	1931,4	4,3
3500	2,0	786	1743,5	5,1
7000	2,0	1467,1	975,3	8,9
14000	2,0	2934,2	791,0	13,0

4.6 Caracterização do efeito do campo magnético na prevenção da incrustação de sulfato de bário em correntes aquosas

As imagens obtidas através de microscopia ótica (Figura 21) mostram a influência da aplicação do campo magnético (0, 3500, 7000 e 14000 G) sobre a evolução do tamanho de partículas precipitadas de BaSO₄. Para fins de exemplificação, as concentrações dos íons foram mantidas constantes para os íons bário (263 mg·L⁻¹), sódio (136 mg·L⁻¹) e sulfato (325 mg·L⁻¹), vazão de 0, 25 mL·min⁻¹, sendo coletadas amostras após 60 min de experimento. Observa-se que na presença do campo magnético há uma maior quantidade de partículas precipitadas, porém os cristais formados são menores num mesmo tempo de análise. Notadamente, quanto maior o campo magnético utilizado, menor o tamanho das partículas, mostrando uma relação inversamente proporcional entre o tamanho dos cristais formados e o campo magnético aplicado.

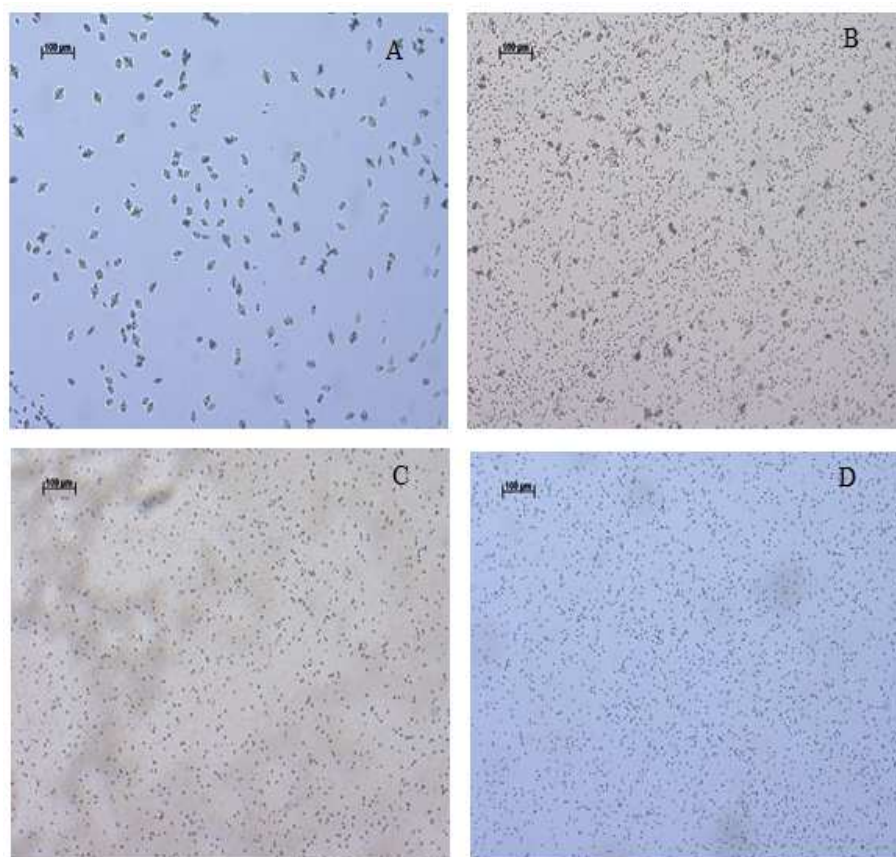


Figura 21: Microscopia ótica para uma de concentração (263 mg·L⁻¹ de cátions de bário e 325 mg·L⁻¹ de ânions de sulfato) das águas salinas a uma vazão total de 0, 25 mL·min⁻¹ e aplicação de campo de 0 (A), 3500 (B), 7000 (C) e 14000 G (D). Imagens tiradas após 60 min de experimento.

As análises de DRX (Figura 22) corroboram com as imagens de microscopia (Figura 21) onde as amostras com aplicação de campo apresentaram tamanho de cristalito menor e maior cristalinidade do que aquelas formadas sem a aplicação de campo magnético. Este comportamento indica uma velocidade de crescimento menor na presença do campo magnético, pois, quanto mais lento o crescimento dos cristais, mais ordenado o sistema.

