



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS DE ORIGEM PETROLÍFERA UTILIZANDO
ESPALHAMENTO DE RAIOS X**

Ana Cecília Silva¹, Willians P. Figueiredo¹, Ricardo T. Lopes², Davi F. Oliveira^{1,2}, Marcelino J. Anjos^{1,2}

¹Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ

²Laboratório de Instrumentação Nuclear, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9ºPDPETRO.

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS DE ORIGEM PETROLÍFERA UTILIZANDO ESPALHAMENTO DE RAIOS X

Abstract

The petroleum is composed of hydrocarbons and other substances and is classified as a non-renewable source of energy. In its unrefined form, it is called crude oil. Currently, its derivatives are widely used in domestic and industrial environment, with the greatest exponent being motor fuels and lubricating oils. Due to the overwhelming demand, new oil wells in the pre-salt region of Brazil will be drilled, increasing the demand for analysis and stimulating the use of less costly technologies. In the present monograph will be presented an experimental method that seeks to characterize samples of crude oil due to its effective atomic number, calculated from X-ray scattering. The process will begin by establishing a linear relationship between the effective atomic number and the ratio between peak intensities of Compton and Rayleigh scattering from laboratory samples. The linear function, verified experimentally, is then applied to samples of crude oil, now characterized by their effective atomic number. This result will be then analyzed for consistencies in theoretical reasoning.

Introdução:

O petróleo tem uma origem orgânica baseado na acumulação de matéria vegetal e animal e na ação do calor e pressão durante um longo período de tempo sobre este material biológico. É uma mistura líquida complexa e natural contendo principalmente hidrocarbonetos, mas contendo também alguns compostos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais além de outros elementos (BEHRENBRUCH, 2007; RADOVIC, 1997; ASTM D-4175, 2017; WAPLES, 1985).

A formação do petróleo se dá pela quebra de grandes moléculas de gorduras, óleos e ceras que contribuíram para a formação de querogênio. Como o petróleo é um fluido, é capaz de migrar através de rochas no subsolo à medida que se forma. Para formar grandes quantidades economicamente recuperáveis de petróleo, são necessários a ocorrência de dois eventos: a formação de uma “piscina de óleo” e uma armadilha para contenção do óleo. Uma piscina de óleo, o qual é identificado como um reservatório subterrâneo de petróleo, pode ser literalmente uma piscina ou pode ser gotículas de óleo coletadas em uma rocha altamente porosa, como o arenito. Uma armadilha de óleo é uma formação de rocha não porosa que podem manter o reservatório de óleo estacionário (RADOVIC, 1997; ASTM D-4175, 2017).

O petróleo é um produto cuja composição varia devido à sua origem natural e às condições de transporte e armazenamento. Esta variada composição levou à existência de uma série de sistemas de caracterização. Cada um desses sistemas de caracterização é importante para a tomada de decisão em algum estágio de exploração, produção e refinação de petróleo bruto (BEHRENBRUCH, 2007; FALLA, 2006). Devido à demanda esmagadora, novos poços de petróleo na região pré-sal do Brasil estão sendo perfurados, o que, por sua vez, aumentará a demanda por análises rápidas e exigirá o uso de tecnologias inovadoras menos dispendiosas.

O processo físico de interação de fótons de raios X com a matéria pode ser estudado em relação ao ângulo de espalhamento dos fótons incidentes após o processo de interação. Os dados do processo de interação podem ser obtidos experimentalmente pelo perfil de espalhamento, possuindo uma distribuição que decorre de efeitos que podem ser devido à organização estrutural da amostra e o processo de interação dos fótons de raios X. O que se pode inferir deste fenômeno é que cada material vai apresentar seu próprio perfil de espalhamento (KNOLL, 2000; HODOROABA, 2014; CAMPBELL, 2013; ANTONIASSI, 2014).

