

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

Programa de Pós-Graduação em Química

RENZO CORRÊA SILVA

**RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BAIXO CAMPO
EM ESTUDOS DE PETRÓLEOS**



VITÓRIA

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

RENZO CORRÊA SILVA

**RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BAIXO CAMPO
EM ESTUDOS DE PETRÓLEOS**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal
do Espírito Santo como um dos
requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Química (Química e
Recursos Naturais)

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro

VITÓRIA

2009

Àqueles que acreditam, torcem e confiam
em mim a cada etapa da vida. Em
especial, Eliana da Graça Corrêa e
Aldenor José da Silva: pais, mestres e
amigos.

AGRADECIMENTOS

Gratidão é um sentimento interessante: fácil de sentir, mas raramente expressado. Tenho tanto a agradecer e a tantas pessoas que buscarei limitar-me aos que foram diretamente importantes para o desenvolvimento deste trabalho, especificamente, e não para os aprendizados e experiências compartilhadas durante o mestrado: a estes o agradecimento será pessoal. E que nesse espaço fique registrado mais o sentimento que as palavras.

Agradeço primeiramente e principalmente ao Prof. **Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro**, orientador e chefe, que ofereceu as condições de trabalho, idéias, patrocínio; que me orienta desde sempre de forma muito prestativa e produtiva; que incentiva e confia em minha vontade por trabalho e por pesquisa; por quem cultivo uma grande amizade e admiração.

Agradeço aos membros do grupo de RMN de baixo campo – Prof. **Valdemar Lacerda Júnior**, por todo material, aulas, eventos e discussões sobre RMN, que se incorporam indiretamente nas entrelinhas da dissertação. Agradecimentos também ao Prof. **Jair Carlos Checon de Freitas** por constantes tópicos discutidos sobre RMN de baixo campo, referências e aspectos experimentais. O Prof. **Tiago Venâncio** acompanhou todo o aprendizado no equipamento, os primeiros experimentos, teve influência indireta nas idéias e execuções; por isso sou grato. Agradeço ainda a **Giovanna da Fraga Carneiro**, que ofereceu enorme ajuda experimental, acompanhou o desenvolvimento dos resultados, ouviu e discutiu minhas argumentações.

Meus agradecimentos a: **Roberta Quintino Frinhani**, por ajudar-me a selecionar as amostras de petróleo e buscar suas propriedades; **Carlos José Fraga**, pela ajuda logística e de infraestrutura à época da instalação do equipamento; Prof. **Reginaldo Bezerra dos Santos**, vizinho sempre prestativo e de boas dicas sobre dissertação; **Guilherme Pires Dalmaschio**, pelas análises “às cegas” no CHNS-O; **Evanildo Gomes Lacerda Júnior**, pelas idéias que tornaram mais fácil a tarefa de formatação do texto e pelos artigos conseguidos na rede do SIB/USP; **Renata Cristina Pinto Pazzini**, pela cuidadosa correção ortográfica.

Agradeço aos parceiros do LabPetro no projeto de RMN de baixo campo (Finep/Cenpes/Schlumberger/LabPetro), principalmente **Vinicius de França Machado** e **Paulo Frederico de Oliveira Ramos**, do CENPES, que vêm compartilhando conhecimentos sobre o equipamento; e ao **Laurence Reynolds**, da Schlumberger, que disponibilizou algumas referências importantes para este e outros trabalhos.

À toda **família LabPetro**, da qual me orgulho por fazer parte há tantos anos: aquele abraço e muito obrigado.

