



## ANÁLISE DE INCRUSTAÇÕES POR TÉCNICAS ATÔMICAS/NUCLEARES

Janaína Pinheiro Candeias Garcia

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2010

ANÁLISE DE INCRUSTAÇÕES POR TÉCNICAS ATÔMICAS/NUCLEARES

Janaína Pinheiro Candeias Garcia

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

---

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

---

Prof. Ademir Xavier da Silva, D.Sc.

---

Prof. Alfredo Victor Bellido Bernedo, Ph.D.

---

Prof. Claudio de Carvalho de Conti, D.Sc.

---

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2010

Candeias Garcia, Janaína Pinheiro

Análise de Incrustações por Técnicas  
Atômicas/Nucleares / Janaína Pinheiro Candeias Garcia

- Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XV, 128 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Nuclear, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 118-128.

1. Radiografia Computadorizada.
2. Microfluorescência.
3. Transmissão Gama.
4. Incrustação. I. Lopes, Ricardo Tadeu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

*Este trabalho é dedicado aos meus pais.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais e a toda minha família pelo carinho e apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao professor Ricardo Tadeu Lopes pela orientação e atenção dada a este trabalho.

Ao professor Marcelino pela sua ajuda e apoio.

Aos colegas e funcionários do Laboratório de Instrumentação Nuclear.

Aos amigos Davi e Aline, por compartilharem seus conhecimentos, me ajudando e participando diretamente deste trabalho.

Ao Alexandre pelo apoio e preocupação com a finalização deste trabalho.

Aos demais amigos e amigas do LIN pela amizade e pelo auxílio na execução do trabalho. Em especial Henrique e Larissa, que de alguma forma participaram desta jornada, estando sempre ao meu lado, me ajudando em todos os momentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## ANÁLISE DE INCRUSTAÇÕES POR TÉCNICAS ATÔMICAS/NUCLEARES

Janaína Pinheiro Candeias Garcia

Dezembro/2010

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Programa: Engenharia Nuclear

As incrustações em instalações de prospecção de petróleo, problema relatado desde os anos 30, reduzem a vazão e, conseqüentemente, a eficiência da instalação, prejudicando assim as atividades de exploração e produção de petróleo. Tendo como o principal problema da indústria do petróleo as incrustações nas tubulações, temos como objetivo deste trabalho qualificar estas incrustações através da técnica de microfluorescência de raios X e quantificar através da radiografia computadorizada e da transmissão da radiação gama. As amostras foram retiradas de testemunhos de tubulações usadas na exploração marítima de petróleo da Bacia de Campos. As medidas de perfis e imagens bidimensionais, que representam a distribuição elementar em secções das amostras de incrustações, foram realizadas na linha de Fluorescência de Raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, São Paulo. Para a realização da radiografia, foi utilizado o sistema de radiografia computadorizada da GE, Pegasus CR50P. Para aquisição e tratamento das imagens computadorizadas foram empregados os programas Rhythm Acquire e Review, respectivamente. Assim foi permitido quantificar a atenuação da radiação por cada elemento químico contido na amostra e qualificar esses elementos. Foram encontrados em todas as amostras de incrustações os elementos: Estrôncio, Bário, Cálcio e Ferro. Sendo o Ferro encontrado em abundância ao longo de todas as camadas devido à corrosão das tubulações.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## SCALE ANALYSIS USING ATOMIC/NUCLEAR TECHNIQUES

Janaína Pinheiro Candeias Garcia

December/2010

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Nuclear Engineering

Scales in oil plants prospect, a problem that has been related since the '30s, reduce the leak off and consequently the efficiency of the plant. This jeopardizes the exploitation activities and oil production. The main problem in the oil industry is pipe scale. So the aim of this work is to qualify these scales through the X-ray microfluorescence technique and quantify them through the Computed Radiography and Gamma Transmission techniques. The samples were obtained from pipe used in oil exploitation in the Campos Basin. The measurements of the profiles and bidimensional images, which represent the elemental distribution in sections of scales samples, were carried out in the X-Ray Fluorescence Beamline at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Campinas – Sao Paulo. To perform the radiography it was used a Computed Radiography system – GE Pegasus CR50P. For the acquisition and treatment of the computed images it was employed the Rhythm Acquire e Rhythm Review software, respectively. Then it was possible to quantify the radiation attenuation for each chemical element contained in the sample and qualify them. In all pipe scale samples were found the elements: Strontium, Barium, Calcium and Iron. The iron was found in abundance along the layers due to pipe corrosion.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Incrustações.....	5
2.2 Fluorescência de Raios X.....	16
2.2.1 Radiação Síncrotron.....	18
2.3 Radiografia Computadorizada.....	19
2.4 Transmissão da Radiação Gama.....	23
CAPÍTULO 3.....	27
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	27
3.1 Fluorescência de Raios X.....	27
3.1.1 Processo Físico da Fluorescência de Raios X.....	27
3.1.2 Microfluorescência de Raios X .....	31
3.2 Radiografia Computadorizada.....	42

3.2.1	Processo Físico da Radiografia.....	42
3.2.2	Processo da Criação e Leitura da Imagem.....	45
3.2.3	Caracterização do Image Plate.....	51
3.2.4	Radiografia Computadorizada X Radiografia Convencional.....	52
3.3	Transmissão Gama.....	55
CAPÍTULO 4.....		59
MATERIAIS E MÉTODOS.....		59
4.1	Microfluorescência de Raios X.....	59
4.1.1	Preparação de amostras.....	61
4.2	Radiografia Computadorizada.....	64
4.3	Transmissão da Radiação Gama.....	68
4.3.1	Cálculo da espessura de material do tubo - Simulação.....	72
4.3.2	Cálculo da espessura da incrustação - Simulação.....	74
4.3.3	Cálculo da espessura do fluido - Simulação.....	75
4.3.4	Determinação das espessuras dos materiais.....	76
4.3.5	Perfis Simulados.....	78
CAPÍTULO 5.....		79
RESULTADOS.....		79
5.1	Microfluorescência.....	79
5.2	Radiografia Computadorizada.....	100
5.3	Comparação entre Microfluorescência e Radiografia Computadorizada.....	105

5.4 Transmissão de Radiação Gama.....	110
CAPÍTULO 6.....	115
CONCLUSÕES.....	115

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Depósito de incrustação na tubulação.....	2
Figura 3.1 – Esquema de produção de raios X característicos..	28
Figura 3.2 – Processos básicos da fluorescência de raios X.....	31
Figura 3.3 – Esquema representativo da varredura de uma amostra. ....	34
Figura 3.4 – Geometria para a análise quantitativa da fluorescência de raios X.....	35
Figura 3.5 – Geometria usada no método de transmissão. ....	42
Figura 3.6 – Processo radiográfico. ....	44
Figura 3.7 – Elementos básicos de uma fotomultiplicadora.....	48
Figura 3.8 – Ilustração do processo de formação da imagem computadorizada.....	50
Figura 3.9 – Placa de fósforo de aquisição da imagem computadorizada.....	51
Figura 3.10 – Curva de resposta para uma placa de fóforo comparado com um filme convencional.....	54
Figura 3.11 – Radiação $\gamma$ atenuada por um material homogêneo.....	56
Figura 3.12 – Radiação $\gamma$ atenuada por um material não-homogêneo.....	56
Figura 3.13 – Varredura do feixe numa secção reta do tubo.....	58
Figura 4.1 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. ....	60
Figura 4.2 – Arranjo Experimental.....	61
Figura 4.3 – Tubo A. ....	62
Figura 4.4 – Tubo B.....	62
Figura 4.5 – Amostra de incrustação. ....	63
Figura 4.6 – Componentes da radiografia computadorizada.....	64
Figura 4.7 – Arranjo experimental da radiografia.....	65
Figura 4.8 – Ilustração da tubulação.....	66
Figura 4.9 – Transmissão Gama. ....	68
Figura 4.10 – Estrutura da blindagem do sistema. ....	69
Figura 4.11 - Estrutura básica do SIMDAP.....	70
Figura 4.12 - Arranjo experimental de transmissão gama.....	71
Figura 4.13 - Ilustração da seção transversal do tubo.....	72
Figura 4.14 - Ilustração da seção transversal do tubo para o cálculo da espessura da incrustação.....	74

Figura 4.15 - Ilustração da seção transversal do tubo mostrando as diferentes regiões de atenuação da radiação incidente. ....	76
Figura 5.1 - Mapas bidimensionais da distribuição elementar ao longo da amostra. ....	80
Figura 5.2 – Perfil da amostra do tubo A para o Bário.....	81
Figura 5.3 – Perfil da amostra do tubo A para o Estrôncio. ....	81
Figura 5.4 – Perfil da amostra do tubo A para o Cálcio. ....	82
Figura 5.5 – Perfil da amostra do tubo A para o Cromo. ....	82
Figura 5.6 – Perfil da amostra do tubo A para o Ferro.....	83
Figura 5.7 – Perfis de elementos da amostra do tubo A.....	84
Figura 5.8 – Perfil da amostra do tubo B para o Bário.....	85
Figura 5.9 – Perfil da amostra do tubo B para o Estrôncio. ....	85
Figura 5.10 – Perfil da amostra do tubo B para o Cálcio. ....	85
Figura 5.11 – Perfil da amostra do tubo B para o Cromo.....	86
Figura 5.12 – Perfil da amostra do tubo B para o Ferro. ....	86
Figura 5.13 – Perfis de elementos da amostra do tubo B. ....	87
Figura 5.14 – Sensibilidade para a linha K.....	88
Figura 5.15 – Sensibilidade para a linha L.....	88
Figura 5.16 - Curva de absorção para primeira parte da amostra do tubo A.....	89
Figura 5.17 - Curva de absorção para segunda parte da amostra do tubo A. ....	90
Figura 5.18 - Curva de absorção para terceira parte da amostra do tubo A. ....	90
Figura 5.19 - Curva de absorção para quarta parte da amostra do tubo A. ....	91
Figura 5.20 - Curva de absorção para amostra do tubo B. ....	92
Figura 5.21 – Concentração de cloro na incrustação do tubo A.....	93
Figura 5.22 – Concentração de cálcio na incrustação do tubo A. ....	94
Figura 5.23 – Concentração de cromo na incrustação do tubo A.....	94
Figura 5.24 – Concentração de ferro na incrustação do tubo A. ....	95
Figura 5.25 – Concentração de estrôncio na incrustação do tubo A. ....	95
Figura 5.26 – Concentração de bário na incrustação do tubo A.....	96
Figura 5.27 – Concentração de cloro na incrustação do tubo A.....	97
Figura 5.28 – Concentração de cálcio na incrustação do tubo B.....	98
Figura 5.29 – Concentração de ferro na incrustação do tubo B. ....	98

Figura 5.30 – Concentração de estrôncio na incrustação do tubo B.....	99
Figura 5.31 – Concentração de bário na incrustação do tubo B.....	99
Figura 5.32 – Radiografia do tubo A sem incrustação .....	100
Figura 5.33 – Radiografia do tubo A com incrustação.....	101
Figura 5.34 – Comparação dos perfis do tubo com e sem incrustação .....	102
Figura 5.35 - Radiografia do tubo B sem incrustação.....	103
Figura 5.36 - Radiografia do tubo B com incrustação.....	104
Figura 5.37 - Comparação dos perfis do tubo B com e sem incrustação.....	105
Figura 5.38 – Radiografia da amostra do tubo A .....	106
Figura 5.39 – Radiografia da amostra do tubo B .....	106
Figura 5.40 – Perfil da amostra do tubo A .....	107
Figura 5.41 – Perfil da amostra do tubo B.....	107
Figura 5.42 – Amostra do tubo A.....	108
Figura 5.43 – Perfis dos elementos do tubo A dividido em regiões .....	109
Figura 5.44 – Esquematização da varredura de uma tubulação isenta de incrustação .....	110
Figura 5.45 – Perfil da tubulação A sem incrustações .....	111
Figura 5.46 – Perfil da tubulação A com incrustações .....	111
Figura 5.47 – Perfil da tubulação A com e sem incrustação .....	112
Figura 5.48 – Perfil do tubo B com incrustação .....	113
Figura 5.49 – Perfil do tubo B sem incrustação .....	113
Figura 5.50 – Perfil do tubo B com e sem incrustação.....	114

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais incrustações inorgânicas.....	10
Tabela 2.2 – Solubilidade das principais incrustações em água pura a 25° C.....	13
Tabela 4.1 – Especificações das tubulações .....	61
Tabela 4.2 – Propriedades dos materiais utilizados na simulação.....	77

## **ABREVIATURAS**

E&P - exploração e produção

XRF - fluorescência de raios X

WDXRF - wave-length dispersive X-ray fluorescence

RC - radiografia computadorizada

IP - image plate

PSL - luminescência fotoestimulável

$\mu$ XRF - microfluorescência de raios X

SR - radiação síncrotron

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

QXAS - Quantitative X-Ray Analysis Software

## CAPÍTULO 1

### Introdução

A história do petróleo no Brasil começou no ano de 1858, quando o Marquês de Olinda concedeu a José de Barros Pimentel o direito de extrair betume em terrenos situados nas margens do rio Marau, na Bahia.

Em 1930, depois de vários poços perfurados sem sucesso em alguns estados brasileiros, o engenheiro agrônomo Manoel Inácio Bastos tomou conhecimento que os moradores de Lobato, na Bahia, usavam uma "lama preta", oleosa, para iluminar suas residências. A partir desta informação, foram realizadas várias pesquisas e coletas de amostras da lama oleosa, contudo Manoel não obteve êxito em chamar a atenção de pessoas influentes, sendo considerado "maníaco". Manoel Inácio Bastos não desistiu e, no ano de 1932, foi recebido pelo presidente Getúlio Vargas, no Rio de Janeiro. Na ocasião, o engenheiro agrônomo entregou ao presidente da República um relatório sobre a presença da substância em Lobato [1].

Desde então o petróleo é um importante bem natural brasileiro. O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. O petróleo bruto possui em sua composição, uma cadeia de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas o óleo cru. A distribuição destes percentuais de hidrocarbonetos é que define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo.

Junto com toda a produção de petróleo, existe uma produção de água, cuja quantidade dependerá das características dos mecanismos naturais ou artificiais de produção, e das

características de composição das rochas reservatórios. Essa água produzida da rocha reservatório é identificada pela sua salinidade e composição destes sais.

Para manter as condições de pressão na rocha reservatório, fundamentais para a migração do petróleo para os poços, pode ser efetuada uma operação de injeção de água nas camadas inferiores da rocha reservatório [2].

A água associada às formações rochosas freqüentemente tem, elementos tais como cálcio, estrôncio e bário preferencialmente dissolvidos. Mudanças de temperatura, pressão e vazão podem fazer com que estes íons precipitem-se formando assim depósitos de incrustações, conforme ilustrado na Figura 1.1. Com o tempo, essas incrustações vão se depositando nas paredes dos tubos e equipamentos, diminuindo o diâmetro dos tubos e tornando necessárias ações periódicas de manutenção, como trocas de tubos e abertura de equipamentos para limpeza [3].



***Figura 1.1: Depósito de incrustação na tubulação.***

As incrustações em instalações de prospecção de petróleo, problema relatado desde os anos 30, comprometem o desempenho dos campos de produção de óleo e gás, entupindo tubos e vasos, reduzindo a vazão e, conseqüentemente, a eficiência da instalação, prejudicando assim as atividades de exploração e produção de petróleo (E&P) [4].

Em poços maduros, onde a pressão é insuficiente para fazer o petróleo jorrar de forma espontânea, deve-se injetar água para aumentar a pressão e conseqüentemente, a produção de petróleo. A água injetada, muitas vezes é rica em íons de sulfato que, em contato com íons de bário e estrôncio presentes na água de formação, formam precipitados de baixa solubilidade [5].

Na produção em terra, normalmente a própria água produzida é novamente injetada nos poços; estas águas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de formação de incrustações destas águas. Na produção offshore, a própria água do mar é injetada para aumentar a extração de óleo [6].

Tendo como o principal problema da indústria do petróleo as incrustações nas tubulações e conseqüentemente o entupimento do tubo, temos como objetivo principal neste trabalho quantificar e qualificar estas incrustações através de técnicas atômicas/ nucleares. Usaremos neste trabalho três técnicas atômicas/nucleares: a microfluorescência de raios X, a transmissão gama e a radiografia computadorizada para tal propósito.

No capítulo 2 será descrita a revisão bibliográfica de incrustações, de fluorescência de raios X, de radiografia computadorizada e de transmissão gama.

No capítulo 3 será apresentada toda a fundamentação teórica necessária para compreensão do funcionamento da fluorescência de raios X, abordando temas como o processo físico da fluorescência, a descrição da microfluorescência de raios X e a fonte de excitação, serão abordados também o processo físico da radiografia, a criação e leitura da imagem radiográfica, a caracterização do *image plate* e a comparação da radiografia computadorizada com a radiografia convencional, bem como o princípio da transmissão gama.

No capítulo 4 serão descritos os procedimentos experimentais e equipamentos utilizados para realização deste estudo.

No capítulo 5 serão apresentados o resultado e suas análises.

No capítulo 6 está a conclusão do trabalho.

## CAPÍTULO 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Incrustações

A injeção de água é um método muito usado na indústria do petróleo com o objetivo de se aumentar o fator de recuperação de petróleo dos campos petrolíferos. Em campos marítimos de petróleo, a água de injeção é, tradicionalmente, a própria água do mar. Antes de ser injetada, a mesma pode sofrer alguns tratamentos.

No início, a água produzida é constituída apenas pela água da formação (conata - aquela naturalmente existente no meio poroso junto ao petróleo ou aquífero - aquela proveniente de zonas cem por cento saturadas com água e que normalmente se encontram abaixo ou lateralmente à zona de óleo). Com o passar do tempo, a água produzida irá, progressivamente, ter em sua composição a água do mar injetada. Pode-se dizer que é a partir do “breakthrough” (tempo que a água injetada leva até chegar no poço produtor) da água de injeção que os problemas de incrustações se tornam mais sérios. Portanto, a partir deste momento, o poço deve ser monitorado continuamente.

A água da formação e a água de injeção, quando submetidas a condições termodinâmicas adequadas, reagem entre si fazendo com que sejam depositados compostos insolúveis tais como o sulfato de bário (ou barita), o sulfato de estrôncio (ou celestita) e o sulfato de cálcio (ou anidrita).

Dentre estes compostos, o sulfato de bário é o mais problemático por ser o de menor solubilidade e o de mais difícil remoção.

Existe, na produção do petróleo, um outro tipo importante de incrustação, formada através de um mecanismo completamente diferente do anterior e que também causa diversas perdas de produção. É o caso do carbonato de cálcio.

Este tipo de incrustação pode ocorrer tão logo se inicie a produção de água da formação (conata ou aquífero), ou seja, bem cedo na vida do campo.

Portanto, podem-se diferenciar dois tipos de incrustação quanto ao seu mecanismo de formação. Enquanto o carbonato de cálcio está associado com as variações de pressão, temperatura e pH, o sulfato de bário ocorre, principalmente, devido à mistura entre águas incompatíveis entre si.

Durante o deslocamento da água da formação pela água do mar injetada, a formação e a precipitação do sulfato de bário ocorre na chamada zona de mistura. Esta precipitação, porém, não se acumula em um ponto dentro do reservatório em virtude do contínuo deslocamento desta zona de mistura em direção ao poço produtor. Sendo assim, pode-se admitir que o dano causado no interior do reservatório é desprezível [7,8].

O acúmulo das incrustações ocorre nas proximidades dos poços produtores, provocando restrições na coluna de produção e em outros equipamentos de superfície, causando sérios problemas operacionais e perdas na produção de petróleo.

Além dos problemas anteriores, a precipitação destas incrustações pode vir associada com a presença de íons de rádio que irão co-precipitar com o bário e estrôncio e gerar resíduos radioativos cuja remoção e descarte são perigosos e dispendiosos.

As incrustações de sulfato de bário são comuns em vários campos de petróleo do mundo, daí a importância do conhecimento do seu mecanismo de formação, do tipo e a quantidade de deposição e a sua localização para, em função disto, se tomar medidas preventivas e/ou corretivas.

Os reservatórios cujos mecanismos principais de produção, tais como gás em solução ou capa de gás, não são eficientes para recuperar a maior parte de suas reservas de hidrocarbonetos, são submetidos a uma análise técnica e econômica com o objetivo de se estudar possíveis métodos de recuperação secundária a serem implantados.

A injeção de água é um dos métodos mais usados na indústria do petróleo, pois, além de manter a pressão estática do reservatório em níveis desejáveis, tem por finalidade aumentar o fator de recuperação final do petróleo.

Entre as principais razões para o vasto uso da injeção de água, pode-se citar a disponibilidade da água; o baixo custo de investimento e de operação em relação a outros fluidos; relativamente fácil de se injetar na formação; possui alta eficiência no deslocamento do óleo [9].

A origem da água de injeção pode ser subterrânea, coletada em mananciais de subsuperfície por meio de poços perfurados para este fim; superficial, coletada em rios e lagos; água do mar; água produzida (água que vem misturada com o óleo no poço produtor) [10].

A seleção do tipo de água que será injetada é de vital importância para o sucesso do projeto de injeção de água. Um dos pré-requisitos na escolha desta água é que ela cause o mínimo de dano ao reservatório e aos equipamentos de produção e injeção.

Em campos marítimos de petróleo, esta água de injeção, tradicionalmente, é a própria água do mar. Em poucas situações, ao invés de injetar água do mar, se reinjeta a própria água produzida, mas neste caso, podem-se ter limitações quanto aos volumes disponíveis.

Um projeto integrado de injeção de água consiste, entre outras partes, na caracterização dos reservatórios e fluidos envolvidos, no esquema de injeção adotado e na definição da planta de tratamento da água a ser injetada. O tratamento da água injetada pode ser composto das seguintes etapas:

- desaeração: retirada do oxigênio para evitar a corrosão nos equipamentos de injeção, evitar a cavitação das bombas de injeção e minimizar os processos biológicos aeróbicos. A presença do oxigênio e alguns outros gases na água de injeção causam corrosão nos equipamentos de superfície e de poço, comprometendo a segurança e podendo danificar o reservatório.
- filtração: retirada de partículas em suspensão para evitar o entupimento de poros e a ocorrência de dano à formação;
- adição de aditivos químicos tais como bactericidas. Algumas bactérias podem metabolizar tanto o óleo quanto a água da formação. Existem algumas bactérias que são sulfato-redutoras, isto é, elas metabolizam o sulfato contido nas águas e produzem o H<sub>2</sub>S (gás sulfídrico) que é corrosivo e nocivo à saúde;

- dessulfatação: retirada dos íons de sulfato da água do mar injetada para evitar a formação e a deposição de incrustação próxima dos poços produtores. Este tipo de tratamento não faz parte da maioria dos sistemas de injeção devido ao seu alto custo de investimento e operação.

Rosário e Bezerra em 2001 [11] apresentaram algumas condições fundamentais que devem ser seguidas a fim de se garantir uma análise confiável da água da formação:

- evitar problemas de contaminação com os fluidos de perfuração e de completação;
- após a coleta, efetuar imediata análise química dos fluidos, visando caracterizar aquelas espécies sujeitas a variações de concentrações quando expostas à atmosfera;
- estabilizar e preservar as espécies que podem variar com o tempo.

O dano à formação pode ser definido como qualquer restrição à produtividade ou injetividade dos poços provocada por alterações químicas e/ou físicas tanto na rocha reservatório quanto nos fluidos nela contidos. Estas alterações são provocadas, principalmente, pela introdução de fluidos estranhos ao reservatório durante as operações de perfuração, completação, injeção e outras. O dano pode ser identificado pelos testes de pressão efetuados nos poços e, também, pelas altas taxas de declínio de vazão não associadas a uma depleção (redução da pressão estática do reservatório devido à produção de fluidos) compatível.

Dentre os principais mecanismos de dano à formação pode-se citar: a incompatibilidade química entre as águas de formação e do mar injetada que provoca a precipitação de sais como o sulfato de bário; a incompatibilidade dos fluidos estranhos ao

reservatório com os minerais da rocha; a alteração de molhabilidade (tendência de um fluido preferencialmente aderir à superfície de uma rocha em presença de um outro fluido imiscível); precipitação de frações pesadas do óleo; inchamento de argilas.

De acordo com o “American Standard Test Method”, as principais incrustações inorgânicas são apresentadas na Tabela 2.1 [12].

*Tabela 2.1: Principais incrustações inorgânicas.*

Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Acmita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Hidroxi-Apatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Analcita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fosfato de Magnésio	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$
<b>Anidrita</b>	<b><math>\text{CaSO}_4</math></b>	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Aragonita	$\text{CaCO}_3$	Quartzo	$\text{SiO}_2$
<b>Barita</b>	<b><math>\text{BaSO}_4</math></b>	Serpentina	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Ferro	$\text{Fe}$
Burqueita	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	Siderita	$\text{FeCO}_3$
<b>Calcita</b>	<b><math>\text{CaCO}_3</math></b>	Sílica (amorfa)	$\text{SiO}_2$
Carbonato de Ferro	$\text{FeCO}_3$	Sulfeto de Ferro	$\text{FeS}$
<b>Celestita</b>	<b><math>\text{SrSO}_4</math></b>	Magnesita	$\text{MgCO}_3$
Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Carbonato de Sódio	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Cobre	$\text{Cu}$	Silicato de Sódio	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	Fosfonato Ferro de Sódio	$\text{NaFePO}_4$
Óxido de Ferro	$\text{FeO}$	Tenonita	$\text{CuO}$
Goetita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tenardita	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Xonotlita	$5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Halita	$\text{NaCl}$		
Hemalita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$		

Em negrito, estão assinaladas as principais incrustações que ocorrem na indústria de petróleo.

Devido ao mecanismo de formação e deposição de incrustação ser bem complexo, é difícil estabelecer uma causa principal. Mackay e Sorbie em 1999 [13] descreveram sucintamente as principais causas da formação das incrustações e suas conseqüências na

produção de petróleo. Entre elas podemos destacar as variações termodinâmicas (pressão, temperatura, concentração, pH) que ocorrem ao longo do processo de produção de petróleo. A variação de temperatura assim como o decréscimo da pressão contribui para o processo que promove a formação de incrustações; a reação química decorrente da mistura de águas quimicamente incompatíveis entre si, sob condições físicas favoráveis. A água da formação encontra-se inicialmente em equilíbrio químico com a rocha e com os hidrocarbonetos presentes. Ao se injetar uma outra água não nativa, estranha ao reservatório, isto é, sem estar em equilíbrio químico com o mesmo, surgem diversos problemas.

Oliveira em 1997 [12] cita, ainda, outras causas de incrustações, como a evaporação da água; as reações químicas microbiológicas: as bactérias sulfato-redutoras liberam o gás sulfídrico como resultado de sua metabolização. Este gás ataca os equipamentos e produzem a deposição de sulfeto de ferro; a troca catiônica entre os cátions da água de injeção e os cátions das argilas. Neste caso, a água se tornará rica em cálcio, resultando na precipitação de carbonato ou, eventualmente, sulfato de cálcio.

Em função da incompatibilidade química da água do mar e da água da formação, poderá ocorrer reação química entre elas. A água da formação (rica em cátions divalentes da família dos metais alcalinos terrosos tais como  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) e a água de injeção (rica em íons sulfatos,  $SO_4^{2-}$ ), quando submetidas a condições termodinâmicas adequadas, faz com que sejam depositados compostos insolúveis tais como  $BaSO_4$  (sulfato de bário ou barita),  $SrSO_4$  (sulfato de estrôncio ou celestita) e  $CaSO_4$  (sulfato de cálcio ou anidrita), conforme as seguintes reações:



Durante a produção de petróleo e água (rica em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ), quando houver redução de pressão ou aumento de temperatura, poderá ocorrer, também, a incrustação de carbonato de cálcio ou calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). A mesma apresenta um mecanismo diferente que envolve um desequilíbrio termodinâmico entre o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  e se dá conforme a seguinte reação:



Assim que a pressão do fluido cai abaixo do ponto de bolha do dióxido de carbono, este sai de solução, sob a forma de gás, e, assim, ocorre a precipitação do  $\text{CaCO}_3$ . Este problema é reforçado com o aumento do pH da solução, devido à liberação do  $\text{CO}_2$ , que reduz ainda mais a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$ .

As maiores quedas de pressão ocorrem na elevação do fluido até a superfície, através das colunas de produção, sendo aí, juntamente com os equipamentos de superfície, os locais mais susceptíveis à formação do  $\text{CaCO}_3$ . Podem ocorrer, também, nas colunas de injeção como resultado do aumento de temperatura nos poços injetores.

À medida que o reservatório vai sendo depletado, o ponto de bolha do  $\text{CO}_2$ , que antes era atingido em algum ponto da coluna de produção, poderá migrar para pontos mais inferiores da coluna e, até mesmo, para dentro da formação.

Este último tipo de incrustação, assim como o carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$  -siderita) e  $\text{FeS}_2$ , pirita, tem a vantagem de serem facilmente removidas através de uma operação de acidificação.

Portanto, a natureza do gerenciamento dos problemas de incrustação varia ao longo do tempo de produção. Inicialmente, os problemas são relacionados com deposições de incrustações de carbonato, pois a primeira água a ser produzida é composta apenas de água da formação. Depois do breakthrough da água do mar injetada, os problemas de incrustações de carbonato tendem a diminuir e os problemas com incrustações de sulfato tendem a aumentar.

Na Tabela 2.2 podemos comparar as solubilidades das principais incrustações da indústria do petróleo, pode-se perceber que o sulfato de bário é o mais insolúvel.

*Tabela 2.2: Solubilidade das principais incrustações em água pura a 25<sup>o</sup> C.*

Incrustação	mg/l
$\text{BaSO}_4$	2.3
$\text{CaCO}_3$	53
$\text{SrSO}_4$	114
$\text{CaSO}_4$	2000

Muitos estudos e trabalhos já foram realizados visando fornecer subsídios para a seleção do melhor método de tratamento de incrustações [14-17].

Podem-se classificar os métodos utilizados para tratamento de poços com incrustação em dois grupos: os métodos corretivos (remoção química e remoção mecânica) e os métodos preventivos (injeção contínua de inibidores de incrustações; dessulfatação da água do mar; reinjeção de água produzida; injeção de água do aquífero).

A escolha de qual método será utilizado passa por uma análise econômica, relação custo versus benefício, que deve ser feita na fase de planejamento do desenvolvimento.

A tendência à utilização de plantas dessulfatadoras como método preventivo tem crescido a cada dia. Porém, a injeção de inibidor de incrustação ainda é o método mais utilizado, e o sulfato de bário e estrôncio têm sido os principais alvos [18]

Uma descrição dos princípios fundamentais da injeção de produtos químicos em poços (inibidor de incrustações) é descrito por Mackay em 1999 [19]. Consiste na injeção, sob pressão, de um inibidor (polímeros, fosfonatos, etc), em concentrações relativamente altas, dentro do reservatório, através dos poços produtores. Em seguida, é feito um repouso para a retenção deste inibidor no meio poroso. Esta retenção pode ocorrer através de dois mecanismos principais: adsorção nos grãos da rocha ou precipitação dentro do reservatório. Quando o poço é recolocado em produção, a água potencialmente incrustante dissolve gradualmente o inibidor que ficou retido no reservatório em uma concentração mínima necessária à prevenção da incrustação, ou seja, para que o tratamento seja bem sucedido, a concentração de inibidor que se dissolve junto com o fluxo de água precisa estar acima de uma concentração mínima efetiva de inibidor por um período de tempo o mais longo possível.

Este tratamento protege a região próxima dos poços produtores (cerca de quatro a seis metros) e os equipamentos de produção. A frequência deste tipo de tratamento é determinada pela concentração residual do inibidor na água produzida. A duração dos efeitos benéficos de um tratamento pode ir de semanas a meses dependendo de alguns fatores, citados por Jordan em 1996 [20], tais como, quantidade de água produzida, do tipo de inibidor e da severidade dos problemas de incrustação.

É fundamental que um planejamento seja feito visando à seleção de um inibidor de incrustação, que usualmente envolve testes laboratoriais para se avaliar a compatibilidade do inibidor com a rocha-reservatório e com os fluidos presentes, além de se avaliar a estabilidade térmica, a retenção do inibidor na formação e sua eficiência [21].

Os testes laboratoriais funcionam como uma pré-seleção dos inibidores. Porém, nenhum teste laboratorial irá reproduzir perfeitamente o processo real de um reservatório de petróleo. É somente através de resultados obtidos de tratamentos anteriores que se poderá fazer uma análise mais confiável, envolvendo o ajuste de histórico nos modelos de previsão disponíveis e, assim, avaliar a eficiência da injeção de inibidores e aumentar as probabilidades dos modelos fornecerem resultados mais acurados nas próximas previsões [19].

Em poços de águas profundas, a utilização freqüente da técnica de injeção de inibidores se torna inaplicável devido aos altos custos envolvidos. Neste caso, é importante a previsão do potencial de incrustação na fase de investimentos para se determinar a necessidade de técnicas como dessulfatação, injeção de água produzida, perfuração de poços em locais que minimizem a incidência de incrustações, completações prevendo os problemas futuros de incrustações.

Mastin em 2003 [22] efetuou uma análise técnica e econômica da estratégia adotada no campo maduro de Dunbar (Mar do Norte) para combater os problemas de incrustação de sulfato de bário. Para simular o fenômeno que ocorre no reservatório, foi utilizado, primeiramente, um modelo físico-químico para caracterizar a mistura dos íons incrustantes e o potencial de incrustação. Depois, utilizou-se um simulador de fluxo para ajustar o histórico de produção do campo. Como conclusão, foi citada a importância de se realizar um estudo deste tipo, na fase de concepção e implantação de um projeto de desenvolvimento de um campo de petróleo sujeito a problemas de incrustações, para se poder avaliar qual a melhor estratégia a se adotar no combate desta incrustação. No caso do campo de Dunbar, a análise, tardia, mostrou que se na fase inicial de investimentos tivesse sido adotado o uso de uma planta de dessulfatação, o retorno econômico seria maior.

Como diversos autores, Bombardeli em 2005, relatou que [23] um dos maiores problemas enfrentados na indústria petrolífera é o processo de incrustação que ocorre em vários equipamentos de troca térmica, intensificado pela necessidade de se processar petróleos brutos cada vez mais pesados. A incrustação representa prejuízos pela queda de produtividade e o tempo despendido em operações de limpeza do equipamento.

## **2.2 Fluorescência de Raios X**

O termo fluorescência foi apresentado por Stokes em 1852, derivado da palavra *fluoride*. Stokes foi o primeiro a estabelecer claramente que a fluorescência era um processo de emissão. O uso da fluorescência para fins analíticos foi sugerido pela primeira vez em

1867 por Goppelsröder, que propôs a análise do Alumínio por meio da fluorescência de uma de suas ligas [24].

Um aspecto inesperado dos espectros discretos de raios X é que nas frequências e comprimentos de onda das linhas variam lentamente de elemento para elemento. A razão é que as características dos espectros de raios X dependem das energias de ligação dos elétrons das camadas internas. A regularidade dos espectros de raios X foi pela primeira vez observada por Moseley [25].

A Fluorescência de Raios X (*XRF*) foi, efetivamente, introduzida como técnica de análise elementar na década de 50, quando os primeiros equipamentos de *XRF* tornaram-se disponíveis comercialmente. Estes equipamentos utilizavam um sistema de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (*WDXRF* - abreviação de *wave-length dispersive X-ray fluorescence*). Nestes sistemas, os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de ondas, obedecendo a Lei de Bragg da difração [26].

Até 1966 a *XRF* era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector [27].

Nichols e Ryon, em 1987, foram os percussores na aplicação da Microfluorescência descrevendo a capacidade da instrumentação utilizando ouro e platina. Este instrumento foi o primeiro utilizado no desenvolvimento comercial da instrumentação. No ano seguinte, mapas elementares geológicos foram demonstrados por Boehme [28].

Keve fez um estudo comparativo entre um sistema de fluorescência de raios X construído em um laboratório e um instrumento comercial, com a finalidade de analisar a capacidade de resolução e o potencial analítico. Contudo, o equipamento comercial disponível

fez com que esta nova tecnologia fosse expandida para um maior número de aplicações. Há uma série de aplicações que utilizam equipamentos construídos em laboratório incluindo: aperfeiçoamento da microeletrônica, mapas de secções de ossos, filmes supercondutores, cabelo humano, ligas de metal, amostras biológicas e minerais, tecidos de osso, partículas ambientais, anéis de árvore e fragmentos de vidro [29].