Adicionalmente, o refinamento de Rietveld, considerando a fase tetragonal com grupo de espaço $Pnma$, confirma a formação do cristalino de sulfato de bário. Destes refinamentos, a quantidade de fase de $BaSO_4$ calculada foi de 100% mol para ambas as amostras, cujos parâmetros estruturais refinados estão resumidos na Tabela 7. Esses parâmetros estão em boa concordância com os resultados relatados para a mesma composição de $BaSO_4$ em condição ambiente (CRICHTON *Et al.*, 2011). Além disso, refinamentos de Rietveld usando um eixo de orientação preferencial e o coeficiente de March – Dollase de refino para Bragg pico família {401}, que foi melhorado para todos os ajustes, mostrou uma orientação preferencial deste plano para duas amostras. Portanto, para a amostra preparada com campo magnético, se comparado com a amostra preparada sem campo, há um grau de orientação preferencial lento de 0,15, calculado pelo método Lotgering (LOTGERING, 1959).

Tabela 7: Parâmetros estruturais refinados de $BaSO_4$ amostras tratadas com e sem campo usando estrutura tetragonal (grupo espacial $Pnma$).

Íons	Sítio	Com Campo			Sem Campo		
		X	y	Z	x	y	z
Ba^{2+}	4c	0.1849(1)	0.2500	0.1476(3)	0.1848(1)	0.2500	0.1574(3)
S^{6+}	4c	0.0672(8)	0.2500	0.688(2)	0.0709(6)	0.2500	0.7029(1)
$O^{2-}(I)$	4c	-.0773(8)	0.2500	0.600(2)	-.0783(6)	0.2500	0.600(2)
$O^{2-}(II)$	4c	0.1770(8)	0.2500	0.480(1)	0.1756(9)	0.2500	0.525(2)
$O^{2-}(III)$	8d	0.0910(6)	0.0769(3)	0.778(2)	0.0865(5)	0.0299(2)	0.779(1)
		$R_{wp} = 8.40\%$ $\chi^2 = 5.18$ $a = 8.8867(1) \text{ \AA}$ $b = 5.4520(1) \text{ \AA}$ $c = 7.1528(2) \text{ \AA}$ $V = 346.56(1) \text{ \AA}^3$			$R_{wp} = 4.95\%$ $\chi^2 = 2.86$ $a = 8.8883(1) \text{ \AA}$ $b = 5.4465(2) \text{ \AA}$ $c = 7.1494(2) \text{ \AA}$ $V = 346.10(2) \text{ \AA}^3$		