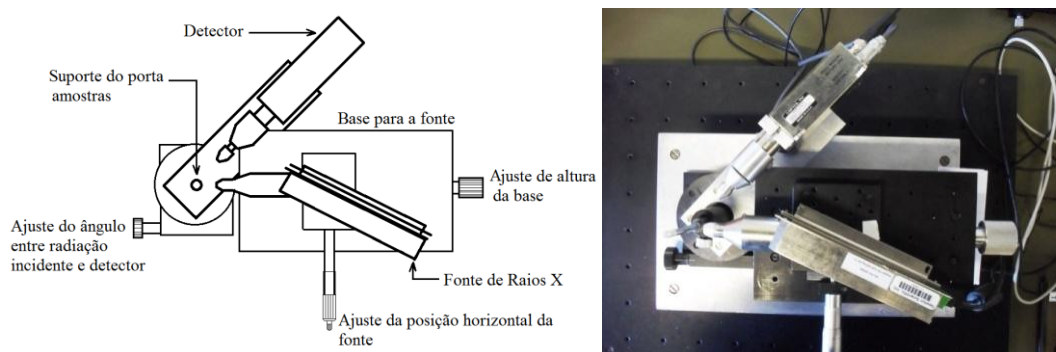
O espalhamento de raios X é de produzir resultados importante na caracterização de amostras com grande carga de elementos de baixo número atômico como os hidrocarbonetos. Assim, no caso de amostras orgânicas formadas por cadeia de carbono e hidrogênio o sinal devido ao espalhamento de raios X é bastante intenso. Portanto, a aplicação de espalhamento de raios X para a caracterização de amostras de petróleo pode fornecer informações relevantes quanto as estruturas orgânicas envolvidas e pode complementar outras técnicas de análise de óleos. O princípio físico envolvido está relacionado diretamente no fato de que as intensidades de pico dos espalhamentos Rayleigh e Compton são funções sensíveis das composições da matriz da amostra analisada. Para matrizes com número atômico efetivo baixo o processo predominante é o espalhamento Compton, enquanto que para matrizes com altos números atômicos efetivos o processo de interação predominante é o espalhamento Rayleigh. Assim, a relação entre as intensidades dos espalhamentos Rayleigh e Compton (R/C) é sensível a pequenas mudanças na composição das amostras. A razão R /C não depende diretamente da densidade física dos materiais, mas do número atômico efetivo (Z_{eff}). O Z_{eff} é uma característica intrínseca de uma amostra ou composto (analogia apropriada com o número atômico Z de um elemento puro), e devido a essa vantagem única, um grande número de trabalhos na literatura podem ser encontrados com aplicações da razão R/C para caracterizar e medir Z_{eff} de uma gama de tipos de amostras. Por se tratar de uma técnica, rápida de análise, que não destrói a amostra a ser analisada e exige pouco ou nenhum preparo prévio; a razão R/C tem sido cada vez mais utilizada para caracterizar e analisar os mais diversos tipos de materiais (PEREIRA, 2012; DA-COL, 2015; KANIU, 2012; PATTERSON, 2012; FANGZUO, 2016).

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para caracterizar óleos crus de diferentes origens utilizando o processo de interação de raios X com a matéria onde os processos físicos considerados foram os espalhamentos Compton e Rayleigh e sua razão (R/C).

Metodologia

Para a análise das amostras de óleo foi utilizado um sistema portátil para medidas de espalhamento de raios X desenvolvido no próprio laboratório. O sistema portátil é constituído por um tubo de raios X compacto modelo MINI-X, da Amptek, série MX15422 com anodo de Prata (Ag). O detector utilizado no sistema experimental foi um SiPIN, modelo XR-100CR, série 012526 da Amptek com resfriamento termoelétrico, monitor de temperatura e janela de Berílio de 12,5 μm de espessura. A resolução de energia foi de aproximadamente 150 eV na energia de 5,9 keV. A Figura 1 mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas de espalhamento de raios X.

Figura 1 – Arranjo experimental usado para a análise das amostras de óleos.



Fonte: Os autores, 2017.

No experimento foram utilizadas seis amostras de óleos crus provenientes de cinco poços de origens diferentes e mantidas em frascos transparentes de vidro a temperatura ambiente. Utilizou-se o número da plataforma de extração para identificar em laboratório cada uma das amostras. As amostras analisadas foram denominadas como: P47, P50, P51, P54A, P54B e P56. As amostras de óleos crus foram colocadas em um suporte de amostras desenvolvido no laboratório para acondicioná-las durante a obtenção dos perfis de espalhamento de raios X. As condições experimentais utilizadas foram: tensão de 40 kV, corrente de 50 μ A, tempo de aquisição de 1200 s. Todas as amostras foram analisadas em triplicadas. O ângulo espalhamento de raios X (ângulo entre o feixe incidente sobre a amostra e o feixe espalhado) foi de 130°. Neste ângulo de espalhamento os picos de espalhamento Compton e Rayleigh podem ser separados facilmente para a análise da contribuição de cada um dos tipos de espalhamentos na interação dos raios X com a amostra. O número atômico efetivo (Z_{eff}) de uma amostra com n constituintes pode ser obtido a partir dos números atômicos dos seus constituintes (Z_i) e das suas concentrações percentuais (W_i). Assim, o Z_{eff} para uma amostra pode ser obtido pela seguinte relação (PEREIRA, 2012):