Celis [30] descreveu um sistema de *XRF* de baixo custo e rápido para análises não destrutivas de minérios de ouro. O sistema utilizava uma fonte de Co-57 para excitar os raios X característicos do ouro (linhas K) e não apresentava interferências de outros elementos presentes na matriz.

Técnicas de fluorescência foram utilizadas por LIU et al. [31] para investigar hidrocarbonetos para descobrir a história de 17 poços de sete bacias sedimentares na Austrália e na Papua-Nova Guiné, incluindo a Exmouth, Barrow, Vulcan, Timor Mar, Cooper, Gippsland, Papua.

As proporções dos componentes no óleo diesel permitem enquadrar, o produto final, dentro das especificações previamente definidas e que são necessárias para permitir um bom desempenho do produto, além de minimizar o desgaste nos motores e a emissão de gases poluidores, gerados na queima do produto. Para fazer este enquadramento é necessário a medição do teor de enxofre, podendo ser feita através da fluorescência de raios X [32].

### **2.2.1 Radiação Síncrotron**

Embora existam outras técnicas que utilizam elétrons ou partículas carregadas para análise multielementar, as vantagens em utilizar-se raios X como fonte de excitação são: baixa energia de dissipação e praticamente nenhum dano térmico na amostra a ser analisada,

logo não há perda de elementos voláteis; as amostras podem ser analisadas sem a necessidade de vácuo e baixo background, resultando em melhores limites de detecção [33].

Prins et al [34] e também Jaklevic et al [35] apresentaram um sistema de fluorescência de raios X utilizando como fonte de excitação a radiação síncrotron. Discutiram a análise de elementos em vários tipos de amostras e, em particular, as vantagens e limitações, relacionadas com as propriedades específicas da radiação síncrotron como também, a influência do múltiplo espalhamento inelástico e o espalhamento Raman. Foi realizada uma detalhada comparação entre os vários modos de excitação de fluorescência de raios X.

Homma et al [36] investigaram as distribuições dos elementos Cu, Se e Zn em rins humanos, através de imagens obtidas usando-se fluorescência de raios X com fonte de radiação síncrotron.

Chen et al [37] mostraram que as fontes de radiação síncrotron possuem importantes características para análise de materiais, principalmente, pela capacidade da determinação da composição elementar e da estrutura molecular.

### **2.3 Radiografia Computadorizada**

A Radiografia Computadorizada (RC) foi inicialmente utilizada somente na área médica, mas recentemente vem ganhando espaço também na área industrial. Esse sistema possui diversas vantagens em relação ao método convencional, especialmente para a inspeção de solda, detecção de corrosão e avaliação de mecanismos de deterioração em tubulações. Outra vantagem, em algumas situações, é que o raio de balizamento de uma radiografia computadorizada é consideravelmente inferior ao estimado para a radiografia convencional, já

que níveis de exposição necessários para obter uma imagem computadorizada de boa qualidade são menores que os necessários para imagem convencional [38].

A RC utiliza *Image Plates* - IP como detectores. Os IPs são placas flexíveis feitas de BaFX:Eu<sup>+2</sup> (X = Cl, Br, I), que utiliza o processo de luminescência fotoestimulável (PSL), para formação da imagem [39].

Para descrever a história do IP é necessário, primeiramente, abordar o fenômeno da luminescência fotoestimulada. Sua descoberta se deu há mais de um século, mas por falta de aplicações práticas, ficou por várias décadas relegada à condição de curiosidade científica. O interesse no fenômeno se renovou na década de 1940, quando foram conduzidas várias experiências em busca de aplicações práticas, mas voltadas principalmente para interesses militares. Nada mais derivou desse trabalho, possivelmente por não se dispor na época da tecnologia do computador.

A primeira aplicação, em 1947, foi produzida, a partir de uma folha de fósforo irradiada com luz infravermelha, uma imagem de luminescência fotoestimulada sobre um filme fotográfico [40].

O início do desenvolvimento do IP e, subseqüentemente, de um sistema de radiografia computadorizada, na Fuji Film Company Ltd., foi descrito como “processamento de imagem” em um projeto de pesquisa do Laboratório de Pesquisa Ashigara, Fuji Photo Film Co. Ltd, em 1971. Esse projeto foi proposto como um desenvolvimento na técnica de radiografia médica para o futuro. O projeto de pesquisa foi posto em prática em abril de 1975 [39].

No mesmo ano, a Kodak patenteou a primeira unidade de leitura do IP, dando origem à moderna radiografia computadorizada. Essas descobertas e a invenção de um sistema de radiografia computadorizada foram anunciadas pela primeira vez no Congresso Internacional de Radiologia em 1981 [41].

No entanto, só em 1983 foi comercializado o primeiro sistema que empregava a tecnologia de fósforo de armazenamento. Sua aceitação passou a crescer consistentemente, primeiramente em meio à comunidade médica do final da década de 1980 e, agora, na comunidade industrial.

A pesquisa do material fotoestimulável que seria utilizado na nova técnica de radiografia estava condicionada a satisfazer alguns requisitos necessários, conforme os itens a seguir [39]:

- a) o material fotoestimulável tinha que ser estimulado pelo laser de He-Ne, já que era o único funcional existente na época;
- b) o tempo de luminescência tinha de ser menor ou no máximo próximo a 1  $\mu$ s de modo a ser feito a varredura sobre o IP em um período de tempo praticável;
- c) ter um coeficiente de absorção de raios X maior ou igual que os intensificadores de imagens da época.

Como resultado da pesquisa de vários materiais, tais como haleto básico de fósforo, sulfetos, haloboratos, halossilicatos, halofosfatos, halogermanatos de metais alcalino-terrosos, em alguns óxidos, sulfatos, boratos e silicatos [42], entre tentativas e erros baseados nas condições acima, os que apresentaram melhor resultado foram, primeiramente o BaFBr:Eu<sup>2+</sup> e, mais tarde, BaFCl:Eu<sup>2+</sup> e BaFI:Eu<sup>2+</sup> [43].

Embora um grande número de materiais apresente como propriedade uma forte luminescência fotoestimulável, a maior parte dos fósforos de armazenamento modernos se enquadram numa classe de haletos de alcalinos terrosos dopados com európio, entre os quais se destaca o flúor-brometo de bário (BaFBr:Eu<sup>2+</sup>) dopado com európio bivalente. Trata-se de um material que se presta particularmente a aplicações de radiografia computadorizada, apresentando resposta de intensidade de fotoluminescência fotoestimulável muito linear

quando exposto à energia dos raios X, além de uma resposta muito rápida com tempo de vida curto. Às vezes são usados outros fósforos, como o flúor-bromo-iodeto de bário (BaFBr/I:Eu<sup>2+</sup>), embora nenhum seja tão comum quanto o BaFBr:Eu<sup>2+</sup> [ 41].

Foi proposto por Takahashi *et al* [44] para a fotoluminescência estimulável em haletos de bário ativados por európio um mecanismo que conquistou grande aceitação, segundo o qual, no processo de obtenção do fósforo, são criadas vacâncias do íon de halogênio, ou centros “F+”. Com a exposição das partículas do fósforo à radiação ionizante, os elétrons excitados passam para um nível de energia mais alto, deixando atrás de si uma lacuna no íon de Eu<sup>2+</sup>. Enquanto alguns desses elétrons imediatamente se recombinam e excitam o Eu<sup>2+</sup>, que passa prontamente a emitir, outros ficam presos nos centros F+ formando centros F metaestáveis, também conhecidos como centros de cor, por causa da palavra alemã “Farbe” (F), que significa cor. A energia armazenada nesses pares elétron-lacuna é a base da imagem latente, que se conserva relativamente estável por várias horas. Apesar de contestado por alguns [45] e apoiado por outros [46], o resultado final desse mecanismo é a luminescência fotoestimulável.

Nesse processo a energia do estímulo primário é armazenada e liberada após um segundo estímulo. Nessas placas, a aquisição da imagem ocorre em duas etapas, primeiramente há a criação da imagem latente e, em seguida, a transformação desta imagem latente em imagem radiográfica [47].

A utilização de IPs introduziu novas e importantes mudanças no modo em que as imagens digitais são adquiridas e exibidas, trazendo com isso uma melhora da qualidade dessa imagem. Quando comparado com o filme convencional, suas características são bem superiores, como, por exemplo, altíssima sensibilidade; maior faixa dinâmica; linearidade superior; boa resolução espacial; além do fato dos dados digitais serem obtidos diretamente no

computador para tratamento de imagens [48,49].

O advento da radiografia digital acarretou numa necessidade de se obter imagens de qualidade com uma dose aplicada mínima possível. Diante desta motivação, alguns trabalhos, restritos apenas à área médica, foram desenvolvidos visando otimizar a técnica radiográfica.

Visando essa otimização, Sandborg et al. [50] desenvolveu um programa computacional que levava em consideração o nível de dose e a qualidade da imagem radiográfica.

Em 1996, Gunarathne relata que um dos grandes problemas na indústria do petróleo e do gás é a deposição de incrustação progressiva, causando grandes perdas de produção durante um período de tempo. A composição e espessura desses depósitos variam muito e não pode ser quantificado com confiabilidade somente por um método. O documento analisa os problemas de detecção de métodos convencionais que afetam a confiabilidade das medições e apresenta trabalhos realizados no desenvolvimento de nova técnica para resolver esse problema [51].

## **2.4 Transmissão da Radiação Gama**

A técnica de atenuação e transmissão da radiação gama é uma ferramenta já consolidada e de grande utilidade na investigação não destrutiva. Diversos trabalhos foram publicados mostrando a aplicação desta técnica nas mais diversas áreas do conhecimento humano.

Na área agrícola, por exemplo, esta técnica foi utilizada para a determinação simultânea de densidade e umidade de solos [52].

Em 1967, Soane já falava que a transmissão gama apresenta várias vantagens para a medição de quantidade de água nos solos [53].

Oliveira em 1998 [54] afirmou que a medida da porosidade de materiais é normalmente dominada por metodologias convencionais. No entanto, a metodologia da transmissão de raios gama é mais precisa, rápida, e permite mostrar resultados da porosidade ponto a ponto em escala milimétrica (ou menor), sem interferir na integridade física da amostra.

Moreira em 2001 estudou a condutividade hidráulica para solos não saturado, que é essencial quando aplicado às situações relacionadas à irrigação, drenagem e transporte de nutrientes no solo, por ser uma importante propriedade para desenvolvimentos de culturas agrícolas. Este trabalho determinou a função Condutividade Hidráulica, em diferentes níveis de profundidade, em colunas de solo indeformado, utilizando a transmissão de raios gama. [55].

A técnica de transmissão gama tem sido utilizado com precisão para o estudo das propriedades de um meio poroso, tais como solo. No estudo de Filiz, os diferentes parâmetros do solo são determinados através da transmissão gama. Foram coletadas amostras do solo de várias regiões da Turquia. Os coeficientes de atenuação de massa de solo seco foram calculados. Além disso, as amostras foram irrigadas através da adição de quantidades conhecidas da água e examinadas. A saturação da água e a porosidade foram estimadas a partir da transmissão para cada amostra do solo [56].

Silva em 2004 apresentou os resultados de um estudo arqueométrico realizado com fragmentos cerâmicos arqueológicos e etnográficos oriundos de duas regiões geográficas

distintas: da região amazônica (centro-sul do Estado do Pará) e da região sul (norte do estado do Paraná) através de transmissão gama [57].

A engenharia química é outra área onde esta técnica é muito aplicada como no estudo da medida de concentrações sem interferir no processo de sedimentação [58].

A utilização de radioisótopos aplicados à indústria se deu a partir da década de 50 devido ao aumento da disponibilidade desses radioisótopos produzidos em reatores nucleares. Apesar de mais de meio século do uso das radiações ionizantes neste campo, a divulgação de trabalhos científicos nesta linha de pesquisa tem sido pequena.

A técnica de transmissão da radiação gama é uma técnica muito efetiva para o diagnóstico e estudo de recintos ou sistemas como torres de destilação [59]. A inspeção de torres de destilação mediante seu perfil de densidades é uma das mais úteis aplicações desta técnica e em geral das aplicações com fontes radiativas seladas [60,61].

O uso de técnicas de atenuação da radiação ionizante para medida de espessura de diversos materiais foi recomendado por Berman em 1954 [62].

Um estudo sobre trincas em tubos com diâmetro entre 300 e 1000 mm e espessuras de 20 a 100 mm, foi feito por Pokrovskii e Malofeev (1975) [63], tendo desenvolvido um sistema que possibilita a varredura radial e axial do tubo localizando as trincas.

No mesmo ano, com intuito de testar a integridade de juntas soldadas de tubulações [64], foi desenvolvido um sistema similar ao anterior (utilizando uma fonte de Irídio-192), para inspeção interna e externa em tubos de diâmetros compreendidos na faixa de 1020 a 1620 mm e espessuras acima de 35 mm.

Fulham e Hulbert [65], em 1975, publicaram a utilização da técnica de transmissão gama para inspeção em torres de grandes dimensões.

Monno [66], em 1985, desenvolveu um sistema para medição de espessura em tubos de pequenos diâmetros utilizando uma fonte de Césio-137 e um detector cintilador.

Drake e Seward [67], em 1989, desenvolveram um sistema para detectar corrosão em tubos revestidos através de uma fonte de radiação (raios-X ou gama) e detector montados sobre um anel de engrenagem que possibilitava a inspeção radial do tubo.

Drabkin [68], em 1992, desenvolveu um método para determinar a sensibilidade de medidores de espessura que utilizavam radioisótopos, que consistia em relacionar a sensibilidade relativa dos detectores devido à radiação transmitida e espalhada e à espessura média do tubo, para avaliar os erros cometidos nas medições.

Uma metodologia para determinar a espessura média de tubos metálicos na presença de isolamentos térmicos, foi desenvolvida por Ramirez e Feliciano [69]. O sistema empregado utilizava uma fonte de Césio-137 e um detector de cintilação alinhados, que se deslocam em movimento linear efetuando a varredura do tubo em inspeção, e apresentando os resultados em forma de gráfico e imagem em tempo real, por intermédio de um microcomputador, podendo a inspeção ser realizada sem a retirada do isolamento térmico e com a planta em operação.

Astuto (1995) [70], desenvolveu um sistema de inspeção de tubos com técnica de transmissão de radiação gama que utiliza uma fonte de Césio-137 e um detector de cintilação, alinhados sobre uma plataforma que se desloca em movimento linear varrendo a seção transversal do tubo.

Gouveia (2000) [71], apresentou um sistema utilizando a técnica de transmissão gama para inspeção de tubos com uso de um detector fotodiodo de CsI(Tl).

## **CAPÍTULO 3**

### **Fundamentos Teóricos**

#### **3.1 Fluorescência de Raios X**

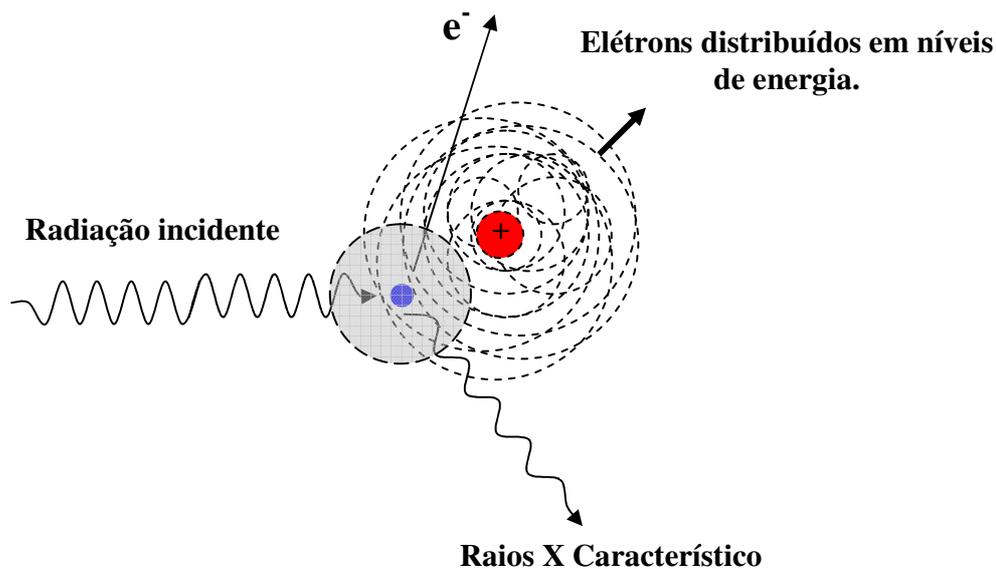
##### **3.1.1 Processo Físico da Fluorescência de Raios X**

A técnica analítica nuclear de fluorescência de raios X (XRF) tem sido utilizada para a avaliação quali-quantitativa da composição química em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. Esta técnica, por ser não destrutiva e instrumental, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos.

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada.

O processo básico de fluorescência de raios X consiste na emissão de raios característicos. Este processo ocorre quando uma amostra ao ser irradiada, libera elétrons de seus orbitais. No rearranjo eletrônico um elétron de um orbital mais externo realiza um salto quântico para preencher a vacância oriunda da ejeção do elétron, emitindo um fóton de energia igual a diferença entre as energias de seu estado inicial e de seu estado final. A Figura 3.1 [80] ilustra tal mecanismo, para as emissões de raios X característicos.

Em fluorescência de raios X, os estados quânticos estão associados a níveis de energias. Como um exemplo de produção de um espectro de raios X, suponha que um elétron do nível K é inicialmente removido do átomo. Na primeira etapa do processo de desexcitação, um elétron do nível L, pode realizar um salto quântico para preencher a vacância. Isto produz uma vacância no nível L, que poderá ser preenchida por um elétron no nível M, deixando uma vacância no nível M que por sua vez será preenchida por um elétron do nível N. O efeito resultante, de cada etapa, é a passagem de uma vacância para um menor nível energético. Quando a vacância atinge o nível de mais baixa energia (banda de valência), ela é preenchida por um outro elétron qualquer, livre, no material.



*Figura 3.1: Esquema de produção de raios X característicos [80].*

Se uma vacância é formada na camada K de um átomo, um elétron de uma camada superior migrará para esta camada liberando um fóton de raios X. Se o elétron vier da camada

$L$  então o fóton é chamado de  $K\alpha$ , se vier da camada  $M$ ,  $K\beta$ , e assim sucessivamente. Estes fótons formam a série  $K$ . Outras séries são formadas quando a vacância se forma em camadas mais externas que a  $K$  [72].

Para que a energia seja conservada em cada um destes saltos quânticos, ocorre a emissão de raios X com energia igual à energia de excitação do átomo, ou seja, igual à diferença entre as energias do orbital onde se formou a vacância e do orbital de origem do elétron que migrou para preenchê-la. Como a energia de um determinado orbital depende do número atômico ( $Z$ ) do elemento, orbitais que possuem mesmo conjunto de números quânticos, mas em átomos de elementos diferentes, possuem energias diferentes.

Sendo assim, saltos quânticos que ocorrem em átomos de elementos diferentes emitem fótons de raios X de energias diferentes. Tais fótons representam uma assinatura do elemento químico, por isso são também chamados de raios X característicos.

Em geral encontramos a denominação de energia crítica de excitação, referindo-se à energia de ligação, visto que essa representa a menor energia que deve ser necessária para que elétrons possam ser ejetados de um átomo. Nessa condição, o átomo com carência de um ou mais elétrons, passa a um estado instável ou ionizado, a qual é a condição necessária para que se inicie o processo que permita a emissão de raios X característicos.

O cálculo aproximado da energia de ligação dos elétrons dos níveis K e L, dos átomos de um elemento, pode ser obtido através da aplicação da teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, levando-se em conta algumas considerações das experiências de Moseley. Esta energia de ligação pode ser calculada através da Equação (3.1.1.1).

$$E \cong \frac{m \cdot e^4 (Z - b)^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (3.1.1.1)$$

onde:

$\underline{E}$  é a energia de ligação do elétron no nível, medida em J;

$\underline{m}$  é a massa de repouso do elétron,  $m = 9,11 \times 10^{-31}$  kg;

$\underline{e}$  é o valor absoluto da carga elétrica do elétron,  $e = 1,60 \times 10^{-19}$  C;

$\underline{Z}$  é o número atômico do átomo;

$\underline{b}$  é a constante de Moseley,  $b = 1$  (nível K) ou  $b = 7,4$  (nível L);

$\underline{\epsilon_0}$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_0 = 8,8534 \times 10^{-12}$  C.N<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>;

$\underline{h}$  é a constante de Planck,  $h = 6,625 \times 10^{-34}$  J.s;

$\underline{n}$  é o número quântico principal do nível eletrônico.

Substituindo os valores de  $m$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$ , e  $h$  na Equação 3.1.1.1, obtemos:

$$E = 2,18 \times 10^{-18} \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (3.1.1.2)$$

Reescrevendo a Equação 3.1.1.2, em termos de elétron-volt, ( $1\text{eV} = 1,60 \times 10^{-19}$  J),

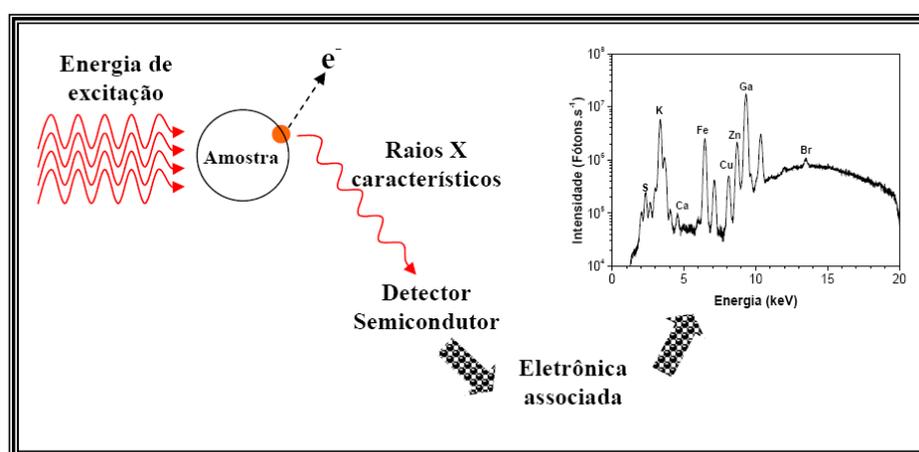
temos que:

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (3.1.1.3)$$

Ao analisarmos as Equações (3.1.1.1) ou (3.1.1.3), verificamos que a energia de ligação, para um dado nível, é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico  $Z$  do elemento. Para retirar elétrons do átomo do ferro ( $Z = 26$ ), são necessários 7,114 keV de energia e, para o nível L, desse mesmo elemento, precisamos de 0,723 keV.

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X, conforme a Figura 3.2 [33].

Entre as vantagens da fluorescência de raios X para a análise química de elementos pode-se citar: (a) adaptabilidade para automação, (b) análise rápida multielementar, (c) preparação simplificada da amostra [73].



*Figura 3.2: Processos básicos da fluorescência de raios X.*

### 3.1.2 Microfluorescência de Raios X

Com o advento da radiação síncrotron, foi possível desenvolver novos avanços na aplicação da XRF. Dentre esses avanços, a microfluorescência de raios X ( $\mu$ XRF) vem sendo usada no mapeamento elementar.

O uso de raios X como fonte de excitação para a radiação característica tem algumas vantagens em relação a outras fontes (elétrons e partículas pesadas carregadas): baixa energia de dissipação e praticamente nenhum dano térmico na amostra a ser analisada; a amostra pode ser analisada no ar, então não há perda de elementos voláteis, e redução do background, melhorando os limites de detecção [74].

A  $\mu$ XRF é uma técnica bastante atrativa para análise local e para o mapeamento elementar em vários tipos de materiais [75]. As principais diferenças entre ela e outras variações da convencional XRF é exatamente sua capacidade de análise espacial, ou seja, é capaz de produzir mapas elementares bidimensionais, a geometria utilizada (em geral  $45^\circ/45^\circ$ ), e as dimensões bastante reduzidas do feixe incidente (da ordem de  $\mu\text{m}$ ). A  $\mu$ XRF não danifica a amostra durante a irradiação, sendo este o principal diferencial da  $\mu$ XRF perante as demais técnicas.

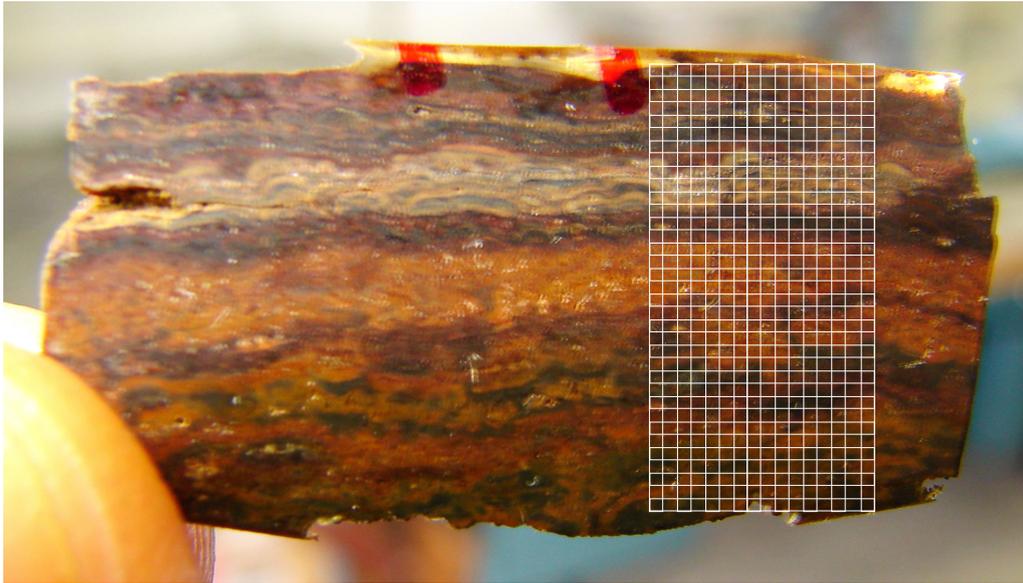
Três diferentes tipos de informação podem ser obtidos através da aplicação da  $\mu$ XRF:

- a) Informação pontual do espectro: a análise pontual fornece uma rápida comparação de materiais heterogêneos os quais são rapidamente analisados através de questões comparativas. Aplica-se na análise de: inclusões, diferenças entre cores, depósitos, fraturas, áreas corrosivas e particulados. A vantagem deste tipo de análise é a

capacidade de analisar diretamente uma específica região, isolando espacialmente esta área de interesse. Ela possui recursos para analisar partículas pequenas e depósitos sem necessidade de preparo da amostra [28].

- b) Perfis: são uma série de pontos espectrais os quais são, em geral, transversos em uma amostra. Perfis podem ser usados para efetuar medidas da distribuição elementar no interior de materiais e possíveis associações que não podem ser determinadas através de um único espectro ou uma análise apenas.
- c) Mapas elementares: É uma combinação de múltiplas linhas. A vantagem de um mapa elementar é analisar a composição de uma superfície inteira. Ele também fornece um impacto visual convergindo em uma significativa quantidade de informações sem a necessidade do uso de extensivas tabelas ou números. Isto é válido quando mapas coloridos são utilizados. As variações nas cores indicam a presença em maior ou menor escala ou a ausência de um elemento na amostra. Os mapas elementares são realizados através de varreduras na amostra com um feixe de raios X e pela coleta dos dados em regiões seccionada de energia. Um compromisso entre a sensibilidade e a velocidade é determinado pelo tempo disponível para resolver o problema [28].

Para obter um mapeamento elementar, a área de interesse é dividida em elementos [74]. Em cada elemento, um espectro de fluorescência de raios X é obtido. Para um mapa razoável, são necessários no mínimo 1000 pixels. Com um tempo de medida de 10 s por elemento, e dependendo do tamanho da amostra (matriz) e das dimensões do feixe, um tempo total de aproximadamente 3-5 horas é necessário para medir a área. A Figura 3.3 esquematiza o mapeamento de uma amostra.

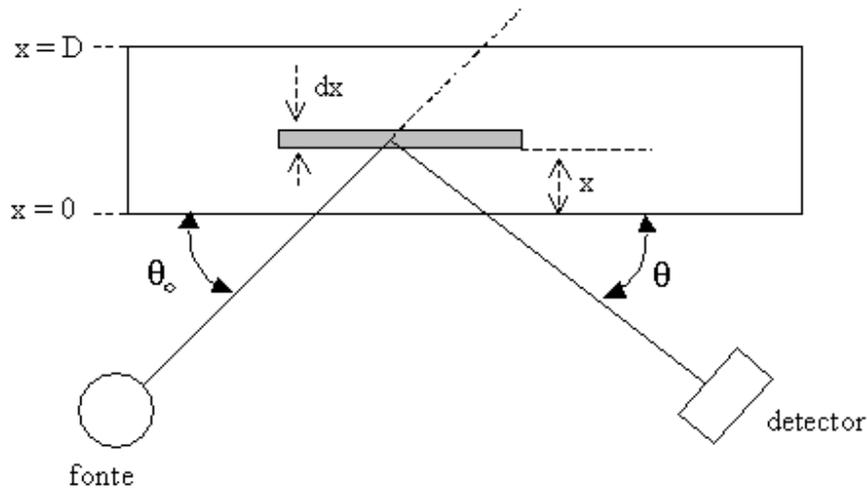


*Figura 3.3: Esquema representativo da varredura de uma amostra.*

A análise por  $\mu$ XRF constitui-se por duas etapas, a primeira consiste apenas na identificação elementar dos componentes presentes em uma amostra. A segunda etapa consiste em uma análise elementar mais profunda, baseada na determinação das proporções em que tais elementos se distribuem ao longo da amostra [76].

Para determinarmos a relação entre a intensidade da radiação fluorescente e a concentração  $W_i$  de um elemento  $i$  em uma amostra, devemos assumir uma amostra com espessura uniforme  $D$  e com densidade  $\rho_M$  [77].

Quando um feixe de radiação colimado com energia  $E_0$  e intensidade  $I_0$  atinge a amostra em um ângulo  $\theta_0$  em relação a sua superfície, a intensidade da radiação fluorescente  $I_i$ , de um elemento  $i$ , produzida numa camada  $dx$  a uma profundidade  $x$ , e que alcança o detector numa direção  $\theta$  em relação à superfície da amostra, Figura 3.4, é o produto de três probabilidades:



**Figura 3.4: Geometria para a análise quantitativa da fluorescência de raios X.**

- a) A probabilidade  $P_1$  ( $P_{nível}$ ): é a probabilidade da radiação de excitação atingir a camada  $dx$  a uma profundidade  $x$ . É a probabilidade da radiação incidente retirar elétrons de um nível de energia:

$$P_1 = e^{-\frac{\mu_0 \rho_0 x}{\sin \theta_0}} \quad (3.1.2.1)$$

Onde:  $\mu_0$  é o coeficiente de absorção de massa da matriz ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) na energia dos fótons incidentes,  $\rho_0$  é a densidade da matriz ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e  $\theta_0$  é o ângulo de incidência entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra.

O valor de  $\mu_0$  pode ser calculado como o somatório dos produtos do coeficiente de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra.

b) A probabilidade  $P_2$  (linha): é a probabilidade da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contidos na camada  $dx$ , resultando na produção de raios X característicos. É a probabilidade que uma determinada linha seja emitida:

$$P_2 = \tau \cdot w \left( 1 - \frac{1}{j} \right) f \cdot \rho \cdot dx \quad (3.1.2.2)$$

Onde:  $\tau$  é o coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) na energia de excitação,  $w$  é o rendimento de fluorescência da camada K,  $j$  é a razão de salto  $K \rightarrow L$  (*jump ratio*),  $f$  é a fração de fótons K emitidos como raios  $K\alpha$  característicos e  $\rho$  é a densidade ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

O coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico exatamente na energia do corte de absorção tem dois valores: um superior, que representa a probabilidade de retirar elétrons de todas as camadas K, L, M, etc., e um inferior, que representa a probabilidade de retirar elétrons de todas as camadas, com exceção da camada K. Assim defini-se razão de salto ou *jump ratio* como sendo a razão entre os valores superior e inferior. Portanto podemos definir essa razão como sendo a probabilidade de retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade das camadas L, M, etc.

O segundo produto da equação, o termo  $(1-1/j)$  indica a probabilidade de ionização da camada K em relação a todas as camadas K, L, M, etc., e então o termo  $\tau \cdot (1-1/j)$  representa o número de ionizações ocorridas na camada K.

Os parâmetros fundamentais  $\tau$ ,  $w$ ,  $j$  e  $f$  para um determinado elemento depende apenas da energia de excitação e podem ser agrupados em um único termo, denominado constante dos parâmetros fundamentais (K) e então, a Equação pode ser reescrita como:

$$P_2 = K \cdot \rho \cdot dx \quad (3.1.2.3)$$

Onde:

$$K = \tau \cdot W \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \quad (3.1.2.4)$$

c) Probabilidade P3 (fluorescência): é a probabilidade do raio X K $\alpha$  produzido na camada dx não ser absorvido na espessura x e, conseqüentemente atingir ao detector, produzindo um pulso eletrônico. É a probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X:

$$P_3 = e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \sin \theta} \cdot \epsilon \quad (3.1.2.5)$$

Onde:  $\mu$  é o coeficiente de absorção de massa da matriz ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\epsilon$  é a eficiência do detector na energia dos fótons característicos e  $\theta$  é o ângulo de emergência (entre a superfície da amostra e a direção do feixe emergente).

A eficiência do detector pode ser calculada teoricamente mediante as dimensões dos componentes do detector (camadas ativa e morta de Si, camada de ouro, janela de Be, etc.) especificados pelo fabricante, distância entre a amostra e o detector, e condições de excitação (sob ar, vácuo ou hélio).

A intensidade da radiação fluorescente dI produzida pelo elemento i contido na camada dx é o produto das três probabilidades P1, P2 e P3 e do fator de geometria G. Ela pode ser escrita como:

$$dI = \underbrace{G \cdot e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \text{sen}\theta_0}}_{\text{P1}} \cdot \underbrace{\tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho \cdot dx}_{\text{P2}} \cdot \underbrace{e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \text{sen}\theta}}_{\text{P3}} \cdot \varepsilon \quad (3.1.2.6)$$

Onde  $G = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2$ , A variável G, denominada fator de geometria, é uma constante de proporcionalidade e depende apenas da geometria do sistema de excitação-deteção, da intensidade da fonte de excitação, e não da concentração elementar.

A Equação 3.1.2.6 pode ser reescrita como:

$$dI = G \cdot e^{-(\mu_0 / \text{sen}\theta + \mu / \text{sen}\theta_0) \cdot \rho_0 \cdot x} \cdot \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho_0 \cdot \varepsilon \cdot dx \quad (3.1.2.7)$$

Os coeficientes de absorção de massa para as energias dos feixes incidente ( $E_0$ ) e emergente ( $E_i$ ) podem ser agrupados da seguinte forma:

$$\chi_i(E_0, E_i) = \frac{\mu_M(E_0)}{\text{sen}\theta_1} + \frac{\mu_M(E_i)}{\text{sen}\theta_2} \quad (3.1.2.8)$$

$\chi_i(E_0, E_i)$  pode ser interpretado como um coeficiente de absorção de massa total.