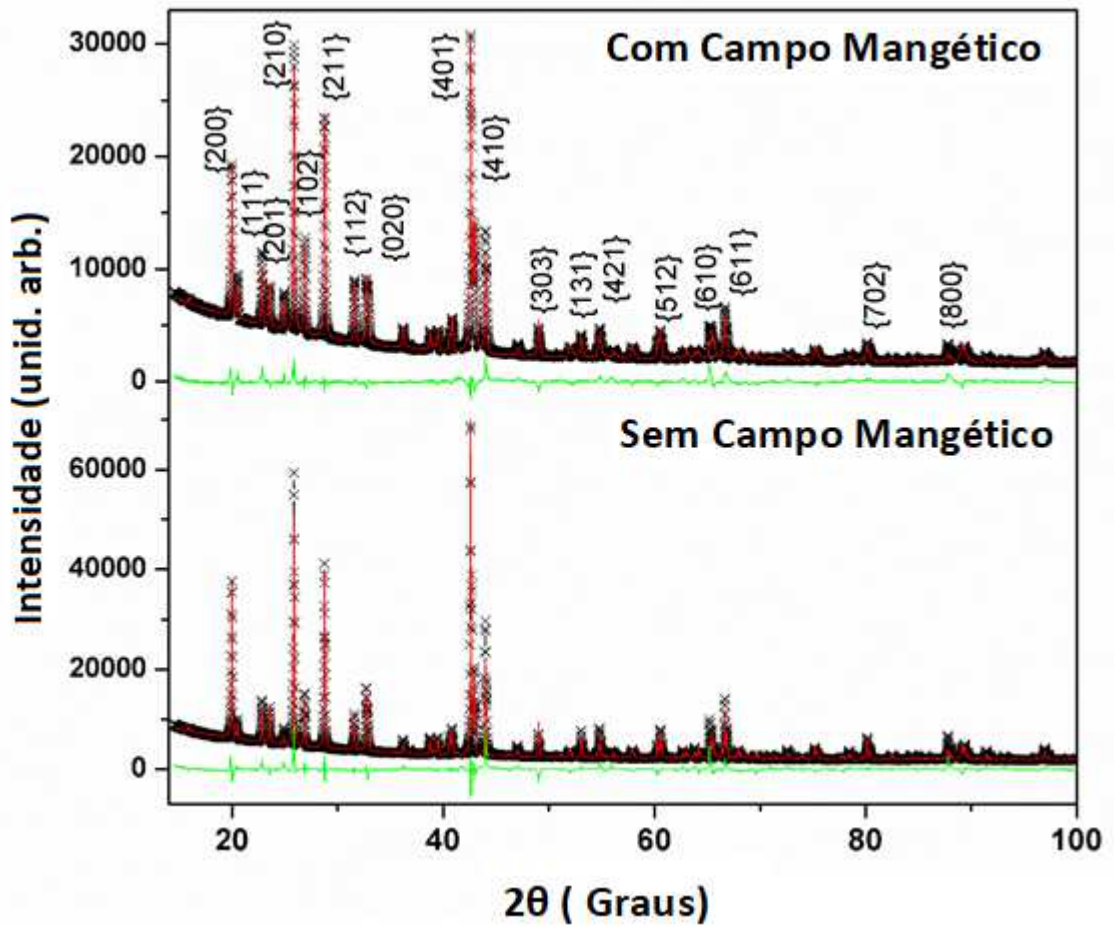


Figura 22: Padrões de DRX de precipitados de sulfato de bário obtidos na presença e na ausência do campo magnético.

A Figura 23 apresenta fotografias de microscopia eletrônica de varredura de amostras de BaSO_4 precipitadas sem e com a presença de campo magnético. Observa-se uma morfologia ligeiramente diferente em ambas situações, onde os cristais precipitados na presença do campo magnético são um pouco mais ordenados e com cristais mais definidos, o que corrobora com a maior cristalinidade observada por DRX (Figura 22). Labraoui-Djallal et al. (2016) também usaram análises de MEV para detectar a presença sulfato de bário precipitado sobre um eletrodo de trabalho (Aço Carbono API 5L X70), entretanto sem a presença de campo magnético.

