

PREDIÇÃO DE INCRUSTAÇÃO DE CaCO_3 : UMA REVISÃO BIBLIOMÉTRICA DOS MECANISMOS DE PRECIPITAÇÃO

CaCO_3 SCALE PREDICTION: A BIBLIOMETRIC REVIEW OF THE PRECIPITATION MECHANISM

Vitória Felício Dornelas¹; Daniel da Cunha Ribeiro²

- 1 Graduada em Engenharia de Petróleo. UFES, 2017. São Mateus, ES. vitoriafd7@gmail.com
- 2 Doutor em Engenharia Química. UFSC, 2012. São Mateus, ES. daniel.ribeiro@ufes.br

Recebido em: 16/07/2018 - Aprovado em: 31/07/2018- Disponibilizado em: 15/08/2018

RESUMO: Incrustações inorgânicas causam sérios problemas na garantia de escoamento em instalações de petróleo. Com as novas descobertas em águas profundas e na camada pré-sal, as variações de pressão e temperatura influenciam ainda mais o equilíbrio termodinâmico das soluções presentes durante a exploração de um campo. Por essa razão se faz necessário compreender a gênese da precipitação de carbonato de cálcio. Este trabalho faz uma relação dos trabalhos que estão sendo realizados com essa temática, além de relacionar os países que se mostraram mais promissores nos estudos ao longo dos anos. Visando o trabalho futuro que tem como finalidade determinar experimentalmente os mecanismos de deposição da calcita ao longo da coluna de produção, foram destacados, com este estudo, seis trabalhos como sendo os mais relevantes para o melhor entendimento do mecanismo de formação da calcita.

PALAVRAS-CHAVE: Predição de incrustação. Incrustação de carbonato. Precipitação de CaCO_3 . Revisão Bibliométrica.

ABSTRACT: Inorganic scale cause grave problems in the flow assurance in petroleum installations. With the new discovery in profound waters and the pre salt layer, pressure and temperature variations, influence even more the solution thermodynamic equilibrium contained in the oilfield. For this reason, it makes necessary understand the calcium carbonate precipitations geneses. This work brings one relation of the principal works in the field, and includes the countries who have shown the more promising studies in the years. Looking for the future work who has as an objectivity, experimentally define of the deposition mechanism of the carbonate scale in petroleum tubing, were highlighted, with this study, six works as being the most relevant for better understanding of the formation mechanism of calcite.

KEYWORDS: Scale prediction. Carbonate Scale. Crystal Growth. CaCO_3 Precipitation. Bibliometric Review.

INTRODUÇÃO

Com o aumento da produção de óleos não convencionais, a garantia de escoamento vem ganhando cada vez mais importância e vêm evoluindo significativamente à medida que reservatórios remotos, ultra profundos, de óleos pesados e elevada viscosidade e/ou instáveis vem sendo produzidos fazendo com que a manutenção do escoamento seja uma tarefa desafiadora e essencial (SOUZA JR, 2015).

Sérios problemas são causados em instalações de produção devido às incrustações inorgânicas, que podem, por exemplo, causar fechamento de dispositivos de fluxo, como válvulas. As incrustações podem ocorrer tanto em regiões próximas ao poço produtor quanto nos equipamentos de superfície, além da queda de produtividades as incrustações acarretam em aumento de custos devido à intervenções de reparo e manutenção nos poços (REIS *et al.*, 2011).

Comumente denominadas pelo termo em inglês *scale*, as incrustações do tipo inorgânicas, são formadas através do contato de sais de baixa solubilidade com água, e podem aglomerar-se em diferentes pontos do sistema de produção quando ocorre a precipitação (ARAI & DUARTE, 2010).

Cátions divalentes são normalmente encontrados na água de formação em quantidade significativas, que podem interagir com os ânions presentes na água do mar, água esta que pode ser proveniente no poço devido à injeção para recuperação secundária do poço, acarretando na precipitação de sais insolúveis (incrustações), dentre os cátions mais comuns pode-se citar o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} entre os ânions, os mais comumente encontrados são o SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (FIGUEIREDO; BARRETO; TAVARES, 2003).

Souza Jr. (2015) reforça que a formação de agregados sólidos inorgânicos se deve à alta taxa de salinidade de certas águas de formação e/ou à incompatibilidade entre os sais presentes na de formação e na água de injeção empregada em sistemas de recuperação avançada (SOUZA JR, 2015).