Podemos reescrever a Equação 3.1.2.8, fazendo as devidas substituições em seus termos, através daqueles definidos pelas Equações 3.1.2.5, 3.1.2.6 e 3.1.2.7, obtendo:

$$dI = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot x} \cdot \rho \cdot dx \quad (3.1.2.9)$$

A Equação 3.1.2.9 ao ser integrada em toda a espessura da amostra D, obtém-se a intensidade da radiação fluorescente I (fótons.s<sup>-1</sup>) emitida por um elemento i, com concentração  $W_i$ , na amostra.

$$I_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i).\rho_i.\frac{1 - e^{-\chi_i.\rho_0.D}}{\chi_i.\rho_0} \quad (3.1.2.10)$$

onde:  $\rho_0.D$  é a densidade superficial de massa da amostra, medida em g/cm<sup>2</sup>;

$\frac{\rho_i}{\rho_0} = W_i$  é a concentração do elemento i na amostra, medida em µg/g ou em g/kg, ou

seja, a concentração fracional do elemento em base de massa. Representa a “densidade” do elemento de interesse em relação à densidade da matriz, e portanto, é a própria concentração do elemento de interesse na amostra. Sendo assim:

$$I = G.\varepsilon.K.W.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi} \quad (3.1.2.11)$$

O produto que envolve os parâmetros fundamentais  $K_i$ , a geometria do arranjo experimental  $G$  e a eficiência da detecção  $\varepsilon_i(E_i)$  representam a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento i na amostra, sendo representado por  $S_i$ .

$$S_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i) \quad (3.1.2.12)$$

A partir desse novo termo, apresentado na equação 3.1.2.12, podemos reescrever a equação 3.1.2.11:

$$I_i = S_i.W_i.\frac{1 - e^{-\chi_i.\rho_0.D}}{\chi_i} \quad (3.1.2.13)$$

A razão apresentada na equação é denominada fator de absorção A para o elemento i na amostra:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi_i} \quad (3.1.2.14)$$

Então podemos reescrever a equação de uma maneira simplificada:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot A(E_0, E_i) \quad (3.1.2.15)$$

Fica claro, a partir da Equação 3.1.2.15, que a determinação da concentração de um dado elemento i em uma amostra, pode ser efetuada através da medida da intensidade da radiação fluorescente, do conhecimento da curva de sensibilidade do sistema e da absorção da radiação na amostra.

O levantamento da curva de sensibilidade elementar pode ser feita utilizando-se amostras padrões de compostos puros ou compostos simples. Neste caso, pode-se calcular o fator de absorção A para estes padrões e com base na medida da taxa de contagem I pode-se estimar a sensibilidade elementar S.

As correções dos efeitos de absorção da radiação nas amostras não podem ser realizadas através de métodos analíticos, uma vez que não conhecemos, a princípio, suas concentrações elementares. Devido a isso, métodos semi-empíricos, tais como o método da emissão-transmissão, vêm sendo desenvolvido com a finalidade de avaliar e corrigir tais efeitos.

O método da transmissão da radiação foi desenvolvido por ANJOS [77], consistindo em uma variação do método da emissão-transmissão. Foi o método adotado neste trabalho para efetuar as correções de absorção nas amostras de incrustação.

Este método assume que a absorção da radiação na amostra pode ser representada por uma função potência, dada por [78]:

$$\mu_M(E) = A.E^B \quad (3.1.2.16)$$

Reescrevendo a equação 3.21 usando logarítimo, obtemos:

$$\text{Ln } |\mu_M(E)| = \text{Ln } |A| + B.\text{Ln } |E| \quad (3.1.2.17)$$

A equação 3.1.2.17 é uma função do tipo  $y = f(E)$ , do primeiro grau, cuja representação cartesiana é uma reta. Assim sendo, seu coeficiente angular é o termo B e seu coeficiente linear é igual a  $\text{Ln}(A)$ . A energia E da radiação incidente representa a variável dessa função. Calculados os valores das constantes A e B, determinamos a curva de absorção da radiação da amostra.

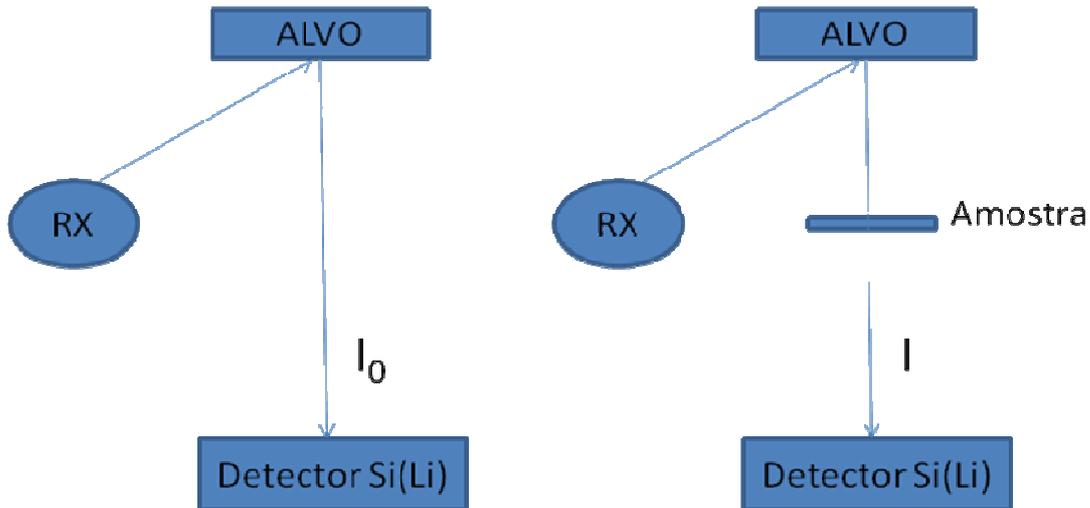
A determinação dos valores de A e B se realiza, experimentalmente, através de medidas de transmissão para algumas energias, sendo os valores de  $\mu_M(E)$  obtidos pela relação:

$$\mu_{i,M}(E) = \frac{1}{\rho.D} \cdot \left( \ln \left| \frac{I_0}{I_i} \right| \right) \quad (3.1.2.18)$$

Onde:  $I_0$  é a intensidade da radiação sem a amostra e  $I_i$  é a intensidade da radiação transmitida na amostra, emitida por um elemento i de um alvo multi-elementar.

As medidas de transmissão se realizam usando-se os raios X característicos emitidos pelos elementos de um alvo multi-elementar. A Figura 3.5 ilustra um esquema do arranjo experimental utilizado no método (de transmissão) para a correção dos efeitos de absorção na amostra.

Os valores de  $\mu_M(E)$ , obtidos experimentalmente, são ajustados a uma reta por meio do método dos mínimos quadrados, ficando assim, determinados os valores de A e B, apresentados na equação 3.1.2.17. Em consequência disso, a curva de absorção da amostra fica caracterizada.



*Figura 3.5: Geometria usada no método de transmissão.*

## 3.2 Radiografia Computadorizada

### 3.2.1 Processo Físico da Radiografia

A radiografia é uma técnica de inspeção não destrutiva fundamentada na absorção diferenciada da radiação pelo objeto que está sendo inspecionado. Quando um determinado corpo de prova é submetido à radiação penetrante, diferentes regiões dele absorverão quantidades distintas desta radiação. Isso se dá devido às diferenças na densidade e variações na espessura do corpo de prova, ou mesmo diferenças nas características de absorção

causadas por variações na composição do material. Essa absorção diferenciada da radiação poderá ser detectada através de um filme, de um tubo de imagem ou mesmo medida por detectores eletrônicos de radiação.

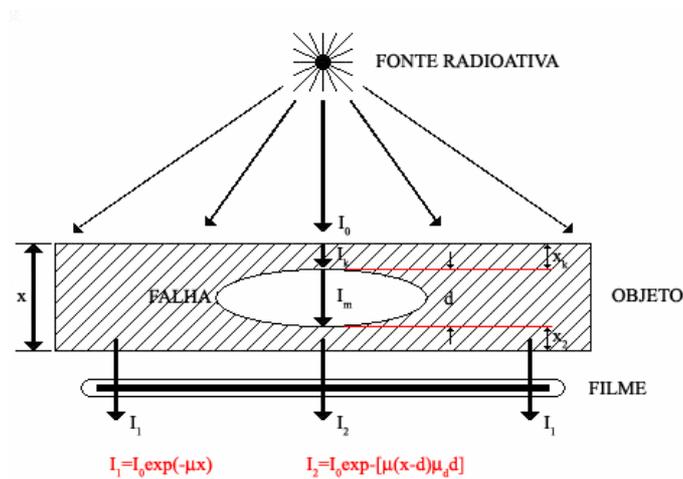
A radiografia é o resultado do uso da radiação para reproduzir a imagem de um objeto em um material fotossensível. Quanto mais denso e espesso for esse objeto, maior será a probabilidade dos fótons do feixe de interagirem com os seus átomos, resultando em um índice menor de transmissão de fótons. Portanto, conforme o feixe emerge do objeto a ser inspecionado, haverá uma variação na intensidade do feixe transmitido, que dependerá da natureza do objeto e da energia da fonte de radiação [79].

Quando um feixe de radiação X ou gama incide sobre um material de espessura  $x$ , parte do feixe é espalhada, parte é absorvida e uma fração atravessa o material sem interagir. A intensidade  $I$  do feixe emergente está associada à intensidade  $I_0$  do feixe incidente, pela Equação 3.2.1 [80].

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.2.1.1)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade da fonte de radiação,  $I$  é a intensidade da radiação após atravessar o material de espessura  $x$ , e  $\mu$  é o coeficiente total de absorção do material, definida como a soma dos coeficientes  $\kappa$ ,  $\sigma$  e  $\tau$ , os quais representam a probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares, respectivamente.

A Figura 3.6 mostra um esquema de como ocorre o processo radiográfico. A descontinuidade aparece no detector devido à variação entre as intensidades da radiação que passa através da parte homogênea do corpo e através da falha. A diferença entre os coeficientes de absorção da radiação  $\mu$  no material e  $\mu_d$  na falha, aumenta com o aumento entre a diferença das densidades do objeto com e sem descontinuidade.



**Figura 3.6: Processo radiográfico.**

Nos últimos anos, a radiografia sofreu uma transição da operação analógica para a digital, já que esta última demonstrou uma conveniência operacional facilitada que não era praticável com o sistema analógico. Atualmente existem diversos tipos de sistemas para aquisição da imagem digital, como, por exemplo, a Radiografia Computadorizada (RC).

A radiografia computadorizada consiste numa técnica de captura da imagem radiográfica em fósforos de armazenamento para posterior leitura e exibição. Diferentemente dos fósforos de “emissão imediata” empregados nas telas intensificadoras de fósforo convencionais, esses fósforos de armazenamento retêm a imagem latente, que permanece estável por um período, antes de decair a um grau avançado de comprometimento da qualidade da imagem. Durante esse período, que pode variar de minutos a dias, dependendo do material do fósforo da tela, a imagem pode ser lida com um sistema de escaneamento que, com a aplicação do software apropriado, reconstrói digitalmente a imagem.

A imagem é lida por escaneamento com luz vermelha ou próxima ao infravermelho para estimular o fósforo, fazendo com que este libere sua energia armazenada sob a forma de luz visível. Esse fenômeno é conhecido como fotoluminescência estimulada, cuja intensidade, assim como nas telas intensificadoras convencionais, é diretamente proporcional ao número de fótons de raios X absorvidos pelo fósforo de armazenamento.

Imagem digital é na realidade um suporte físico que carrega informação. Processar uma imagem consiste em transformá-la sucessivamente com o objetivo de extrair mais facilmente a informação. O processamento e a análise de imagens é uma ciência que permite modificar, analisar e manipular imagens digitais a partir de um computador [81].

### 3.2.2 Processo de Criação e Leitura da Imagem

A Radiografia Computadorizada utiliza placas de fósforo (*Image Plates* - IP) como detectores. Os IPs são placas flexíveis feitas de  $\text{BaFX:Eu}^{+2}$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), que utiliza o processo de luminescência fotoestimulável para formação da imagem.

Os elétrons se encontram normalmente ligados aos íons de  $\text{Eu}^{+2}$ , em uma faixa de energia denominada banda de valência. A radiação, ao interagir com a estrutura cristalina do IP, oxida os íons de  $\text{Eu}^{+2}$  transformando-os em  $\text{Eu}^{+3}$  e o elétron é elevado a um nível de energia maior, denominado banda de condução. Os elétrons tendem a retornar a seu estado fundamental e, para isso, liberam energia no mínimo igual a diferença entre os dois estados de energia envolvidos na transição (banda de valência e condução, em torno de 8,3 eV). Entretanto, a produção de radiação eletromagnética neste processo é bastante ineficiente, sendo a energia normalmente liberada sob a forma de calor e, mesmo se isso não ocorrer os

fótons produzidos estão fora da faixa de luz visível.

Para tornar este processo mais eficiente, durante o processo de fabricação, são introduzidos no cristal impurezas ou ativadores que criam níveis de energia entre a banda de valência e de condução. Esses defeitos são também conhecidos como F-centros ou centros de cor. Por possuírem um potencial de ionização inferior ao cristal, esses centros passam a capturar os elétrons que saem da banda de valência. Os F-centros são metaestáveis de modo que os elétrons capturados possam ser novamente apanhados pelo  $\text{Eu}^{+3}$  [41].

No processo de luminescência fotoestimulável necessita-se de um segundo estímulo. Como os centros de cor absorvem energia quando irradiados com laser vermelho (700 nm), para ler a imagem utiliza-se tipicamente um feixe direcionado de laser de He-Ne. A absorção de energia pelos centros de cor libera elétrons presos com conseqüente emissão de luz azul (390nm) quando esses elétrons liberados se recombinam com as lacunas nos lugares ocupados pelo  $\text{Eu}^{+2}$ , voltando então às suas posições de valência originais. A intensidade da emissão é proporcional à carga presa, que por sua vez é proporcional à absorção original dos raios X .

Os fótons de luminescência possuem comprimentos de onda diferentes dos fótons do laser estimulante. Para evitar que os fótons do laser estimulante sejam transformados em um sinal eletrônico são usados filtros óticos que somente transmitem fótons de luminescência [39].

A velocidade com a qual a varredura é feita com o laser sobre a placa é ajustada de acordo com o tempo de decaimento do sinal luminescente (0,8  $\mu\text{s}$  para o fósforo BaFBr:Eu<sup>2+</sup>), que é um dos principais fatores limitantes para o tempo de leitura do IP.

A potência do feixe do laser determina que fração de energia armazenada será liberada, gerando impactos no tempo de varredura, no efeito de atraso fosforescente e nos

sinais residuais. Lasers com potências altas podem liberar mais elétrons aprisionados, mas em troca há uma perda na resolução espacial, causada pelo aumento da penetração do feixe do laser aumentando o espalhamento da luz estimulada na camada do fósforo. Para garantir que somente os fótons de luminescência sejam coletados pelo sistema, é utilizado um filtro óptico especial, destinado a bloquear a luz estimuladora, que tem uma intensidade muito maior que a luz emitida pelo IP.

A leitura do IP é realizada linha a linha, e no final de cada linha o feixe retorna ao início da próxima linha. Como a placa do fósforo está se movendo simultaneamente, a velocidade de translação é ajustada de modo que a próxima varredura do feixe do laser inicie com um espaçamento igual à área efetiva do foco do laser sobre a placa, garantindo que dimensões de amostra sejam iguais nas direções x e y [41].

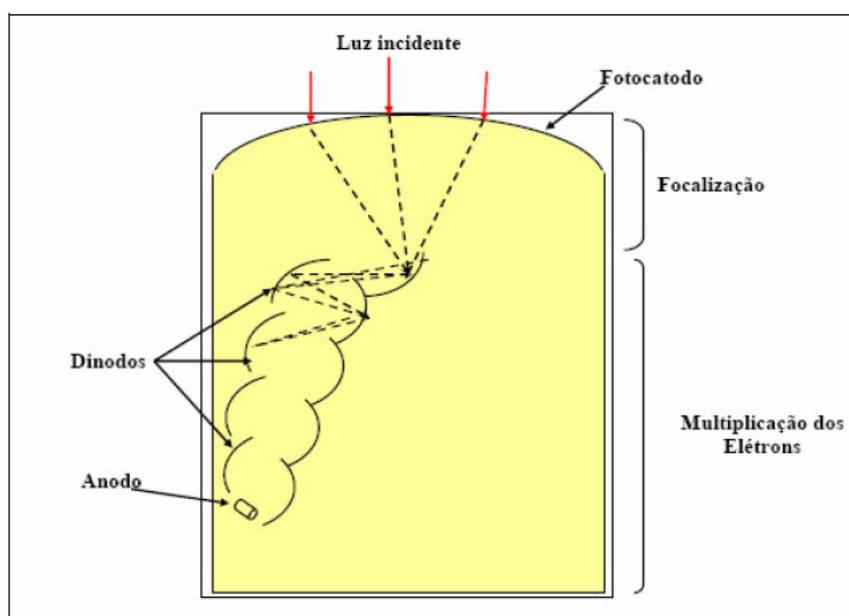
O leitor de radiografia computadorizada é um dispositivo eletromecânico que incorpora todas as funções necessárias para a extração da imagem latente e reconstrução/exibição da radiografia final [48].

Em termos de recursos e design, existe uma certa variação de fabricante para fabricante, mas todos os leitores realizam as seguintes funções básicas: um sistema de alimentação aceita a placa de fósforo numa velocidade uniforme; um sistema de transporte conduz a placa de imagem através de um *scanner* com feixe de laser estimulador; a luminescência fotoestimulada é coletada por um filtro que faz a separação da fotoestimulação contra o espectro da luminescência, uma vez que o feixe de estimulação é várias ordens de grandeza mais intenso que a luminescência (dados da imagem); em seguida, um fotomultiplicador/detector amplifica o sinal; o sinal analógico é convertido em digital e o computador armazena a imagem para as operações subseqüentes, como exibição, inserção de anotações, análise, medição, armazenamento, etc. [82].

O sinal fotoestimulado é emitido em todas as direções a partir do fósforo. Desta forma um sistema de captura óptica (guia coletor de luz) é posicionado na interface fósforo-laser ao longo de toda direção de leitura da placa, de modo a capturar uma porção da luz emitida e a direcionar ao catodo de um tubo fotomultiplicador (PMT).

A fotomultiplicadora tem como função básica coletar a luz produzida na luminescência e transformá-la em pulsos de corrente elétrica. Seus componentes básicos são apresentados na Figura 3.7 [83].

A sensibilidade da janela do fotocatodo do tubo fotomultiplicador é ajustada de modo que somente o comprimento de onda correspondente a luz emitida (390 nm) seja capturado, descartando assim a possibilidade de absorção de fótons de outros comprimentos de onda.



*Figura 3.7: Elementos básicos de uma fotomultiplicadora.*

Os fóton-elétrons emitidos pelo catodo são acelerados e amplificados através de uma série de dinodos dentro do tubo fotomultiplicador. O ganho é dado pelos ajustes de acordo

com a voltagem sobre os dinodos. Assim, um sinal de corrente útil é obtido na saída do tubo. Finalmente, os elétrons são coletados no anodo produzindo um pulso de corrente que pode ser medido por um circuito eletrônico apropriado.

Para ocorrer a digitalização no sinal de saída do tubo fotomultiplicador, deve se determinar antes o máximo e o mínimo do sinal, de modo a se obter o melhor intervalo. Uma vez determinado o fator de ganho do tubo fotomultiplicador, o sinal é comprimido na saída do mesmo. A maioria dos sistemas comprime o sinal de saída com amplificadores analógicos, onde é feita uma relação linear entre a exposição incidente e o sinal de saída.

A saída do tubo fotomultiplicador é medida em uma frequência temporal, coordenada com a taxa de varredura do laser, sendo quantizado a um valor inteiro e discreto dependente da amplitude do sinal e o número total de valores digitais possíveis. Um conversor analógico – digital (A/D) converte o sinal de saída do tubo fotomultiplicador a uma taxa muito mais rápida que a taxa de varredura do laser. Um dispositivo “*pixel clock*” coordena o tempo em que um sinal foi codificado com a posição física na linha de varredura. Dessa forma, é possível estabelecer uma relação entre o sinal e a posição em que ele foi gerado [83].

Durante a leitura, nem toda a energia armazenada na tela é liberada. Para garantir a remoção completa de toda imagem latente, a placa de fósforo de armazenamento é apagada com uma luz de alta intensidade que a inunda por um curto período, permitindo assim que ela seja reutilizada em outras exposições. A etapa do apagamento é, de modo típico, realizada no leitor CR, imediatamente em seguida à etapa de leitura. O tempo de vida de uma placa de imagem de fósforo de armazenamento varia em função do ambiente, das condições de limpeza e do manuseio e, tomados os devidos cuidados, pode com facilidade chegar a atingir milhares de ciclos [48].

A etapa do apagamento pode ser realizada no leitor CR (desde que este possua um

sistema de apagamento acoplado) ou em um equipamento à parte. Na Figura 3.8, pode ser visto o ciclo completo, da captura da imagem à sua leitura.

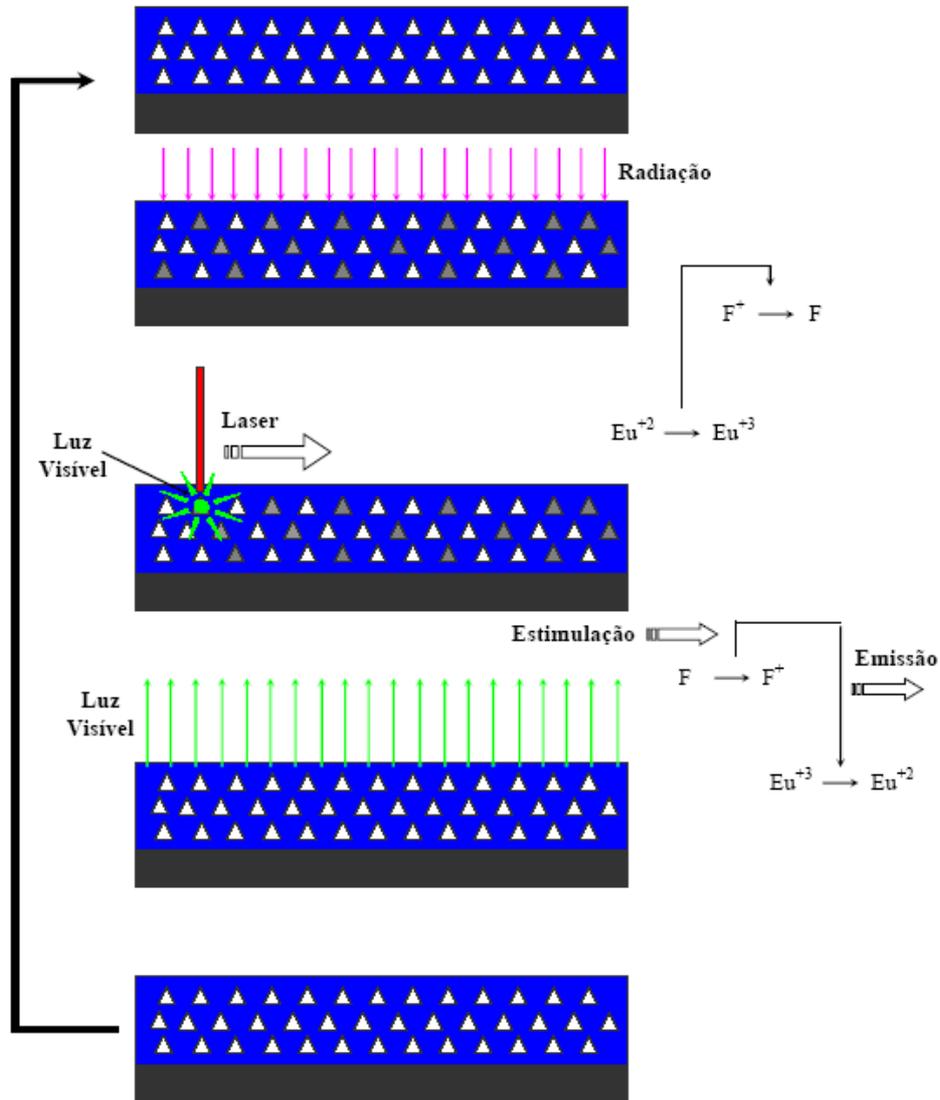


Figura 3.8: Ilustração do processo de formação da imagem computadorizada.

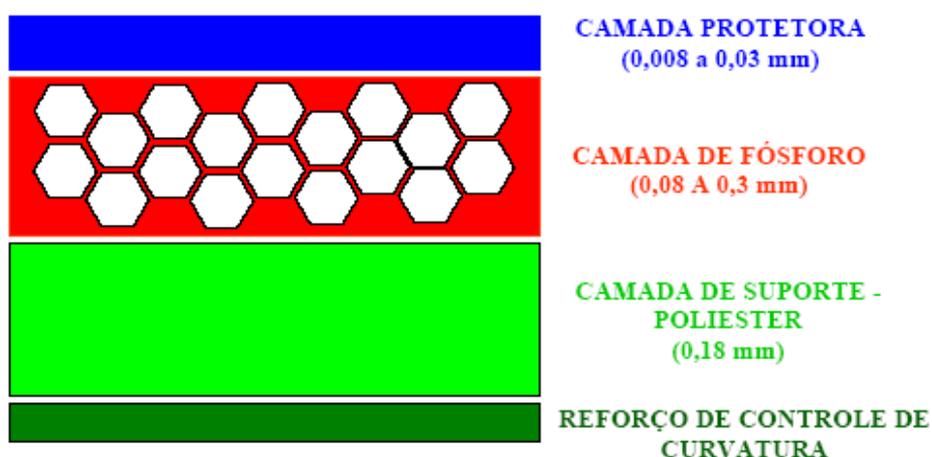
### 3.2.3 Caracterização do Image Plate

As placas de imagem são utilizáveis dentro de uma grande variedade de níveis de energia. Elas podem ser usadas em praticamente todos os níveis de energia, ou seja, de 10 kV a 15 MeV.

O IP é composto de quatro camadas: camada protetora, camada de fósforo, suporte de poliéster e reforço de controle da curvatura. A Figura 3.9 mostra como essas diversas camadas são distribuídas na placa de aquisição da imagem computadorizada.

A camada protetora tem a função de proteger a superfície da placa de fósforo contra arranhões e degradações do meio ambiente, permitindo muitos milhares de ciclos de exposição/leitura; enquanto uma camada de reforço proporciona controle contra a curvatura, permitindo seu transporte correto pelos sistemas do leitor CR.

Apesar da natureza robusta das placas de fósforo, é preciso manuseá-las com cuidado, em ambiente limpo e de acordo com as normas dos fabricantes para obter delas o desempenho e o tempo de vida ótimos que elas oferecem [84].



*Figura 3.9: Placa fósforo de aquisição da imagem computadorizada.*

### **3.2.4 Radiografia Computadorizada X Radiografia Convencional**

Devido a sua alta sensibilidade radiográfica, os IPs são capazes de detectar radiações a baixos níveis, sendo capazes de formar imagem com tempo de exposição inferior do que com filmes convencionais. Porém, este fato os torna altamente vulneráveis a radiações espalhadas, que contribuem negativamente na qualidade da imagem [48].

As dimensões dos IPs estão limitadas a alguns tamanhos específicos disponíveis no mercado, de acordo com cada fabricante e tipo da unidade de leitura do IP. Já com filmes convencionais, é possível adaptar o seu tamanho as necessidades de cada ensaio.

Os IPs tem menor sensibilidade a luz do que os filmes convencionais, podendo inclusive realizar radiografias sem chassis, desde que no local não haja luz excessiva. Além disso, essas placas podem ser manipuladas antes da exposição em locais iluminados, enquanto que os filmes convencionais só podem ser manipulados em locais totalmente privados de luz.

Diferentemente dos filmes convencionais, os IPs podem ser reutilizados por milhares de vezes, desde que sua manipulação seja adequada para que não haja desgaste físico do mesmo.

Em sistemas de radiografia computadorizada, a obtenção da imagem é dada pela leitura do IP com laser. Dessa forma, é eliminada a utilização de produtos químicos e água de lavagem, o que gera uma grande redução do impacto ambiental e de preocupações regulamentares.

Na radiografia computadorizada, o tempo necessário para a visualização das imagens é bastante curto, basicamente o tempo necessário para realizar a varredura do IP. Já o processo de revelação de um filme convencional é bastante demorado, incluindo etapas de revelação,

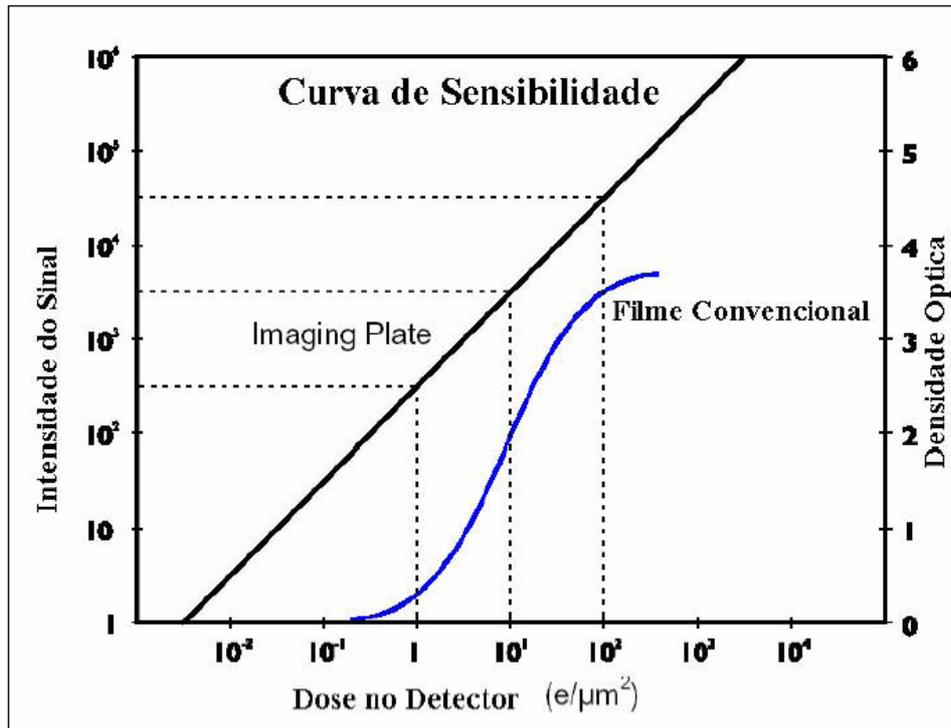
fixação, lavagem e secagem do filme antes que este possa ser visualizado.

Em sistemas de radiografia computadorizada, o processo de quantificação do sinal é direto, e acontece na conversão analógica/digital durante a leitura do IP. Para filmes convencionais, o processo de quantificação é complexo, incluindo equipamentos para digitalizar o filme e programas de processamento de imagem [83].

Na radiografia computadorizada, o número de níveis de cinza é dependente do número de bits usado para quantificação, geralmente 12 ou 16 bits, ou seja, 4096 ou 65536 níveis de cinza. No sistema de radiografia convencional esse número é limitado à visão humana, ou seja, 32 níveis de cinza.

A manipulação da imagem em sistemas de radiografia computadorizada permite a possibilidade de múltiplas operações. Já na radiografia convencional, existe apenas a possibilidade de aumentar ou diminuir a intensidade do negatoscópio e a utilização de lupas e régua milimetradas para analisar as radiografias [41].

O sistema de radiografia computadorizada apresenta uma faixa dinâmica com resposta linear com relação à dose de exposição e extremamente ampla, como pode ser visto na Figura 3.10. Isso permite a captura de imagens de objetos complexos numa única exposição, descartando a necessidade de realizar vários carregamentos de filme ou várias exposições [48].



*Figura 3.10: Curva de resposta para uma placa de fósforo comparado com um filme convencional.*

Na radiografia computadorizada é possível catalogar, gerenciar e armazenar as imagens eletronicamente, com a vantagem de exigir menor espaço físico e de ter um custo menor. Além disso, as imagens podem ser recuperadas numa fração do tempo dos sistemas tradicionais de filme, mais uma vez facilitando e agilizando a tomada de decisões e as análises. Assim deixa de existir um espaço dedicado ao armazenamento de filmes radiográficos, adaptado as suas necessidades. Além disso, as imagens digitais podem ser transmitidas através da rede para qualquer usuário, evitando a necessidade de se transportar fisicamente os filmes radiográficos.

A maior diferença da radiografia computadorizada para a convencional é sensibilidade da Placa de Fósforo, o que pode acarretar uma redução no tempo de exposição de até 90%, dependendo da espessura da amostra.

Todas as vantagens citadas acima mostram que há uma grande economia de custos com relação à execução das radiografias e a visualização, processamento e armazenamento das imagens. O custo de implementação do sistema de radiografia computadorizada não é barato, porém pode ser comparável ao custo da implementação de uma sala escura com equipamento para radiografia convencional. Contudo, os potenciais econômicos dos sistemas de radiografia computadorizada aparecem nos anos seguintes, onde a manutenção e a compra de suplementos para radiografia convencional são necessárias. Deve-se ressaltar que um único *image plate* custa praticamente o mesmo que uma caixa de filmes convencionais, porém é possível realizar muito mais radiografias com este *image plate* do que com toda a caixa de filme.

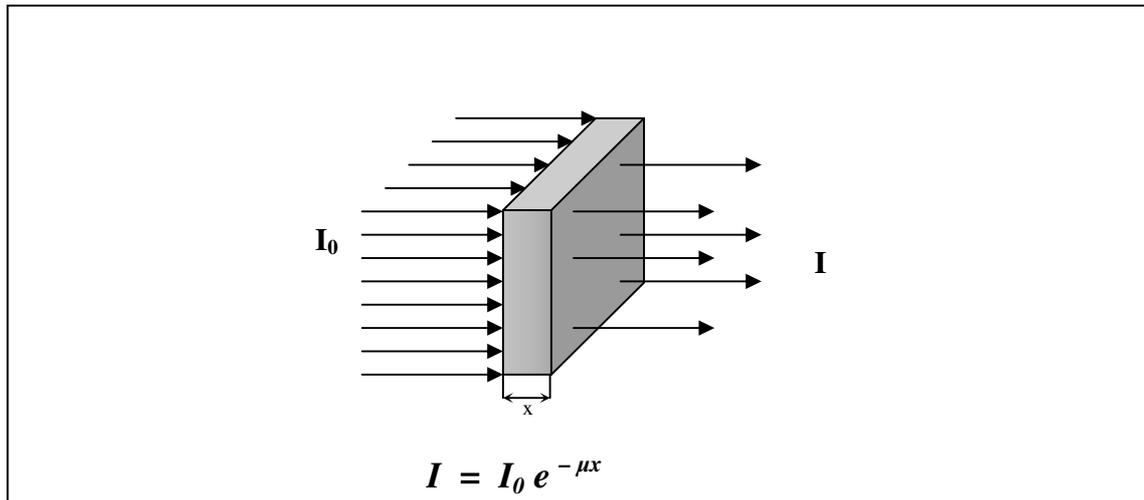
### 3.3 Transmissão Gama

A absorção exponencial que caracteriza a passagem da radiação eletromagnética através da matéria é a Lei de Beer-Lambert, dada por:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (3.3.1)$$

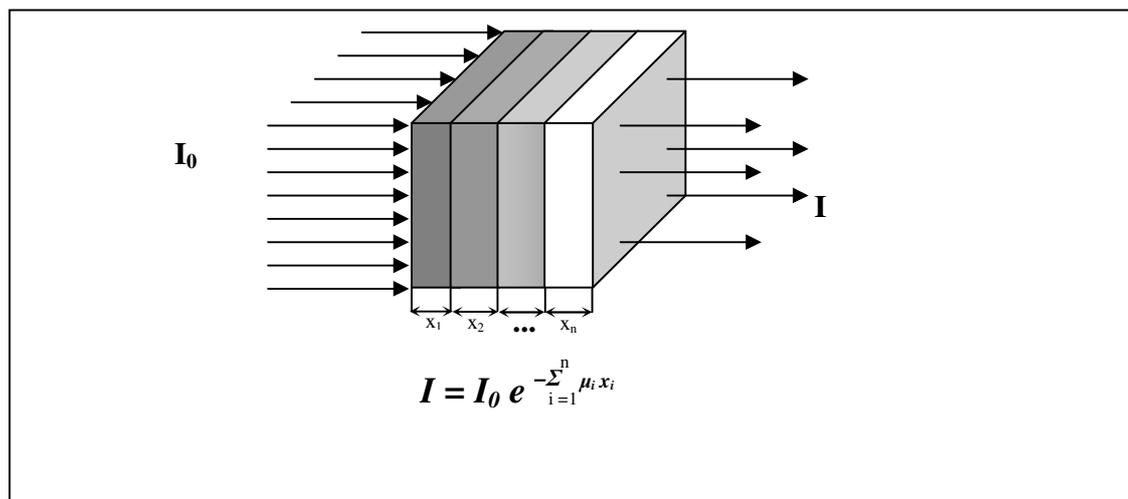
Onde  $x$  representa a espessura do material usado como amostra,  $\mu$  é probabilidade do feixe sofrer atenuação, devido principalmente ao espalhamento Compton, à absorção fotoelétrica ou formação de pares, sendo denominado Coeficiente de Atenuação Total ou Linear,  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente na amostra e  $I$  é a intensidade do feixe emergente da amostra.