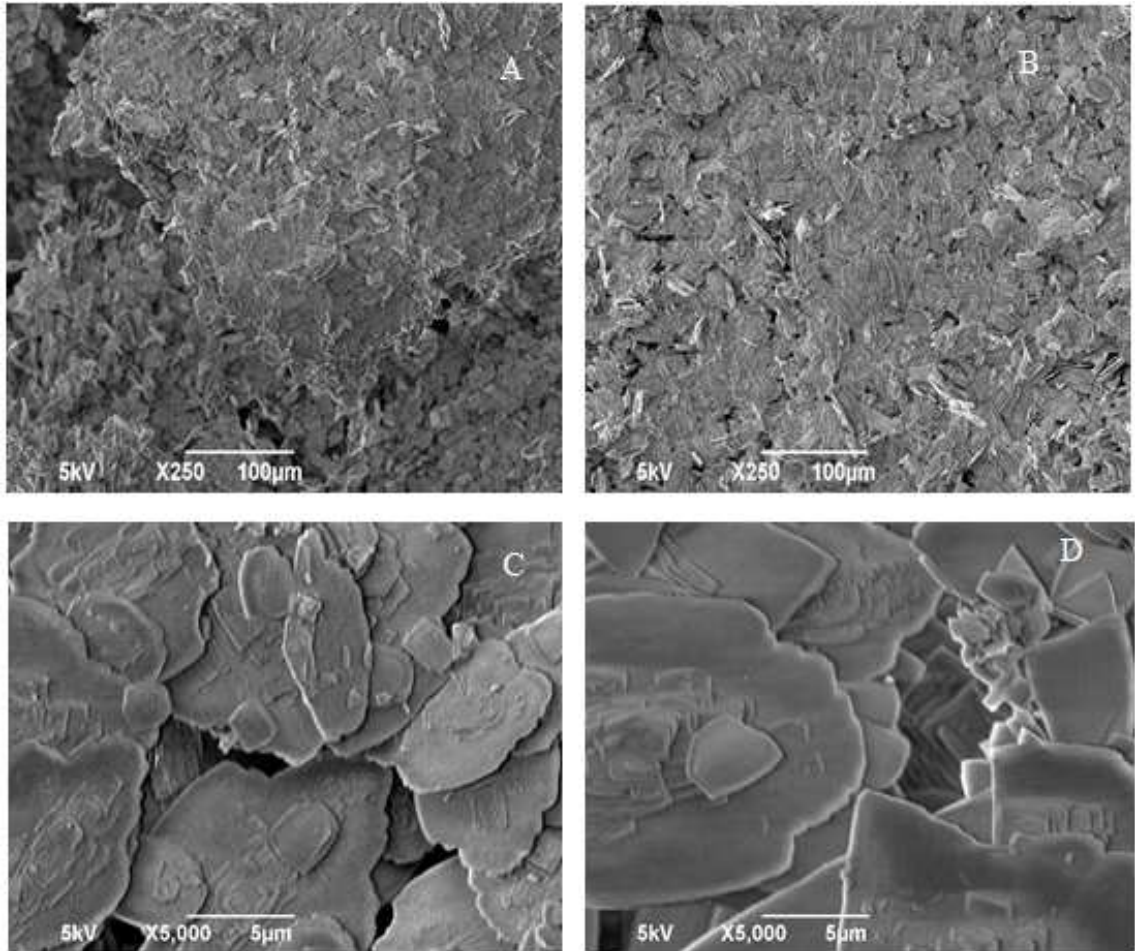


Figure 23: Imagens de MEV dos precipitados de sulfato de bário obtidos na presença (B e D) e na ausência (A e C) do campo magnético (Intensidade de 14000 G).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho uma unidade experimental baseada no monitoramento dinâmico da pressão diferencial foi projetada e construída para estudar a formação de incrustações de BaSO_4 com e sem a aplicação de campos magnéticos. Os dados apresentados na tabela 1, 2 e 3 demonstram que a unidade experimental simula o processo de escoamento de poços produtor de petróleo. Os resultados sugeriram que a aplicação de campo magnético diminuiu o crescimento de partículas de sulfato de bário, resultando em partículas menores. Adicionalmente, as partículas de sulfato de bário, crescidas na presença de campo magnético, possuem maior cristalinidade e menor tamanho de cristalito do que aquelas formadas sem campo, resultante da menor velocidade de cristalização das mesmas. O modelo semi-empírico demonstra que a taxa de incrustação diminuí com a presença do campo magnético. Os resultados sugerem que a aplicação de campos magnéticos em amostras com elevadas concentrações de cátions de bário e de ânions de sulfato retardou o tempo de indução à incrustação de sulfato de bário, diminuindo a incrustação de sulfato de bário em tubulações. Conseqüentemente, a aplicação de campos magnéticos pode ser uma ferramenta potencial para combater a formação de incrustações deste sal em tubulações na indústria de petróleo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- ABIB, G. A. P, Estudo da dissolução de incrustação de sulfato de bário por solução removedora à base de DTPA, UENF, 2015.
- ANTONY, A.; LOW, H.J.; GRAY, S.; CHILDRESS, A. E.; CLECH, P. L.; LESLIE, G, Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review, *Journal of Membrane Science*, 383, p.1-16, 2011.
- AL HELAL, A.; SOAMES, A.; GUBNER, R.; IGLAUER, S.; BARIFCANI, A, Influence of magnetic Fields on Calcium Carbonate Scaling in Aqueous Solutions at 150°C and 1 Bar, *Journal of Colloid and Interface Science*, 509, p.472–484, 2018.
- ALIMI, F.; TLILI, M.; BEN AMOR, M.; GABRIELLI, C.; MAURIN, G, Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation, *DESALINATION*, 206, 163–168, 2007.
- BALAKIN, B. V, Experimental and theoretical study of the flow, aggregation and deposition of gas hydrate particles. [PhD Dissertation]. University of Bergen, Bergen, Norway, 2010.
- BEZERRA, C. M.; ROSARIO, F. F.; ROSA, K. R. S. A, Scale management in deep and ultradeep water fields, OTC25508, 2013.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J.M.; SANTOS, C. O. P, Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *Journal of Applied Crystallography*, 33, p.1189, 2000.
- BINMERDHAH, A. B. B., YASSIN A. A. M, Solubility of common oil field scales of injection water and high-barium concentration and high-salinity formation water, *Universidade Tecnológica da Malaysia*, 50(F), p. 67–77, 2009.
- BINMERDHAH, A. B. B., YASSIN A. A. M.; MUHEREI, M. A, Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70, p. 79–88, 2010.
- CHANG, M.C.; TAI, C. Y, Effect of the magnetic field on the growth rate of aragonite and the precipitation of CaCO₃, *Chemical Engineering Journal*, 164, p.1–9, 2010.
- COSMO, R. P, Dissertação de mestrado: Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço, UFES, 2013.

