

Medidas de Impedância Elétrica e Análise Estatística de três variedades de Petróleos Brasileiros

Electrical Impedance Measurements and Statistical Analysis of three varieties of Brazilian Oils

Maron Stanley Silva Oliveira Gomes^{*}

João Mariz Guimarães Neto^{**}

Sidney Gonçalo de Lima^{***}

José Machado Moita Neto^{****}

As respostas elétricas de três amostras de petróleo brasileiros do mesmo campo de exploração foram analisadas por Espectroscopia de Impedância Elétrica. Para cada amostra, duplicatas com diferentes razões heptano/óleo foram analisadas e posteriormente separadas em dois grupos. Os resultados obtidos foram avaliados utilizando Teste t pareado, Análise de Agrupamento Hierárquico e Análise de Componentes Principais. Foi verificada a existência de uma faixa de transição resultante da mudança de comportamento elétrico do petróleo para as amostras B e C. Essa transição pode estar relacionada com modificações nas micelas de asfaltenos.

Electrical responses of three samples of Brazilian oil of the same farm field were analyzed by means of Electrical Impedance Spectroscopy. For each sample, duplicates with different heptane/oil ratios were analyzed and subsequently separated into two groups. Results were assessed through the Paired t Test, Hierarchical Cluster Analysis and Principal Component Analysis. In samples B and C, a transition band was detected, due to the petroleum's electric behavior change. This transition may be related to changes in the asphaltene micelles.

Palavras-Chave: Medidas Elétricas. Petróleo. Estatística.

Keywords: Electrical Measurements. Petroleum. Statistics.

1 Introdução

A composição do petróleo é geralmente descrita em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e não hidrocarbonetos. Seguindo o modelo de Pfeiffer e Saul, as diferentes moléculas do petróleo podem ser agrupadas em quatro classes: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) (MULLINS et al., 2007; JAMIALAHMADI et al., 2009).

^{*} Mestrado em Química e Doutorando em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal do Maranhão. E-mail: maron@ifma.edu.br.

^{**} Doutor em Física (USP). Professor da Universidade Federal do Piauí, campus Ministro Petrônio Portela/PI-Brasil. E-mail: jmariz@ufpi.edu.br.

^{***} Doutor em Química (UNICAMP). Professor da Universidade Federal do Piauí, campus Ministro Petrônio Portela/PI-Brasil. E-mail: sidney.gonl@gmail.com.

^{****} Doutor em Química (UNICAMP). Professor da Universidade Federal do Piauí, campus Ministro Petrônio Portela/PI-Brasil. E-mail: jmoita@ufpi.edu.br.

Os asfaltenos são componentes do petróleo bruto e, como tal, são de especial preocupação ao se tentar caracterizar a química dos óleos brutos, devido à sua estrutura complexa. O modelo de Yen propõe uma hierarquia de estruturas pesadas dentro de petróleo bruto, asfalto e asfalteno. Os asfaltenos são capazes de formar micelas que crescem a um pequeno tamanho limite. Yen então propôs que essas pequenas micelas podem formar cachos de agregados quando a concentração é suficientemente elevada. Diversos tipos de estruturas foram sugeridos para os agregados (MULLINS et al., 2007; GOUAL et al., 2014).

As micelas de asfaltenos podem prender em seu interior diversas substâncias polares. Tais substâncias podem ser libertadas pela quebra da micela durante a adição de um mau solvente para os asfaltenos no petróleo, como por exemplo, pela adição de heptano. Dessa forma, as pequenas micelas de asfaltenos não apresentariam sinal perante um campo elétrico devido ao seu caráter apolar; porém, uma vez quebradas as micelas, o sinal elétrico causado pelas substâncias polares presas na estrutura iriam aparecer.

A Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS, do inglês *Electrical Impedance Spectroscopy*) é um poderoso método de caracterização de muitas propriedades elétricas de materiais, como por exemplo, na investigação da dinâmica de portadores de cargas móveis ou presos no volume de qualquer material sólido ou líquido que podem ser tanto de origem iônica, semicondutor, dielétricos, etc. (GUIMARÃES NETO et al., 2006; GOUAL, 2009).