Então, quando um feixe de radiação gama monoenergético, de intensidade  $I_0$ , emitido por uma fonte, atravessa um material homogêneo de espessura  $x$ , sofre atenuação, como podemos ver na Figura 3.11 [85].



**Figura 3.11: Radiação  $\gamma$  atenuada por um material homogêneo.**

Para um absorvedor composto de  $n$  camadas de elementos e espessuras diferentes, a intensidade  $I$  do feixe transmitido é ilustrado na figura 3.12.



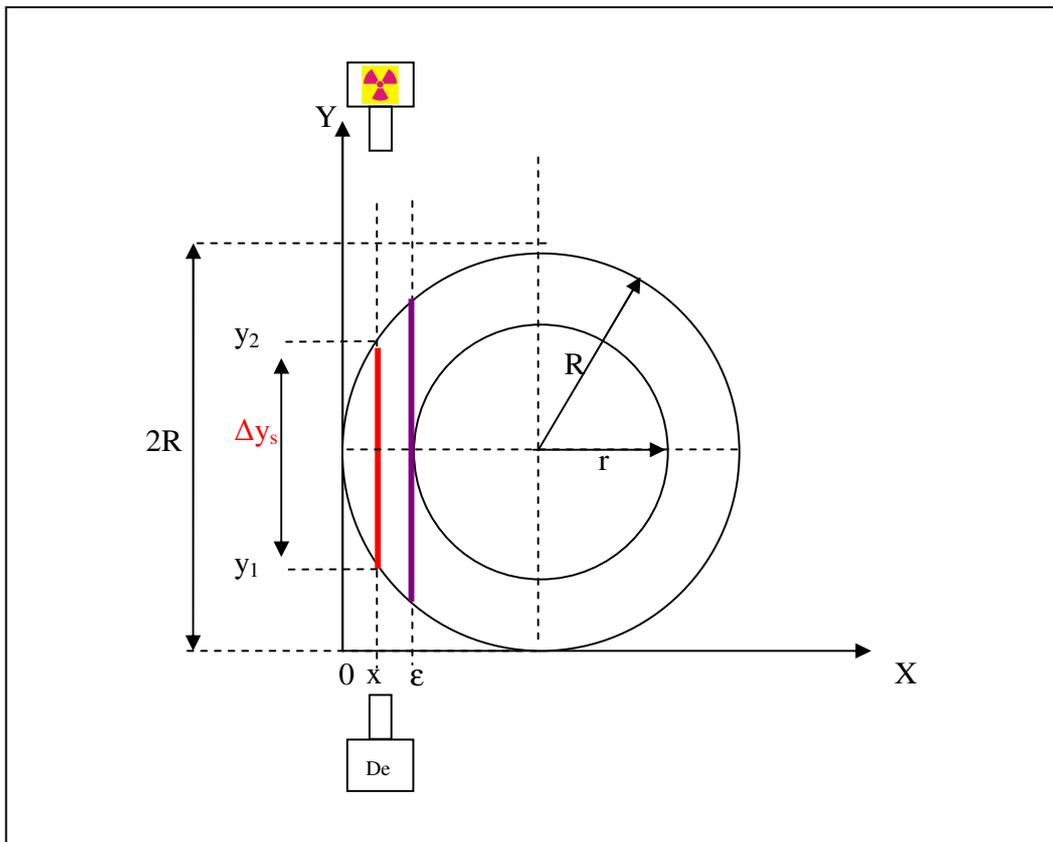
**Figura 3.12: Radiação  $\gamma$  atenuada por um material não homogêneo.**

Como a absorção da radiação depende da espessura do material, um vazio ou uma descontinuidade qualquer situada no interior do objeto examinado se traduzirá por variações locais de intensidade emergente.

Quando a espessura do objeto que está sendo inspecionado aumenta, aumenta também o tempo de exposição devido ao efeito de absorção da radiação através do material. Esse aumento no tempo de exposição também ocorrerá para materiais pesados, já que o coeficiente de absorção de um material varia diretamente com a densidade (massa específica).

O escaneamento gama consiste em deslocar, de forma simultânea, uma fonte radiativa e um detector ao longo da tubulação sob estudo. Ambos costumam estar localizados (ainda que não seja a única possibilidade) em forma diametralmente oposta, ficando a amostra interposta entre ambos. Qualquer outro componente que se encontre no interior da tubulação atenuarão o feixe de radiações em diferentes graus. Em consequência, registra-se a resposta do detector em função da altura, obtendo-se um perfil vertical de densidade no que, com certa prática, pode reconhecer-se cada componente [86]

A Figura 3.13 é a representação do sistema fonte-detector, numa varredura da seção reta do duto, na direção do eixo x.



*Figura 3.13: Varredura do feixe numa secção reta do duto.*

## CAPÍTULO 4

### Materiais e Métodos

#### 4.1 Microfluorescência de Raios X

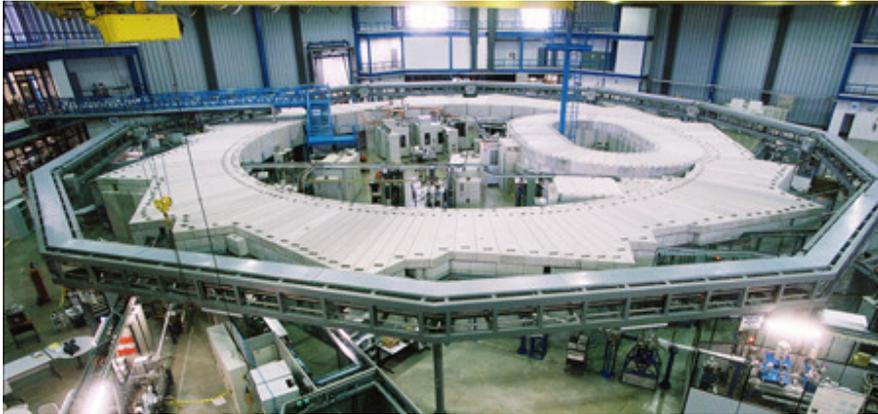
A fonte de excitação utilizada nesse estudo foi a radiação síncrotron (SR). SR é um tipo de radiação eletromagnética emitida quando elétrons sofrem uma deflexão na sua trajetória. A SR possui brilho muito mais intenso do que os emitidos pelos melhores tubos de raios X convencionais [87].

Além disso, a radiação síncrotron é naturalmente colimada e altamente polarizada no plano orbital dos elétrons. Esta polarização pode ser usada para reduzir consideravelmente os processos de espalhamento da radiação na amostra e a baixa divergência vertical permite uma eficiente monocromatização do feixe [88].

A radiação síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas aceleradas em direção ao centro de uma órbita circular [89]. Estas partículas, ao mudarem sua direção através da ação de dipolos magnéticos, emitem uma intensa radiação eletromagnética, de alto brilho espectral, denominada radiação síncrotron. Dipolo é um eletroímã que curva a trajetória do elétron no acelerador circular. O acelerador do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) possui doze dipolos. Cada um deles, curva a trajetória dos elétrons em trinta graus.

Todas as medidas foram realizadas na linha de Fluorescência de Raios X do LNLS, Campinas, São Paulo, ilustrado na Figura 4.1.

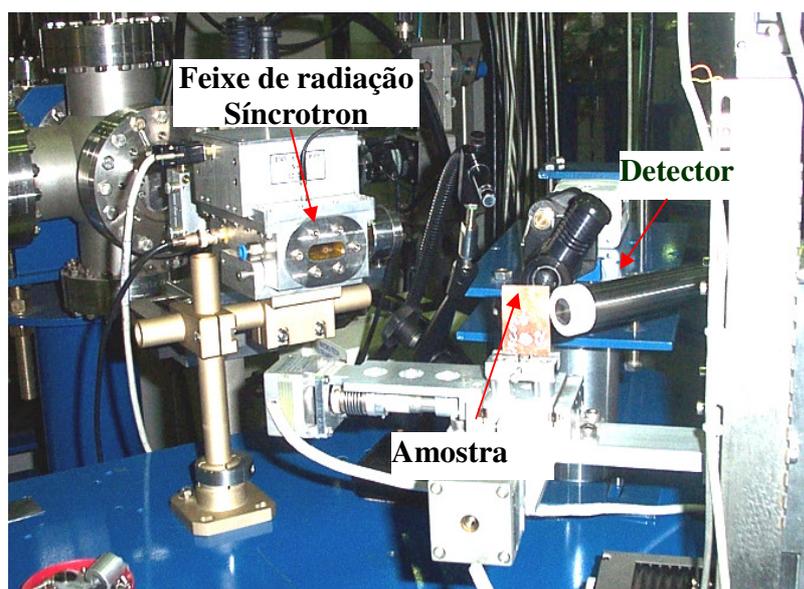
Foi utilizado um feixe branco de radiação síncrotron com energia máxima de 20 keV em uma geometria convencional  $45^\circ/45^\circ$ . Os raios X característicos foram detectados com um detector HPGe com resolução de 140 eV em 5,9 keV.



*Figura 4.1: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.*

A caracterização foi realizada através da obtenção de perfis e imagens bidimensionais que representam a distribuição elementar em seções das amostras de incrustações. As dimensões do feixe para a realização dos perfis foram de  $100\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$  (vertical  $\times$  horizontal) e o tempo de medida foi de 30 s/passos. As dimensões do feixe para a realização das imagens foram de  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  e o tempo de medida foi de 12 s/passos.

As amostras foram posicionadas em uma mesa, como ilustra a Figura 4.2, de posicionamento remoto de três eixos com uma precisão de  $0,5\ \mu\text{m}$  usando uma estação de mapeamento 2D para microfluorescência de raios X. Uma câmera CCD foi utilizada para posicionamento preciso do feixe de luz síncrotron na amostra. Para a identificação das linhas K e L de cada elemento e a determinação das intensidades da radiação fluorescente foi utilizado o software Quantitative X-Ray Analysis Software (QXAS) [90].



*Figura 4.2: Arranjo Experimental.*

#### 4.1.1 Preparação de Amostras

As amostras de incrustações foram retiradas de testemunhos de tubulação denominados A, Figura 4.3, e B, Figura 4.4, usados na exploração marítima de petróleo da Bacia de Campos, especificadas na Tabela 4.1. As mesmas amostras foram utilizadas nas diferentes técnicas apresentadas neste trabalho.

*Tabela 4.1: Especificações das tubulações.*

Tubo	Cor externa	Material	Diâmetro externo	Espessura de parede
A	Verde	Aço	10" = 254 mm	10 mm
B	Preto	Fibra de Vidro	10" = 254 mm	10 mm



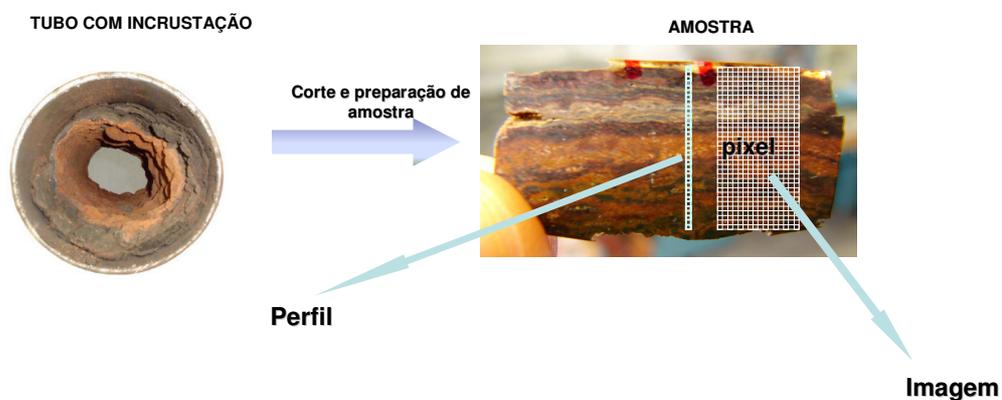
*Figura 4.3: Tubo A.*



*Figura 4.4: Tubo B.*

Após sua retirada das tubulações, as amostras foram resinadas com resina epóxi em uma câmara a vácuo, com o objetivo de preencher os poros das mesmas com a resina. Em seguida, foram colocadas em estufa a 45°C por 12 horas para completar a cura da resina. As amostras resinadas foram cortadas em lâminas e colocadas em uma máquina politriz computadorizada para obtenção de uma superfície polida. Além disso, foi feito um polimento manual com alumina fina diluída em água a fim de obter uma superfície plana com cerca de 1 mm de espessura. Por fim, as lâminas foram levadas para limpeza em ultra-som para remoção do excesso de alumina na superfície.

Resumindo, as amostras foram retiradas de tubulações de exploração de petróleo, passaram por uma preparação para serem resinadas e em seguida foram analisadas através de imagens e perfis, conforme a Figura 4.5.



*Figura 4.5: Amostra de incrustação.*

Para o cálculo da concentração dos elementos nas diferentes camadas foi preciso realizar as curvas de sensibilidade do sistema com amostras padrões de compostos conhecidos e as curvas de absorção da amostra através da técnica de transmissão da radiação, relatado no Capítulo 3.

#### **4.2. Radiografia Computadorizada**

O sistema de radiografia computadorizada é composto por fonte de radiação, IP, scanner (leitor), sistema de imagem eletrônica, processador de imagem digital, monitor e sistema para arquivar as imagens digitais, conforme a Figura 4.6.



*Figura 4.6: Componentes da radiografia computadorizada.*

Neste trabalho foi usada como radiação eletromagnética para a radiografia, a radiação gama, já que esta apresenta um alto grau de penetração.

Foram radiografadas secções de tubulações que foram utilizadas na exploração marítima de petróleo da Bacia de Campos (as mesmas utilizadas nas outras técnicas). Para isto usou-se uma fonte de Irídio-192 com atividade de 20 Ci ( $74.10^{10}$  Bq), posicionada a um metro de distancia do *Image Plate (IP)*. Entre a fonte e o IP foi inserido o tubo, conforme mostrado na Figura 4.7.



**Figura 4.7: Arranjo experimental de radiografia.**

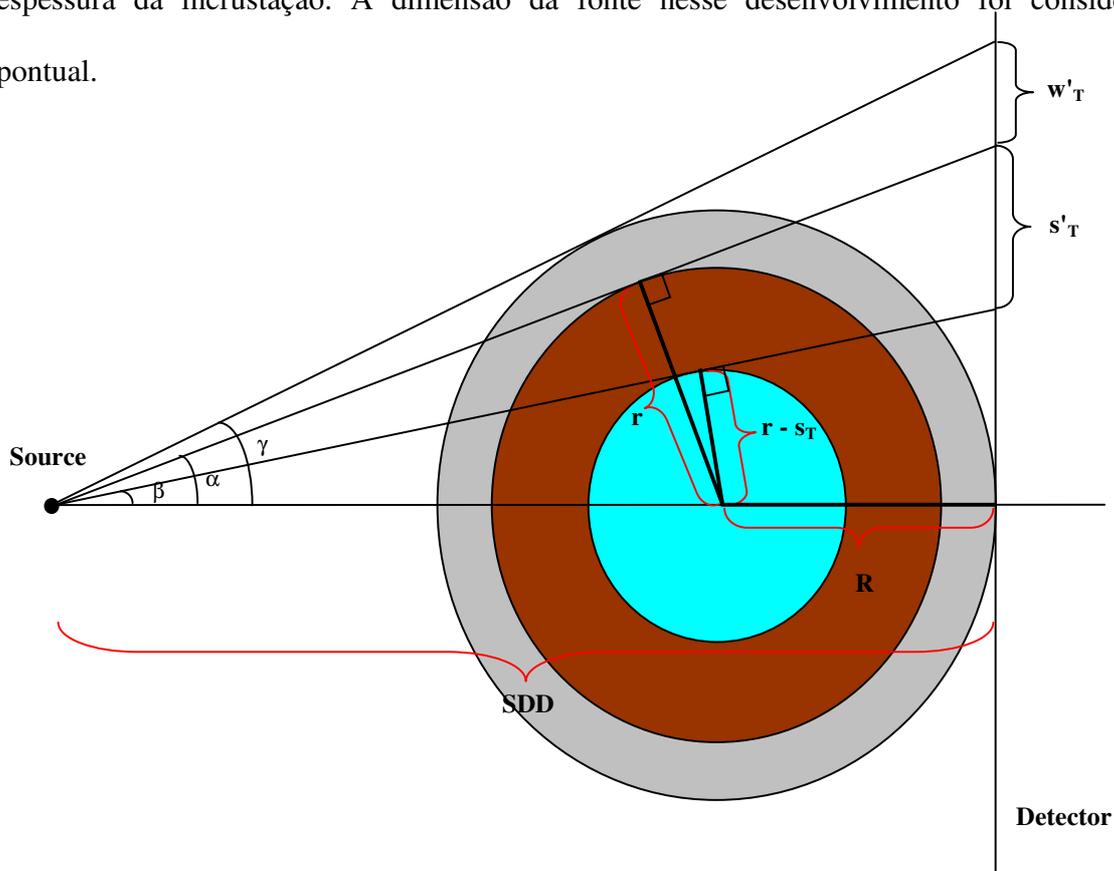
Para realização do trabalho, foi utilizado o sistema de radiografia computadorizada da GE, Pegasus CR50P, composto por um *scanner* e uma estação de tratamento da imagem. No *scanner*, a imagem latente é convertida em um sinal digital e em seguida transmitida à estação de tratamento da imagem. Para aquisição e tratamento das imagens foram empregados os

programas Rhythm Acquire e Rhythm Review, respectivamente. Utilizou-se uma placa radiográfica a base de fósforo (14"x 17"), modelo IPC2, fabricada pela própria GE.

As radiografias dos tubos foram feitas, primeiramente, com incrustações encontradas dentro dele, como ele se encontrava no Parque dos Tubos - Petrobras – Macaé. Posteriormente, as incrustações foram removidas e foram feitas radiografias dos tubos.

Foram traçados perfis nestas radiografias para análise dos diferentes níveis de cinza.

Para conhecer a espessura real das incrustações, tem-se que primeiramente analisar na radiografia a espessura projetada da incrustação, para isso tem-se que conhecer a espessura de parede dos tubos e calcular a projeção dessa parede através da Figura 4.8, de onde pode-se obter as Equações 4.2.1 que calcula a espessura da parede projetada e 4.2.2 que calcula a espessura da incrustação. A dimensão da fonte nesse desenvolvimento foi considerada pontual.



*Figura 4.8: Ilustração da tubulação.*

$$w'_T = SDD \left[ \frac{R}{\sqrt{(SDD - R)^2 - R^2}} - \frac{r}{\sqrt{(SDD - R)^2 - r^2}} \right] \quad (4.2.1)$$

Sendo: SDD = distância fonte-detector

$w'_T$  = espessura de parede projetada

R = raio externo

r = raio interno

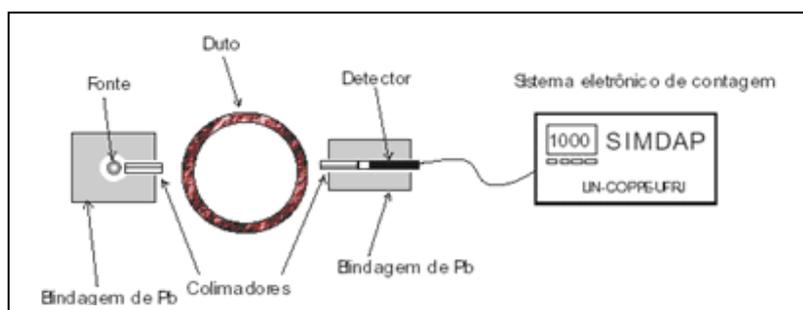
$$S_T = r - \frac{(SDD - R) \left[ \frac{r}{\sqrt{(SDD - R)^2 - r^2}} - \frac{s'_T}{SDD} \right]}{\sqrt{\left\{ 1 + \left[ \frac{r}{\sqrt{(SDD - R)^2 - r^2}} - \frac{s'_T}{SDD} \right]^2 \right\}}} \quad (4.2.2)$$

Onde:  $S_T$  = espessura da incrustação

$s'_T$  = espessura da incrustação projetada

### 4.3. Transmissão da Radiação Gama

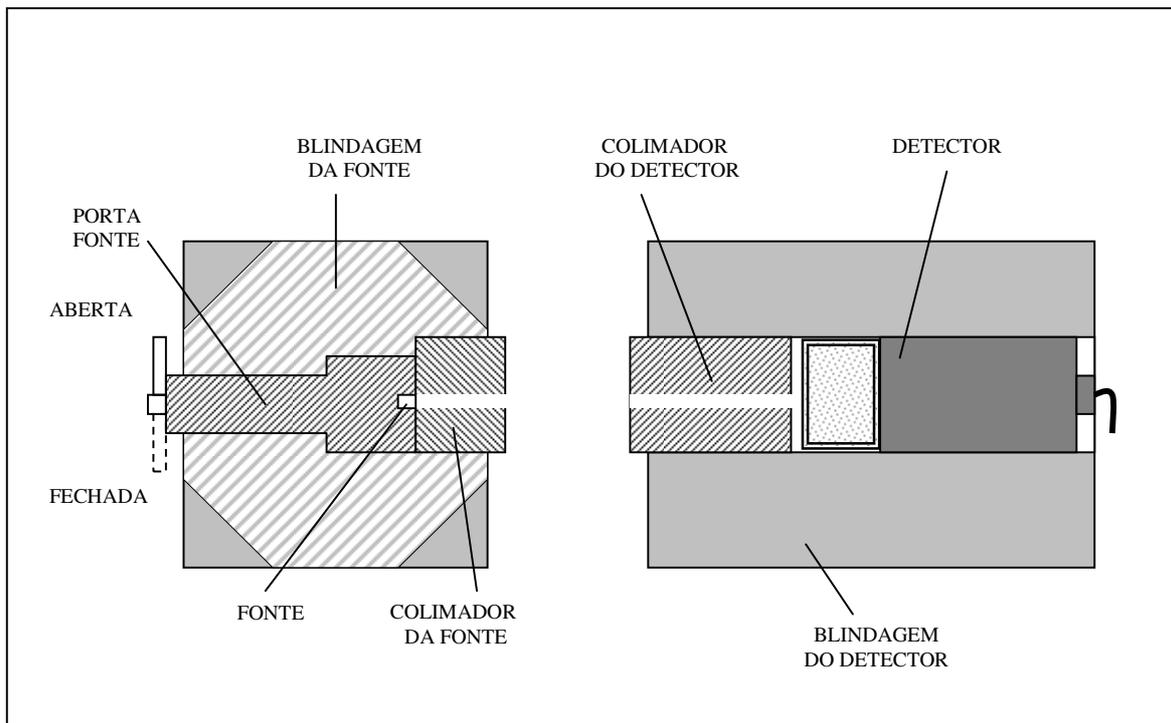
A transmissão gama consiste na medição do feixe na exposição de uma fonte radiativa. Neste trabalho foi utilizada uma fonte de Césio-137 com atividade de 70 mCi ( $25,9 \cdot 10^8 \text{Bq}$ ), realizando uma varredura segundo um determinado eixo da amostra, acompanhada por um detector cintilador de NaI(Tl) que registra a intensidade da radiação transmitida ponto a ponto, ilustrado na Figura 4.9, sendo a distância fonte-filme de 80 cm.



*Figura 4.9: Transmissão Gama.*

A vantagem do uso da fonte de Césio-137 é sua meia vida longa (30,1 anos), o que dispensa freqüentes correções nas taxas de contagens e elimina a necessidade de uma eventual substituição da mesma em razão do processo de decaimento.

A blindagem da fonte (cofre) foi confeccionada em chumbo [70], consistindo de um cilindro de 120 mm de diâmetro por 120 mm de altura, onde as extremidades foram usinadas em forma de tronco de cone – Figura 4.10. O centro da blindagem também foi usinado de modo a permitir, por um lado a entrada do porta fonte, e por outro o colimador. Desta forma, pode-se garantir que a blindagem da fonte possua, em qualquer direção (exceto na direção do feixe), uma espessura mínima de 60 mm, o que garante que a taxa de dose equivalente seja reduzida a níveis toleráveis pelas normas de radioproteção.

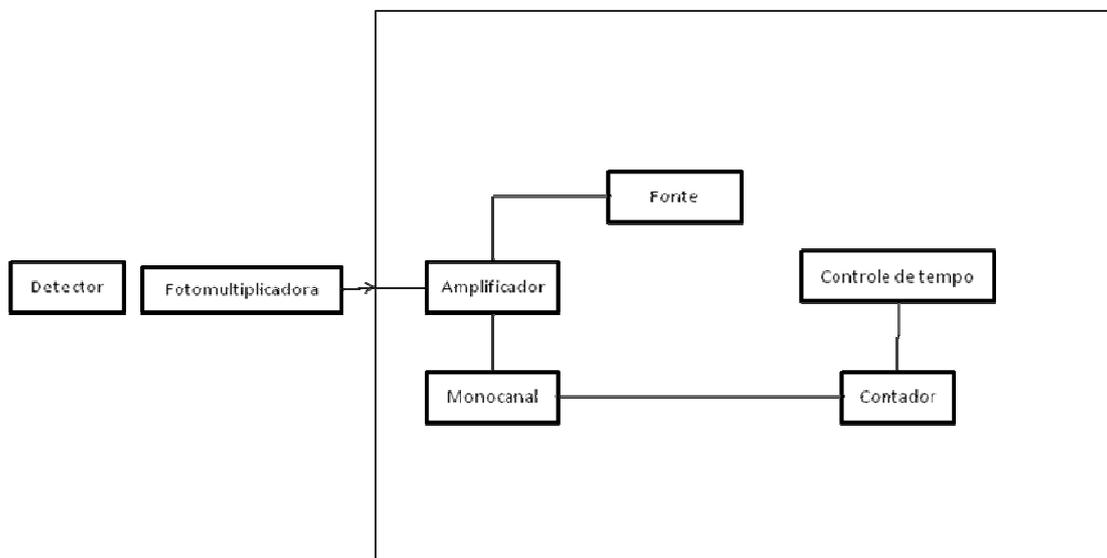


**Figura 4.10: Estrutura de blindagem do sistema.**

Para evitar que a fonte permaneça constantemente aberta, com o feixe incidindo permanentemente sobre o detector, mesmo quando o equipamento não estivesse sendo utilizado (o que acarretaria na redução da vida útil do cristal), e reduzir o risco de uma dose desnecessária a um indivíduo que inadvertidamente se colocasse na direção do feixe, a cápsula que contém a fonte foi acondicionada em um pequeno cilindro de chumbo (porta-fonte), num orifício com excentricidade de 4mm em relação ao centro do cilindro. O porta-fonte e o cofre foram construídos de tal maneira que, através de uma alavanca na parte externa do cofre e conectada ao porta-fonte, pode-se deslocar a fonte cerca de 8mm do canal do feixe, através de um giro de 180° na mesma, reduzindo sua intensidade a níveis que não causem danos à integridade do cristal.

A intensidade da radiação que chega ao detector é registrada através da contagem de pulsos gerados no sistema eletrônico ligado a ele, o qual cria um perfil de contagens x distância percorrida, através da secção da amostra que está sendo examinada.

O sistema eletrônico de contagem é composto de fonte de alta-tensão, pré-amplificador, contador temporizador e analisador com uma janela fixa com a altura de pulso pré definida e está integrado em um único módulo, SIMDAP – Sistema de Medidas em Águas Profundas, Figura 4.11.



**Figura 4.11: Estrutura básica do SIMDAP.**

A lei de atenuação é válida quando se considera feixes de fótons se propagando unidirecionalmente. A fonte considerada é isotrópica e emite radiação numa geometria  $4\pi$ , sendo necessário um sistema de colimação.

Uma colimação precisa é fundamental para se evitar erros devidos ao espalhamento dos fótons e minimizar a divergência do feixe a fim de que não haja distorções nas taxas de contagens obtidas na região inspecionada.

O feixe de radiação foi colimado. Neste trabalho foi utilizado um colimador com diâmetro de 5 mm, de maneira a minimizar o espalhamento da radiação e a permitir que a operação seja possível sem a necessidade de interdição do local.

Foram feitas varreduras em secções de tubulações utilizadas na exploração marítima de petróleo da Bacia de Campos. Essas tubulações possuem com diâmetro de 10 polegadas (25,4 cm). Foram feitas varreduras nos tubos com incrustações e em seguida com as incrustações retiradas, conforme é ilustrado na Figura 4.12. O tempo de aquisição foi de 60 s por ponto, em passos de 0,5 cm.

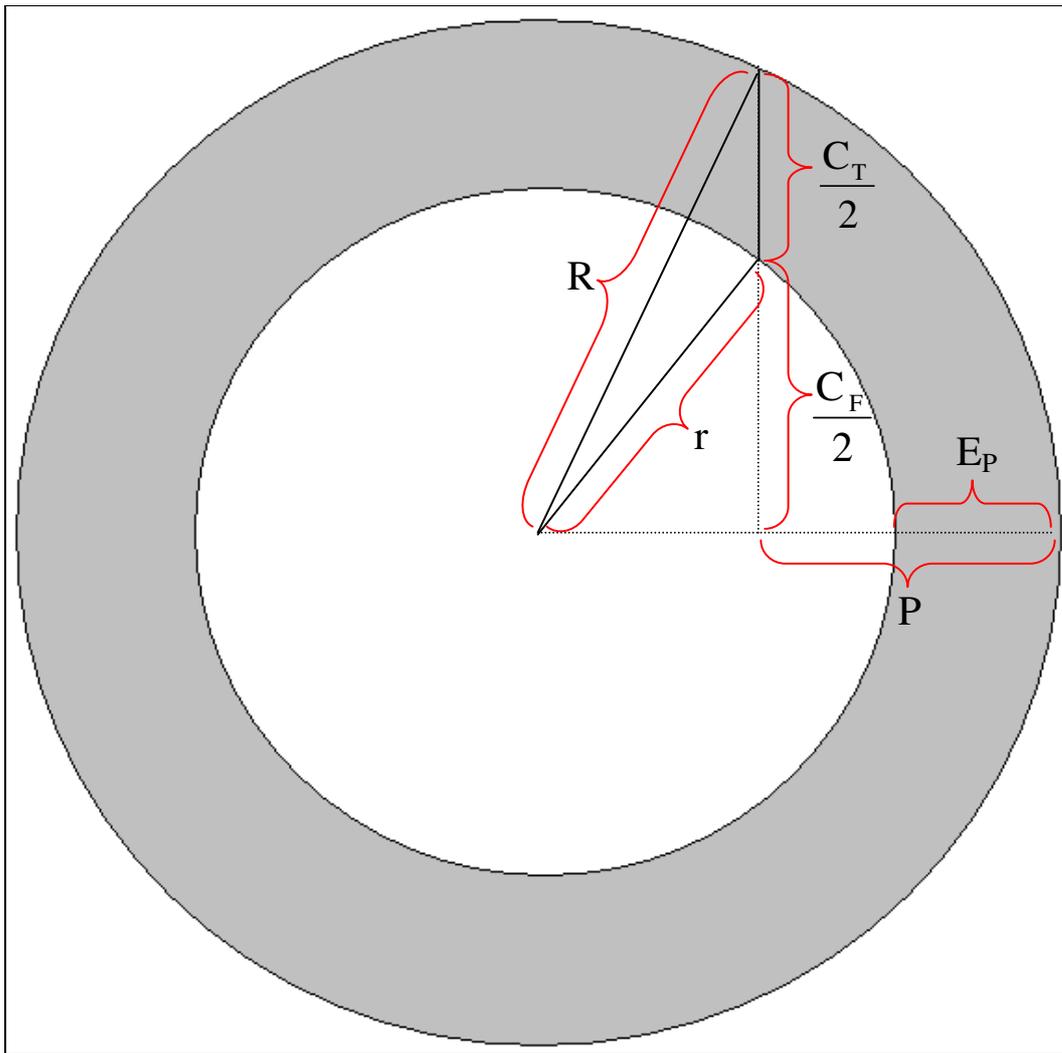


*Figura 4.12: Arranjo Experimental de Transmissão Gama.*

Em seguida foi feita uma comparação entre os perfis obtidos experimentalmente, conforme o esquema da Figura 4.12 e os perfis simulados para que se estimasse o valor da espessura da incrustação.

### 4.3.1 Cálculo da espessura de material do tubo - Simulação

Para que através da transmissão gama possa obter a espessura da incrustação, deve-se saber primeiro o comprimento da espessura do tubo atravessado nas diversas posições, seguindo a Figura 4.13 e a Equação 4.3.1.1.



*Figura 4.13: Ilustração da seção transversal do tubo.*

Onde:

R – raio externo do tubo

r – raio interno do tubo

$C_T$  – comprimento da espessura do tubo atravessado (variável) pela radiação

$E_P$  – espessura da parede do tubo

$C_F$  – comprimento da corda do fluido do tubo

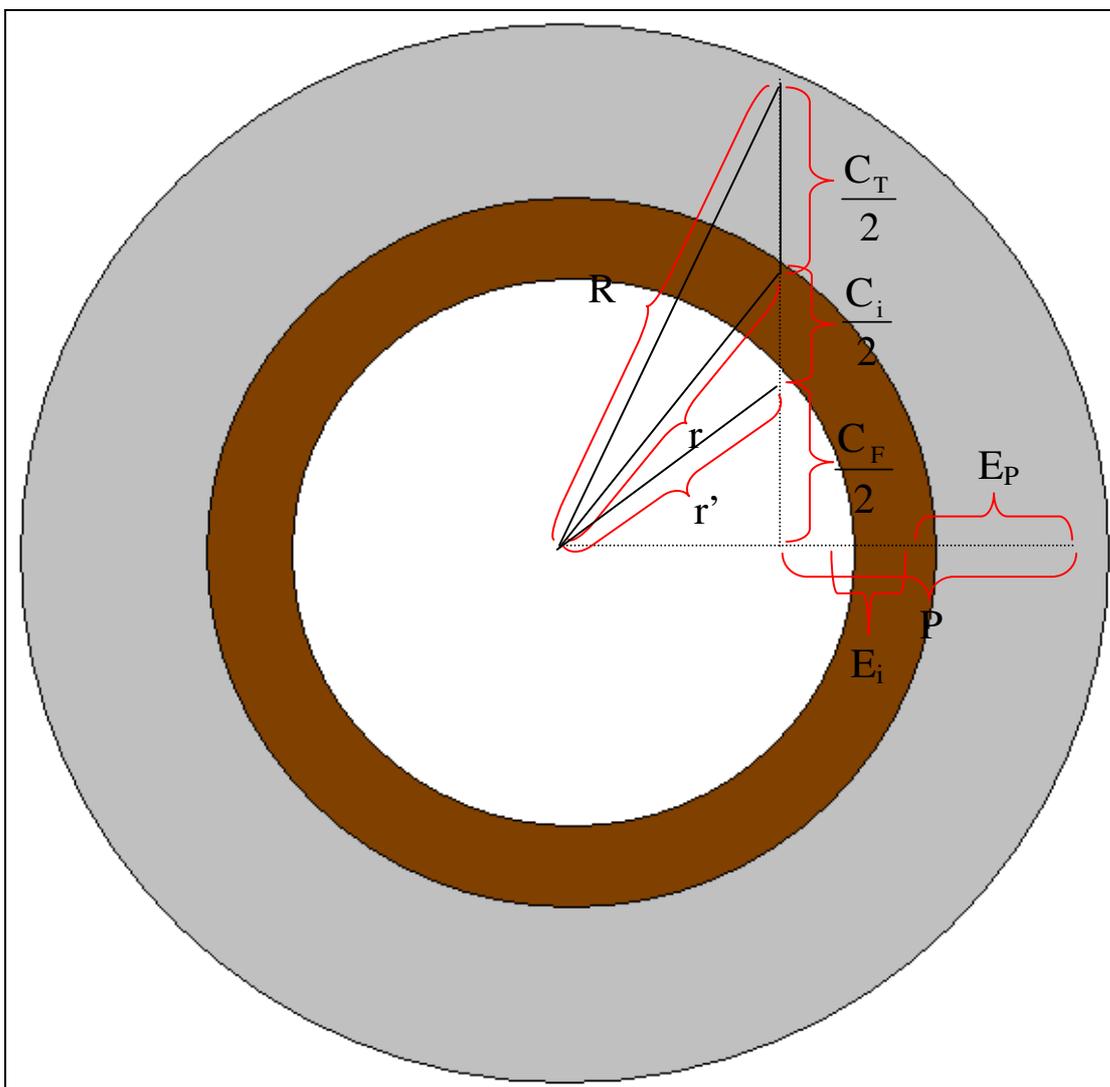
P – posição do arranjo fonte detector (passo do arranjo)

D – diâmetro externo do tubo

$$C_T(D, E_P, P) = 2 \left[ \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{D}{2} - P\right)^2} - \sqrt{\left(\frac{D}{2} - E_P\right)^2 - \left(\frac{D}{2} - P\right)^2} \right] \quad (4.3.1.1)$$

### 4.3.2 Cálculo da espessura da incrustação – Simulação

A partir da Figura 4.14 e da Equação 4.3.2.1 pode-se obter o valor da espessura da incrustação do tubo.