“Escolha um trabalho que gostas e não terás que trabalhar um só dia”
(Confúcio)

RESUMO

Em alguns campos da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), notou-se que a busca por equipamentos capazes de gerar campos magnéticos mais intensos não é tão necessária, voltando-se para o desenvolvimento de equipamentos de RMN de baixo campo, tipicamente de bancada: mais baratos, mais leves, com viés para indústria e análise em linha. Na indústria do petróleo, a RMN é utilizada como um dos sinais coletados para se avaliar reservatórios em análises *in situ* (perfilagem por RMN), ou análise de rochas em laboratórios de petrofísica. Neste trabalho, o potencial de utilização de um equipamento de RMN de baixo campo para estudos de petróleos sob outras vertentes foi verificado. As medidas experimentais realizaram-se por meio de uma sequência de pulsos CPMG para determinação de T_2 e posterior obtenção da curva de distribuição de T_2 por Transformada Inversa de Laplace. Testou-se a capacidade do equipamento de quantificar petróleo e água em uma mistura bifásica por diferentes metodologias. Para misturas de água deionizada e petróleo alcançaram-se excelentes resultados, com estimativa do erro médio de predição (erro_{vc}) de 0,8% para uma regressão entre o teor de água e a área da água, ou desvio padrão igual a 0,9% para uma relação entre o teor de água com sua área relativa, corrigida pelo índice relativo de hidrogênio. Em misturas de água com agente relaxante e petróleo, também bifásicas, atingiu-se o melhor resultado de $\text{erro}_{vc}=1,6\%$ ao realizar uma regressão *PLS* nos dados do decaimento da magnetização. Buscando soluções para quantificação dos componentes em misturas de petróleos, prepararam-se amostras com misturas de dois petróleos de características distintas e foi possível quantificar cada componente com um $\text{erro}_{vc}=1,2\%$, através de uma regressão *PLS* utilizando os dados da distribuição de T_2 . Prepararam-se então misturas de três petróleos, sendo que dois possuem características muito semelhantes (petróleos A, B e C com viscosidades cinemáticas a 40°C de 12,6mm².s⁻¹, 519,6 mm².s⁻¹ e 18,0 mm².s⁻¹, respectivamente). Um modelo de regressão *PLS* de 8 variáveis latentes com os dados da curva de distribuição de T_2 forneceu erro_{vc} igual a 4,1%, 0,9% e 4,6% para os respectivos petróleos.

Palavras-chave: Ressonância magnética nuclear de baixo campo. Petróleo. Quantificação de água. Misturas de petróleos. Quimiometria.

ABSTRACT

In some Nuclear Magnetic Resonance (NMR) applications the search for instruments capable of generating more intense magnetic fields is not necessary, turning the scientists to the development of low-field NMR equipments, typically of the benchtop kind: cheaper, lighter, with industrial appeal and suitable for on-line use. In the petroleum industry low-field NMR data are commonly used for in situ evaluations of petroleum formations (NMR logging), or to analyze rocks and fluids, on benchtop instruments at petrophysical laboratories. In this work, the potential of using benchtop low-field NMR instruments for analysis of mixtures involving crude oils and water was investigated. Experimental measurements were executed by means of the CPMG pulse sequence for T_2 determination, and these data were used to obtain T_2 distribution curves by the Inverse Laplace Transformation. The instrument ability of quantifying water and petroleum in biphasic mixtures, by different methodologies, was tested. For deionized water and petroleum mixtures one achieved excellent results, with RMSECV (root mean squared error of cross-validation) of 0.8% for a regression between the water content (wt.%) and the relative area of the water peak in the T_2 distribution curve, or a standard deviation of 0.9% for a relationship between the water content and the relative water peak area, corrected by the relative hydrogen index of the crude. In the case of biphasic mixtures of water doped with relaxing agent and crude oils, the best result of RMSECV=1.6% was achieved by using the raw magnetization decay data for a PLS regression. A related investigation involved the search for component quantification in crude oil blends; in this case, several mixtures of two distinct crude oils (with very different viscosities) were prepared. The quantification of each component in the mixture was accomplished with RMSECV=1.2% by using the T_2 distribution curves for PLS regression. Three-component petroleum blends were also analyzed, being two of them very similar. A PLS model with 8 latent variables built from the T_2 distribution data gave the RMSECV values of 4.1, 0.9 and 4.6% for the quantification of each oil component, showing the promising potential of the method for the study of more complex petroleum blends.