A magnitude e direção de um vetor planar podem ser expressas pela soma vetorial de componentes a e b ao longo de eixos. Em Espectroscopia de Impedância, a Impedância complexa é descrita pelo número complexo $Z = a + jb$. O número imaginário $j \equiv \sqrt{-1}\sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$ indica uma rotação anti-horária por $\pi/2$ em relação ao eixo x . Assim, a parte real de Z , a , é a direção do eixo real x , e b a parte imaginária é ao longo do eixo y . Uma impedância $Z(\omega) = Z' + jZ''$ (medida em Ohm, Ω) é como um vetor quantitativo e pode ser plotado em um plano com coordenadas polares ou retangulares, como mostrado na Figura 1 (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Aqui, os dois valores de coordenadas retangulares são claramente:

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z|\cos\theta \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z|\text{sen}\theta \quad \text{Eq. 2}$$

com o ângulo de fase

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad \text{Eq. 3}$$

e o módulo

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad \text{Eq. 4}$$

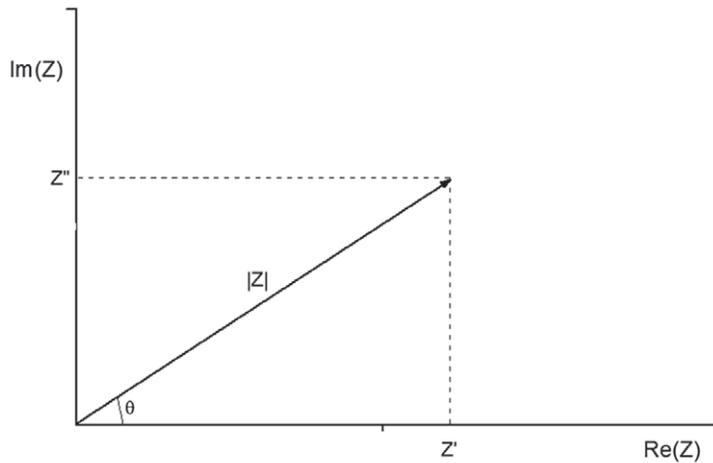


Figura 1: A impedância Z plotada como um vetor planar usando coordenadas retangulares

Fonte: Dos autores (2015)

A Espectroscopia de Impedância pode ser definida como um mapeamento de permissividade complexa (constante dielétrica) de um composto em diferentes frequências. A parte real da permissividade de um fluido diminui quando se aumenta a frequência se ocorrer um relaxamento dielétrico. O decréscimo da parte real da permissividade será sempre seguido por um pico na parte imaginária, que pode estar relacionado com a frequência de absorbância do composto (TJOMSLAND et al., 1996). A Figura 2 mostra um típico espectro de impedância.

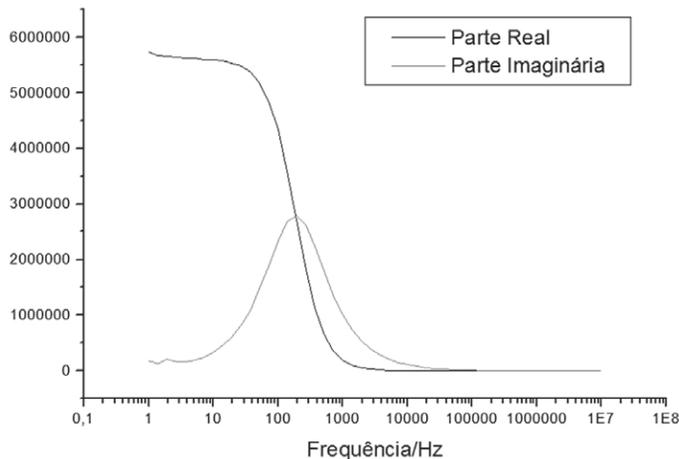


Figura 2: Espectro de impedância obtido para uma solução de petróleo em n-heptano

Fonte: Dos autores (2015)

Várias são as maneiras de se certificar da qualidade de uma medida e de estabelecer o erro envolvido no próprio processo de medição. Para um sistema invariante (equilíbrio), espera-se que a diferença entre medidas sucessivas seja praticamente zero ou esteja entre limites aceitáveis, por exemplo, menor que 5%. Quando o sistema não é invariante (fora do equilíbrio), as duplicatas podem apresentar diferenças significativas, além disso, erros instrumentais também podem mostrar diferenças entre a primeira e a segunda medida (MILLER; MILLER, 2002). Uma análise estatística criteriosa permite distinguir as inconsistências existentes em qualquer tipo de medida.