*Figura 4.14: Ilustração da seção transversal do tubo para o cálculo da espessura da incrustação.*

Onde:

R – raio externo do tubo

r – raio interno do tubo

r' – raio interno da incrustação

C<sub>T</sub> – comprimento da espessura do tubo atravessado (variável) pela radiação

C<sub>i</sub> – comprimento da espessura da incrustação atravessada (variável) pela radiação

E<sub>p</sub> – espessura da parede do tubo

E<sub>i</sub> – espessura da incrustação

C<sub>F</sub> – comprimento da corda do fluido do tubo

P – posição do arranjo fonte detector

$$C_i(D, E_p, E_i, P) = 2 \left\{ \sqrt{\left(\frac{D}{2} - E_p\right)^2 - \left(\frac{D}{2} - P\right)^2} - \sqrt{\left[\left(\frac{D}{2} - E_p\right) - E_i\right]^2 - \left(\frac{D}{2} - P\right)^2} \right\} \quad (4.3.2.1)$$

### 4.3.3 Cálculo da espessura do fluido - Simulação

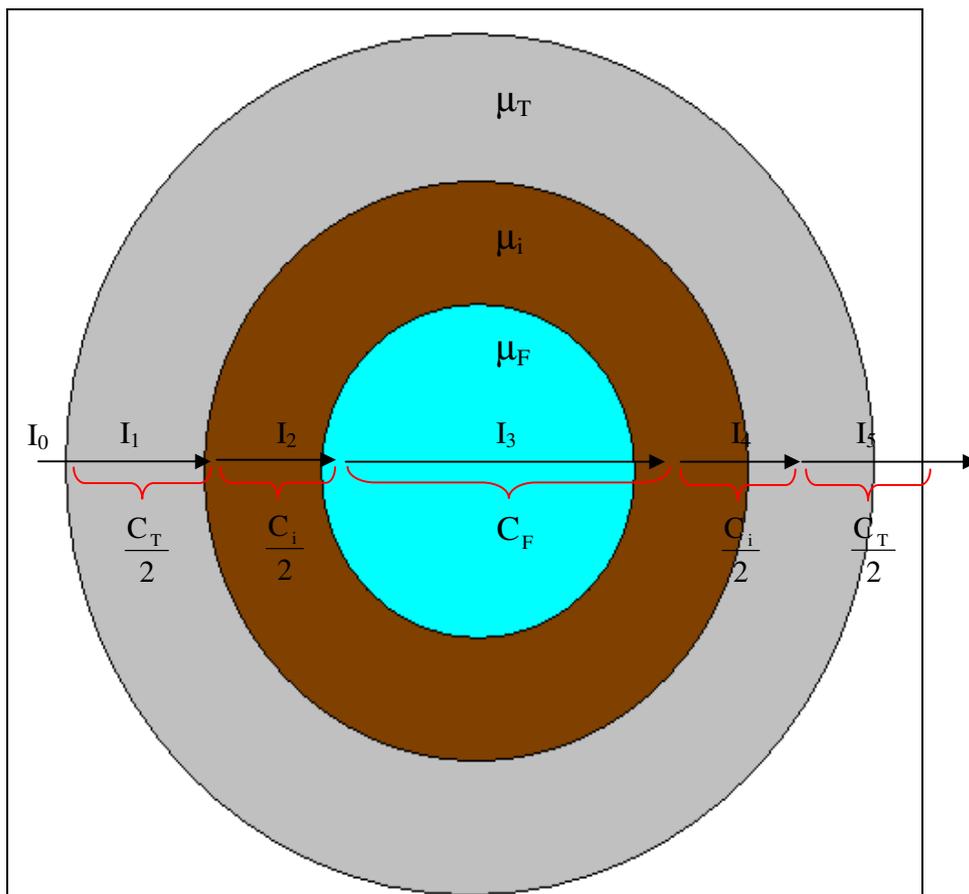
Caso haja algum tipo de fluido (água, óleo) na tubulação deve-se calcular a espessura do fluido, usando a Equação 4.3.3.1.

$$C_F(D, E_p, E_i, P) = 2 \left\{ \sqrt{\left[\left(\frac{D}{2} - E_p\right) - E_i\right]^2 - \left(\frac{D}{2} - P\right)^2} \right\} \quad (4.3.3.1)$$

C<sub>F</sub> é a espessura total do fluido que a radiação irá atravessar.

#### 4.3.4 Determinação das espessuras dos materiais

Observando-se a Figura 4.15, pode-se determinar as espessuras dos materiais encontrados nos dutos.



*Figura 4.15: Ilustração da seção transversal do tubo mostrando as diferentes regiões de atenuação da radiação incidente.*

Onde:

$\mu_T$ ,  $\mu_i$  e  $\mu_F$  – coeficientes de atenuação linear do tubo, da incrustação e do fluido, respectivamente.

$I_0$  – intensidade inicial do feixe de radiação que atinge a amostra

$I_1$  – intensidade do feixe de radiação após atravessar a espessura  $C_T/2$

$I_2$  – intensidade do feixe de radiação após atravessar a espessura  $C_i/2$

$I_3$  – intensidade do feixe de radiação após atravessar a espessura  $C_F$

$I_4$  – intensidade do feixe de radiação após atravessar a espessura  $C_i/2$

$I_5$  – intensidade do feixe de radiação após atravessar a espessura  $C_T/2$

Tem-se que:

$$\mu = \frac{\mu}{\rho} \rho \quad (4.3.4.1)$$

Onde,

$\mu/\rho$  = coeficiente de atenuação de massa

$\rho$  = densidade do material

Os coeficientes de atenuação de massa de cada material, para a energia a ser utilizada, são obtidos através do programa computacional XCOM [91]. Assim, pode-se calcular o coeficiente de atenuação linear através da equação 4.3.4.1, utilizando a densidade conhecida do material.

$$I_5 = I_0 \exp[-(\mu_T C_T + \mu_i C_i + \mu_F C_F)] \quad (4.3.4.1)$$

$I_5$  é a intensidade final do feixe, após ter atravessado todos os materiais.

### 4.3.5 Perfis Simulados

Com base nas Equações vistas anteriormente e com os dados apresentados na Tabela 4.2, foi possível obter perfis simulados para cada ponto medido, determinando a existência e a quantidade de incrustação nos dutos.

*Tabela 4.2: Propriedades dos materiais utilizados na simulação.*

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Coefficiente de Atenuação Total para 662 keV (cm <sup>2</sup> /g)
Ferro (tubulação)	7,87	0,0735
Água	1,03	0,0857
Incrustação	2,62	0,0730

## CAPÍTULO 5

### Resultados

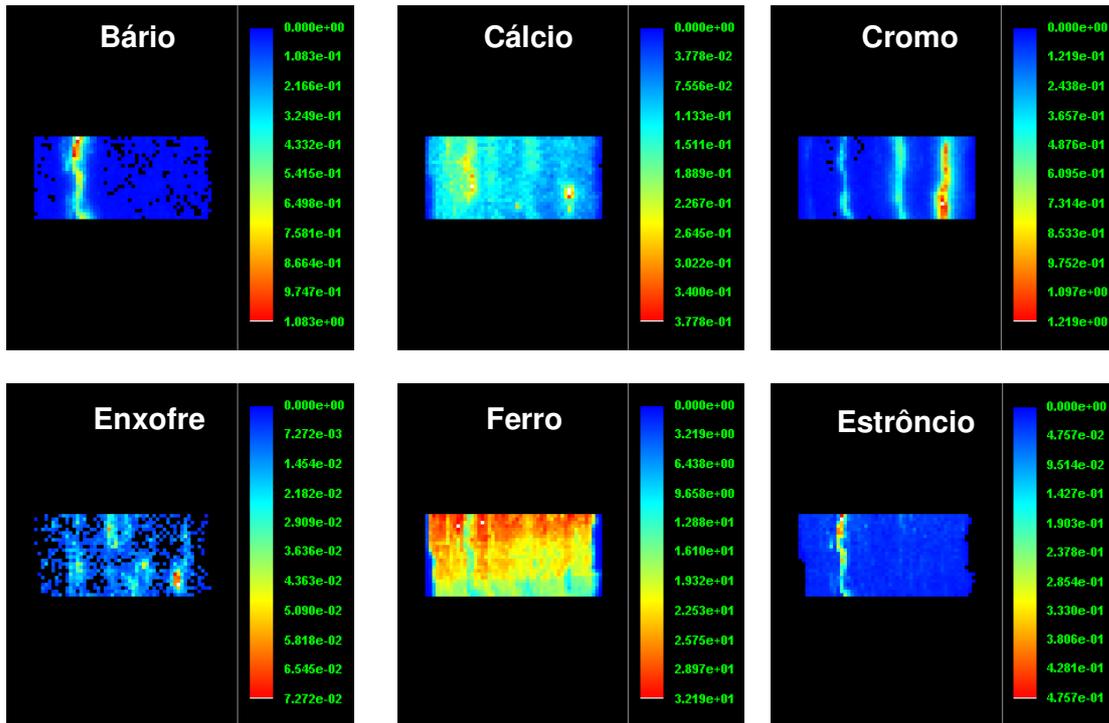
#### 5.1 Microfluorescência

Os mapas elementares (imagem) são realizados através de varreduras na amostra com um feixe de raios X e pela coleta dos dados em regiões seccionada de energia. Uma imagem pode ser rapidamente adquirida, contudo para elementos em baixas concentrações ou regiões de análise muito grandes, menores taxas de aquisição aumentam o tempo necessário para obter uma imagem razoável. Um compromisso entre a sensibilidade e a velocidade é determinado pelo tempo disponível para resolver o problema [92].

A amostra a ser analisada apresenta diferentes camadas devido à deposição de impurezas no interior da tubulação (incrustação).

A Figura 5.1 mostra o mapeamento bidimensional de Enxofre, Cálcio, Cromo, Ferro, Estrôncio, Bário de uma amostra de incrustação do tubo A através de  $\mu$ XRF.

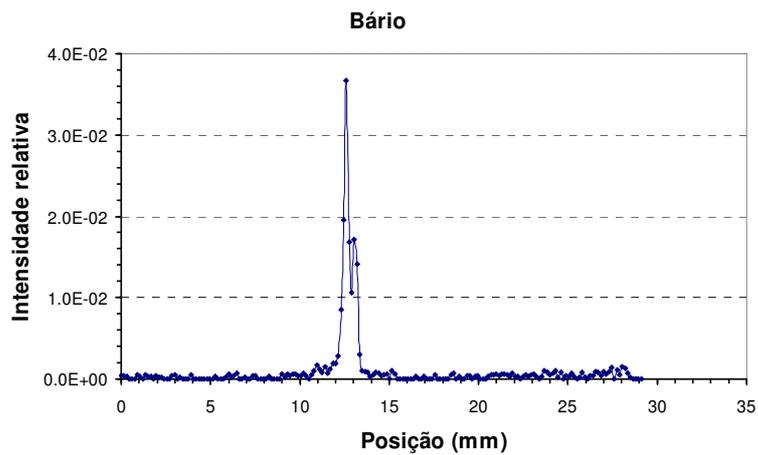
Os resultados na análise da distribuição dos elementos foram apresentados no *AVANCES EM ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X, VOL. XV* Proceedings of XI Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques – SARX 2008 – ISSN 1515-1565.



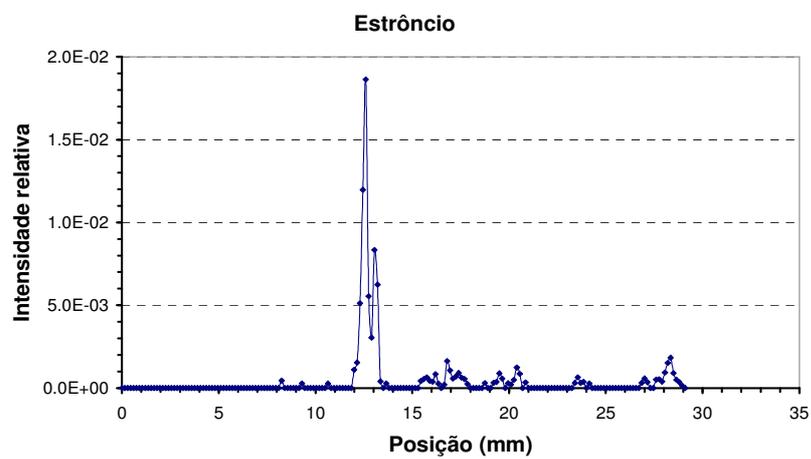
*Figura 5.1: Mapas bidimensionais da distribuição elementar ao longo da amostra.*

Através da Figura 5.1 pode-se observar que o bário se concentra em apenas uma camada enquanto que o ferro se distribui praticamente homogeneamente ao longo de toda a amostra, exceto na região onde se encontra bário. Analisando esta mesma figura, verificamos que o cromo se apresenta em várias camadas devido ao uso desse elemento para inibição de corrosão [93].

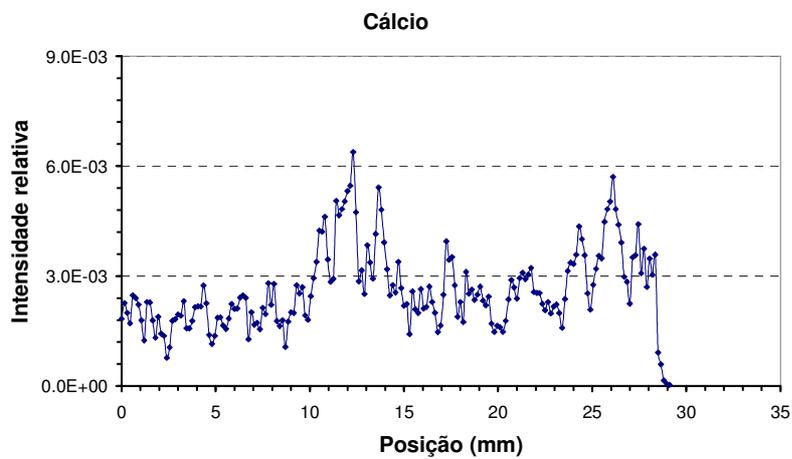
Além dos mapas bidimensionais também foram obtidos perfis elementares a fim de verificar a existência de elementos químicos nas incrustações. Para cada amostra foram calculadas as intensidades relativas em relação à posição. As Figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 mostram os perfis elementares de Bário, Estrôncio, Cálcio, Cromo e Ferro, respectivamente, para a amostra de incrustação da tubulação A.



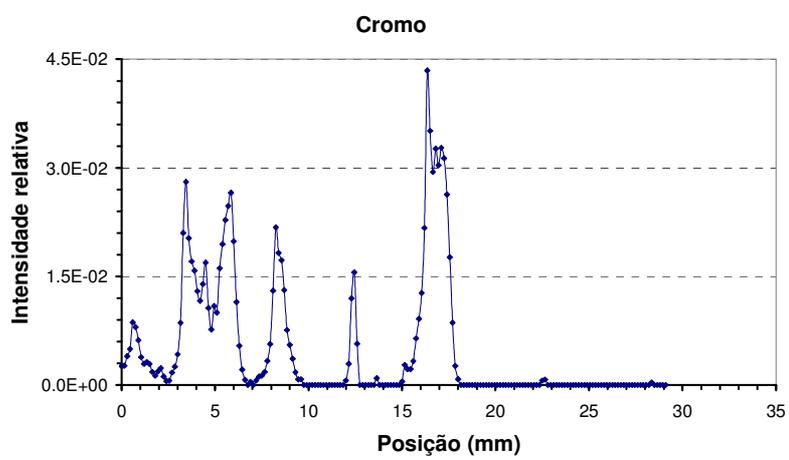
*Figura 5.2: Perfil da amostra do tubo A para o Bárrio.*



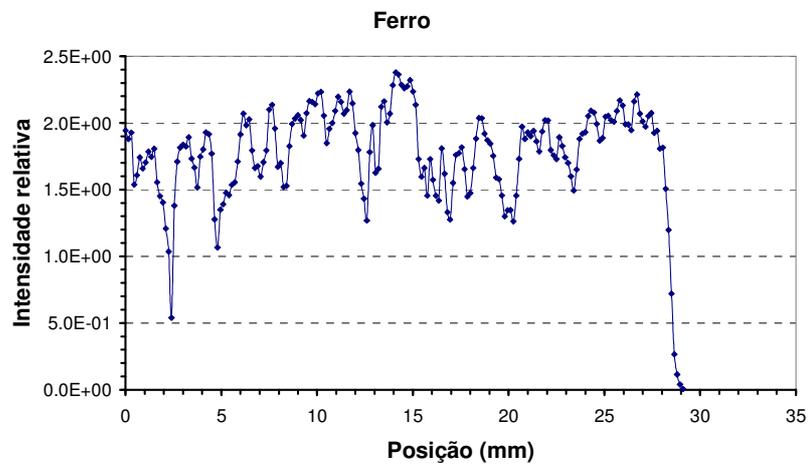
*Figura 5.3: Perfil da amostra do tubo A para o Estrôncio.*



*Figura 5.4: Perfil da amostra do tubo A para o Cálcio.*



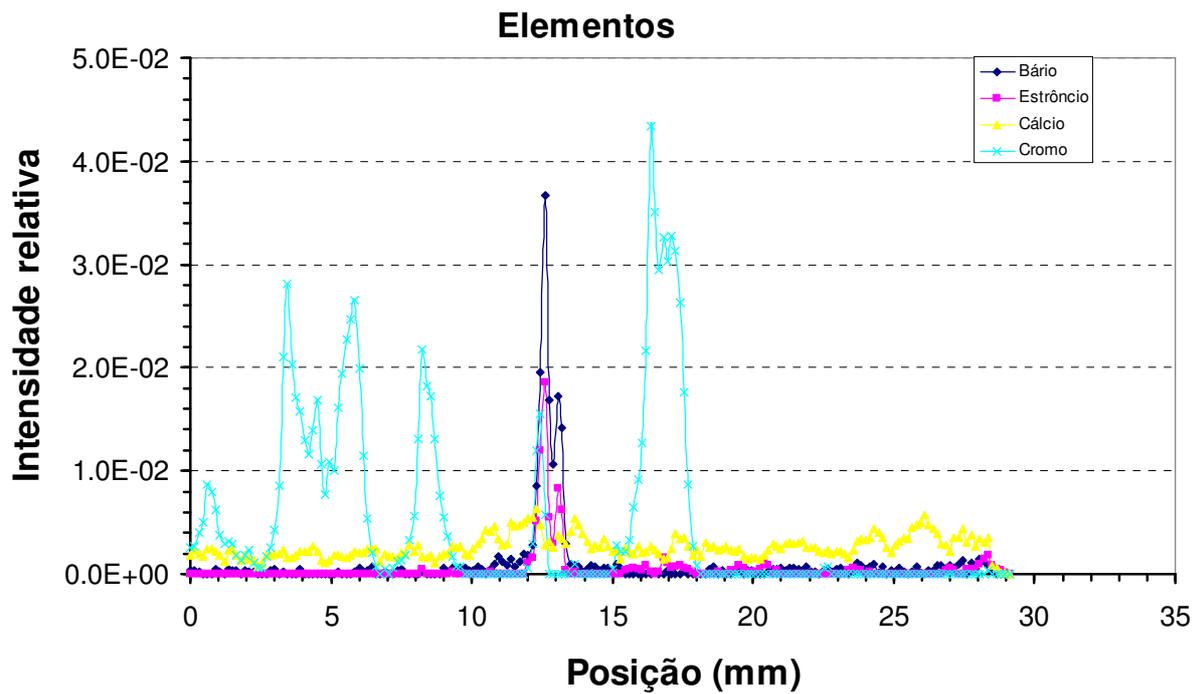
*Figura 5.5: Perfil da amostra do tubo A para o Cromo.*



*Figura 5.6: Perfil da amostra do tubo A para o Ferro.*

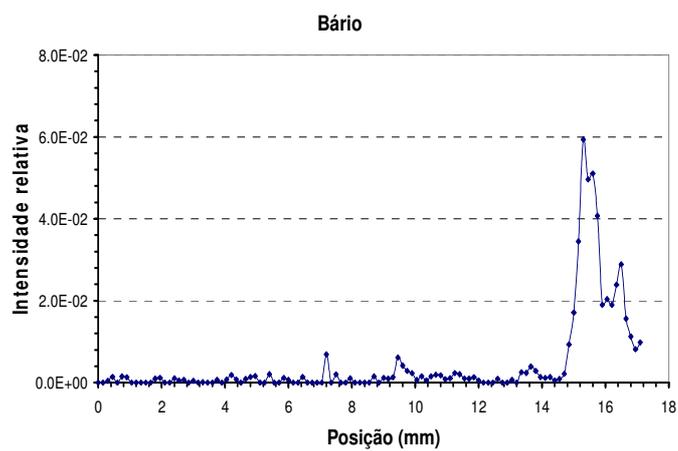
As distribuições de Bário e Estrôncio apresentam um comportamento semelhante. Isso pode ser explicado por suas semelhanças químicas. A incrustação contém ferro em abundância, ao longo de todas as camadas, devido à corrosão do tubo.

Para uma melhor visualização da distribuição dos elementos no tubo A, foi feita uma justaposição dos elementos de acordo com a posição ocupada, Figura 5.7. O Ferro não foi colocado neste gráfico devido sua quantidade ser muito superior aos demais elementos.

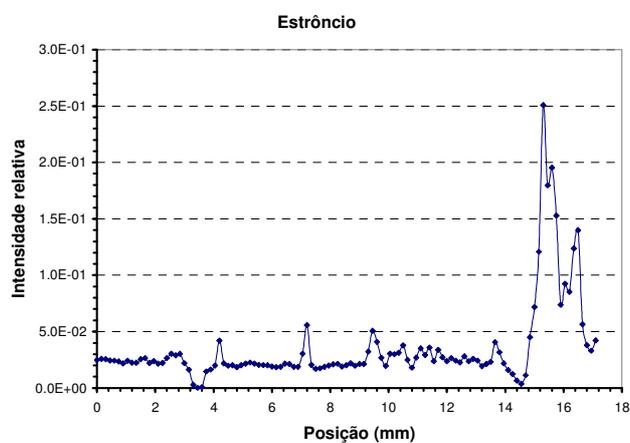


*Figura 5.7: Perfis de elementos da amostra do tubo A.*

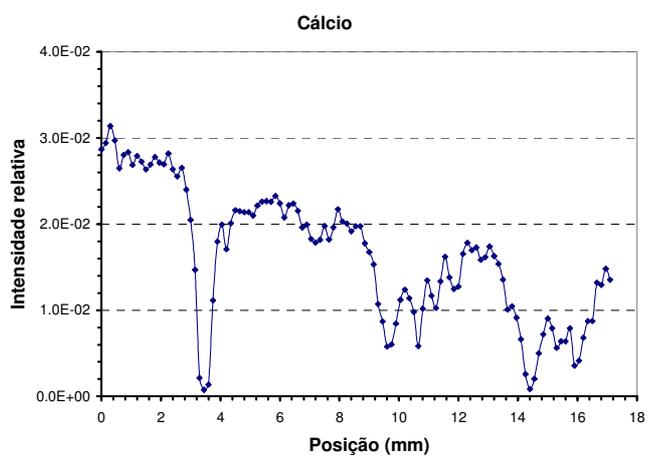
Para a amostra do tubo B foram feitos os perfis dos mesmos elementos, conforme as Figuras 5.8 a 5.12.



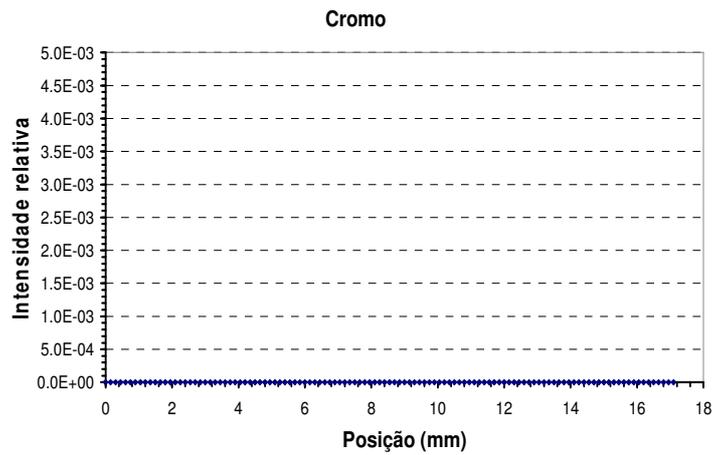
*Figura 5.8: Perfil da amostra do tubo B para o Bário.*



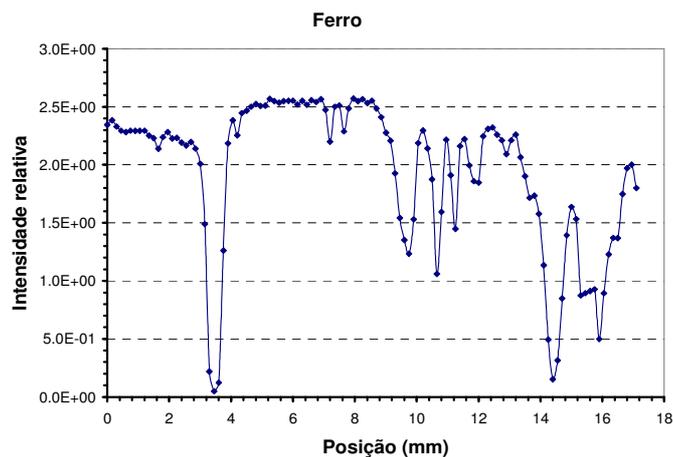
*Figura 5.9: Perfil da amostra do tubo B para o Estrôncio.*



*Figura 5.10: Perfil da amostra do tubo B para o Cálcio.*



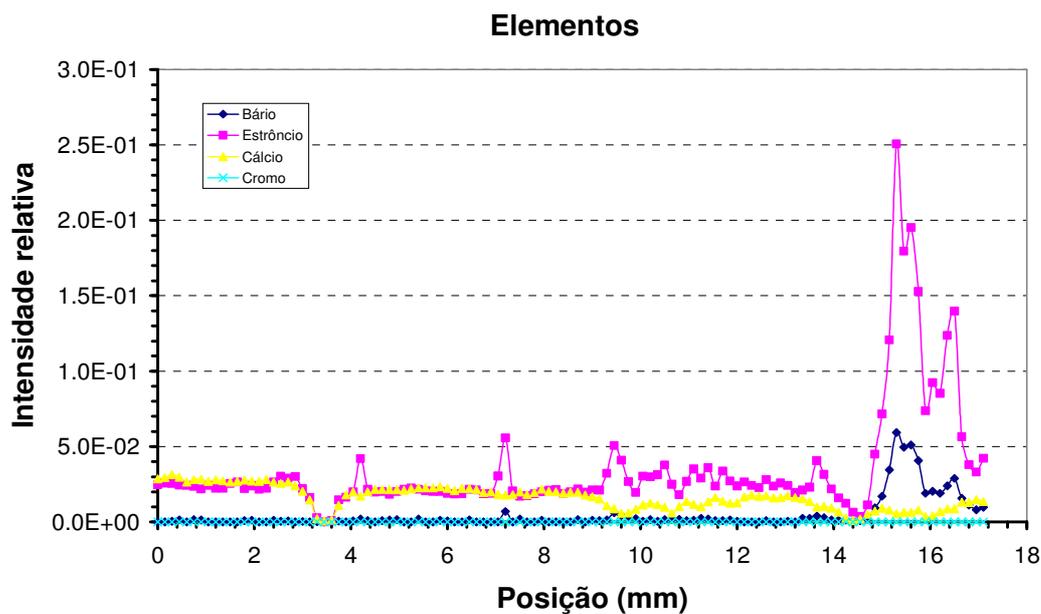
*Figura 5.11: Perfil da amostra do tubo B para o Cromo.*



*Figura 5.12: Perfil da amostra do tubo B para o Ferro.*

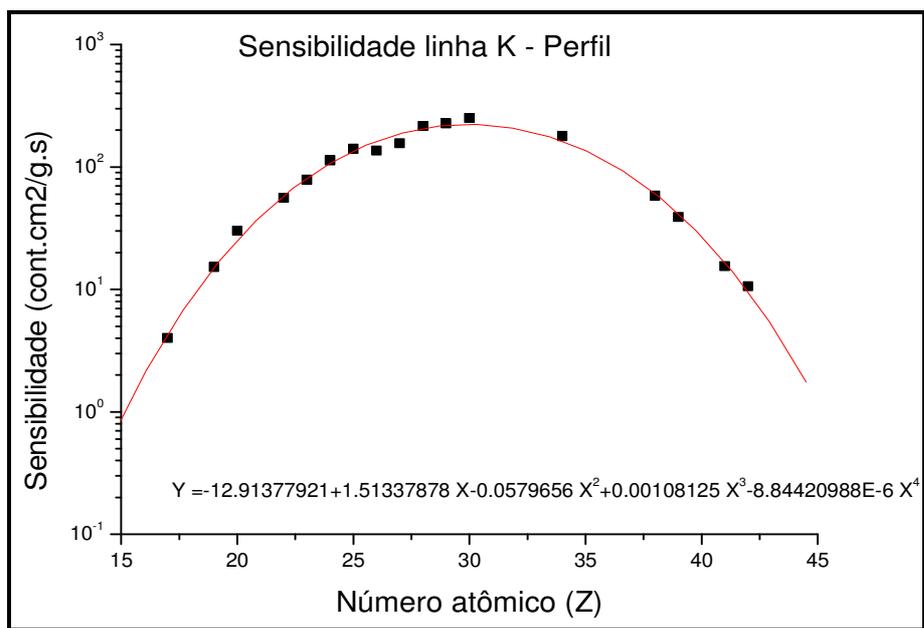
Como pode-se ver na Figura 5.11, a amostra do tubo B não apresenta cromo em sua composição, então pode-se supor, que neste caso, não foi usado nenhum produto químico para combater a incrustação. Esta é a principal diferença apresentada pelos perfis entre os tubos A e B.

Para uma melhor visualização da distribuição dos elementos no tubo B, foi feita uma justaposição dos elementos de acordo com a posição ocupada, Figura 5.13.

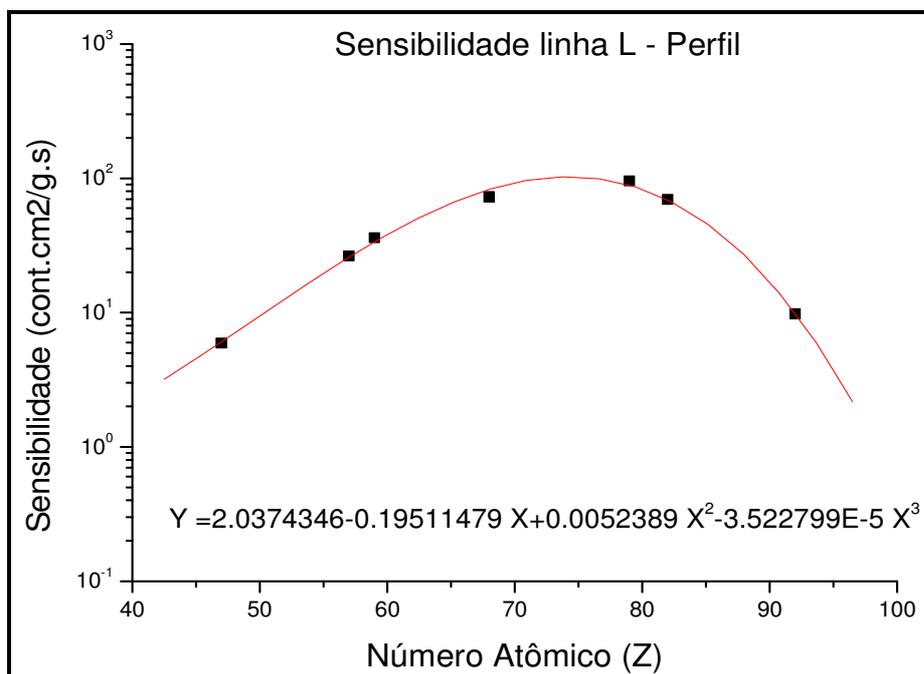


*Figura 5.13: Perfis de elementos da amostra do tubo B.*

Para calcular as concentrações reais de cada elemento nas amostras de incrustações, precisa-se saber sobre a sensibilidade do sistema. Para tal, foi feita uma curva de calibração, Figuras 5.14 e 5.15, para as linhas K e L, respectivamente, utilizando padrões (Micromater) monoelementares com concentrações diferentes e conhecidas.



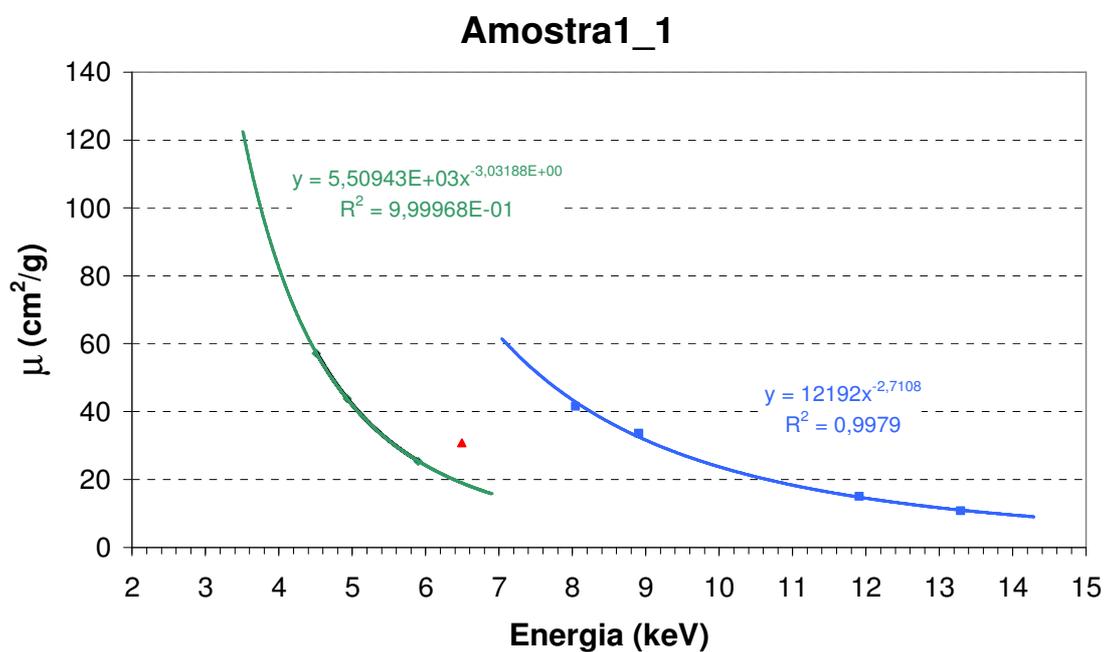
*Figura 5.14: Sensibilidade para linha K.*



*Figura 5.15: Sensibilidade para linha L.*

A absorção foi determinada através da técnica da transmissão de radiação desenvolvido por Anjos [77].