Keywords: Low-field NMR. Petroleum. Water quantification. Petroleum blends. Chemometrics.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Ressonância Magnética Nuclear.....	17
1.1.1 Fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear.....	17
1.1.2 Relaxação longitudinal.....	22
1.1.3 Relaxação transversal.....	23
1.2 Características da técnica de RMN de baixo campo.....	26
1.3 Petróleo.....	28
1.3.1 RMN e a exploração de petróleo.....	31
1.3.2 Misturas de água-petróleo.....	37
1.3.3 Misturas de petróleos.....	39
1.4 Quimiometria e dados de RMN.....	40
2. OBJETIVOS.....	44
2.1 Objetivos gerais.....	44
2.2 Objetivos específicos.....	44
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	45
3.1 Detalhes instrumentais.....	45
3.2 Procedimento experimental.....	48
3.2.1 Quantificação de água em misturas bifásicas água-petróleo.....	48
3.2.1 Quantificação de componentes em misturas de petróleo.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1 Quantificação de água em mistura bifásica água-petróleo.....	53
4.1.1 Misturas entre água deionizada e petróleo.....	54
4.1.2 Misturas entre petróleo e água com agente relaxante.....	61
4.2 Identificação e quantificação de misturas de petróleo.....	68
4.2.1 Misturas entre petróleos A e B.....	68
4.2.2 Misturas entre petróleos A, B e C.....	74
4.3 Discussões gerais e proposições futuras.....	79
5. CONCLUSÕES.....	82
6. REFERÊNCIAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do comportamento dos momentos magnéticos nucleares.	18
Figura 2. Movimento de precessão do momento magnético nuclear sob um campo magnético externo.	19
Figura 3. Representação dos <i>spins</i> nucleares em um instrumento de RMN.	21
Figura 4. Diagrama da evolução dos <i>spins</i> em um experimento CPMG.	25
Figura 5. Diagrama da sequência de pulsos CPMG (três primeiros ecos).	26
Figura 6. Foto do equipamento Maran Ultra-2 do LabPetro.	45
Figura 7. Curvas de distribuição de T_2 para o petróleo 1 e água deionizada.	55
Figura 8. Curvas de distribuição de T_2 de algumas misturas petróleo – água deionizada.	56
Figura 9. Gráfico da relação entre a área da água e o teor de água na amostra.	57
Figura 10. Apresentação dos resultados utilizando-se a razão de área como forma de estimar o teor de água.	59
Figura 11. Estimativas do desvio padrão para diferentes valores de IRH.	60
Figura 12. Curvas de distribuição de T_2 para solução 360ppm de Mn^{2+} e do petróleo 1.	62
Figura 13. Gráfico da relação entre a amplitude em $T_2=36,0ms$ e o teor de água na amostra.	63
Figura 14. Gráfico da relação entre o inverso da amplitude em $T_2=36,0ms$ e o teor de água na amostra.	64
Figura 15. Gráfico da relação entre o inverso da amplitude em $T_2=36,0ms$ e o teor de água na amostra, excluindo-se uma amostra anômala.	64
Figura 16. Gráfico com exemplo de curvas de distribuição de T_2 de quatro misturas de petróleo e solução de Mn^{2+} .	65
Figura 17. Gráfico dos resultados do teor de água calculado por <i>PLS</i> com dados da curva de distribuição de T_2 comparado com o teor de água real.	66
Figura 18. Gráfico com exemplos do decaimento do sinal dos ecos em uma sequência CPMG de quatro misturas de petróleo e solução de Mn^{2+} .	67
Figura 19. Gráfico dos resultados do teor de água calculado por <i>PLS</i> com dados do decaimento do sinal comparado com o teor de água real.	67