A análise multivariada corresponde a um grande número de métodos e técnicas que utilizam simultaneamente todas as variáveis na interpretação teórica do conjunto de dado (MOITA NETO; MOITA, 1998). A análise de agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA) são duas técnicas de análise multivariada (MOURA et al., 2006; SILVA et al., 2009).

A HCA é usada para classificar objetos (amostras) pelos valores de um conjunto de variáveis, dentro de um grupo. Com esse método, as amostras ou variáveis são agrupadas de acordo com suas similaridades. Os resultados são apresentados na forma de dendrograma, permitindo a visualização das distâncias entre os objetos ou variáveis no espaço multidimensional descrito pelas variáveis ou objetos respectivamente (MOURA et al., 2006; TORRES et al., 2006).

A PCA é uma técnica de análise multivariada baseada nas combinações lineares das variáveis originais. O novo conjunto de variáveis, denominadas componentes principais, são ortogonais entre si e, portanto, não correlacionadas. As primeiras componentes principais explicam a maior parte da variância total contida no conjunto de dados e podem ser usadas para representá-lo (MOURA et al., 2006).

Existem diversos métodos de determinação do início de precipitação (IP) de asfaltenos sem, contudo, ter aplicação geral a qualquer tipo de petróleo com qualquer teor de asfaltenos. O interesse neste parâmetro (IP) está em correlacioná-lo com a compatibilidade de petróleos. Para que uma planta petroquímica atenda às exigências de mercado, as mesmas devem ser alimentadas com petróleos de características complementares que fornecerão a matéria-prima em qualidade e quantidade adequadas à refinaria. O processo de mistura desses petróleos é uma etapa crítica, pois a incompatibilidade dos mesmos pode levar à precipitação dos asfaltenos nos dutos da planta industrial, problema que pode causar mudanças no comportamento do fluxo do óleo nos reservatórios, declínio na qualidade do óleo, entupimentos dos poros dos reservatórios, problemas do refino, etc., fatos que elevam os custos do processo causando prejuízos.

Neste trabalho foram analisadas por Espectroscopia de Impedância amostras de três petróleos do mesmo campo de exploração desestabilizadas por diferentes quantidades de heptano. A seguir os dados e os erros experimentais das medidas elétricas desses petróleos foram avaliados. O objetivo principal deste trabalho é avaliar o potencial da técnica utilizada em produzir resultados analíticos confiáveis para seu posterior uso na

determinação do início de precipitação dos asfaltenos por adição de heptano.

A Espectroscopia de Impedância, neste trabalho, será avaliada como técnica analítica capaz de oferecer respostas confiáveis de Impedância complexa de três amostras de petróleos brasileiros quando submetidos à desproteção micelar dos asfaltenos por adição de heptano.

2 Experimental

2.1 Equipamento

As medidas de Impedância Elétrica foram executadas em um Impedancímetro Solartron SI 1260 acoplado a uma interface dielétrica 1296 da mesma marca. A amplitude máxima foi de 500 mV com a frequência variando de 1 Hz a 10 MHz. Como eletrodo, foram usadas duas placas de platina paralelas formando um capacitor separadas por uma distância de 1 cm.

O medidor de impedância é composto de microcomputador pessoal, uma placa de conversão analógica/digital, circuitos elétricos e programa computacional para o controle do instrumento, a aquisição dos dados e seu processamento.

2.2 Amostras

Foram distribuídas em vários *erlenmeyers* amostras de petróleos com diferentes massas previamente medidas. Em cada *erlenmeyer* e em constante e suave agitação, foi adicionado um volume conhecido de heptano o suficiente para 9 mL de mistura; após 3 minutos de agitação, coloca-se uma alíquota da amostra na célula própria e, em seguida, realiza-se a medida de Impedância Elétrica. A Figura 3 resume as etapas do experimento.

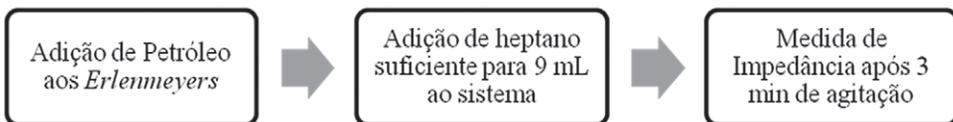


Figura 3: Resumo das etapas do experimento

Fonte: Dos autores (2015)

3 Tratamento Estatístico

Foram medidos 50 pontos (n , tamanho da amostra = 50) em intervalos regulares (escala logarítmica) de frequência em cada alíquota.