Como a amostra de incrustação do tubo A apresenta diferentes camadas, foram feitas quatro curvas de absorção para diferentes regiões da amostra, conforme as Figuras 5.16 – 5.19.



*Figura 5.16: Curva de absorção para primeira parte da amostra do tubo A.*

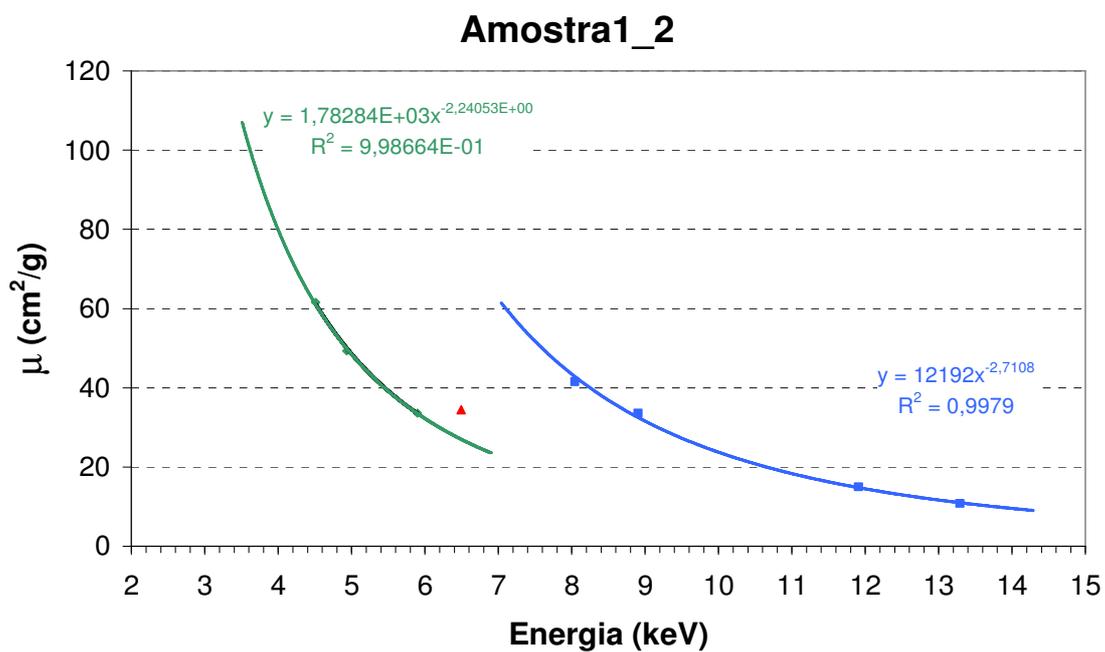


Figura 5.17: Curva de absorção para segunda parte da amostra do tubo A.

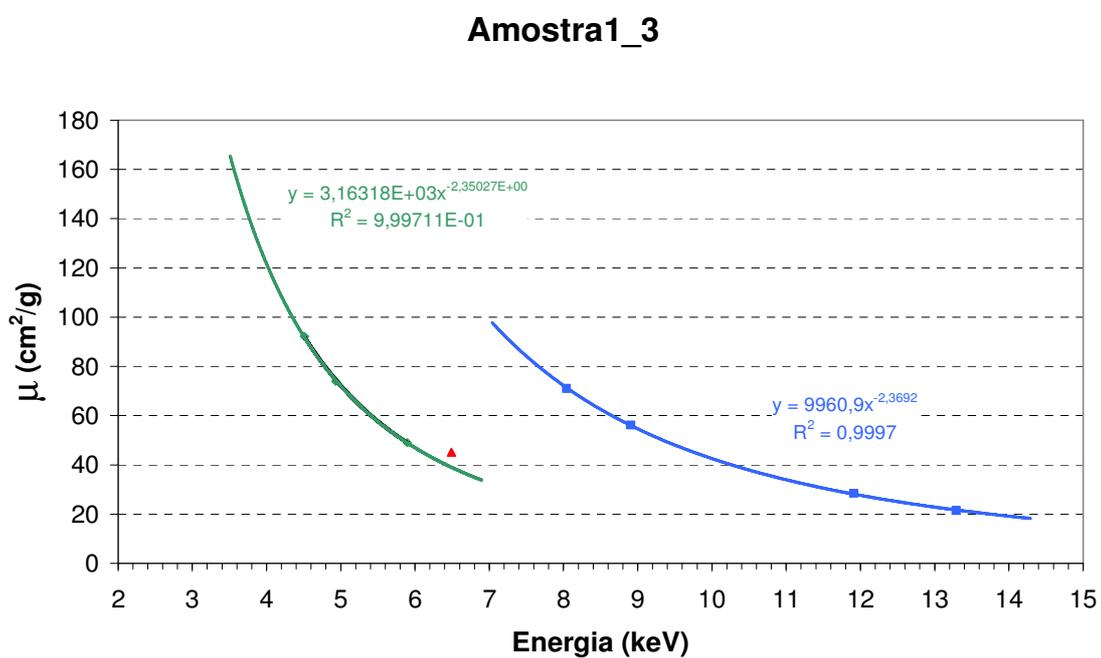
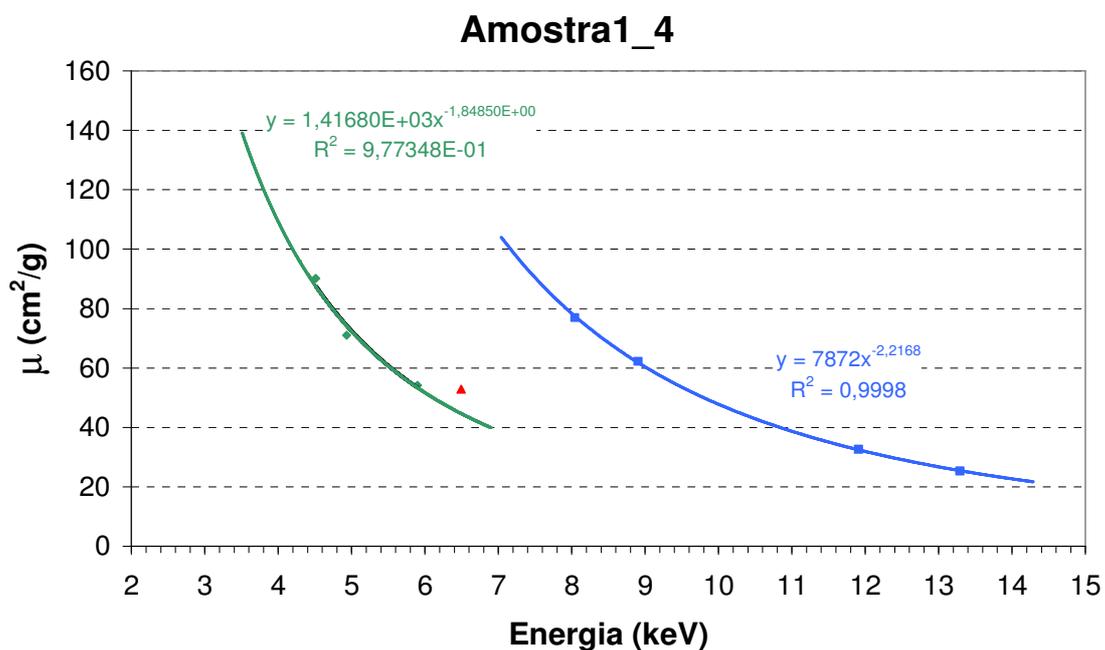


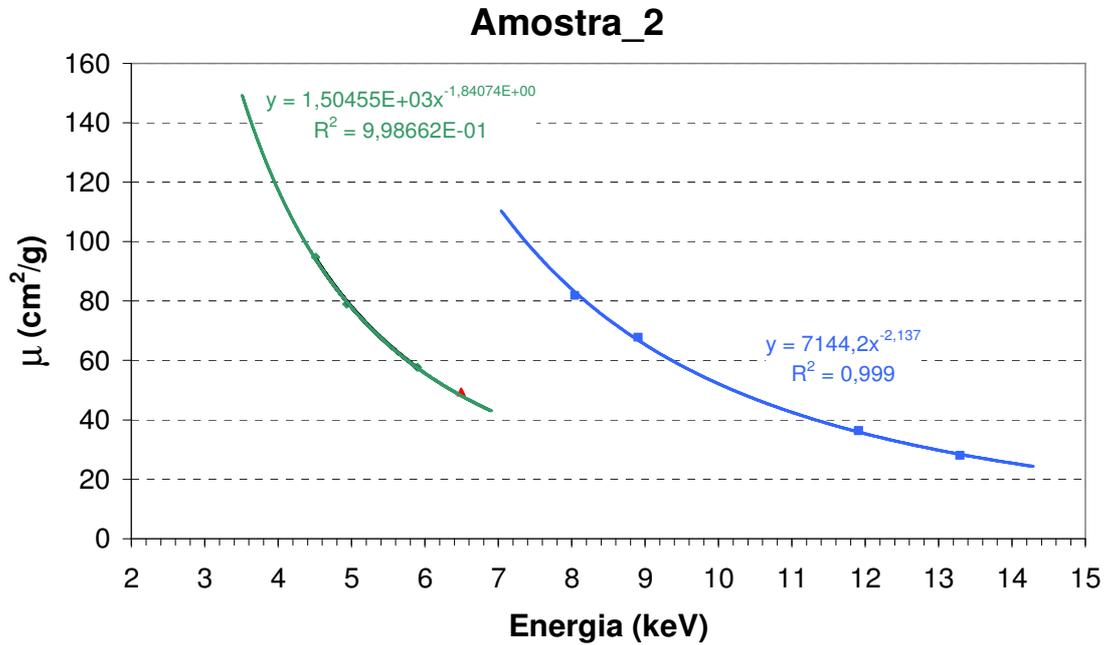
Figura 5.18: Curva de absorção para terceira parte da amostra do tubo A.



*Figura 5.19: Curva de absorção para quarta parte da amostra do tubo A.*

Como a amostra é composta quase que na sua totalidade pelo elemento ferro, pode-se ver uma descontinuidade da curva na energia igual a do ferro, 7,1 keV. Uma vez que a energia necessária para a retirada de um elétron deve ser igual ou maior a energia de ligação do elétron com átomo. Para fótons com energia maior do que essa energia de ligação, a probabilidade decresce à medida que cresce essa energia.

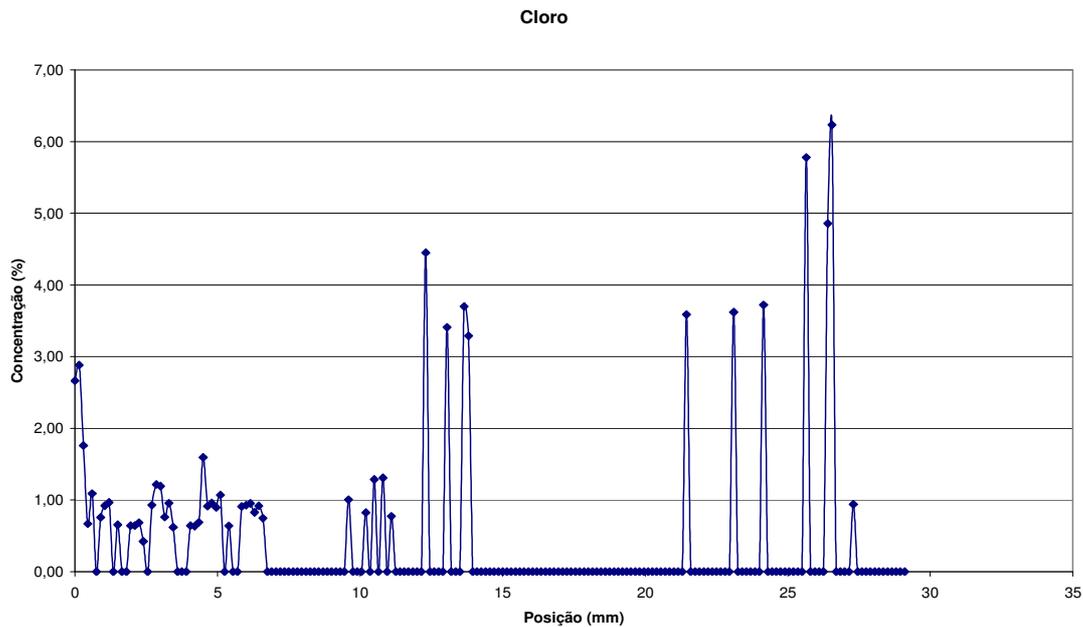
Também foi feita a curva de absorção para o tubo B, Figura 5.20.



*Figura 5.20: Curva de absorção para amostra do tubo B.*

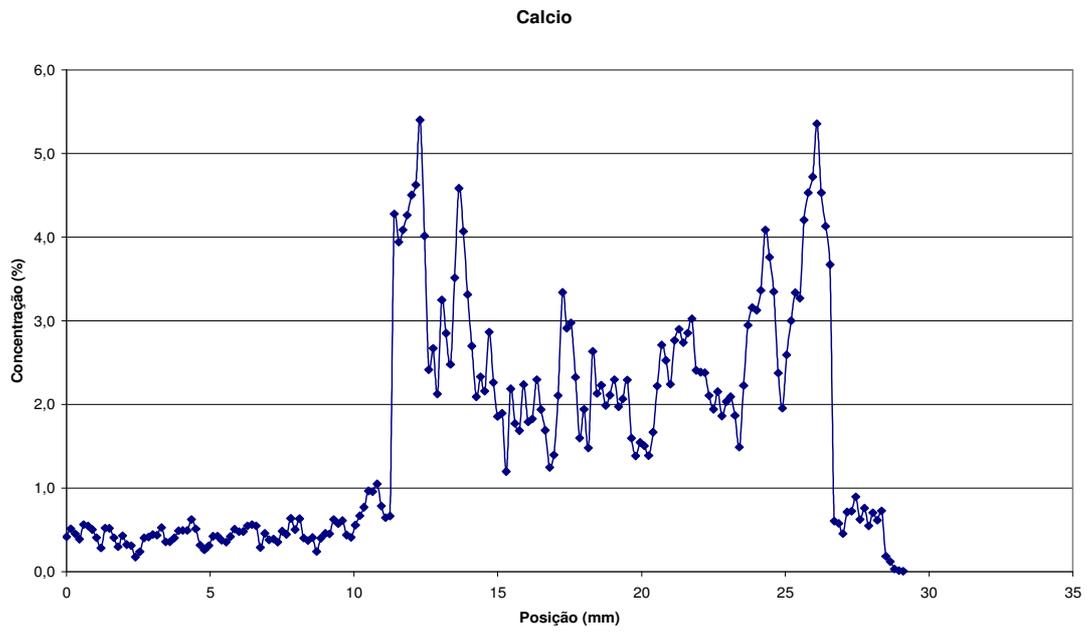
Tendo os dados da intensidade, da sensibilidade do sistema e da absorção da amostra, pode-se obter as concentrações de cada elemento ao longo da amostra. Com a concentração pode-se saber a porcentagem de cada elemento em cada camada da incrustação (posição).

Na Figura 5.21 pode-se verificar a presença de cloro em algumas camadas, isto se deve ao fato da resina com que amostra foi preparada ter grande quantidade de cloro. Em algumas camadas esta presença é maior devido a difícil preservação da integridade da amostra quando retirada da tubulação. Quando há o preparo da amostra, os pedaços ausentes são preenchidos por resina para conseguirmos manusear a amostra. A concentração de cloro varia de 0 a cerca de 7% nas camadas de incrustações.

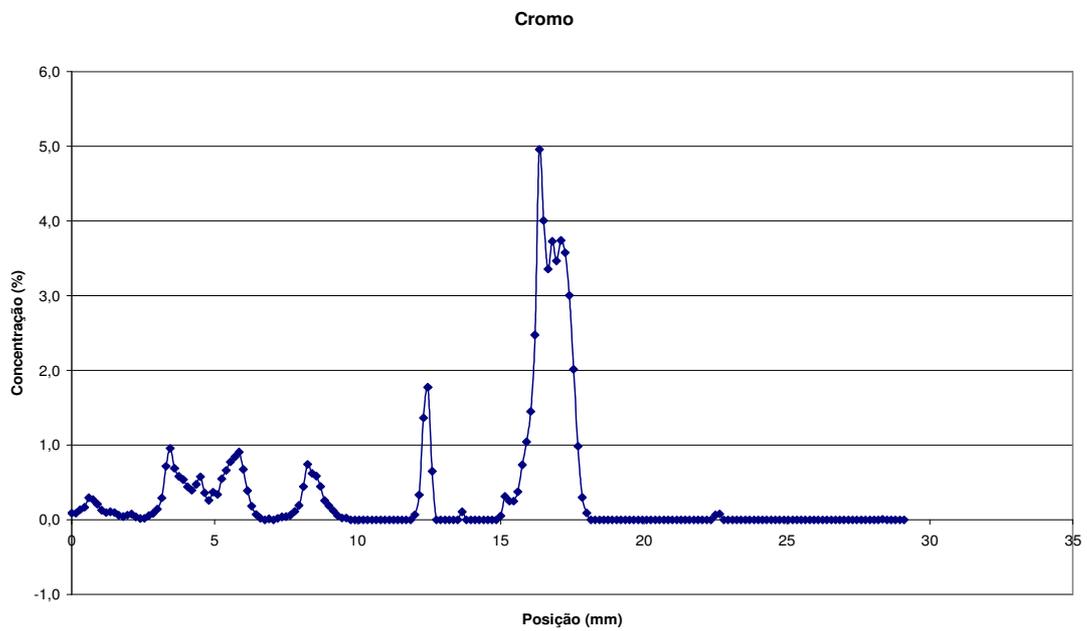


**Figura 5.21: Concentração de cloro na incrustação do tubo A.**

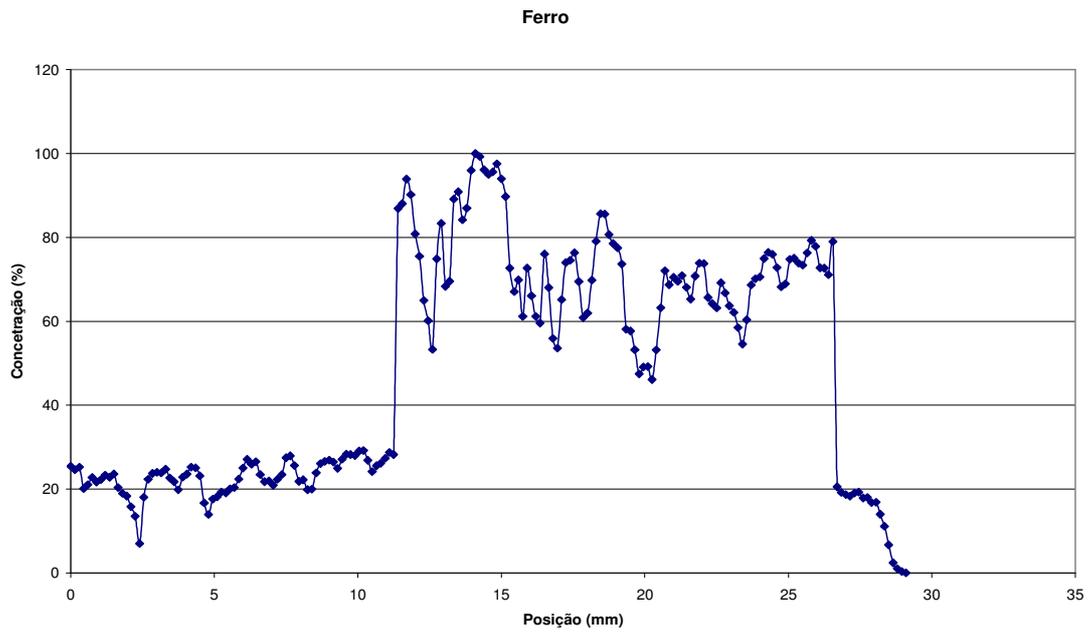
Na Figura 5.22 pode-se observar que a concentração de cálcio ao longo da amostra da tubulação A varia de 0 a 6%. Na Figura 5.23 é mostrado que a concentração de cromo varia de 0 a 5%. Na Figura 5.24 é ilustrado que o ferro se encontra em toda amostra abundantemente, sendo 100% em algumas camadas. Conforme a Figura 5.25 o estrôncio se concentra em apenas uma camada da amostra, chegando a representar 2% . O bário, seguindo o estrôncio, também se concentra em apenas uma camada, sendo mais de 25% dos elementos totais existentes nesta camada, Figura 5.26.



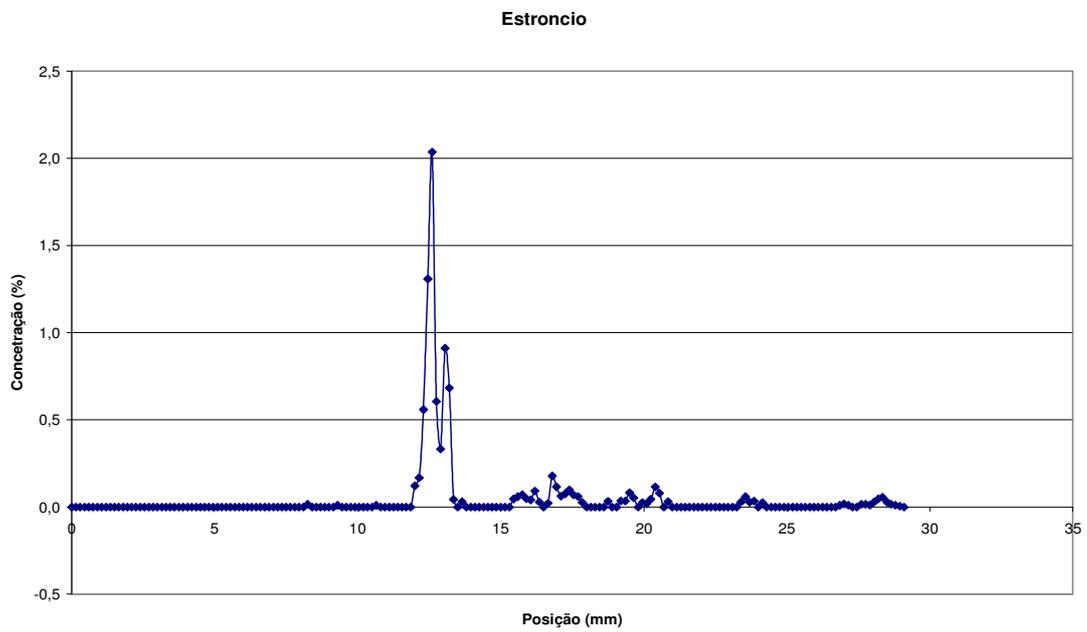
*Figura 5.22: Concentração de cálcio na incrustação do tubo A.*



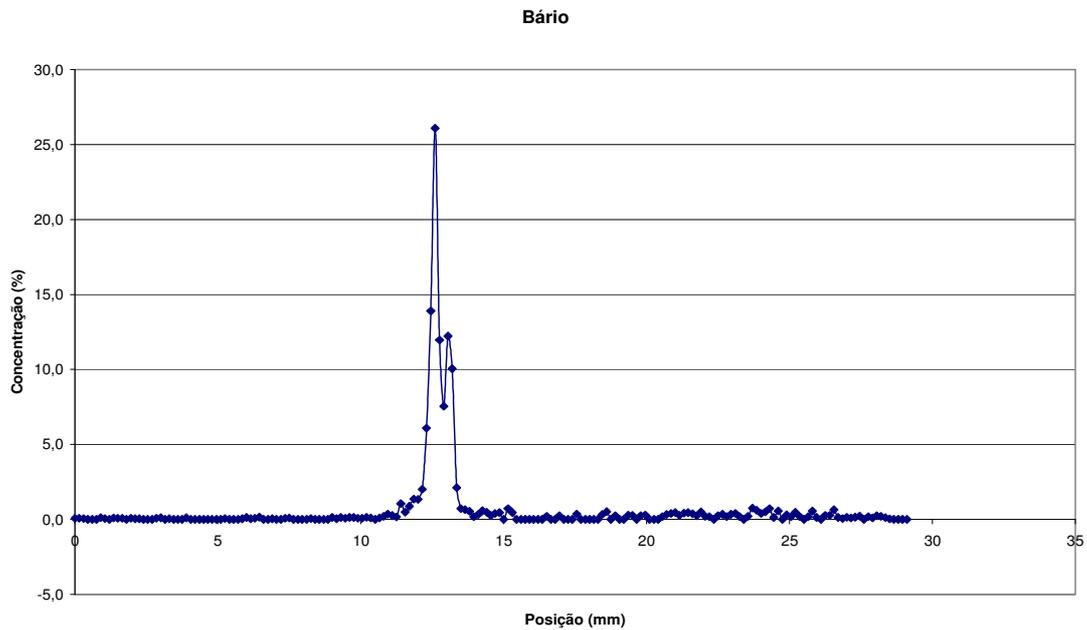
*Figura 5.23: Concentração de cromo na incrustação do tubo A.*



*Figura 5.24: Concentração de ferro na incrustação do tubo A.*



*Figura 5.25: Concentração de estrôncio na incrustação do tubo A.*



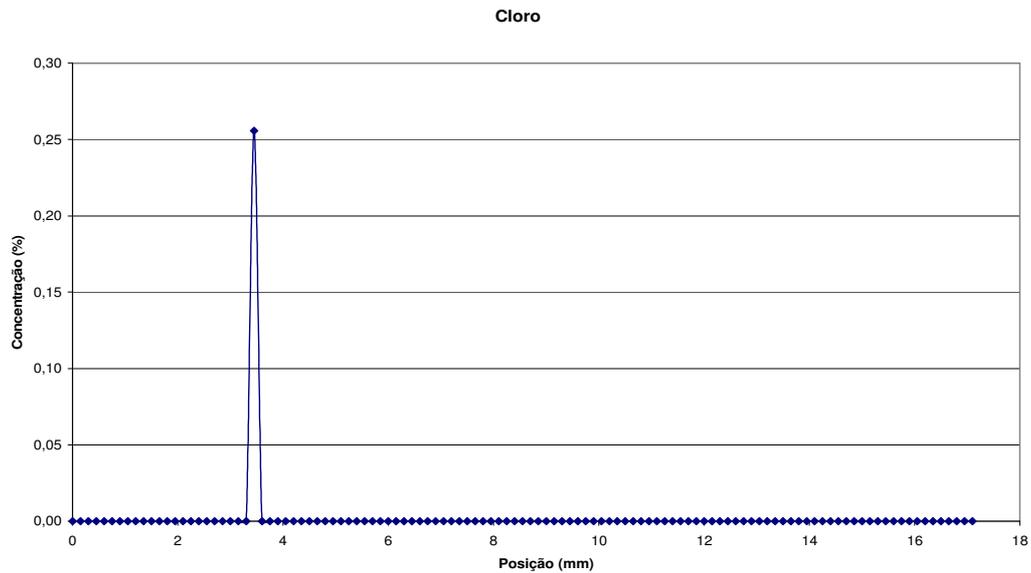
**Figura 5.26: Concentração de bário na incrustação do tubo A.**

Para a tubulação B temos uma pequena concentração de cloro em apenas uma camada, sendo menos de 0,5%, Figura 5.27; o cálcio varia de 0 a cerca de 7 % ao longo das camadas, Figura 5.28.

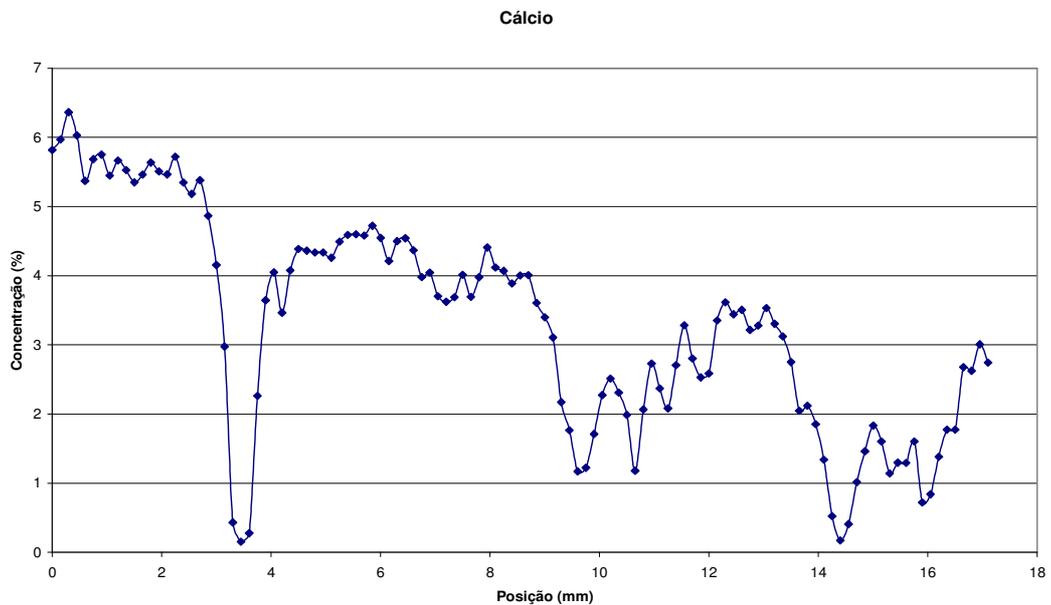
O ferro varia sua concentração até cerca de 35%, Figura 5.29, uma porcentagem muito menor que na tubulação A. Este fato se deve ao material da tubulação, o tubo A é de aço e o tubo B é constituído de fibra de vidro. Por causa da corrosão na tubulação, o tubo A apresenta níveis muito mais altos de ferro do que a tubulação B.

O estrôncio, Figura 5.30, e o Bário, Figura 5.31, se concentram preferencialmente na mesma camada. O estrôncio chega a 7,5 % na camada preferencial enquanto que o Bário atinge praticamente o índice de 10 %.

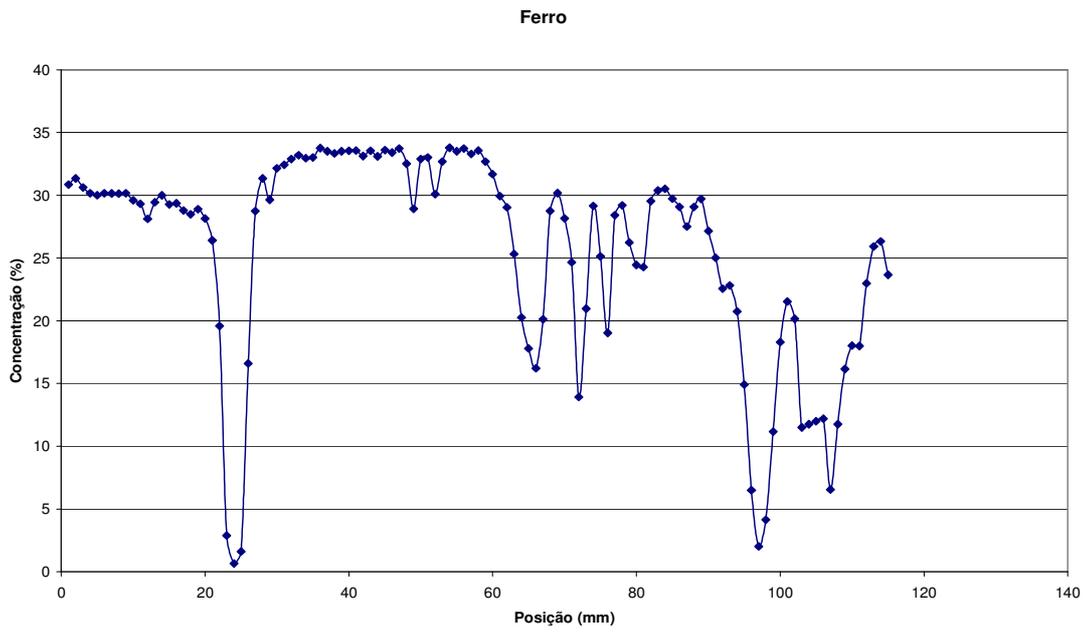
Pode-se verificar que na camada que se encontra cloro, não se encontra outro elemento, isto se deve ao fato da ausência de incrustação, ou seja, um espaço vazio que foi preenchido por resina.