Figura 20. Sinais do decaimento da magnetização de misturas de dois petróleos. .69	
Figura 21. Resultados das curvas de distribuição de T_2 para as onze amostras de misturas de dois petróleos.....70	
Figura 22. Gráfico da comparação entre o teor de petróleo A calculado por <i>PLS</i> dos dados do decaimento da magnetização e o teor real.71	
Figura 23. Distribuição dos coeficientes das variáveis na regressão <i>PLS</i> para mistura de dois petróleos.71	
Figura 24. Gráfico dos resultados da regressão <i>PLS</i> para um modelo com os cinquenta primeiros ecos pares.....72	
Figura 25. Gráfico dos resultados da regressão <i>PLS</i> com a curva de distribuição de T_2 para mistura de dois petróleos.....73	
Figura 26. Gráfico da curva de distribuição de T_2 dos petróleos A, B e C.....76	
Figura 27. Gráfico dos resultados da regressão <i>PLS</i> (modelo 2) para o petróleo A.77	
Figura 28. Gráfico dos resultados da regressão <i>PLS</i> (modelo 2) para o petróleo B.78	
Figura 29. Gráfico dos resultados da regressão <i>PLS</i> (modelo 2) para o petróleo C.78	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações de multiplicidades e números quânticos de <i>spins</i> nucleares de alguns núcleos.	18
Tabela 2. Dados instrumentais para RMN de alguns núcleos cujo $I = \frac{1}{2}$	20
Tabela 3. Principais parâmetros analíticos da análise do teor de hidrogênio no petróleo 1.	50
Tabela 4. Resultados do preparo de misturas petróleo-água deionizada.	54
Tabela 5. Resultados para o cálculo do IRH via RMN	58
Tabela 6. Resultados de IRH calculado via análise elementar	58
Tabela 7. Amostras de misturas petróleo e solução de Mn^{2+}	62
Tabela 8. Apresentação das misturas de petróleo A e petróleo B	69
Tabela 9. Resultados para diferentes modelos <i>PLS</i> para misturas de 2 petróleos...	72
Tabela 10. Resultados de modelos <i>PLS</i> para quantificação de componentes em mistura de três petróleos.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API – *American Petroleum Institute*

BBOT – 2,5-bis(5'-terc-butil-2-benzoxazol-2-il)tiofeno

CPMG – Carl-Purcell-Melbourne-Gill, sequência de pulsos

CWFP – *Continuous Wave Free Precession* (Precessão Livre em Onda Contínua)

FID – *Free Induction Decay* (Decaimento de Indução Livre)

IRH – Índice Relativo de Hidrogênio

LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo

NML – *Nuclear Magnetic Logging* (Perfilagem por Ressonância Magnética Nuclear)

PLS – *Partial Least Squares* (Mínimos Quadrados Parciais)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMSEC – *Root Mean Squared Error of Calibration* (Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração)

RMSECV – *Root Mean Squared Error of Cross-Validation* (Raiz do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada)

TDT – *Time Domain Transmissiometry* (Transmissiometria no Domínio do Tempo)

LISTA DE SÍMBOLOS

I – *Spin* nuclear

B_0 – Intensidade do campo magnético externo

M_0 – Magnetização resultante na direção do campo magnético externo

M_z – Magnetização resultante na direção do eixo z, coincidente com a direção do campo magnético externo

E – Energia de um estado de *spin* nuclear

γ – Razão magnetogírica de um núcleo

m – Número quântico de *spin* nuclear

h – Constante de Planck (valor)

ν_0 – Frequência de precessão de Larmor

ν – Frequência da radiação incidida para a ressonância

B_1 – Intensidade do campo magnético oscilante

Θ – Ângulo de pulso

t_p – Tempo de aplicação de B_1 (largura de pulso)