Durante a recuperação secundária dos poços ocorrem os seguintes fenômenos quando a água de injeção entra em contato com o reservatório: Ao longo do caminho de fluxo de injeção há aumento de temperatura, ocasionada por trocas de calor do reservatório com os fluidos da formação, há também queda de pressão e mistura das águas de injeção e formação (NETO, 2012).

Devido a essa mistura entre as águas de formação e injeção há alteração no equilíbrio termodinâmico e como produto dessa interação cátion/ânion obtém-se a incrustação, dentre os precipitados mais comuns, podemos citar o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e carbonato de bário, que em sistemas aquosos apresentam solubilidade baixa (SANTANA & MANZELA, 2016).

Portanto, a necessidade em compreender a termodinâmica envolvida na formação da calcita (carbonato de cálcio), e seus mecanismos de agregação, transporte e consequente deposição dos cristais e/ou aglomerados, os principais fenômenos envolvidos na incrustação de calcita quando uma solução escoar por um duto (COSMO, 2013), estão representados na Figura 1.

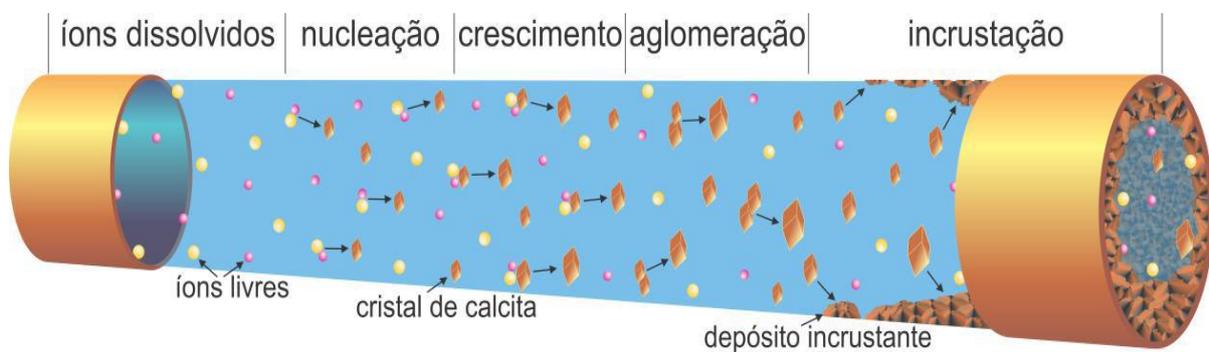


Figura 1 - Principais fenômenos envolvidos na incrustação de calcita em um duto.

Fonte: (Cosmo, 2013)

O objetivo deste trabalho é fazer uma revisão bibliométrica dos estudos mais recentes relacionados à estudos experimentais sobre incrustação em dutos por compostos inorgânicos, principalmente a calcita.

METODOLOGIA

A fim de atingir o objetivo deste trabalho, realizou-se uma revisão bibliométrica da base de dados obtida na plataforma *Web of Science*[®]. A metodologia é de caráter exploratório, representada na Figura 2, e consistiu na busca por trabalhos que tenham como tópico relacionado a palavra “*Scale Prediction*” no período de 1945 a 2018 (Espaço temporal total, que compreende a base de dados disponível utilizada).

Como a busca gerou uma enorme quantidade de artigos, foi necessário refinar a busca adicionando outra palavra-chave, tal como, “*Carbonate Scale*”. O novo banco de dados gerado ainda sim se mostrou muito extenso, portanto para uma melhor busca inseriu-se outra

palavra-chave, “*Crystal Growth*”, para melhor refinar a pesquisa, gerando assim a base de dados resultante para o estudo.

Os resultados foram salvos em formato de arquivo “.txt” e importados ao *software CiteSpace*[®], versão 5.2, para análise de correlação de estudos entre países, através da ferramenta *geographical*, os mapas gerados foram visualizados através do *Google Earth*[®]. Em seguida os resultados da busca foram analisados a fim de verificar quais artigos se encontravam alinhados com a pesquisa. Os que se enquadraram na linha de pesquisa foram mantidos e os que não se enquadraram foram excluídos.