O teste t pareado foi aplicado entre as duplicatas de todos os valores de Impedância complexa ($n = 50$) e também aos subconjuntos de alta e baixa frequência ($n = 25$). Para as três amostras de petróleo (A, B e C) o procedimento foi o mesmo.

Para a comparação entre as amostras, efetuou-se para todas elas uma média entre os valores de Impedância para as duplicatas com maior razão mL de heptano/g de óleo (G1) e entre os valores de Impedância para as duplicatas com menor razão mL de heptano/g de óleo (G2). Os limites (maior e menor) foram obtidos em cada petróleo por Análise de Agrupamento Hierárquico.

A Análise de Componentes Principais foi utilizada para cada petróleo buscando identificar o perfil de comportamento elétrico dos mesmos.

Para todos os cálculos estatísticos foi utilizado o *software* SPSS®.

4 Resultados e Discussão

Três amostras de petróleos brasileiros foram analisadas por Espectroscopia de Impedância Elétrica e os resultados obtidos para cada uma delas são discutidos a seguir.

Para cada amostra foram medidas cinco duplicatas com diferentes razões heptano/petróleo. A Tabela 1 mostra o código utilizado para cada amostra.

Tabela 1: Código de diferentes razões heptano/petróleo para as amostras A, B e C

Código	Volume de Petróleo (mL)	Heptano/Petróleo (mL/g)		
		Amostra		
		A	B	C
5	5	0,9092	0,8512	0,896
6	6	0,4487	0,4535	0,4103
7	7	0,2736	0,2314	0,2284
8	8	0,1405	0,1087	0,1011
9	9	-	-	-

O teste t pareado foi aplicado a 50 dados de Impedância complexa, a fim de observar possíveis diferenças entre as duplicatas. A base de dados foi dividida em duas partes iguais, de baixo (LFp) e alta (HFp) frequência para a qual o teste t pareado foi também aplicado. Os resultados para as amostras A, B e C estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de P entre duplicados para as amostras A, B e C

Código	A			B			C		
	p	LFp	HFp	p	LFp	HFp	p	LFp	HFp
5	0,185	0,188	0,358	0,847	0,849	0,333	0,104	0,154	0,447
6	0,044	0,043	0,146	0,100	0,101	0,102	0,394	0,338	0,890
7	0,614	0,619	0,475	0,320	0,325	0,416	0,489	0,494	0,282
8	0,133	0,134	0,697	0,439	0,553	0,261	0,685	0,690	0,327
9	0,202	0,205	0,451	0,599	0,536	0,269	0,370	0,375	0,291

5 Amostra A

O valor de p nos fornece a interpretação que possibilita afirmar se uma duplicata é significativamente diferente ou não da outra. Dessa forma, para um nível de significância de 95% para uma duplicata não apresentar diferença significativa da outra, o valor de p deverá ser maior que 0,05. No conjunto de dados apenas as duplicatas A6A e A6B são discordantes.

Para o teste t dividindo os dados em baixa e alta frequência, o valor de p para a duplicata A6 aumentou (0,146). Nota-se também que os valores de p em alta frequência são maiores que os valores de p em baixa frequência para a maioria das duplicatas.

Para verificar as semelhanças estatísticas entre as duplicatas, fez-se uma análise de agrupamento hierárquico que utilizou todos os dados de frequência e resultou no dendrograma da Figura 4. As medidas A6A e A8B diferiram acentuadamente do conjunto, o que justifica o fato das duplicatas A6 e A8 terem apresentado os menores valores de p entre as demais duplicatas. Neste caso específico, o dendrograma aponta as medidas A6A e A8B como “*outliers*” (pontos fora do padrão esperado), devendo ser descartadas.

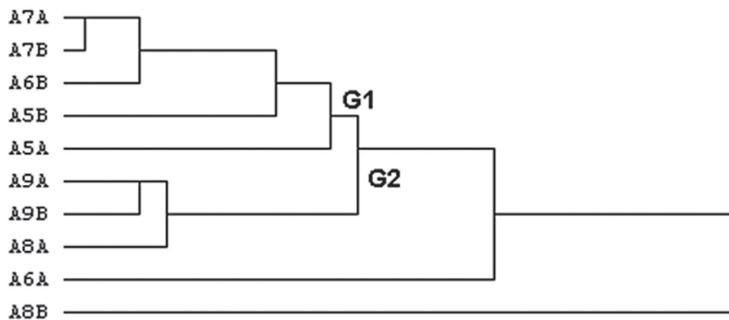


Figura 4: Dendrograma para as duplicatas da amostra A

Fonte: Dos autores (2015)

No dendrograma é possível dividir as duplicatas em dois grupos identificados como G1 e G2, onde o G1 é composto pelas duplicatas A7A, A7B, A6B, A5B e A5A, e o G2 por A9A, A9B e A8A.