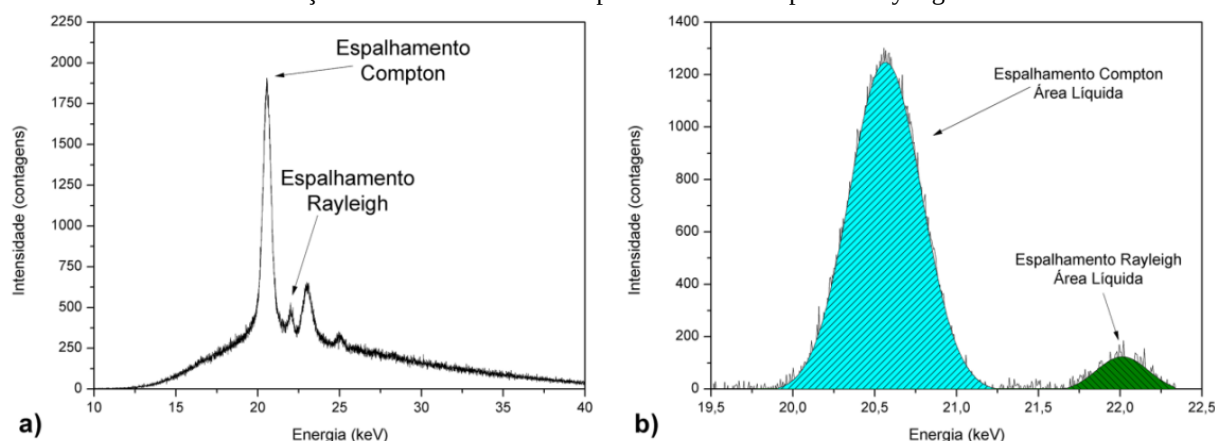
$$Z_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^n Z_i \cdot W_i \quad (\text{Eq. 1})$$

Para obter uma relação entre a radiação espalhada e o número atômico efetivo (Z_{eff}) das amostras analisadas, inicialmente, preparou-se no laboratório sete amostras com número atômico efetivo calculados a partir da equação 1: H_2O (Milli-Q), K_2SO_4 (6%), K_2SO_4 (10 %), CaSO_4 , ZnSO_4 (29 %) e C_5H_{12} . O processo de calibração visa ajustar uma relação entre a razão R/C (Intensidade do espalhamento Rayleigh dividida pela intensidade do espalhamento Compton) e o número atômico efetivo. Obtendo-se essa relação pode-se determinar o Z_{eff} de uma amostra desconhecida apenas determinando-se a razão R/C experimentalmente. Os espectros de espalhamento de raios X foram analisados por um programa específico de análise de espectros de raios X com o propósito de isolar as regiões de interesse dos picos de espalhamento Compton e Rayleigh e eliminar as intensidades devidas ao espectro contínuo da radiação (BERNASCONI, 1996).

Resultados e Discussão:

A figura 2 mostra um espectro de espalhamento de raios X de uma das amostras de óleos analisados. Pode-se observar a presença dos picos de espalhamento Compton e espalhamento Rayleigh.

Figura 2 - a) Espectro de espalhamento de raios X de uma das amostras de óleos e b) regiões de interesse para obtenção das intensidades dos espalhamentos Compton e Rayleigh.



Fonte: Os autores, 2017.

A tabela 1 mostra os valores obtidos de número atômico efetivo e razão R/C para as amostras utilizadas no processo de calibração. Por outro lado, a figura 3 mostra que a relação entre o Z_{eff} e a razão R/C pode ser aproximada para uma relação linear no intervalo de Z_{eff} das amostras analisada.