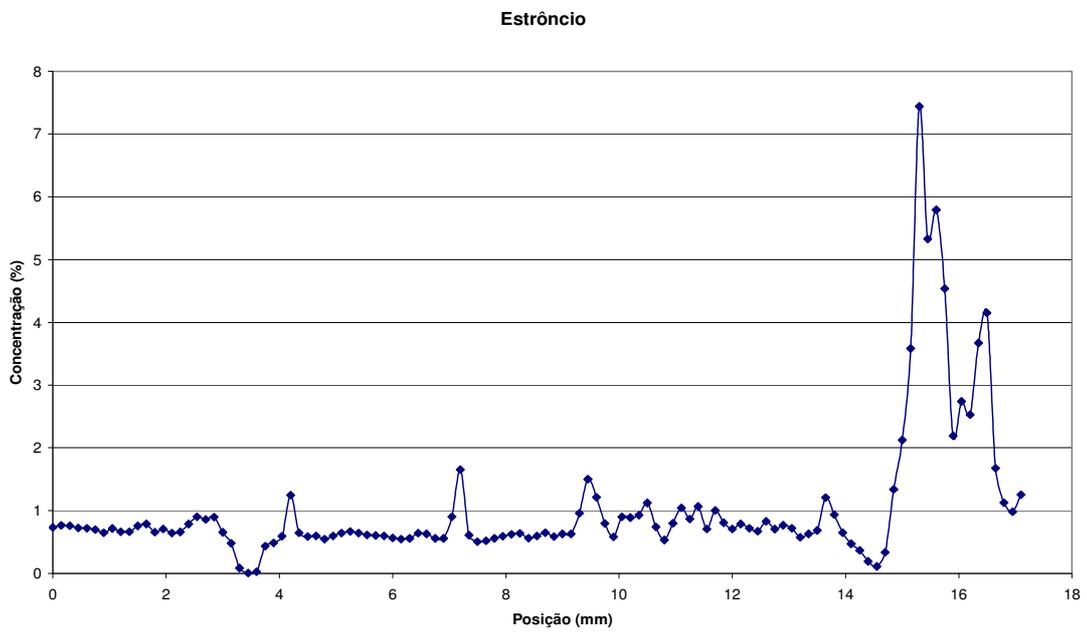
*Figura 5.27: Concentração de cloro na incrustação do tubo B.*



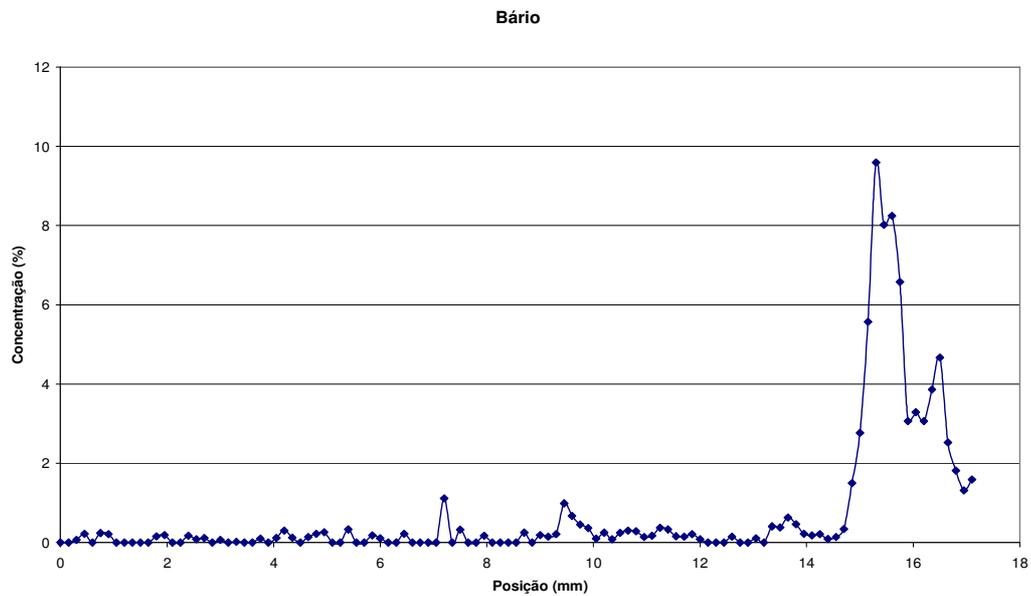
*Figura 5.28: Concentração de cálcio na incrustação do tubo B.*



*Figura 5.29: Concentração de ferro na incrustação do tubo B.*



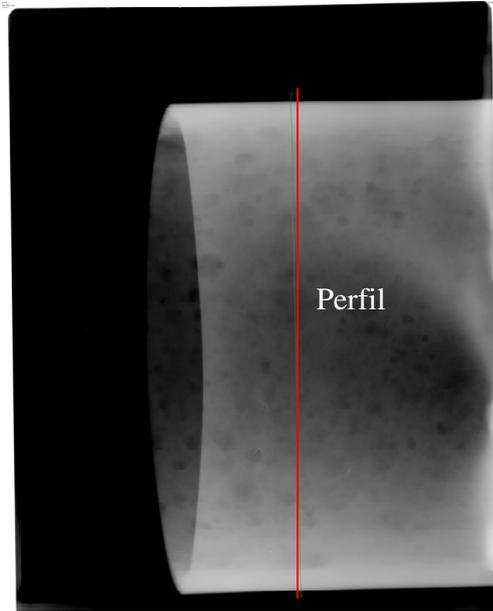
*Figura 5.30: Concentração de estrôncio na incrustação do tubo B.*



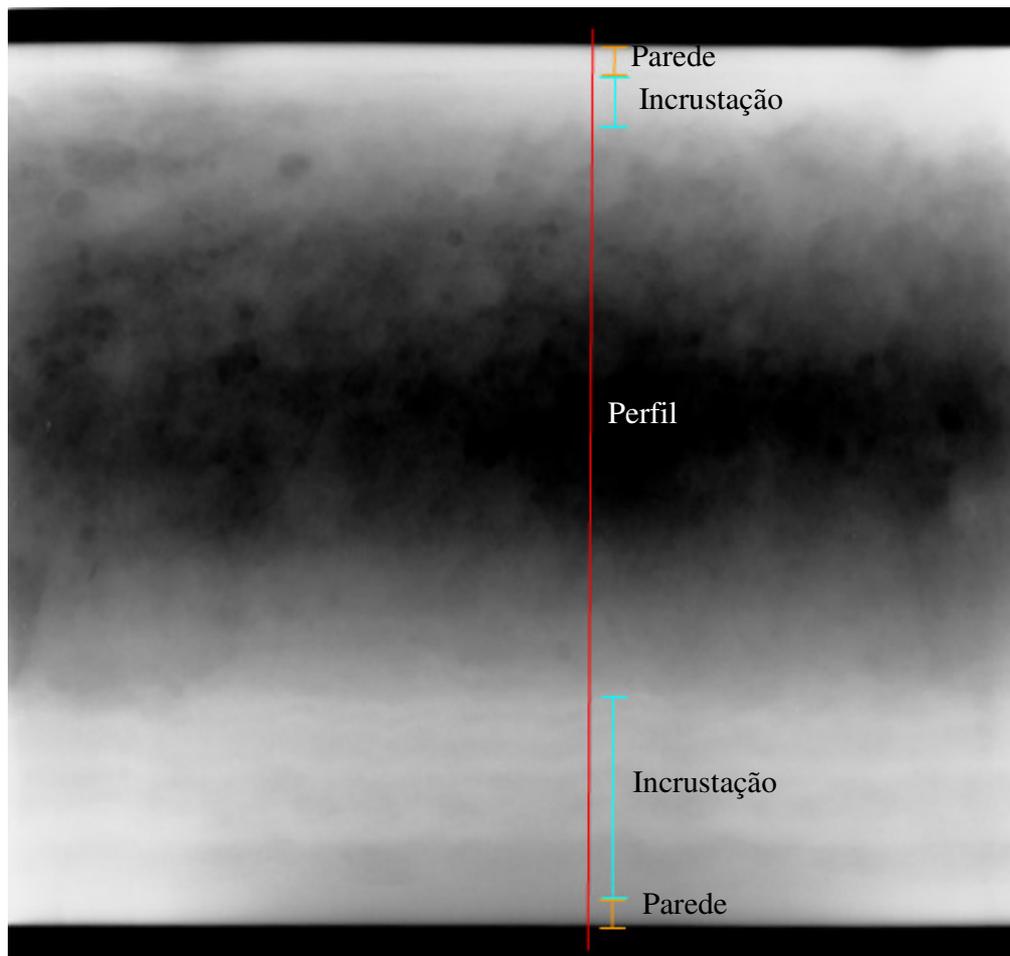
*Figura 5.31: Concentração de bário na incrustação do tubo B.*

## 5.2 Radiografia Computadorizada

Primeiramente, foi radiografada a tubulação A com ausência de incrustação (Figura 5.32) e em seguida com incrustação (Figura 5.33). Nas duas radiografias foram traçados perfis para analisar o nível de cinza ao longo da secção do tubo a fim de identificar a espessura da incrustação. Na Figura 5.33 estão ilustradas as espessuras projetadas da incrustação e da parede do tubo.



*Figura 5.32: Radiografia do tubo A sem incrustação.*



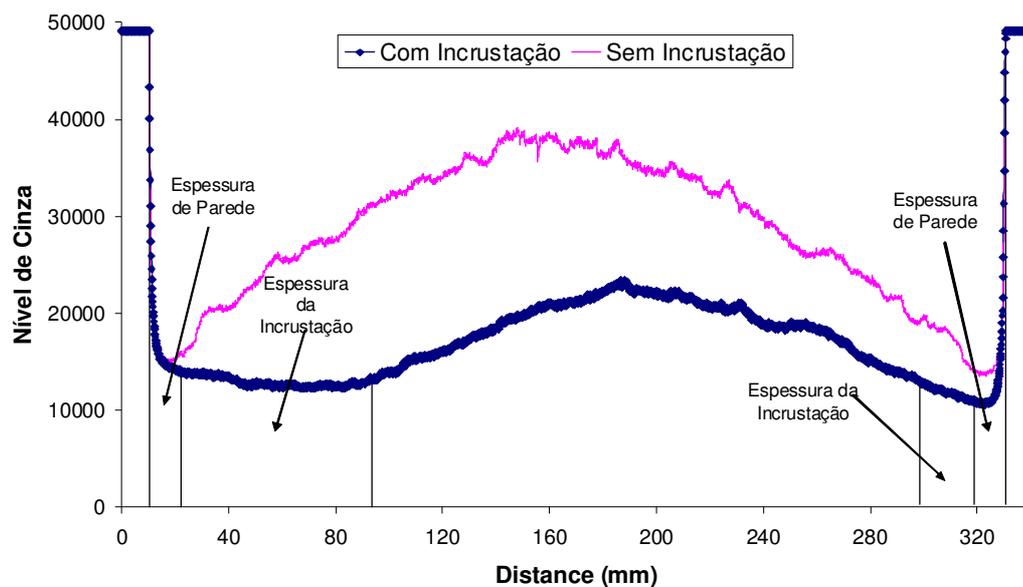
**Figura 5.33: Radiografia do tubo A com incrustação.**

Sabendo-se que o raio externo ( $R$ ) do tubo A é de 137,5 mm e que a espessura de parede ( $W_T$ ) vale 10 mm, consegue-se obter, com a Equação 4.2.4, que a espessura de parede projetada do tubo A é de  $12,02 \pm 0,010$  mm.

Analisando a Figura 5.33 consegue-se observar a espessura da incrustação projetada, ou seja, a espessura da incrustação que se pode obter na radiografia. Para conhecer o valor verdadeiro da espessura da incrustação é necessário usar a Equação 4.2.2 que traduz a Figura 4.8.

Como em uma radiografia pode-se obter dados de dois lados do tubo, concluímos que através da Equação 4.2.2 e da Figura 5.33 que um dos lados apresenta uma espessura de incrustação projetada de  $20,225 \pm 0,010$  mm, sendo a espessura real da incrustação de  $18,34 \pm 0,010$  mm. Do outro lado tem-se uma espessura de incrustação projetada de  $71,467$  mm  $\pm 0,010$ , sendo a espessura real da incrustação de  $61,83 \pm 0,010$  mm.

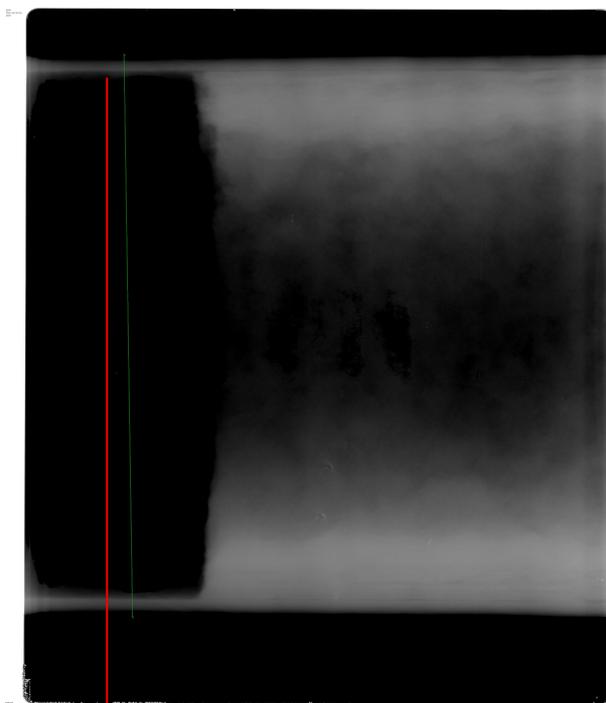
Para ilustrar as espessuras projetadas da incrustação e da parede do tubo, fez-se o perfil do tubo com incrustação (gráfico azul) e sem incrustação (gráfico rosa) e comparou-se, Figura 5.34.



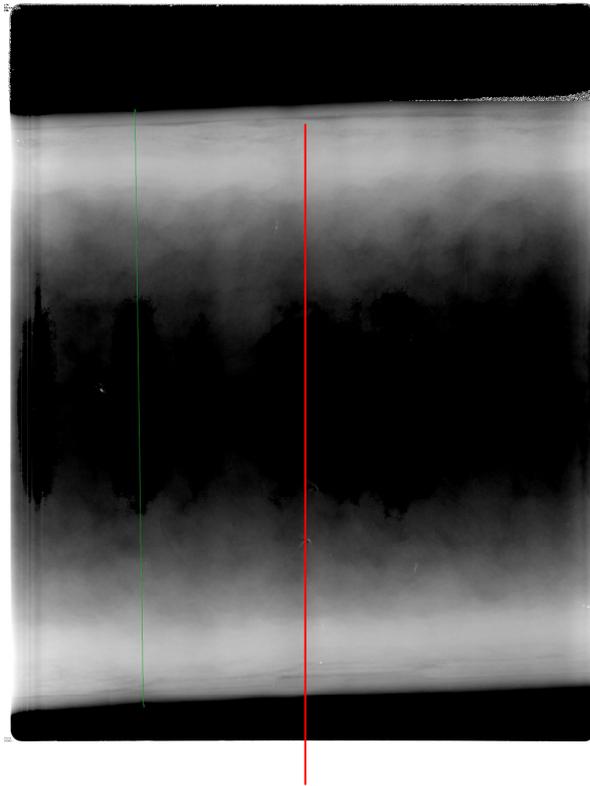
**Figura 5.34: Comparação dos perfis do tubo A com e sem incrustação.**

Também foi radiografada a tubulação B com ausência de incrustação (Figura 5.35) e em seguida com incrustação (Figura 5.36). Nas duas radiografias foram traçados perfis

para analisar o nível de cinza ao longo da secção do tubo a fim de identificar a espessura da incrustação.



*Figura 5.35: Radiografia do tubo B sem incrustação.*



**Figura 5.36: Radiografia do tubo B com incrustação.**

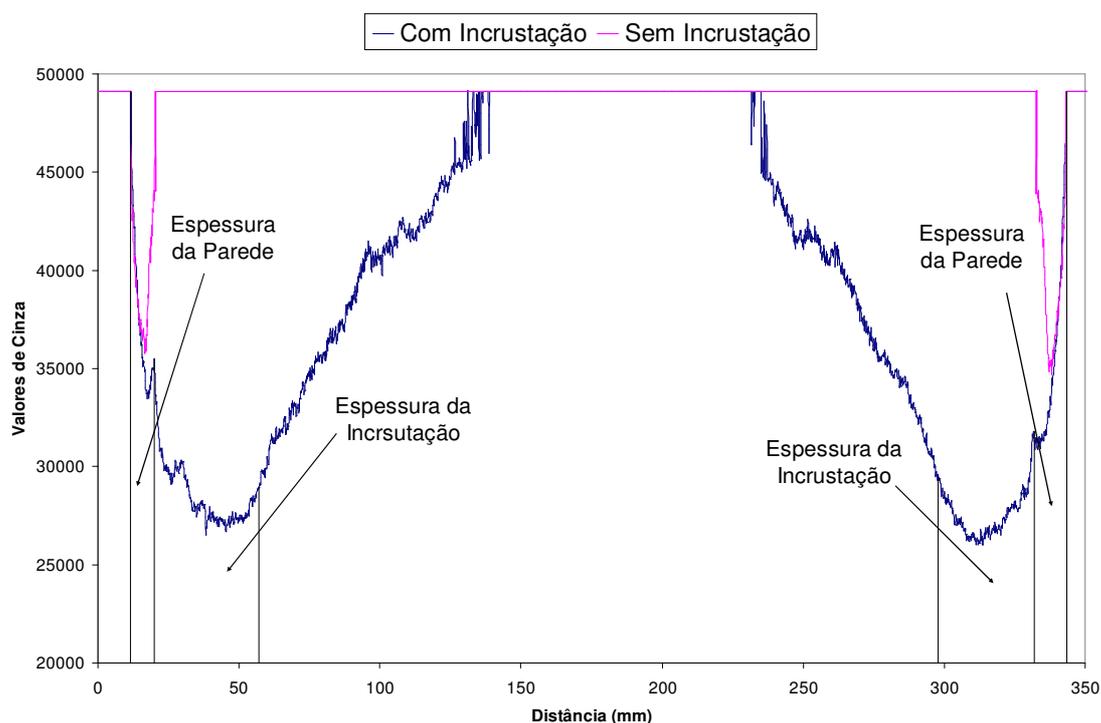
Sabendo-se que o raio externo (R) do tubo B é de 140 mm e que a espessura de parede ( $W_T$ ) vale 10 mm, consegue-se obter, com a Equação 4.2.4, que a espessura de parede projetada do tubo B é de  $12,07 \pm 0,010$  mm.

Analisando a Figura 5.33 consegue-se observar a espessura da incrustação projetada, ou seja, a espessura da incrustação que se pode obter na radiografia. Para conhecer o valor verdadeiro da espessura da incrustação é necessário usar a Equação 4.2.2 que traduz a Figura 4.8.

Como em uma radiografia pode-se obter dados de dois lados do tubo, concluímos que através da Equação 4.2.2 e da Figura 4.8 que um dos lados apresenta uma espessura de incrustação projetada de  $33,9 \pm 0,010$  mm, sendo a espessura real da incrustação de  $29,85 \pm$

0,010 mm. Do outro lado tem-se uma espessura de incrustação projetada de  $37,20 \text{ mm} \pm 0,010$ , sendo a espessura real da incrustação de  $32,63 \pm 0,010 \text{ mm}$ .

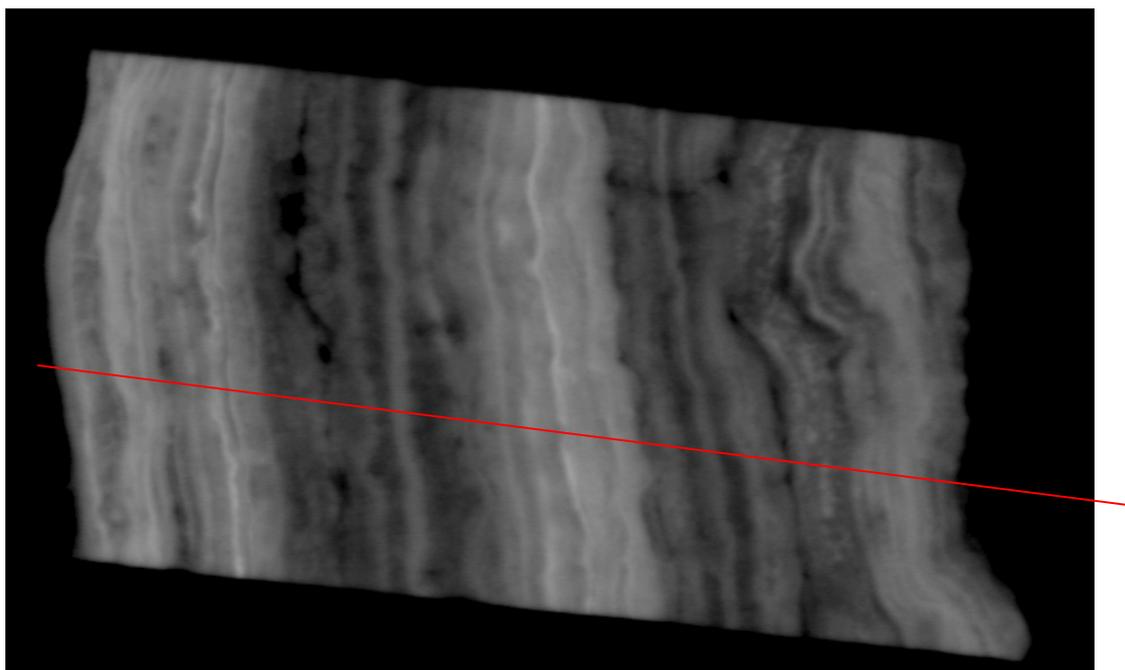
Para ilustrar as espessuras projetadas da incrustação e da parede do tubo, fez-se o perfil do tubo com incrustação (gráfico azul) e sem incrustação (gráfico rosa) e comparou-se, Figura 5.37.



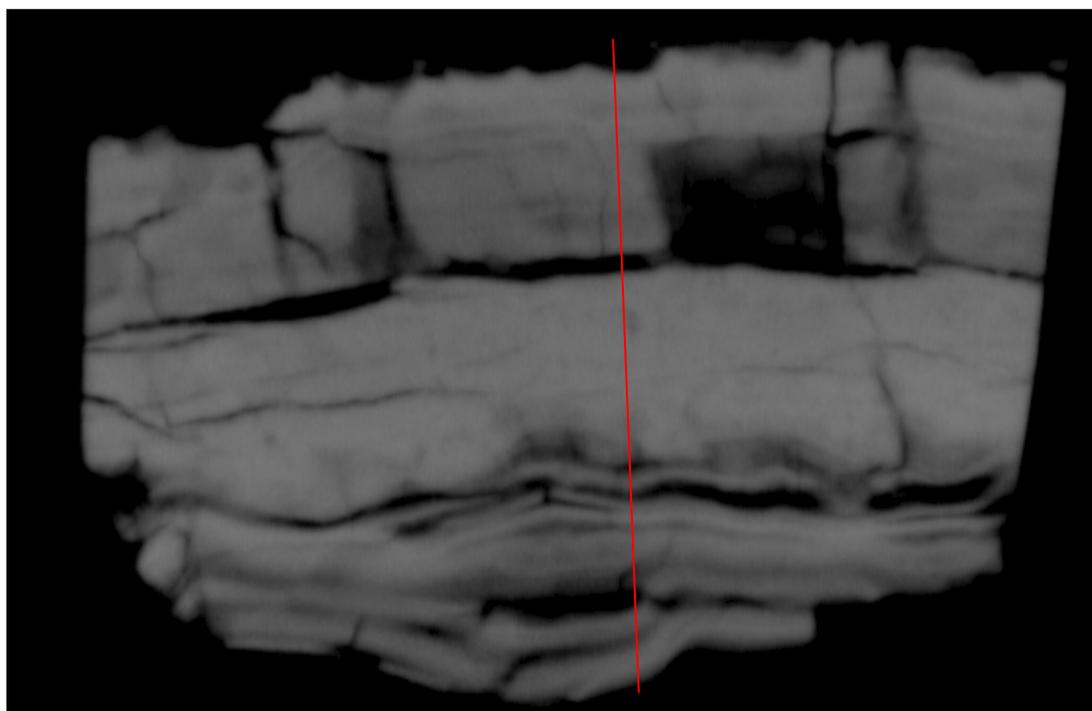
*Figura 5.37: Comparação dos perfis do tubo B com e sem incrustação.*

### 5.3 Comparação entre Microfluorescência e Radiografia Computadorizada

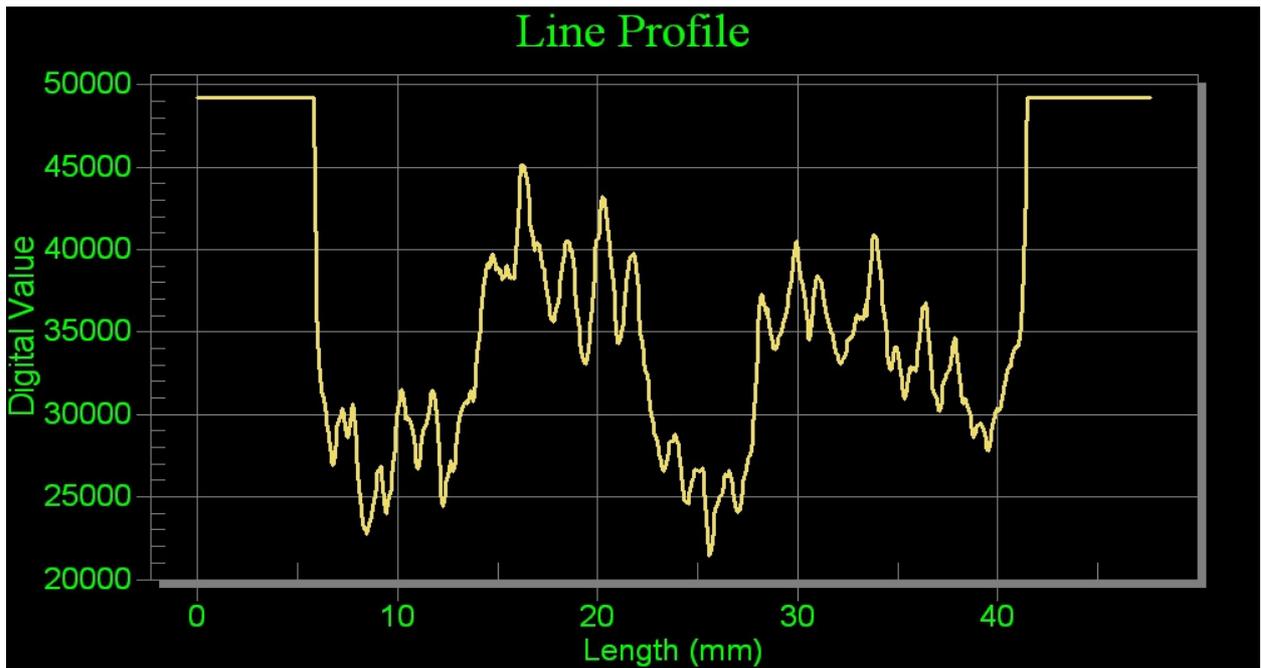
Foram realizadas radiografias das amostras a fim de verificar as diversas camadas da incrustação dos tubos A e B, conforme ilustrado na Figura 5.38 e 5.39, respectivamente. A partir desta imagem obtivemos os perfis das amostras dos tubos (linha vermelha), onde nos informa o nível de cinza de cada região, conforme as Figuras 5.40 e 5.41, respectivamente.



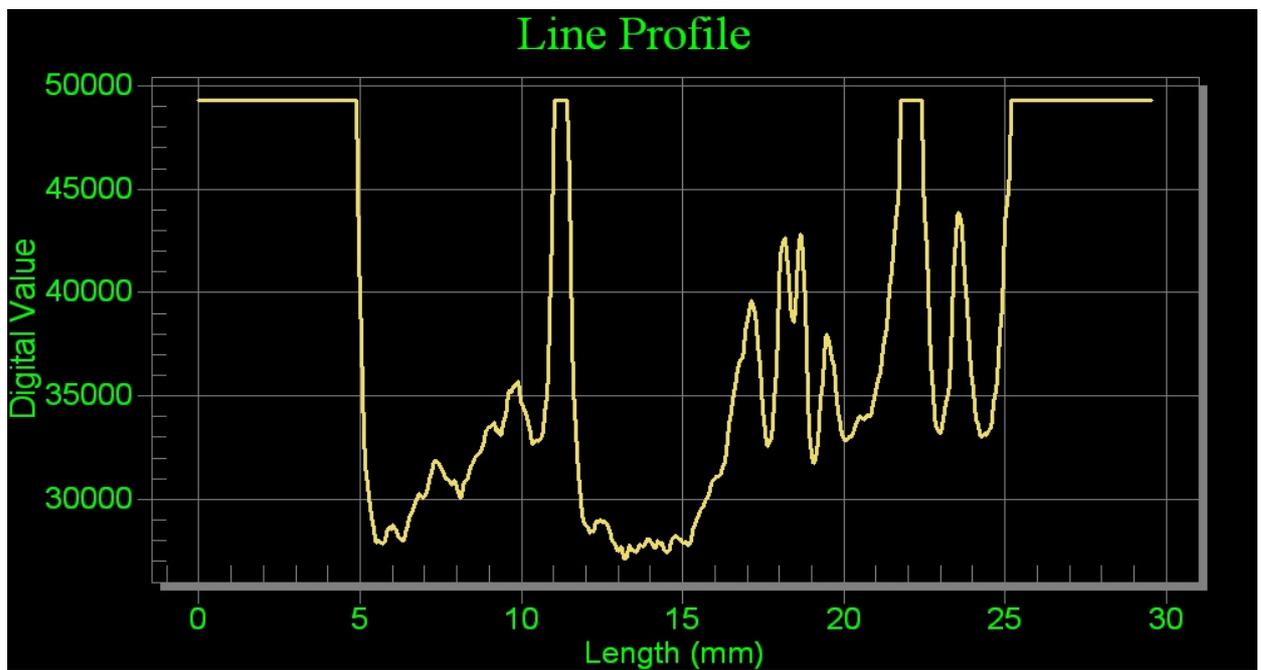
*Figura 5.38: Radiografia da amostra do tubo A.*



*Figura 5.39: Radiografia da amostra do tubo B.*



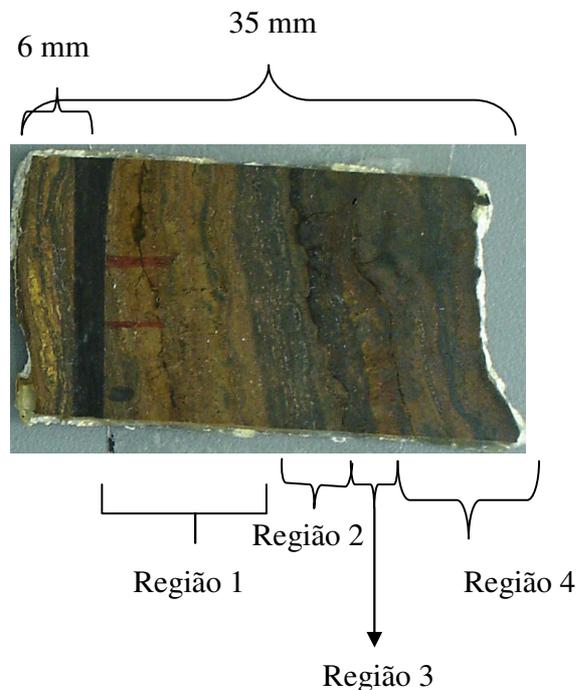
*Figura 5.40: Perfil da amostra do tubo A.*



*Figura 5.41: Perfil da amostra do tubo B.*

Sabendo que a amostra do tubo A, Figura 5.42, possui um tamanho de 35 mm, sendo que 6 mm não foram possíveis medir, já que existe um suporte de alumínio para segurar a amostra enquanto o experimento é realizado, podemos fazer uma comparação das Figuras 5.42 e 5.43 (que na verdade é a Figura 5.7 dividida em regiões), onde pode-se observar as posições que cada elemento se distribui pela amostra.

Observando a Figura 5.38, que ilustra a variação do nível de cinza de acordo com a posição, podemos obter os elementos que mais atenuam a radiação.



**Figura 5.42: Amostra do tubo A.**

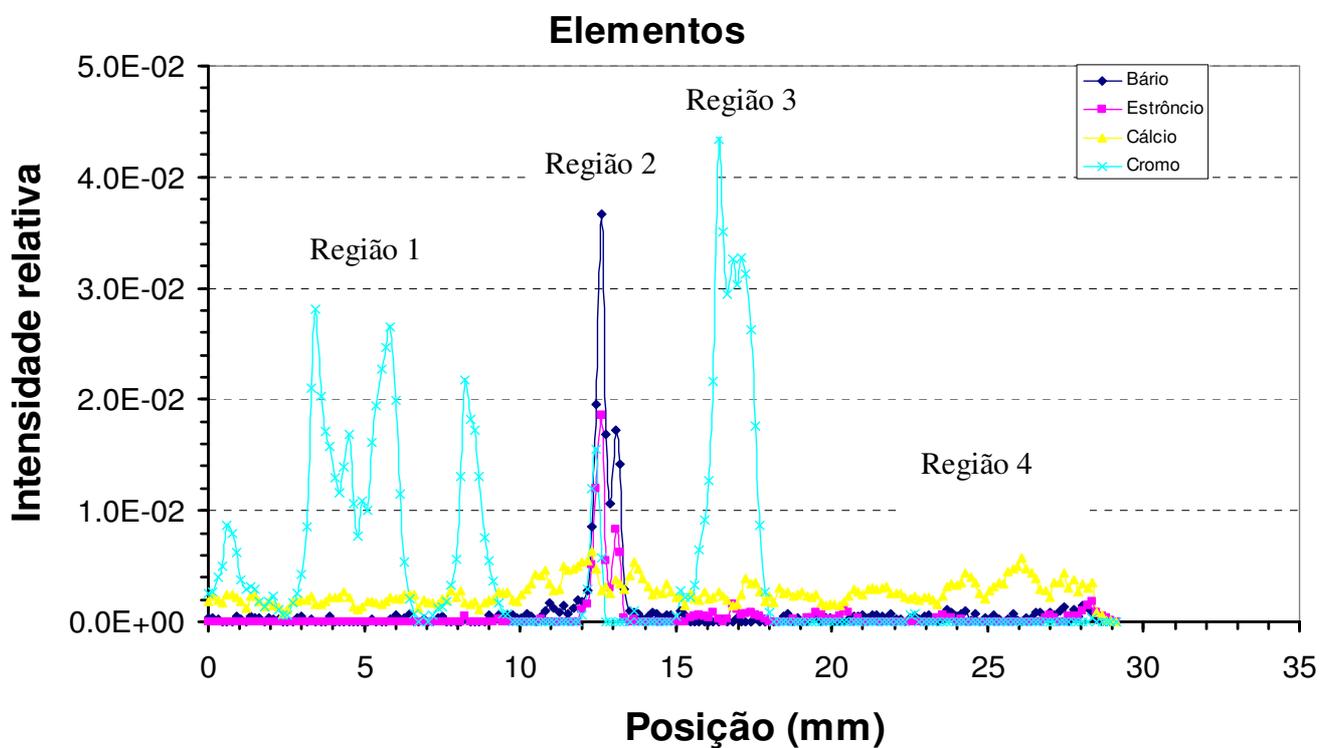
Com as comparações das Figuras 5.35, 5.40, pode-se concluir que:

Região 1: Ferro (Z=26) + Cromo (Z=24).

Região 2: Bário (Z=56) + Sr (Z=38) + Fe (Z=26) + Ca (Z=20). Região mais atenuada da amostra. Para ratificar, podemos observar os valores dos números atômicos (Z).

Região 3: Fe (Z=26) + Cr (Z=24)

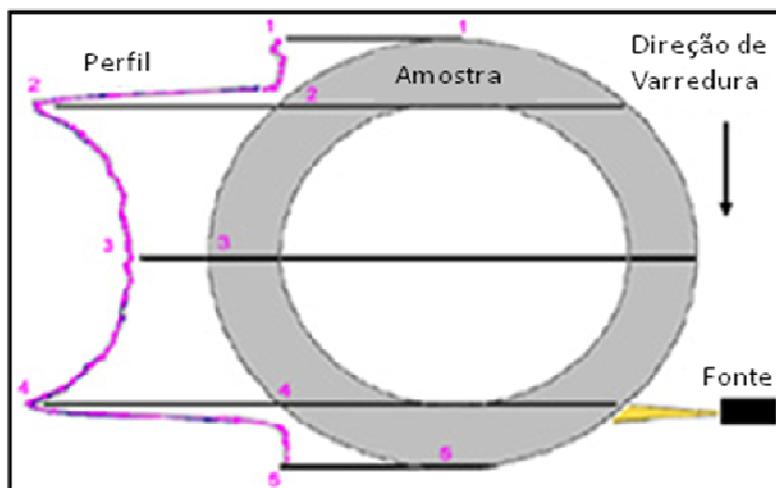
Região 4: Fe (Z=26) + Ca (Z=20)



*Figura 5.43: Perfis dos elementos do tubo A dividido em regiões.*

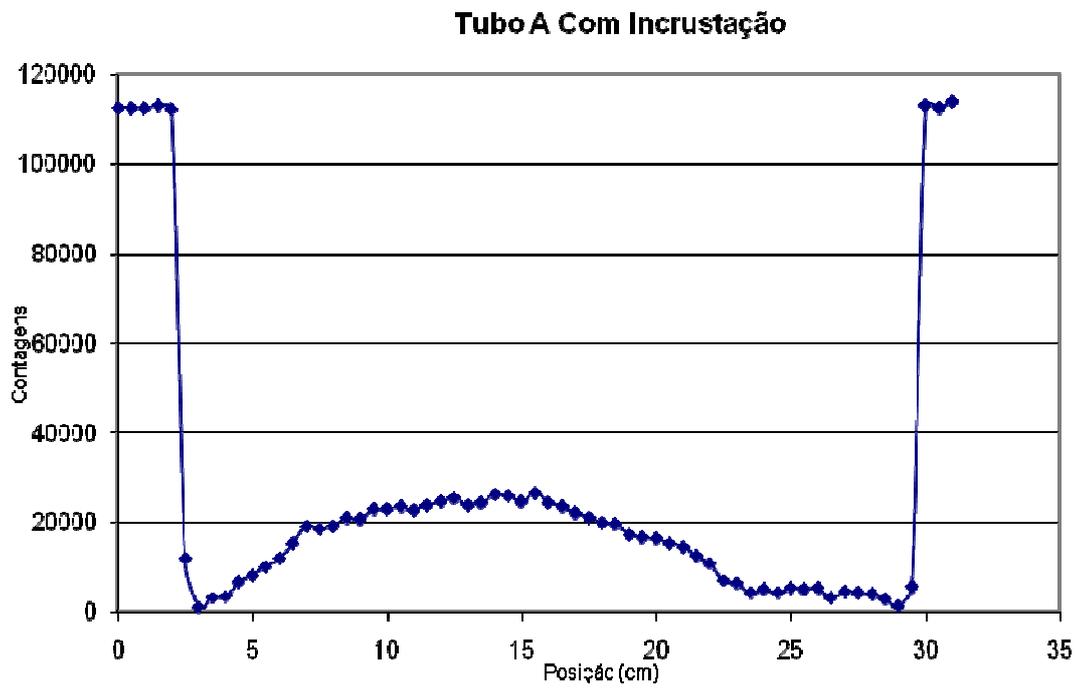
## 5.4 Transmissão de Radiação Gama

Para maior compreensão dos resultados obtidos com a técnica, a Figura 5.44 esquematiza um perfil esperado para uma tubulação isenta de incrustação. Com esta técnica não se obtém a formação de imagens bidimensionais, como na radiografia, mas, ao invés disso, perfila-se a seção da tubulação praticamente sem a necessidade de área de isolamento.