A análise dos componentes principais mostrou que uma componente principal do sistema já explica 76% da sua variância. O Gráfico 1 mostra a relação dessa componente principal com a frequência.

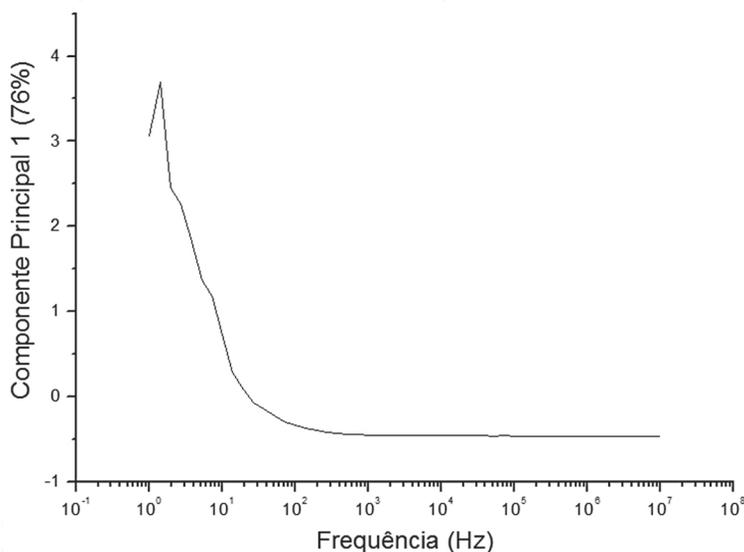


Gráfico 1: Componente principal (76%) versus frequência

Fonte: Dos autores (2015)

Embora o dendrograma aponte dois grupos, G1 (0,27 a 0,91 mL de heptano/g de óleo) e G2 (0 a 0,14 mL de heptano/g de óleo), a existência de apenas uma componente principal relevante descarta a hipótese de transição, vista por Espectroscopia de Impedância, entre os valores de 0,14 a 0,27 mL de heptano/g de óleo.

Observa-se diferença entre os grupos somente na região de baixa frequência. O teste t aplicado para a comparação entre os grupos mostrou que para os 25 primeiros pontos o valor de p é igual a 0,106 e que para os 25 últimos, um valor igual a 0,626, o maior valor encontrado para os pontos na região de frequência mais elevada mostrando boa similaridade entre as duplicatas nessa região. Essa diferença não foi associada à quebra de micelas formadas por moléculas de asfaltenos; a liberação de substâncias polares aumenta o caráter polar do meio, aumentando o sinal elétrico. Pois isso acarretaria o aparecimento de mais um padrão elétrico e, conseqüentemente, outra componente principal relevante.

6 Amostra B

O teste t pareado foi aplicado entre as duplicatas e os valores de p obtidos são mostrados na Tabela 2.

O menor valor de p foi encontrado para a duplicata B6 (0,100). Para as outras duplicatas, os valores foram elevados, como esperado para duplicatas.

A Figura 5 traz um dendrograma que agrupa as duplicatas de acordo com suas Impedâncias complexas, obtidas em 50 valores de frequência.

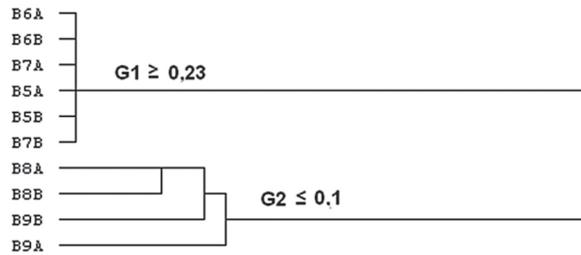


Figura 5: Dendrograma para as duplicatas da amostra B

Fonte: Dos autores (2015)

Observe que é possível dividir as duplicatas em dois grupos, G1, composto pelas duplicatas B5, B6 e B7, e G2, composto pelas duplicatas B8 e B9. Considerando os dados da Tabela 1, é clara a divisão dos grupos de acordo com a razão mL de heptano/g de óleo, onde G1 apresenta as duplicatas com maiores razões heptano/óleo e G2 as duplicatas com menores razões heptano/óleo.