- CHIBOWSKI, E.; SZCZEŚ, A, Magnetic water treatment – A review of the latest approaches, *Chemosphere*, 203, 54–67, 2018.
- CRICHTON, W.A., MERLINI, M., HANFLAND, M., MULLER, H, The crystal structure of barite, BaSO₄, at high pressure. *American Mineralogist*, 96, 364–367, 2011.
- DOBERSEK, D.; GORICANEC, D., An experimentally evaluated magnetic device's efficiency for water-scale reduction on electric heaters, *Energy*, 77, p. 271-278, 2014.
- EL-SAID, M.; RAMZI, M.; ABDEL-MOGHNY, T, Analysis of oilfield waters by ion chromatography to determine the composition of scale deposition. *Desalination, Egyptian Petroleum Research Institute*, 249, p.748-756, 2009.
- FAN, C.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B, Barite nucleation and inhibition at 0-200°C with and without hydrate inhibitors, *SPE 121559*, 2009.
- GHOSH, B.; POSHTAN, M., Canadian Essential parameters for magnetic scale inhibition part-1. *Journal of Pure & Applied Sciences*, 5(3), p.1657-1664, 2011.
- GOMES, E. A, Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton. Tese de Mestrado - Aracajú - SE, Universidade Tiradente - UNIT, p. 95, 2009.
- GOMES, P. G.; FONSECA, M. R. F.; LESSA, A. C.; HORA, J. M. F.; ANDRADE, M. V.; FRANCO, C. A. C.; SHINOBE, I.; FILHO, A. C. G.; CARMO, E. D.; VIEIRA, T. P. J, Relatório GT de incrustações na UO-SEAL/ATP-ST, 2011.
- ISHKOV, O. Y, Tese de Doutorado: Analysis and modelling of in situ geochemical reactions in oil fields based on produced brine chemistry data, 2010.
- JORDAN, M. M.; AJAYI, E.O.; ARCHIBALD, M, New insights on the impact of mass to volume and volume to volume as it relates to barium sulphate dissolver performance. *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Aberdeen, Escócia, Reino Unido*, SPE 153098, 2012.
- JIANG, L.; ZHANG, J.; LI, D, Effects of permanent magnetic field on calcium carbonate scaling of circulating water, *Desalination and Water Treatment*, 53(5), p.1275-1285, 2013.
- JORDAN, M. M.; WILLIAMS, H.; LINARES-SAMANIEGO, S.; FRIGO, D. M, New insights on the impact of high temperature conditions (176°C) on carbonate and sulphate scale dissolver performance, *SPE-169785-MS*, 2014.
- KETRANE, R.; SAIDANI, B.; GIL, O.; LELEYTER, L.; BARAUD, F, Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration, *Desalination*, 249, p.1397, 2009.