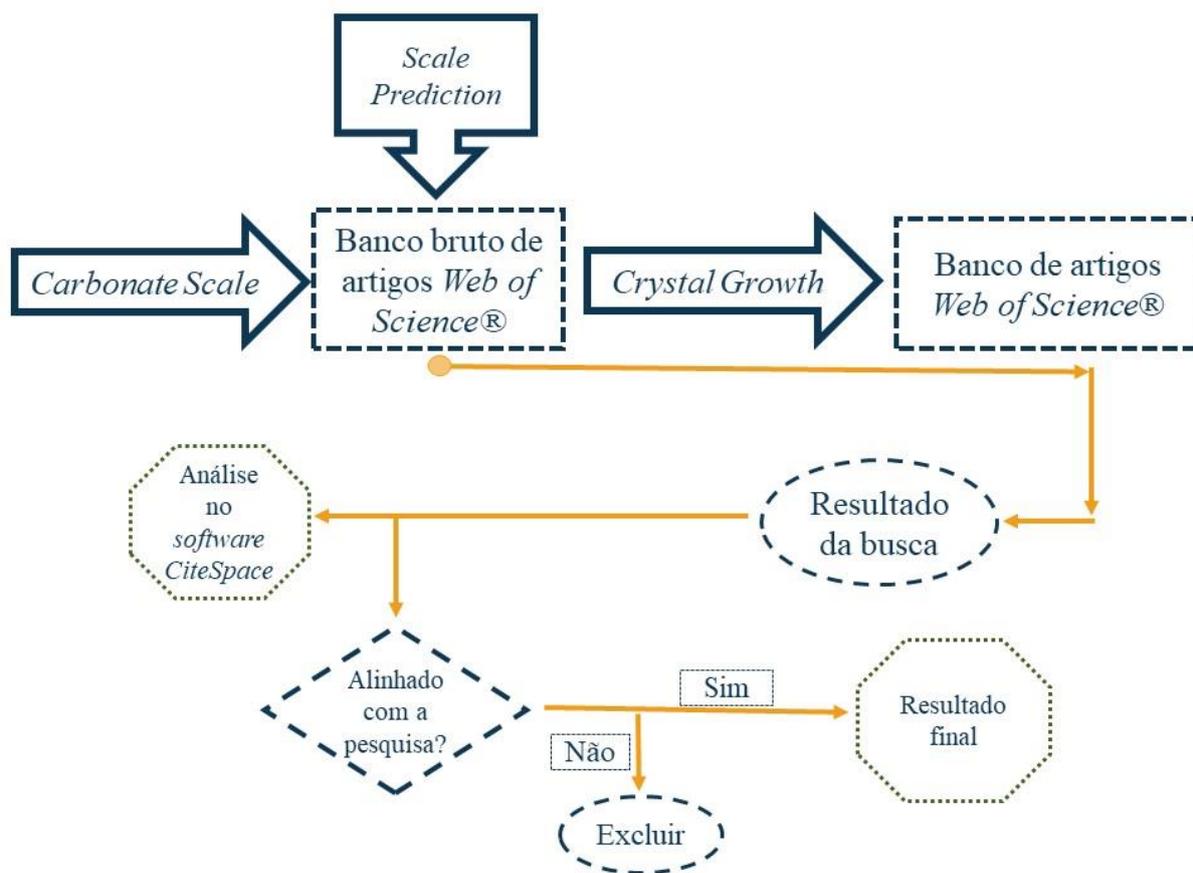


Figura 2 – Representação esquemática da metodologia utilizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca na base de dados “*Web of Science*[®]”, partindo da primeira palavra-chave “*Scale Prediction*” gerou 105.773 resultados. Refinando a pesquisa com a segunda palavra-chave “*Carbonate Scale*” o banco de dados reduz para 539 artigos. Sendo esta base ainda extensa, a

pesquisa foi refinada utilizando a terceira palavra-chave “*Crystal Growth*”, que gerou assim um banco de dados final de 20 resultados.

A Figura 3 apresenta a quantidade de citações por ano, os resultados possuem uma média de citações de 15,25 por item, ao longo dos anos de 1998 e 2018. O primeiro artigo publicado na área foi publicado em 1998, de título “*The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water*“, dos autores Zhang e Dawe. O descobrimento de jazidas *offshore* na década de 50 e consequentes aumento na profundidade das lâminas d’água podem ter sido motivações ao estudo uma vez que em explorações *offshore* utiliza-se preferencialmente água do mar na injeção para recuperação secundária devido à grande disponibilidade, contudo essa água quando misturada à água de formação acarreta na precipitação de águas. Bou de la Tour *et al.* (1986) *apud* Furtado(1996), afirmou que era necessário o desenvolvimento tecnológico para que houvesse produção à grandes profundidades e que dentre as principais zonas produtoras na época do seu estudo, se destacavam o Golfo do México, Mar do Norte, África, América do Sul e Ásia. Pode se observar ainda na Figura 3, o aumento crescente na pesquisa sobre o assunto a partir de 1998 atingindo um pico máximo no ano de 2016 com 42 citações por ano. Vale também ressaltar que ocorreu uma queda na quantidade de citações do ano de 2013 para o ano de 2014, no ano seguinte a quantidade de citações elevou-se novamente. Vale também ressaltar que a quantidade de citações no ano de 2018 é um valor parcial, contendo somente a informação até o mês da pesquisa.