T_1 – Constante de tempo da relaxação longitudinal

d – Tempo de espera em uma sequência de Inversão-Recuperação

T_2 – Constante de tempo da relaxação transversal

M_{xy} - Magnetização resultante no plano x-y

T_2^* - Constante de decaimento da relaxação transversa total

ΔB_0 – Medida da inomogeneidade de campo magnético

$\Delta\nu_{1/2}$ – Largura de pico a meia altura no domínio da frequência

τ – Tempo de espera entre pulsos de 90° e 180° em uma sequência CPMG

ϕ – Porosidade de um material

$(S/V)_{poro}$ - Razão superfície/volume do poro

ρ_2 – Relaxatividade superficial

k – Permeabilidade

Q – Fluxo de volume por unidade de área

μ - Viscosidade dinâmica

∇P - Gradiente de pressão

D – Coeficiente de difusão molecular

G – Magnitude do gradiente de campo magnético

T_{2lm} – Média logarítmica da curva de distribuição das constantes de relaxação transversa

s – Desvio padrão amostral

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica bastante utilizada nos meios científico e industrial. Desde a descoberta do deslocamento químico, pesquisadores desenvolvem em paralelo a instrumentação dos equipamentos, técnicas experimentais e aplicações. São notáveis os avanços que tornam a RMN indispensável para alguns setores, como diagnósticos médicos e determinação estrutural de substâncias. Porém, em um tempo em que os instrumentos de RMN com bobinas supercondutoras e instrumentação sofisticada são caros e exigem recurso humano extremamente qualificado, essa técnica tem ganhado uma nova vertente: em vários campos de aplicação, a alta resolução espectral não é necessária, fazendo com que equipamentos de bancadas com menores campos magnéticos e mais baratos sejam desenvolvidos, geralmente com frequências de ^1H entre 2 e 30MHz.

Instrumentos de baixo campo têm a vantagem de serem mais baratos, mais leves e menos sensíveis a algumas condições ambientais, o que os direciona para medidas industriais ou mesmo *on-line*. Possuem aplicações importantes, particularmente em diagnósticos médicos, pesquisas e controle de qualidade na indústria alimentícia, além da indústria do petróleo.

Desde o desenvolvimento da técnica de RMN, a indústria do petróleo acompanha de perto quais informações úteis podem ser extraídas, principalmente na avaliação de reservatórios. A primeira patente de RMN e a exploração de petróleo datam de apenas alguns anos após o descobrimento da técnica em si; na ocasião, utilizava-se o campo magnético da Terra. Com o desenvolvimento de tecnologias de bobinas, materiais, informática, entre outros, é que se permite hoje fazer uma medida de RMN enquanto uma broca perfura um poço, extraíndo-se informações de diversas propriedades através dos sinais obtidos.

Este trabalho segue alguns caminhos de pesquisas para o equipamento de RMN de bancada dentro da indústria do petróleo, desviando-se do viés petrofísico

de análise de rochas. Os dois assuntos abordados para a aplicação de RMN de baixo campo neste trabalho convergem, pois tratam-se de estudos de misturas bifásica água-óleo e misturas de petróleo com características distintas, cenários existentes na indústria do petróleo. Apesar de este trabalho ter como característica a pesquisa de base e estudos iniciais sobre o tema, vislumbra-se em algum futuro aplicação das metodologias propostas na cadeia produtiva, em substituição a análises laboratoriais ou fornecendo informações em tempo real. Essa tarefa foi possível graças à infraestrutura de pesquisa que possui o LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo / Ufes, que adquiriu o equipamento de RMN de baixo campo por um de seus projetos e que disponibilizou todo o conhecimento e material da indústria do petróleo.

A introdução (Capítulo 1) do trabalho tratará dos fundamentos de RMN e suas especificidades quando de baixo campo. Tópico da introdução, o petróleo será abordado nas suas características gerais, na sua relação com RMN e nos problemas-alvo do trabalho, misturas de petróleo e água e misturas de petróleo-petróleo. Quimiometria (estatística multivariada aplicada a dados químicos) é um tema também incluído nessa introdução por ser amplamente usada nos procedimentos, especificamente o método de regressão por mínimos quadrados parciais (*PLS*, do inglês *Partial Least Squares*). Todos estes tópicos subsidiam a interpretação dos objetivos do trabalho (Capítulo 2).