- KELLAND, M. A, Effect of various cations on the formation of calcium carbonate and barium sulfate scale with and without scale inhibitors: *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, p.5852–5861, 2011.
- KOH, C. A.; SLOAN, E. D.; SUM, A. L.; WU, D. T, Fundamentals and applications of gas hydrates. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2, p. 237-257. *Annual Reviews*, 2011.
- KOZIC, V.; HAMLER, A.; BAN, I.; LIPUS, L. C, Magnetic water treatment for scale control in heating and alkaline conditions, *Desalination and Water Treatment*, 22, p.65–71, 2010.
- KUMAR, T.; VISHWANATHAM, S.; KUNDU, S. S, A laboratory study on pteroyl-L-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71, p.1-7,2010.
- LOTGERING, F.K, Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 9, p.113–123, 1959.
- LABRAOUI-DJALLAL, K.L., BOUNOUGHAZ, M, Evaluation efficiency of barium sulfate scale inhibitors by electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 1777–1788, 2016.
- MOSIN, O.; IGNATOV, I, Basic concepts of magnetic water treatment, *European Journal of Molecular Biotechnology*, 4, № 2, p. 72-85, 2014.
- PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L; AUCÉLIO, R. Q, Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos, *Rev. Virtual Quim.*, 5, n° 4, p.516-537, 2013
- POMINI, A. M, *A química na produção de petróleo*. Interciência: Rio de Janeiro, 2013.
- PUTNIS, C.V.; KOWACZ, M.; PUTNIS, A, The mechanism and kinetics of DTPA-promoted dissolution of barite. *Applied Geochemistry*, p.23, 2008.
- REBESCHINI, J, *Dissertação de Mestrado: Avaliação de aditivos químicos para dissolver incrustação inorgânica de sulfato de bário em poços de petróleo*, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, p.120, 2010.
- REIS, M. I. P.; SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, V. F, Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo, *Rev. Virtual Quim.*, 2011.
- RIBEIRO, F. A. L.; ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C. M; BASTOS, A. L. M.; MELO, V. L. A.; POPPI, R. J, *Avaliação da composição química de águas associadas à produção de petróleo utilizando redes de Kohonen*, 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, SC, 2011.

- ROSA, K. R. S. A.; BEZERRA, M. C. M.; FONTES, R. A, Study of thermal stability of scale inhibitors and its impact on processing plants, Society of Petroleum Engineers, 2016
- SAKSONO, N.; YULIUSMAN, Y.; BISMO, S.; SOEMANTOJO, R.; MANAF, A, Effects of pH on calcium carbonate precipitation under magnetic field, Makara Journal of Technology, 13, N. 2, p.79-85, 2009.
- SANTOS, H.F.L., Castro, B.B., Bloch, M., Martins, A.L. Schlüter, H.E.P., Júnior, M. F. S., Jacinto, C. M. C., Rosário, F. F, A physical model for scale growth during the dynamic tube blocking test, OTC-27956-MS, 2017.
- SCHLÜTER, H. E. P. S, Utilização de campo magnético no controle de formação de incrustações inorgânicas em membranas de osmose inversa no tratamento de águas com altas concentrações de sais, UFRJ, 2014.
- SHEN, D.; FU, G.; SAIARI, H. A.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B, Barite dissolution/precipitation kinetics in porous media and in the presence and absence of a common scale inhibitor, SPE Journal, 2009.
- SIMONIC, M.; URBANCL, D, Alternating magnetic field influence on scaling in pump diffusers, Journal of Cleaner Production, 156, p. 445e450, 2017.
- SILVA, I.B., NETO, J.C.Q., PETRI, D.F.S, The effect of magnetic field on ion hydration and sulfate scale formation. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 465, p.175–183, 2015.
- SOBRAL, I. F. A, Estudo da variação composicional de petróleo utilizando parâmetros geoquímicos moleculares e distribuição isotópica: migração simulada em condições laboratoriais, P. 102, 2014.
- SOHAILI, J.; SHI, H. S.; BALOO, L.; ZARDARI, N. H.; AHMAD, N.; MUNIYANDI, S. K, Removal of scale deposition on pipe walls by using magnetic field treatment and the effects of magnetic strength, Journal of Cleaner Production, 139 p. 1393e1399, 2016
- VASCONCELOS, H. M. N, Propriedades estruturais e magnéticas do isolante topológico Bi₂Se₃ com aglomerados de fexSey, UFSC, 2016.
- VITORIA, A., CASTILLO, L.; GARCIA, J.A.; BIOMORGI, J, Aloe derived scale inhibitor. US Patent 7645722, assigned to Intevep, 2010.
- WANG, S.S.S.; CHANG, M. C.; CHANG, H. C.; CHANG, M. H.; TAI, C. Y, Growth behavior of aragonite under the influence of magnetic field, temperature, and impurity. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(2), p. 1046-1054, 2012.
- ZENDEHBOUDI, S.; SHAFIEI, A.; BAHADORI, A.; JAMES, L. A.; ELKAMEL, A.; LOHI, A, Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – Technical aspects,

experimental and hybrid neural network predictive tools, *Chemical Engineering Research and Design*, 92, p. 857–875, 2014.