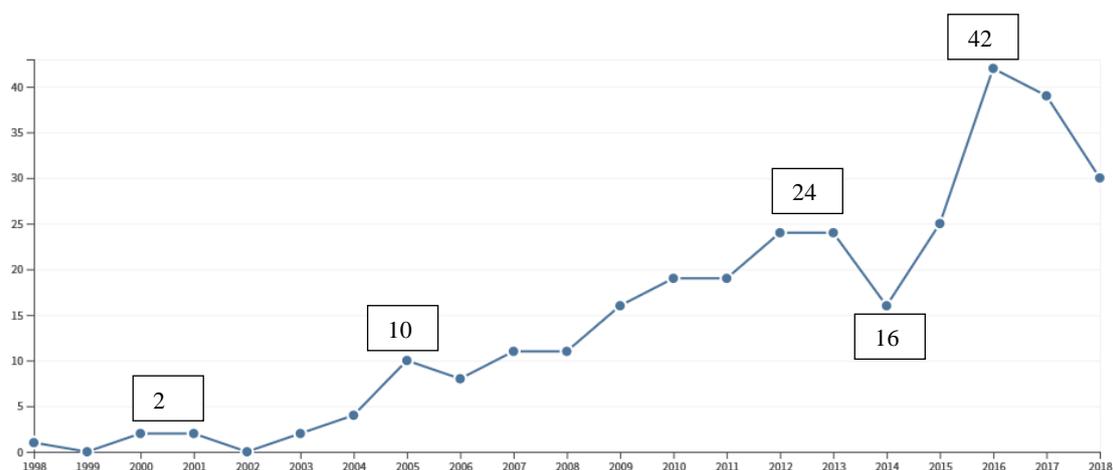


Figura 3 – Número de citações por ano - 1998 até o 1º semestre de 2018

Fazendo uma análise do resultado por tipo de documento observa-se que 16 são classificados como artigos, 3 como documentos de procedimentos e 2 recebem a classificação de revisão.

E se encontram nas áreas de pesquisa descritas na Figura 4:



Figura 4 – Número de registros por área de pesquisa

A Figura 5 traz a relação dos países onde o tema pesquisado vem sendo estudado:



Figura 5 – Número de registros por países

A partir da análise realizada no *software CiteSpace*, podemos observar na Figura 6 que o tema relacionado à pesquisa vem sendo trabalhado em conjunto, entre os países da América, Europa e África.



Figura 6 – Relação entre os países que trabalham em conjunto

A tabela 1 relaciona os títulos, autores e ano de publicação dos resultados mais relevantes encontrados na pesquisa. Neste ponto foram selecionados os 6 trabalhos principais que serviram de base para a construção do trabalho futuro que envolve o estudo da precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3), também conhecido por calcita.

Tabela 1 – Trabalhos mais relevantes, incluindo seus autores e ano de publicação

Nº	Títulos	Autores	Ano de Publicação
<u>1</u>	The kinetics of carbonate scaling - application for the prediction of downhole carbonate scaling	Zhang, YP; Shaw, H; Farquhar, R; et al.	2001
<u>2</u>	The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water	Zhang, YP; Dawe, R	1998
<u>3</u>	Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique	Al Nasser, W. N.; Shaikh, A.; Morriss, C.; et al.	2008
<u>4</u>	Hydrodynamically deposited CaCO_3 and CaSO_4 scales	Quddus, Abdul; Al-Hadhrami, Luai M.	2009
<u>5</u>	Experimental Investigation of Calcium Carbonate Precipitation and Crystal Growth in One- and Two-Dimensional Porous Media	Jaho, Sofia; Athanasakou, Georgia D.; Sygouni, Varvara; et al.	2016
<u>6</u>	An experimental and modeling study of barite deposition in one-dimensional tubes	Jin, Haibo; Yang, Bei; Yang, Suohe; et al.	2015

Com base na leitura dos trabalhos mencionados na tabela 1 pode-se mencionar os seguintes pontos em cada trabalho.