A análise das componentes principais mostrou a existência de duas componentes principais para o sistema; a primeira componente principal explica 60% da variância e a segunda componente principal explica 26% da variância dos dados. Na componente principal 1, o maior peso refere-se às duplicatas do G1 e na componente principal 2 às componentes do G2. Portanto, indica uma transição de comportamento elétrico entre as razões 0,11 e 0,23 mL de heptano/ g de óleo.

O Gráfico 2 mostra a relação das componentes principais com a frequência. O perfil das curvas assinalaram os diferentes padrões de comportamento elétrico das dispersões com alta razão heptano/petróleo (CP1) e baixa razão heptano/petróleo (CP2).

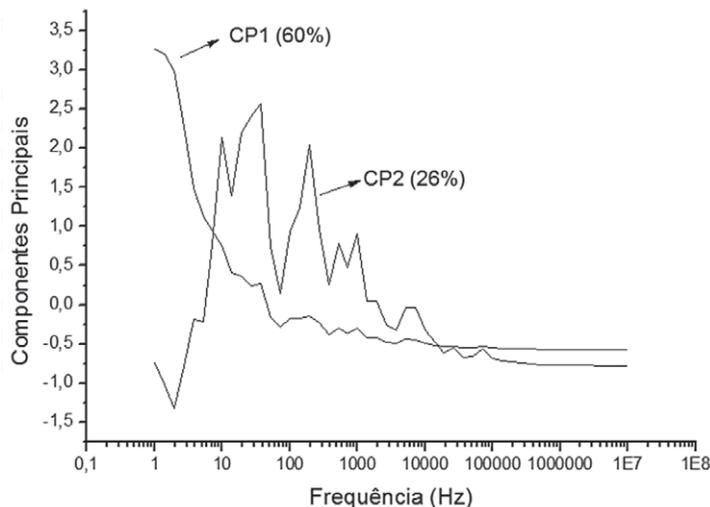


Gráfico 2: Componentes principais 1 e 2 versus frequência para a amostra B

Fonte: Dos autores (2015)

7 Amostra C

Para a amostra C também se realizaram análises em cinco duplicatas. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para o teste t para essa amostra.

As duplicatas da amostra C apresentaram valores de p maiores que 0,05, ou seja, as duplicatas podem ser consideradas iguais entre si. O menor valor de p para essa amostra foi encontrado para a duplicata C5 (0,104).

A análise de agrupamento hierárquico para a amostra C forneceu o dendrograma mostrado na Figura 6.

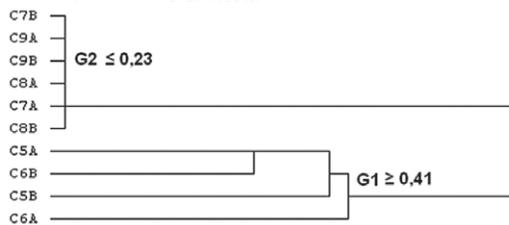


Figura 6: Dendrograma para as duplicatas da amostra C

Fonte: Dos autores (2015)

As duplicatas C6, C7 e C8 apresentam o mesmo nível de similaridade e formam um grupo denominado G2. As duplicatas C5 e C6, que formam o grupo G1, diferem acentuadamente do conjunto das duplicatas. A observação dos dados para essas duplicatas, mais uma vez, mostra que o G1 e o G2 diferem também pela razão mL de heptano/g de óleo.

O Gráfico 3 mostra a relação das componentes principais com a frequência, em que, na componente principal 1, o maior peso refere-se às duplicatas do grupo G2, e a componente principal 2, às duplicatas do G1.