Além dos procedimentos experimentais, o Capítulo 3 traz um detalhamento sobre o equipamento utilizado. Os resultados e as discussões são apresentados no Capítulo 4, que em seu final ainda apresenta propostas de abordagens futuras para a continuação dos trabalhos propostos.

1.1 Ressonância Magnética Nuclear

1.1.1 Fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear

Em teorias para explicação do fenômeno de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), e representações semi-clássicas do fenômeno, normalmente o núcleo atômico é considerado como um pequeno ímã, com um momento de dipolo magnético definido. A presença ou ausência do momento magnético é dependente do *spin* nuclear I , que por sua vez é consequência da população de prótons e nêutrons que compõem o núcleo. Nos experimentos de RMN, observa-se o comportamento do momento magnético nuclear combinado de inúmeros núcleos frente à aplicação de uma radiação eletromagnética perturbadora^[1,2].

Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos individuais apontam para direções aleatórias gerando magnetização resultante igual a zero, pois os momentos magnéticos de cada núcleo se cancelam mutuamente. No equilíbrio sob um campo magnético externo B_0 , os momentos magnéticos individuais não se dispõem de forma aleatória, mas de tal maneira que a soma de todas as contribuições geram uma magnetização resultante M_0 na direção de B_0 . Essa magnetização pode ser representada por um vetor apontando na direção do eixo z (M_z) do campo externo aplicado (Figura 1).

O número de estados de *spins* nucleares não-degenerados após a aplicação de B_0 é de $2I + 1$, e a energia de cada estado é dada por

$$E = -m (\gamma h B_0) / 2\pi, \quad (\text{Eq. 1})$$

onde γ é a razão magnetogírica do núcleo (razão entre o momento magnético e o momento angular), m é o número quântico de *spin* nuclear (Tabela 1), h é a constante de Planck e B_0 é a intensidade do campo magnético aplicado.

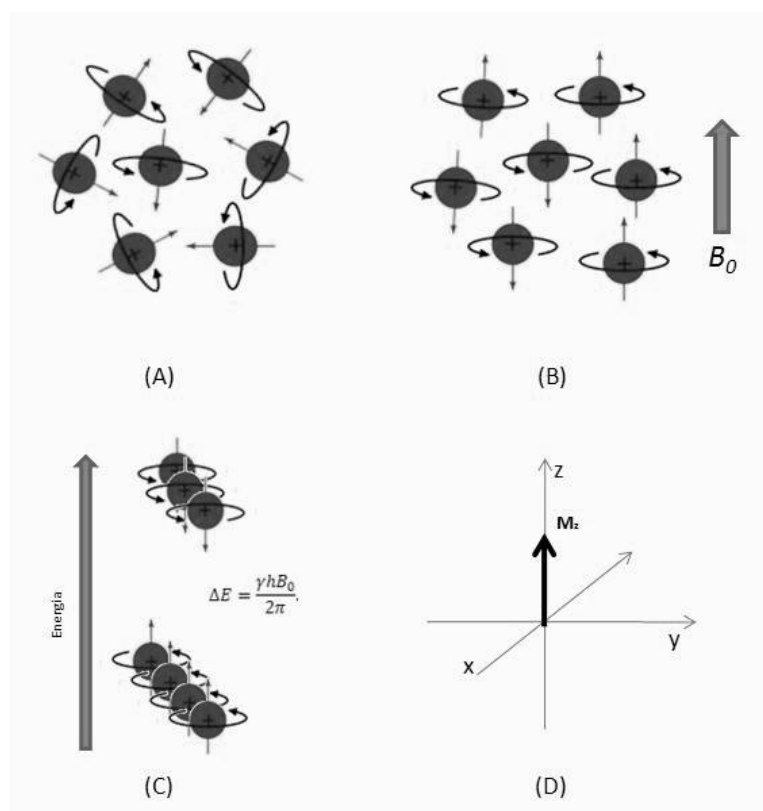


Figura 1. Representação semi-clássica do comportamento dos momentos magnéticos nucleares. Na ausência de campo magnético externo (A), os núcleos ocupam estados degenerados. Com a aplicação de campo magnético externo (B) os momentos magnéticos individuais tendem a se alinhar à direção do campo em diferentes estados (C), gerando uma magnetização resultante (D), representada como vetor $\mathbf{M}_z$.