O trabalho de Zhang, Shaw, Farquhar *et al.* (2001), produziu um modelo termodinâmico para indicar a tendência da incrustação a partir de uma solução e modelos cinéticos para prever a razão de incrustação e o tempo necessário para que ocorra bloqueio do tubo. O trabalho de Zhang e Dawe (1999), abordou a cinética de precipitação do CaCO_3 (carbonato de cálcio) até então pouco estudada, pois não havia até então um modelo confiável para a razão de precipitação de CaCO_3 nas condições de campo, elevada pressão, alta temperatura e água com alto teor de sal. Os resultados dos experimentos mostraram que a precipitação do CaCO_3 é influenciada pelo nível de saturação, pH da solução, força iônica e a razão entre a concentração dos íons de Ca e HCO_3^- .

O trabalho de Al Nasser, Shaikh, Morriss *et al.* (2008), propôs uma técnica de medição direta da quantidade e tamanho dos cristais de CaCO_3 precipitado. Já o trabalho de Quddus e Al-Hadhrami (2009) realizou experimentos que indicam força da influência da solução hidrodinâmica na razão de deposição de incrustações de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio (CaSO_4), exames morfológicos conduzidos nos cristais depositados revelaram uma variedade de formas de cristais, e crescimento secundário também foi identificado.

O trabalho de Jaho, Athanasakou e Sygouni *et al.* (2016), foram realizados experimentos investigando a precipitação do carbonato de cálcio em meio poroso unidimensional e bidimensional.

O trabalho de Haibo Jin, Bei Yang, Suohe Yang e Guangxiang He (2015), aborda a deposição de sulfato de bário na superfície interna de um duto, os autores utilizaram métodos de espectrometria de absorção atômica e transdutor de pressão para avaliar os efeitos do comprimento do tubo, volume de líquido, tempo de deposição, o perfil de concentração de íons de Ba^{2+} na queda de pressão de saída de um tubo. O trabalho comprovou que muitos fatores são importantes para a deposição cinética, incluindo, a quantidade acumulada de íons de bário, a vazão inicial, a concentração inicial de íons de bário e o tempo de deposição.

CONCLUSÃO

Os trabalhos citados mostraram ser significativos para o entendimento do processo de precipitação da calcita e serão relevantes para o estudo a ser realizado, a partir deles pode se observar o que já foi realizado na área a fim de identificar experimentalmente os mecanismos

de deposição da calcita em dutos de petróleo, e a partir deste ponto inicial será possível construir a base experimental do estudo. A exploração em águas profundas e na camada pré-sal, faz com que aumente a procura de pesquisa e desenvolvimento deste mecanismo de precipitação da incrustação inorgânica, uma vez que ele ocorre de forma significativa na exploração destes campos. O mecanismo de precipitação de calcita é influenciado por diversos fatores que ainda não apresentam modelos definitivos que descrevam o comportamento dos sais durante a deposição.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, ao Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES e ao Programa de Pós-graduação em Energia - PPGEN.

REFERÊNCIAS

ARAI, A.; DUARTE, L. R. **Estudo da formação de incrustações carbonáticas**. 2010. 48 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo). Escola Politécnica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

CHEN, C. (2014). **The CiteSpace Manual**. <http://cluster.cis.drexel.edu/~cchen/citespace>.

COSMO, R. D. P. **Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço**. 2013. 217 f. Dissertação (Mestrado em Energia). Centro Universitário Norte do Espírito Santo. Universidade Federal do Espírito Santo. 2013.

FIGUEIREDO, C. M. S.; TAVARES, F. W. **Modelagem Termodinâmica e Cinética de precipitação de sais na presença de glicol**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis - SC. Outubro. 2014

FURTADO, A. T. **A Trajetória Tecnológica Da Petrobrás Na Produção Offshore**. *Revista Spacius*. Vol. 17 (3). 1996.

GOOGLE EARTH PRO. <http://mapas.google.com>. Acesso em Junho de 2018.

NETO, J. B. de A. **Estudo da Formação de Depósitos Inorgânicos em Campos Petrolíferos**. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Sergipe. 2012.

REIS, M. I. P. *et al.* **Deposição mineral em Superfícies: Problemas e oportunidades na indústria do Petróleo**. 2011. *Revista Virtual de Química*, 3(1), 2–13. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110002>

SANTANA, C. J.; MANZELA, A. A. **Incrustações Inorgânicas em Campos do Pré-Sal**. 2016. *Revista de Engenharias Da Faculdade Salesiana*, 4, 22–31.

SOUZA JR, N. F. **Desenvolvimento de Inibidores de Deposição Orgânica Aplicados à Garantia de Escoamento da Produção de Petróleo em Águas Profundas**. 2015. 122 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2015.