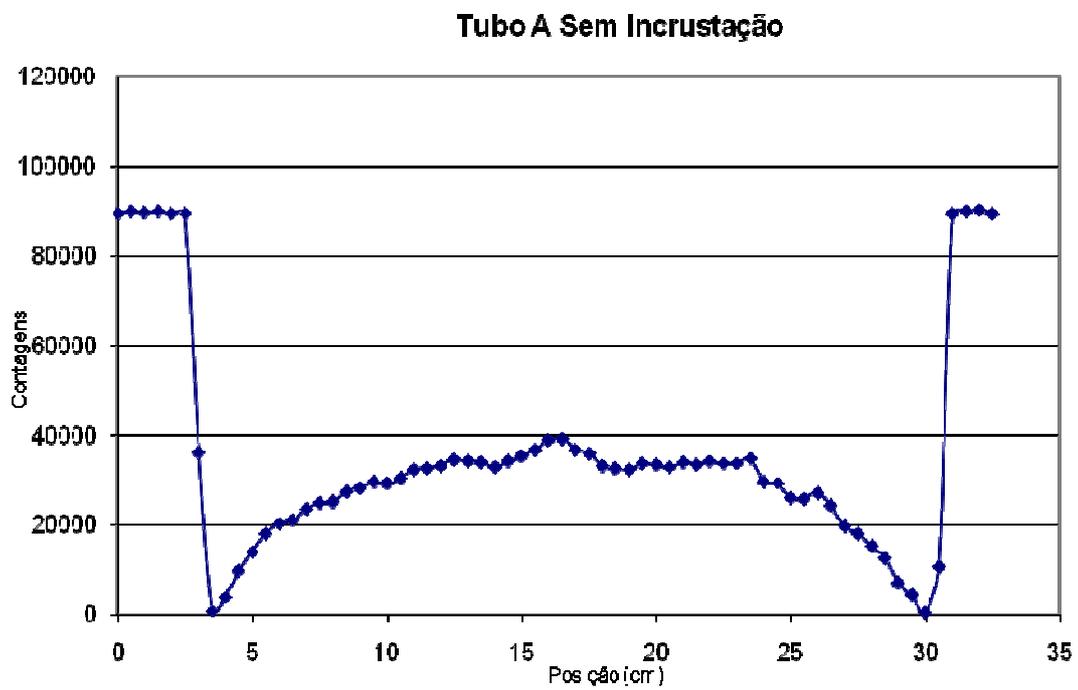


*Figura 5.44: Esquematização da varredura de uma tubulação isenta de incrustação.*

Para melhor visualização, é ilustrado na Figura 5.45 um perfil real da tubulação A sem incrustação e na Figura 5.46 um perfil com incrustação. Assim podemos observar que quando houver incrustação o número de contagens de radiação diminui, já que aumenta a espessura percorrida pela radiação eletromagnética.

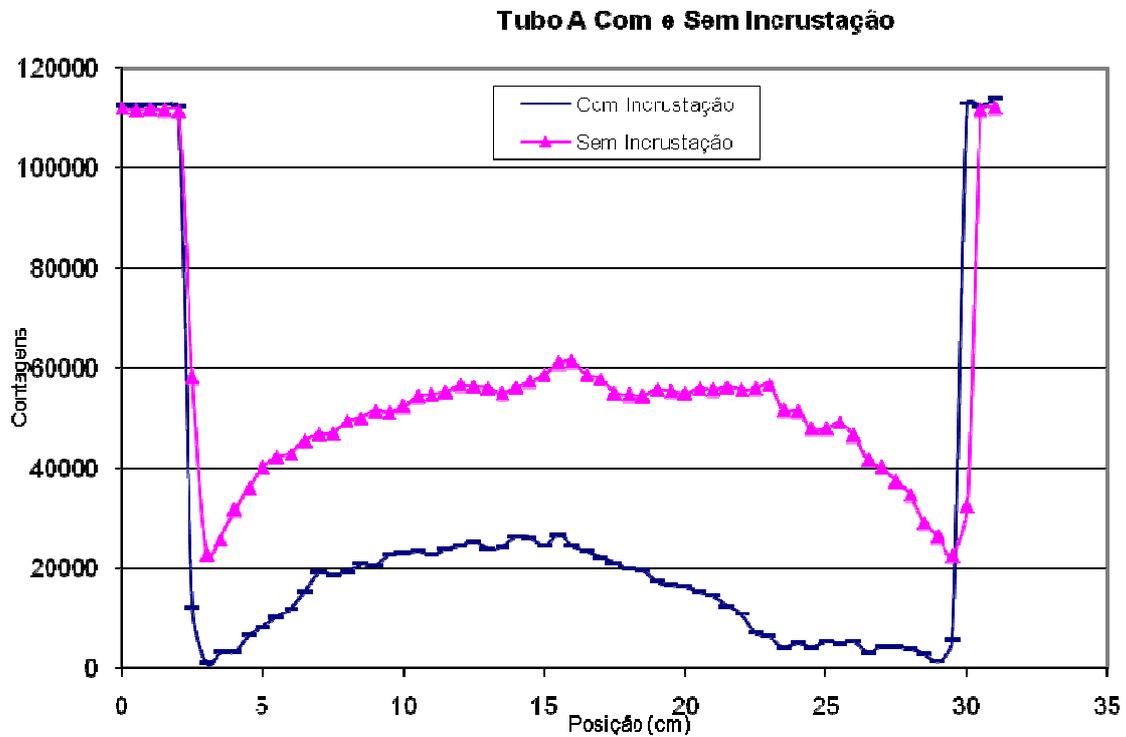


*Figura 5.45: Perfil do Tubo A com incrustação.*



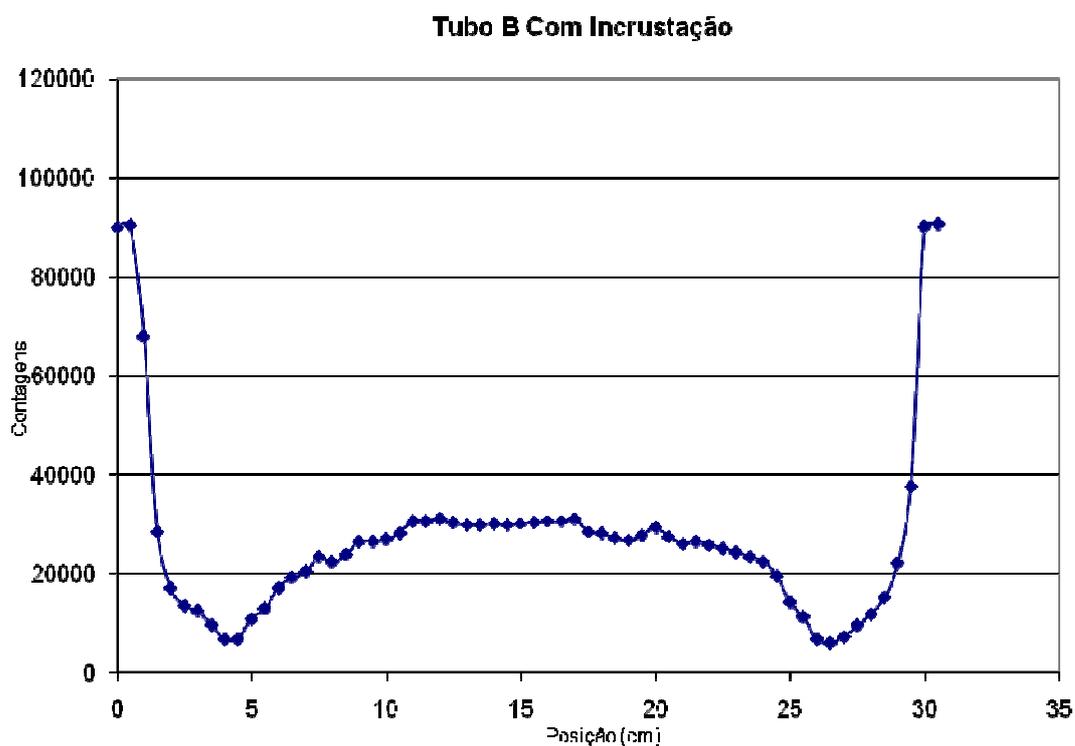
*Figura 5.46: Perfil do Tubo A sem incrustação.*

Na Figura 5.47 fez-se uma comparação do tubo A com e sem incrustação.

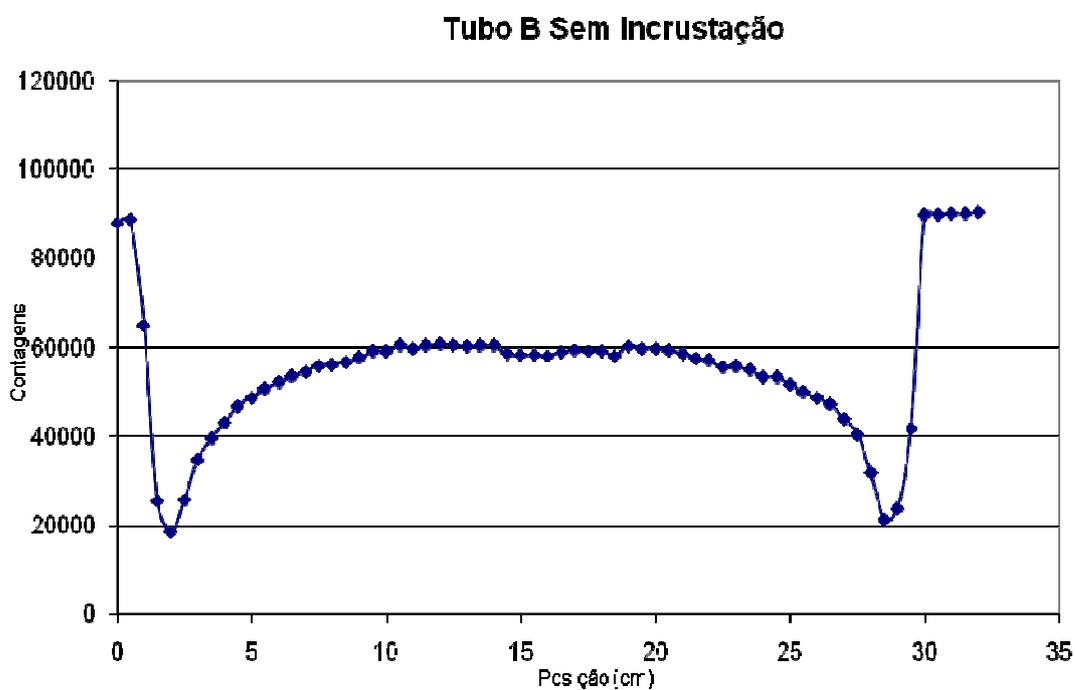


*Figura 5.47: Perfil do Tubo A com e sem incrustação.*

Foi realizado o mesmo procedimento para a tubulação B. Figura 5.48 ilustra a tubulação com incrustação e a Figura 5.49 a tubulação B sem incrustação.

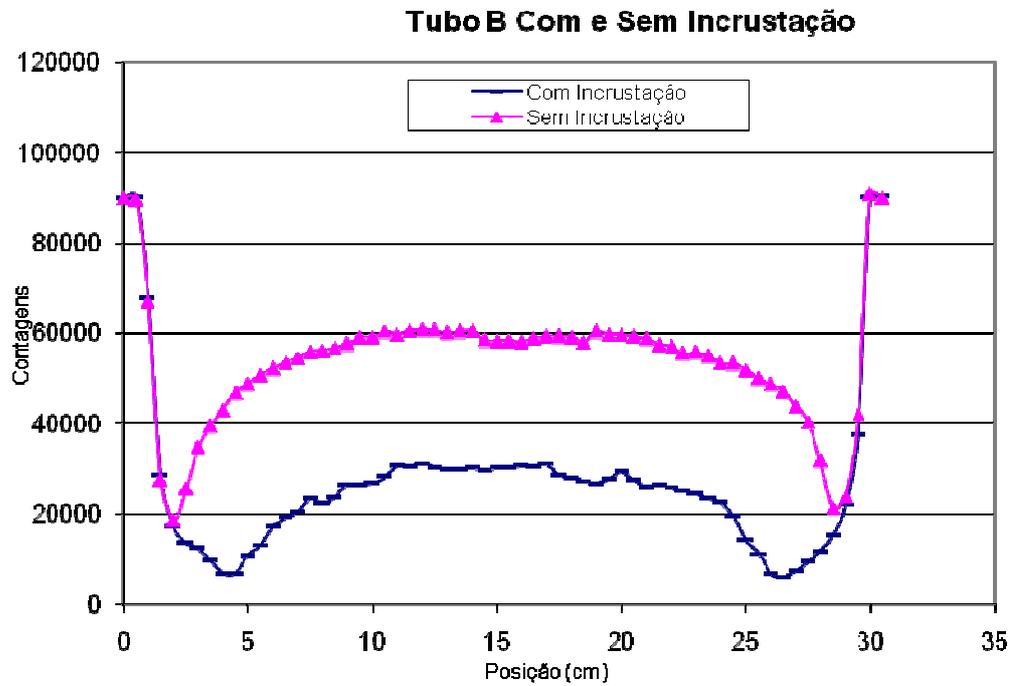


*Figura 5.48: Perfil do Tubo B com incrustação.*



*Figura 5.49: Perfil do Tubo B sem incrustação.*

Na Figura 5.50 fez-se uma comparação do tubo B com e sem incrustação.



*Figura 5.50: Perfil do Tubo B com e sem incrustação.*

Pode-se comparar os perfis experimentais com os perfis simulados e saber se a tubulação em questão apresenta incrustação e sua espessura, bem como se há algum fluido dentro dessa tubulação.

## CAPÍTULO 6

### Conclusão

Devido ao mecanismo de formação e deposição de incrustação ser um processo complexo, é difícil estabelecer uma causa principal. Entre as causas da formação da incrustação podemos destacar as variações termodinâmicas (pressão, temperatura, concentração, pH) que ocorrem ao longo do processo de produção de petróleo.

A formação de incrustações nas tubulações e conseqüentemente o entupimento representam um dos principais problemas da indústria do petróleo. Neste trabalho foram quantificadas e qualificadas incrustações em duas tubulações através três técnicas atômicas/nucleares: a microfluorescência de raios X, a radiografia computadorizada e a transmissão de radiação gama. As amostras de incrustações foram retiradas de testemunhos de tubulações usadas na exploração marítima de petróleo da Bacia de Campos.

Foram encontrados em todas as amostras de incrustações: Estrôncio, Bário, Cálcio e Ferro. Sendo o Ferro encontrado em abundância ao longo de todas as camadas devido à corrosão das tubulações, exceto na região onde se encontra bário.

A presença de ferro na tubulação B é muito menor do que na tubulação A. Este fato se deve ao material da tubulação, o tubo A é de aço e o tubo B é constituído de fibra de vidro. Por causa da corrosão na tubulação, o tubo A apresenta níveis muito mais altos de ferro do que a tubulação B.

Foi verificado que o cromo se apresenta em várias camadas devido ao uso desse elemento para inibição de corrosão na tubulação A. A amostra do tubo B não apresenta cromo em sua composição, então pode-se supor, que neste caso, não foi usado nenhum produto

químico para combater a incrustação. Esta é a principal diferença apresentada pelos perfis entre os tubos A e B.

Nos perfis e na imagem foi verificado que as distribuições de Bário e Estrôncio apresentam um comportamento semelhante. Isso pode ser explicado por suas afinidades químicas.

Pode-se verificar a presença de cloro em algumas camadas, isto se deve ao fato da resina com que amostra foi preparada ter grande quantidade de cloro. Em algumas camadas esta presença é maior devido a difícil preservação da integridade da amostra quando retirada da tubulação. Quando há o preparo da amostra, os pedaços ausentes são preenchidos por resina para conseguirmos manusear a amostra.

Na Radiografia computadorizada, através de cálculos conseguiu-se medir a espessura da incrustação. Pôde-se também comparar a técnica de radiografia computadorizada com a técnica de microfluorescência de raios X, pôde-se observar a atenuação da radiação e os diferentes níveis de cinza na imagem e compará-los com o elemento existente naquela camada.

Pôde-se comparar os perfis experimentais com os perfis simulados e saber se a tubulação em questão apresenta incrustação e sua espessura, bem como se há algum fluido dentro dessa tubulação.

Através do método da microfluorescência de raios X pode-se obter os elementos químicos existentes nas diferentes camadas das incrustações.

Através do método da transmissão da radiação gama e da radiografia computadorizada podemos verificar a presença de incrustação. Para esta análise não é necessário que a

tubulação esteja em laboratório. A tubulação pode estar em produção e esta metodologia pode ser utilizada mesmo em plataformas de petróleo.

Conseguimos através da utilização de métodos não-destrutivos analisar as incrustações quantitativamente e qualitativamente.

- a) Através da radiografia computadorizada conseguimos avaliar o quanto um tubo está comprometido, devido a presença de incrustações, mesmo estando, em operação, numa linha de produção de óleo.
- b) Com o método de transmissão de radiação gama conseguimos com tubulação em produção identificar se existe a presença de incrustação.
- c) Com a microfluorescência de raios X podemos identificar os elementos que compõem a incrustação e sua distribuição.

Além disso, podemos combinar os três métodos para que a análise seja mais precisa.

### Recomendações

Para uma análise mais rápida e precisa, pode-se medir em tempo real a tubulação para identificação de incrustação com o *linear array*, um detector linear capaz de medir de uma só vez em apenas 60 s, a tubulação inteira, podendo esta medição ser realizada na Plataforma em produção.

## Referências Bibliográficas

- [1] PETROBRAS, disponível em: [www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), pesquisa realizada em 07/07/2008.
- [2] AMBIENTE BRASIL, disponível em: [www.ambientebrasil.com.br](http://www.ambientebrasil.com.br), pesquisa realizada em 15/05/2007.
- [3] MARTIN et al., 1996, "Materials Containing Natural Radionuclides in Enhanced Concentrations", *EUR 17625*, Contract n.º B4-3070/95/00387/MAR/C3.
- [4] HOOVER, J., HEBERT, MEL, 1995, "Norm and Waste Technologies Used in Decontamination & Waste Handling: An Overview". In: CF Petro-Safe '95 Conference and Exhibition, pp 256-262, Houston, Texas.
- [5] VERGUEIRA, J. S. F.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N., "Environmental Impact Studies of Barium and Radium Discharges Bay Produced Waters from the Bacia de Campos Oil-field Offshore Platforms" *Journal of Environmental Radioactivity*, v.62, p. 29-38, 2002.
- [6] OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K., 2000, "Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção de Petróleo no Mar". *Boletim Técnico Petrobrás* v. 43 (2), p. 129- 136.
- [7] SORBIE, K.S. and MACKAY, E.J., 2000, "Mixing of Injected, Connate and Aquifer Brines in Waterflooding and its Relevance to Oilfield Scaling", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27 (1-2), pp. 85-106.
- [8] BERTERO, L., CHIERICI, G.L., GOTTARDI, G., MESINI, E. and MORMINO, G., 1986, "Chemical Equilibrium Models: Their Use in Simulating the Injection of Incompatible Waters", SPE paper 14126 presented at the SPE International Meeting on Petroleum Engineering held in Beijing, China.

- [9] SATTER, A. and THAKUR, G.C., 1998, “Integrated Waterflood Asset Management”, *PennWell Corporation*, Tulsa, Oklahoma 74112.
- [10] THOMAS, J.E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência, 2001.
- [11] ROSÁRIO, F.F. and BEZERRA, M.C.M., 2001, “Scale Potential of a Deep Water Field – Water Characterization and Scaling Assessment”, SPE paper 68332 presented at the SPE 3<sup>rd</sup> International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Scotland.
- [12] OLIVEIRA, M.C.K., 1997, *Estudo da Precipitação de Sulfato de Bário para Reinjeção de Água Produzida em Poços de Petróleo*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [13] MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 2000, Brine Mixing in Waterflooded Reservoirs and the Implications for Scale Prevention, SPE paper 60193 presented at the SPE 2<sup>nd</sup> International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK.
- [14] SORBIE, K.S., YUAN, M. and JORDAN, M.M., 1994, Application of Scale Inhibitor Squeeze Model to Improve Field Squeeze Treatment Design, SPE paper 28885 63 presented at the European Petroleum Conference held in London, U.K..
- [15] JORDAN, M.M., SORBIE, K.S., GRAHAM, G.M., TAYLOR, K., HOURSTON, K.E. and HENNESSEY, S., 1996, The Correct Selection and Application Methods for Adsorption and Precipitation Scale Inhibitors for Squeeze Treatments in North Sea oilfields, SPE paper 31125 presented at the SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, LA.
- [16] MENZIES, N.A., MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 1999, Modelling of Gel Diverter Placement in Horizontal Wells, SPE paper 56742 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston, Texas.

[17] POGGESI, G. HURTEVENT, C. and BRAZY, J.L., 2001, Scale Inhibitor Injection via the Gas Lift System in High Temperature Block 3 Fields in Angola, SPE paper 68301 presented at the SPE 3<sup>rd</sup> International Symposium on Oilfield Scaling held in Aberdeen, UK.

[18] JORDAN, M.M., SORBIE, K.S., JIANG, P. YUAN, M. and TODD, A.C., 1994, Mineralogical Controls on Inhibitor Adsorption/Desorption in Brent Group Sandstone and Their Importance in Predicting and Extending Field Squeeze Lifetimes, SPE paper 27607 presented at the European Production Operations Conference and Exhibition, held in Aberdeen, UK.

[19] MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 1999, An Evaluation of Simulation Techniques for Modelling Squeeze Treatments, SPE paper 56775 presented at 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston.

[20] JORDAN, M.M., SORBIE, K.S., GRAHAM, G.M., TAYLOR, K., HOURSTON, K.E. and HENNESSEY, S., 1996, The Correct Selection and Application Methods for Adsorption and Precipitation Scale Inhibitors for Squeeze Treatments in North Sea oilfields, SPE paper 31125 presented at the SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, LA..

[21] MACKAY, E.J., 2001, SQUEEZE Modelling: Current Best Practice and New Capabilities, SPE paper 68326 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK.

[22] MASTIN, E., URBANCZYK, C., HURTEVENT, C., FALLA, M., CAIE, D. and MAGUÉREZ, M., 2003, A Barium Sulphate Scaling Post Analysis on Dunbar, SPE paper 82226 presented at the SPE European Formation Damage Conference held in The Hague, The Netherlands.

[23] CLOVIS BOMBARDELLI, ADMILSON TEIXEIRA FRANCO, ALMABROUK MANSOUR ABOGDERAH, 2005, 3<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás,

“DETERMINAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO NUM DISTRIBUIDOR DE GASÓLEO DE RECICLO DE UMA TORRE DE DESTILAÇÃO A VÁCUO”, Salvador, Brasil.

[24] SILVA, I. F., “Medidas de Caracterização e Análise de Materiais”, disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf> pesquisa realizada em 10/04/2007.

[25] EISBERG, RESNICK, *Física Quântica*, 7ª Edição, Editora Campus.

[26] LACHANCE, G.R. e CLAISSE, F., “Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application”, 1 ed, New York, John Willey & Sons, 1995.

[27] JENKINS, R. et al – “Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker”, Nova Iorque, p. 588, 1981.

[28] HAVRILLA, G. J., “Applications of X-ray Microfluorescence to materials analysis”, *X-ray Spectrometry*, v.26, pp.364-373,1987.

[29] KANNIGIEBER, B., “Quantification Procedures in Micro X-Ray Fluorescence Analysis”, *Spectrochimica Acta Part B*, v.58, pp. 609-614, 2003.

[30] CELIS, B. “X-Ray Fluorescence Analysis of Gold Ore”, *Applied Spectroscopy*, v.50, pp. 572-575, 1996.

[31] KEYU LIU, PETER EADINGTON, HEATHER MIDDLETON, STEPHEN FENTON AND TYSON CABLE, “Petroleum Exploration and Production Research in Australia Applying quantitative fluorescence techniques to investigate petroleum charge history of sedimentary basins in Australia and Papuan New Guinea”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [Volume 57, Issues 1-2](#), Pages 139-151, May 2007.

[32] ASTM Standard D 4294, “Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry”, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).

[33] SERPA, R. F. B., 2007, *Análise Multielementar de Tecidos Cerebrais através da Microfluorescência de Raios X por Reflexão Total*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

[34] PRINS, M. DAVIES, S.T. e BOWEN, D. R., “Trace Element Analysis and Element Mapping by Scanning X-Ray Fluorescence at Daresbury SRS”, *Nucl. Instrum. Methods*, v. 222, pp. 324-328, 1984.

[35] JAKLEVIC, J.M., GIAUQUE, R.D. e TOMPSON, A.C., “Recent Results Using Synchrotron Radiation for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis”, *X-Ray Spectrom.*, v.19, pp. 53-58, 1990.

[36] HOMMA, S. NAKAI, I., MISAWA, S., et al, “Site-Specific Distribution of Cooper, Selenium, and Zinc in Human Kidney by Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence”, *Nucl. Instrum. Methods*, v. B101, pp. 229-232, 1995.

[37] CHEN, J.R., CHAO, E.C.T., MINKIN, J.A., et al “The Uses of Synchrotron Radiation Sources for Elemental and Chemical Microanalysis”, *Nucl. Instrum. Methods*, v. B49, pp. 533-543, 1990.

[38] ZSCHERPEL, U. “New concepts for corrosion Inspection of Pipelines by Digital Industrial Radiology (DIR)”, *NDT.net*, 2000.

[39] TAKAHASHI, K. “Progress in Science and Technology on Photostimulable BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X = Cl, Br, I) and Imaging Plates”, *Journal of Luminescence*, v. 100, pp. 307-315, 2002.

[40] O.E. BERG AND H.F. KAISER, *J. Appl. Phys.*, v. 18, p343, 1947.

- [41] MANGO, S. A., 2004, “Transitioning to Digital Radiography – When does it make sense?”, *16<sup>th</sup> WCNDT – World Conference on NDT*, Montreal, Canada.
- [42] SCURI, A. E., 1999, “Fundamentos da Imagem Digital”. Notas de Aula, Tecgraf/PUC, Rio de Janeiro.
- [43] SELVASEKARAPANDIAN, S., SUBRAMANIAM, N.G., SAVITHA, T. et al. “Time-dependent PSL studies on CsBrCl:Eu<sup>2+</sup>: a promising image screen phosphor”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 89, pp 300-304, 2005.
- [44] K. TAKAHASHI, J. MIYAHARA, AND Y. SHIBAHARA: “Photostimulated Luminescence (PSL) and Color Centers in BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X=Cl, Br, I) Phosphors,” *J. Electrochem. Soc.*, pp. 1492-1494, 1985.
- [45] H. VON SEGGERN, T. VOIGT, W. KNÜPFER, AND G. LANGE: “Physical model of photostimulated luminescence of x-ray irradiated BaFBr:Eu<sup>2+</sup>,” *J. Appl. Phys.*, v. 64(3), pp.1405-1412, 1988.
- [46] D.M. DE LEEUW, T. KOVATS, AND S.P. HERKO: “Kinetics of Photostimulated Luminescence in BaFBr:Eu,” *J. Electrochem. Soc.*, 134(2), pp. 491-493, 1987.
- [47] MANGO, S. A., “How to Evaluate the Radiographic Performance Envelope of a Computed Radiography System”, *Materials Evaluation*, v. 64, n° 3, pp. 297-302, 2006.
- [48] DITABIS, “DITABIS Imaging Plate Technology for all Applications in Transmission Eletronic Microscopy”, disponível em: <http://www.ditabis.com> em 11/07/2008.
- [49] THORNS, M. “The Dynamic Range of X-ray Imaging With Image Plates”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 389, pp. 437-440, 1997.

- [50] SANDBORG, M., MCVEY, G., DANCE, D. R., CARLSSON, G. A. “Schemes for the optimization of chest radiography using a computer model of the patient and X-ray imaging system”, *Medical Physics*, v. 28, pp. 2007-2019, 2001.
- [51] GUNARATHNE, G.P.P., 1996, “Methods and reliability issues in the detection of mineral deposits in petroleum pipelines”, *Inspection Reliability: State-of-the-Art* (Digest No. 1996/178), IEE Colloquium.
- [52] FERRAZ, E. S. B., 1974, *Determinação Simultânea de Densidade e Umidade de Solos por Atenuação de Raios Gama do  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{241}\text{Am}$* , Tese de Livre-Docente, ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA LUIZ DE QUEIROZ, São Paulo, Brasil.
- [53] D. SOANE, “Dual Energy Gamma-ray Transmission for Coincident Measurement of Water Content and Dry Bulk Density of Soil”, *Nature* 214, 1273 - 1274, 17 June 1967.
- [54] OLIVEIRA, J.C.M., APPOLONI, C.R., COIMBRA, M.M., REICHARDT, K., BACCHI, O. O. S., FERRAZ, E., SILVA, S.C., FILHO GALVÃO, W., “Soil Structure Evaluated by Gamma-Ray Attenuation”, *Soil & Tillage Research*, v.48, P. 127-133, 1998.
- [55] C. MOREIRA, F. H. DE M. CAVALCANTE, M. C. DA ROCHA, O. PORTEZAN, M. M. COIMBRA, F. R. E. QUIÑONES AND C. R. APPOLONI, “Hydraulic conductivity of undeformed soil columns by gamma ray transmission”, [\*Radiation Physics and Chemistry\*, Volume 61, Issues 3-6](#), Pages 693-695, June 2001.
- [56] FILIZ BAYTAS A.; AKBAL S., “Determination of soil parameters by gamma-ray transmission”, [\*Radiation Measurements\*](#), Volume 35, Number 1, pp. 17-21, January 2002.
- [57] FABIOLA A. SILVA, CARLOS R. APPOLONI, “A Arqueometria e a Análise de Artefatos Cerâmicos: Um Estudo de Fragmentos Cerâmicos Etnográficos e Arqueológicos por Fluorescência de Raios X (EDXRF) e Transmissão Gama”, *Revista de Arqueologia*, Volume 17, pp. 41-61, 2004.

[58] HAMACHER, M. E., 1978, *Um Estudo da Sedimentação utilizando o Método de Atenuação de Raios Gama*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

[59] CHARLTON, J.S., POLARSKI, M., “Radioisotope Techniques Solve CPI Problems”, *Chemical Engineering*, v. 56, pp 116-119, 1983.

[60] PLESS, L., BOWMER, J., “Scanning Columns with Gamma Rays”, *Chemical Engineering*, pp.127-132, Aug. 1992.

[61] HILLS, A.E., 1999, “Practical Guidebook for Radioisotope-Based Technology in Industry”, IAEA/RCA RAS/8/078.

[62] BERMAN, A. I.; HARRIS, J. N., “Precision Measurement of Uniformity, of Materials by Gamma Ray Transmission”, *Review Scientific Instruments*, 1954.

[63] POKROVSKII, A. V.; MALOFEEV, B. I., “Radiometric Gamma Flaw Detector for the Inspection Cast Pipes”, *The Soviet Journal of Nondestructive Testing (Translation of Defektoskop)*, Vol. 10, n 2, p. 183-186, 1975.

[64] KHOROSHEV, V. N., “New Gamma Flaw Detectors for Testing the Welding of Main Pipelines”, *Soviet Atomic Energy*, Vol. 37, n° 1, p.784-786, July 1974.

[65] FULHAM, M. J.; HULBERT, V. G., “Gamma Scanning of Large Towers”, *Chem. Eng. Prog.*, 71, p. 73-77, 1975.

[66] MONNO, A., “Tube Wall Thickness”, *GB Patent Document 2146115/A/*, *GB Patent Application 8323913*, Int. Cl. G01B 15/02, 9 p., April 1985.

[67] DRAKE, S. G.; SEWARD, J. C., “Radiographic Detection of Pipe Corrosion Under Lagging”, *GB Patent Document 2211708/A/*, *UK Patent Application 87225125.2*, Int. Cl. G01N 23/04, 9 p., July 1989.

[68] DRABKIN, L. A., “Sensitivity of the Combined Radiation Method of Measuring the Local Thickness in Metallic Pipes”, *6º Seminar of the IIE-INIM-IMP on Technological Specialities*, Salazar (Mexico), 15 p., July 1992.

[69] RAMIREZ G. F.; FELICIANO, H. J., “Methodology to Calculate Wall Thickness in Metallic Pipes”, *6º Seminar of the IIE-INIM-IMP on Technological Specialities*, Salazar (Mexico), 15 p., July 1992.

[70] ASTUTO, A., 1995, *Desenvolvimento de um Sistema de Inspeção de Tubos usando a Técnica de Transmissão Gama*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

[71] GOUVEIA, J.M.G., 2000, *Inspeção de Tubos Usando Técnica de Transmissão Gama e Detectores CsI(Tl)*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

[72] KNOLL, G.F., *Radiation Detection and Measurement*, 2ª ed., Singapore, John Wiley & Sons, 1989.

[73] DIAS, G. T., 2007, *Determinação da Composição Mineral na Fração Celular de Sangue de Indivíduos Portadores de Leucemia Mielóide Crônica Usando EDXRF*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

[74] PRINS, M., “Trace Elements analysis and Element Mapping by Scanning X-Ray Fluorescence at Daresbury SRS”, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*, v.222, pp.324-328,1984.

[75] BERNASCONI, G., HASSELBERGER, N., MARKOWICZ, A., 1994, “Applications of a capillary X-ray microfluorescence system”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.86, pp.333-338.

- [76] SIMBABUCO, S. M., NASCIMENTO FILHO, V. F., “Study on Vinasse Dynamics in Soil Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence with Radioisotope Excitation”, *Sci. Agriv.*, v.51, n.2, pp.207-215.
- [77] ANJOS, M. J., 2000, *Análise de Solos Agrícolas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [78] MARROWICZ, A. HASELBERGER, N., 1992, “A Modification of the Emission-Transmission Method of the Determination of Trace and Minor Elements by XRF”, *Appl. Radiat. Isto.*, v.43, n.6, pp 777-779.
- [79] ANDREUCCI, R., “*Radiologia Industrial*”, disponível em: <http://www.infosolda.com.br/andreucci> em 11/10/2008.
- [80] TAUHATA, L. et al., *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*, Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Comissão Nacional de Energia Nuclear, 5ª revisão, Rio de Janeiro, 2003.
- [81] SCURI, A. E. “Fundamentos da Imagem Digital”. Notas de Aula, Tecgraf/PUC, Rio de Janeiro, 1999.
- [82] SADDOCK, A. S. S., 2008, *Estudo da Otimização da Qualidade da Imagem Digital através da Razão Sinal Ruído Diferencial (SdNR)*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [83] OLIVEIRA, D. F., 2007, *Análise da Radiografia Computadorizada em Condições de Águas Profundas*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [84] U. ZSCHERPEL, Y. ONEL, AND U. EWERT, 2000, “New Concepts for Corrosion Inspection of Pipelines by Digital Industrial Radiology (DIR)”, Proc. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome.

- [85] CLERIO, C. J., 2005, *Desenvolvimento de um Sistema de Inspeção Baseado em Transmissão Gama para Aplicação em Dutos Flexíveis e Colunas Industriais*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [86] FULHAM, M. J.; HULBERT, V. G., 1975, “Gamma Scanning of Large Towers”, *Chem. Eng. Prog.*, 71, p. 73-77.
- [87] HANSON, A.L., JONES, K.W., GORDON, B.M., et al., 1987, “Trace element measurements using white synchrotron radiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.24/25, pp.400-404.
- [88] CHEVALLIER, P., DHEZ, P., ERKO, A., 1996, “X-Rays Microprobes”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, v.24/25, pp.400-404.
- [89] GORDON, B. M., HANSON, A. L., JONES, K. W., et al., 1990, “The Application of Synchrotron Radiation to Microprobe Trace-element Analysis of Biological Samples”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.45, pp.527-531.
- [90] Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS) Software Package IAEA, Vienna.
- [91] M. J. BERGER, J.H. HUBBELL, S.M. SELTZER, J. CHANG, J.S. COURSEY, R. SUKUMAR AND D.S. ZUCKER, 1998, “XCOM: Photon Cross Sections Database” NIST Standard Reference Database 8 (XGAM) NBSIR 87-3597.
- [92] BERNASCONI, G., HASELBERGER, N., MARKOWICZ, A., 1994, “Applications of a capillary based X-ray microfluorescence system”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.86, pp. 333-338.
- [93] SILVA, R. M., et al., 2001, “Produção do Óxido de Cromo sobre Aço”, 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, UFRN – SBQ Regional RN, Natal.