Tabela 1. Informações de multiplicidades e números quânticos de *spins* nucleares de alguns núcleos.

Núcleo	I	Multiplicidade	Valores de m
^{12}C	0	1	0
^1H	1/2	2	-1/2, 1/2
^{14}N	1	3	-1, 0, 1
^{17}O	5/2	6	-5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2

Para casos de núcleos cujo $I = 1/2$, como o ^1H , a diferença de energia entre os dois estados é

$$\Delta E = (\gamma \hbar B_0) / 2\pi. \quad (\text{Eq. 2})$$

Um momento magnético alinhado ao campo magnético externo realiza um movimento circular em torno do eixo, chamado de precessão, formando a superfície de um cone (Figura 2). Diz-se que o vetor precessa ao redor do campo magnético e esse movimento em particular é chamado de precessão de Larmor. Se a intensidade do campo magnético externo é B_0 , então a frequência de precessão de Larmor, ν_0 (Hz), é igual a

$$\nu_0 = |\gamma B_0|/2\pi. \quad (\text{Eq. 3})$$

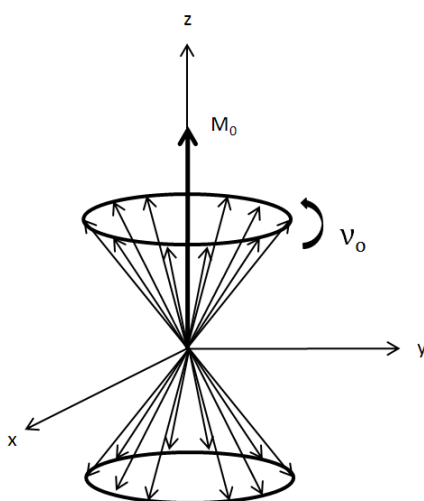


Figura 2. Movimento de precessão do momento magnético nuclear sob um campo magnético externo. Quando um torque é aplicado a um objeto girante, o eixo do objeto move-se de forma perpendicular ao torque, em uma frequência característica.

O fenômeno da ressonância ocorre justamente quando a frequência da onda de rádio (ν) incidida na amostra é aproximadamente a frequência de Larmor^[3], o que fornece a equação fundamental da RMN:

$$\nu = |\gamma B_0|/2\pi. \quad (\text{Eq. 4})$$

Devido à relação direta entre a frequência de ressonância ν e o campo magnético externo B_0 , é comum identificar magnetos de equipamentos para RMN segundo a frequência de ressonância do ^1H , e não pela intensidade do campo magnético aplicado. Convém lembrar que, como a frequência também depende da razão magnetogírica, esse valor é específico para cada núcleo; por exemplo, um magneto de frequência 500MHz para ^1H também é de 125MHz para ^{13}C . A Tabela 2 apresenta dados da frequência de ressonância de alguns núcleos em determinadas configurações de equipamentos.

Tabela 2. Dados instrumentais para RMN de alguns núcleos com $I = \frac{1}{2}$.

Campo magnético (T)	Frequência de Ressonância (MHz)				
	^1H	^{13}C	^{19}F	^{29}Si	^{31}P
0,05	2,2	0,6	2,1	0,4	0,9
0,47	20,0	5,0	18,8	4,0	8,1
1,88	80,0	20,1	75,3	15,9	32,4
2,35	100,0	25,1	94,1	19,9	40,5
7,05	300,0	75,4	282,2	59,6	121,4
9,39	400,0	100,6	376,3	79,5	161,9
11,74	500,0	125,7	470,4	99,3	202,4
18,79	800,0	201,2	752,6	158,9	323,8

A região do espectro eletromagnético que abrange energias capazes de excitar o momento magnético do núcleo atômico através da precessão de Larmor é a das ondas de rádio, caracterizadas por grandes comprimentos de onda e baixas energias (de 10^{-4} a 10^{-7} kJ.mol $^{-1}$). Essa baixa diferença de energia entre os estados de *spin* nuclear implica na baixa sensibilidade da técnica, causada pela pequena diferença de população nos estados de *spin* nuclear, que obedece à distribuição de Boltzmann^[4].