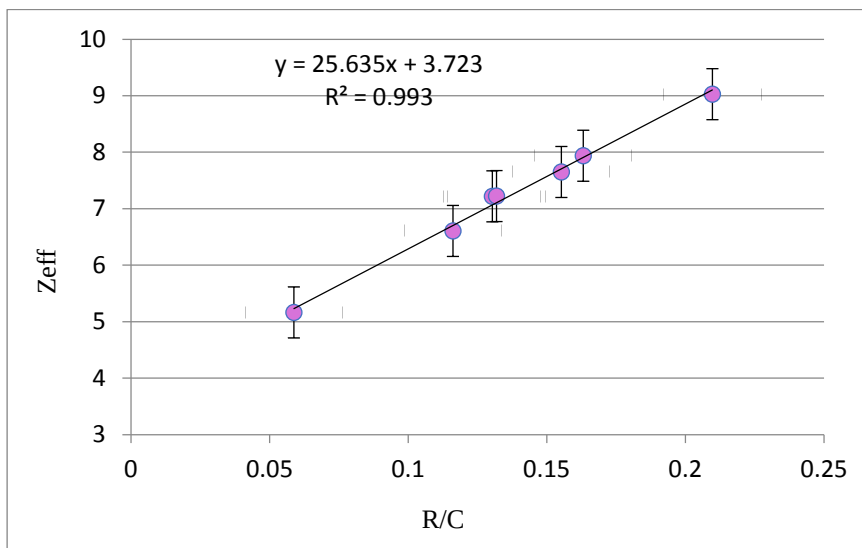
Tabela 1 - Substâncias utilizadas para obtenção de curva de calibração.

Elemento	$Z_{\text{eff}}^{1)}$	Razão R/C ²⁾
H ₂ O	7,216	0,1304 ± 0,0021
K ₂ SO ₄ (6%)	7,648	0,1553 ± 0,0087
K ₂ SO ₄ (10%)	7,936	0,1632 ± 0,0148
C ₃ H ₅ (OH) ₃	6,605	0,1162 ± 0,004
CaSO ₄	7,222	0,1319 ± 0,007
ZnSO ₄ (29 %)	9,025	0,2098 ± 0,018
C ₅ H ₁₂	5,162	0,0588 ± 0,0139

Fonte: Os autores, 2017.

¹⁾ Z_{eff} calculado a partir da Eq.1., ²⁾ Média ± Desvio padrão.

Figura 3 – Ajuste linear da razão R/C em função do Z efetivo.



Fonte: Os autores, 2017.

Estabelecida a relação linear, o método dos mínimos quadrados produz também o modelo matemático que pode ser expresso na equação 2. Esta relação dada na equação 2 constitui o resultado do processo de calibração, e será utilizada nas etapas subsequentes para a determinação do número atômico efetivo das amostras de óleo cru. Na Tabela 2 é mostrado os resultados experimentais para as intensidades referente aos picos de espalhamento Compton e Rayleigh para cada uma das amostras estudadas.

$$Z_{\text{eff}} = 25,635 \cdot \left(\frac{R}{C}\right) + 3,723 \quad (\text{Eq. 2})$$

A incerteza associada ao valor de Z efetivo calculado com o uso da equação 2 pode ser determinada, segundo o método dos mínimos quadrados.

Tabela 2 – Intensidade, desvio padrão e erro relativo para os picos Compton e Rayleigh, respectivamente.