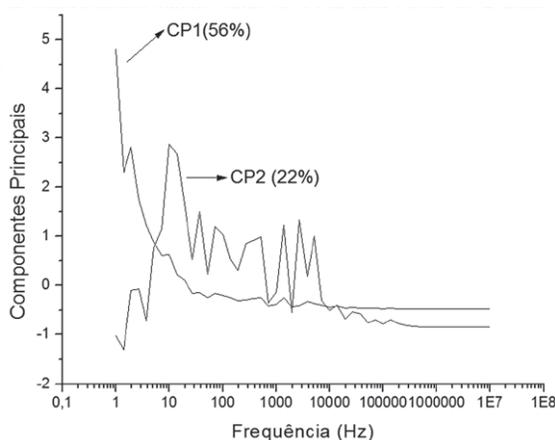


Gráfico 3: Componentes Principais versus frequência para a amostra C

Fonte: Dos autores (2015)

Os dois padrões de comportamento elétrico indicam transição entre as razões de heptano/petróleo na faixa de 0,32 a 0,41 mL de heptano/g de óleo.

8 Comparação entre as amostras

Todas as duplicatas das amostras analisadas foram divididas em dois grupos, o G1, com as duplicatas com maior razão mL de heptano/g de óleo, e G2, com duplicatas com menor teor.

Não foi possível identificar a faixa de transição para a amostra A. Para as amostras B e C as faixas de transição estão respectivamente entre 0,11 – 0,23 e 0,23 – 0,41 mL de heptano/g de óleo.

As faixas variam de amostra para amostra, o que resulta da diferença de composição de cada petróleo, resultando em uma diferente resposta elétrica.

O petróleo é uma mistura complexa, e cada petróleo pode apresentar uma composição diferente para essa mistura. Por essa razão, diferentes petróleos podem apresentar respostas elétricas desiguais. Apesar de todas as amostras analisadas nesse trabalho serem do mesmo campo de exploração, não é surpresa encontrar amostras com comportamento diferente com relação a um campo elétrico. Encontrar amostras com comportamentos semelhantes também é natural quando se trata de petróleos de um mesmo campo. Isso é justificado pelo fato do petróleo não ser gerado no campo de exploração, e sim em uma rocha geradora que pode estar a centenas de quilômetros de onde o petróleo é extraído; portanto, petróleos de um mesmo campo podem ter sido gerados em ambientes diferentes.

A mudança de comportamento elétrico identificada nas amostras de petróleo B e C pela adição de heptano pode estar relacionada com o início da precipitação (IP) dos asfaltenos presentes ou apenas mudanças de rearranjos micelares que modificaram o meio.

9 Considerações Finais

A adição crescente de heptano ao petróleo bruto pode gerar mudanças no comportamento elétrico do petróleo. A análise estatística dos dados de Impedância Elétrica obtida por EIS por meio de teste t pareado, HCA e PCA possibilitou a identificação da faixa de transição medida em mL de heptano/g de óleo onde ocorre a mudança de comportamento elétrico.

Agradecimento

Os autores agradecem o apoio da FINEP/Petrobrás ao projeto Precipitação de

Asfaltenos em misturas de Petr6leos: Um enfoque termodinâmico (Referência FINEP 0 2550/06).

Referências

- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2.^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p.606
- GOUAL, L. Impedance Spectroscopy of Petroleum Fluids at Low Frequency. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2090-2094, 2009.
- GOUAL, L. et al. Asphaltene aggregation and impact of alkylphenols. *Langmuir*, v. 30, n. 19, p. 5394-5403, 2014.
- GUIMARÃES NETO, J. M. et al. Impedance spectroscopy analysis in a complex system: Sodium dodecyl sulfate solutions. *J Sol-Gel Sci Techn*, v. 38, p. 191-195, 2006.
- JAMIALAHMADI, M. et al. Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 52, n. 19-20, p. 4624-4634, 2009.
- MILLER, J. N.; MILLER, J. C. *Estadística y quimiometria para química analítica*. 4.^a ed. Madrid: Pearson, 2002.
- MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma Introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 467-369, 1998.
- MOURA, M. C. D. et al. Estudo Multivariado de Solos Urbanos da Cidade de Teresina. *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 429-435, 2006.
- MULLINS, O. C. et al. *Asphaltenes Heavy Oils, and Petroleomics*. New York: Springer, 2007. p. 677
- SILVA, F. L. D. N. et al. Determinação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 56-60, 2009.
- TJOMSLAND, T. et al. Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions. *Fuel*, v. 75, n. 3, p. 322-332, 1996.
- TORRES, E. A. F. D. S.; GARBELOTTI, M. L.; MOITA NETO, J. M. The application of hierarchical clusters analysis to the study of the composition of foods. *Food Chemistry*, v. 99, p. 622-629, 2006.

Artigo recebido em: 25 set. 2014
Aceito para publicação em: 1 jul. 2015