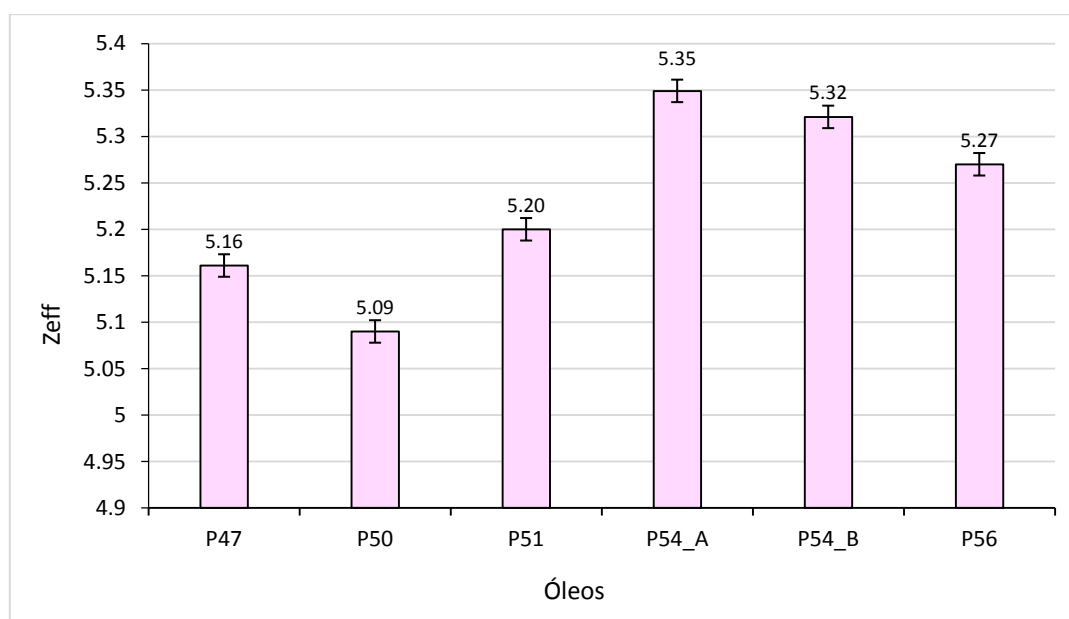
Amostra	Compton		Rayleigh	
	Média ¹⁾ (contagens)	CV ²⁾ (%)	Média ¹⁾ (contagens)	CV ²⁾ (%)
P47	66329 ± 3553	5,36	3739 ± 144	3,86
P50	67047 ± 183	0,27	3607 ± 269	7,48
P51	139568 ± 1060	0,76	8097 ± 198	2,46
P54_A	57247 ± 1260	2,20	3653 ± 144	3,96
P54_B	141068 ± 3519	2,49	8858 ± 764	8,63
P56	140239 ± 3045	2,17	8520 ± 480	5,64

Fonte: Os autores, 2017.

¹⁾ Média ± Desvio padrão., ²⁾ Coeficiente de variação

A partir da tabela 2, foi possível calcular a relação R/C para cada um dos óleos analisados e determinar os respectivos números atômicos efetivos. A figura 4 mostra os resultados obtidos na caracterização das amostras de óleos analisados. Os Z_{eff} obtidos variaram num intervalo de 5,09 a 5,35. O resultado foi coerente com o esperado considerando que o petróleo é constituído quimicamente por uma estrutura formada de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), assim pode se esperar que os Z_{eff} medidos experimentalmente fossem menores do que o Z do carbono ($Z=6$). A amostra P50 foi a que apresentou o menor valor para o Z_{eff} (5,09), por outro lado a amostra P54A foi a que apresentou o maior valor de Z_{eff} (5,35) entre as amostras analisadas.

Figura 4 - Caracterização de amostras de óleo cru por meio do Z efetivo.



Fonte: Os autores, 2017.

Na análise estatística usou-se o teste ANOVA para diferenças entre os óleos e o teste de Tukey para múltiplas comparações. O teste ANOVA mostrou que existem diferenças estatisticamente significantes ($\alpha=0,05$) entre as amostras de óleos com um p-value menor do que 0,015. Portanto, o teste ANOVA mostrou que existem evidências suficientes para afirmar que as médias obtidas de Z_{eff} dos óleos estudados são significativamente diferentes. Para determinarmos quais óleos diferem entre si, usou-se o teste de Tukey que utiliza um procedimento de comparações múltiplas. O intervalo crítico para o teste de Tukey para as amostras analisadas foi 0,030. Os resultados para as múltiplas comparações entre as amostras de óleos são mostrados na Tabela 3. Pode-se observar que as amostras P54A e P54B não apresentam diferenças estatísticas significantes e, portanto, podem ser consideradas como iguais. Esse resultado já era esperado, dado que ambas as amostras, apesar de terem sido extraídas em ocasiões diferentes e armazenadas de forma distinta, são originárias do mesmo poço petrolífero. Por outro lado, todas as outras amostras analisadas apresentaram diferenças estatísticas significantes. Estas diferenças podem estar associadas as origens diferentes das amostras analisadas mostrando que a razão R/C pode ser um parâmetro importante para caracterizar a procedência do óleo.

Tabela 3 – múltiplas comparações entre os valores de Z_{eff} dos óleos estudados.

	P47	P 50	P 51	P 54_A	P54_B	P56
P47	0,000	0,071	0,039	0,188	0,160	0,109
P 50		0,000	0,110	0,259	0,231	0,180
P 51			0,000	0,149	0,121	0,070
P 54_A				0,000	0,028*	0,079
P54_B					0,000	0,051
P56						0,000

Fonte: Os autores, 2017.

*Não apresenta diferenças estatisticamente significantes com $\alpha=0,05$

Conclusões:

A metodologia desenvolvida neste trabalho usando a razão entre os espalhamentos Rayleigh e Compton (R/C) para determinação do número atômico efetivo (Z_{eff}) de amostras de óleos de origem petrolífera foi eficiente e permitiu a caracterização das diferentes origens dos óleos analisados neste trabalho. A importância do desenvolvimento da metodologia de análise estar relacionada à forma de se obter o Z_{eff} de um material por técnicas de espalhamento de forma rápida, sem preparação prévia e não destrutiva. Foi mostrado que existe uma relação linear entre a razão R/C e o número atômico efetivo dos materiais analisados, principalmente, no intervalo de Z_{eff} de 5,0 – 8,0 através de um ajuste de interpolação entre os resultados da razão R/C e o Z_{eff} . A partir dos resultados obtidos é possível concluir, que o procedimento adotado resultou na determinação experimental do número atômico efetivo das amostras de óleo cru e através desse parâmetro foi possível fazer a caracterização de cada uma das amostras quanto as suas origens.

Agradecimentos:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e à Petrobras pelo fornecimento das amostras.

Referências Bibliográficas

ANTONIASI, M., CONCEIÇÃO, A. L. C., POLETTI, M. E. Rayleigh to Compton ratio scatter tomography applied to breast cancer diagnosis: A preliminary computational study. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 95, p. 288–291, 2014.

ASTM D-4175, Standard Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants, ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

BEHRENBRUCH, P., DEDIGAMA, T. Classification and characterization of crude oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p. 166-180, 2007.

BERNASCONI, G., TAJANI A. Quantitative X-ray Analysis System (QXAS) Software, Package: Documentation Version 1.2, International Atomic Energy Agency (IAEA): Vienna, 1996.

CAMPBELL, J. L. et al. Refinement of the Compton-Rayleigh scatter ratio method for use on the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 302, p. 24–31, 2013.

DA-COL, J. A., BUENO, M. I. M. S., MELQUIADES, F. L. Fast and direct Na and K determination in table, marine, and low sodium salts by X-ray fluorescence and chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (9), p. 2406–2412, 2015.

FALLA, F.S. et al. Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p 127-137, 2006.

FANGZUO L., ZHIGUO L., TIANXI S. Authentication of vegetable oils by confocal X-ray scattering analysis with coherent/incoherent scattered X-rays. *Food Chemistry*, 210, p. 435–441, 2016.

HODOROABA, V. D., RACKWITZ, V. Gaining improved chemical composition by exploitation of Compton-to-Rayleigh intensity ratio in XRF analysis. *Analytical Chemistry*, v. 86, p. 6858–6864, 2014.

KANIU, M. I. et al. Energy dispersive X-ray fluorescence and scattering assessment of soil quality via partial least squares and artificial neural networks analytical modeling approaches. *Talanta*, p. 98, 236–240, 2012.

KNOLL, G.T. *Radiation Detection and Measurements*, J. Wiley and Sons, 3ª edition: New York, 2000.

PATTERSON, B. M. et al. Three-dimensional density measurements of ultra low density materials by X-ray scatter using confocal micro X-ray fluorescence spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, 41, p. 253–258, 2012.

PEREIRA, M.O. et al. Correction of radiation absorption on biological samples using Rayleigh to Compton scattering ratio. *Nucl. Instrum. Methods*, v. B 280 p. 39–44, 2012.

RADOVIC L.R., SCHOBERT H.H. *Energy and Fuels in Society: Analysis of Bills and Media Reports*. McGraw-Hill: Pennsylvania State University, 1997.

WAPLES, D.W. *Geochemistry in Petroleum Exploration*. D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, Holland, 1985.