A excitação dos momentos magnéticos dos núcleos presentes na amostra será alcançada a partir de um campo magnético oscilante B_1 , com energia referente à frequência de Larmor, perpendicular ao campo magnético externo. Esse campo é produzido por bobinas, que são também responsáveis pela detecção do sinal (Figura 3), e caracteriza-se pela frequência e pelo tempo de aplicação associado a uma potência definida. A magnetização resultante M_0 é rotacionada para o plano x-y com

um ângulo de nutação θ , dependente do tempo de aplicação de B_1 (pulso), dado pela fórmula

$$\theta = \gamma B_1 t_p, \quad (\text{Eq. 5})$$

onde t_p é o tempo durante o qual aplica-se B_1 . Se t_p for adequado, θ pode ser igual a 90° e toda a magnetização é transferida para o plano x-y, situação na qual a bobina receptora transporta o máximo de corrente induzida. Há ainda a possibilidade de $\theta = 180^\circ$, situação na qual há uma inversão de população com magnetização resultante $-M_z$ e nenhum sinal induzido.

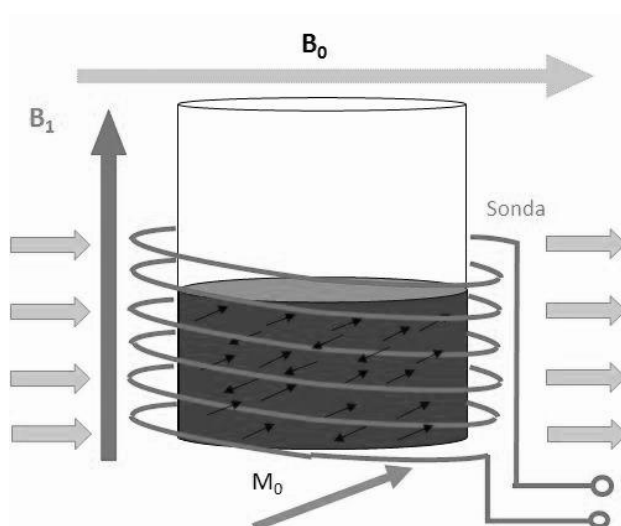


Figura 3. Representação dos *spins* nucleares em um instrumento de RMN. A bobina é capaz de produzir radiofrequência perpendicular a B_1 , alterando a direção da magnetização resultante. O sinal é recebido pela própria bobina, pois a magnetização no plano x-y induz uma corrente nela.

Instantes após o cessar de B_1 , os momentos magnéticos retornam à posição de equilíbrio, no sentido do eixo z. Esse restabelecimento da magnetização chama-se relaxação e será abordado mais profundamente nas seções seguintes. O sinal induzido na bobina receptora pela presença de magnetização do plano x-y (M_{xy}) após a aplicação de um pulso de 90° é chamado de *FID* (do inglês *Free Induction Decay*). Para ajudar a visualização dos processos que ocorrem durante um

experimento de RMN, convencionou-se que os eixos x e y “rotacionam” na mesma frequência que B_1 , em um sistema de coordenadas girantes^[4].

1.1.2 Relaxação longitudinal

Após a aplicação de um pulso de 90° , M_z será igual a zero, pois toda a magnetização foi transferida para o plano x-y. Com o passar do tempo o sistema busca seu equilíbrio inicial, mas para isso precisa perder a energia que ganhou ao mudar de estado. Na medida em que o sistema troca energia com a vizinhança, M_z vai aumentando até atingir seu valor máximo inicial, M_0 . Sobre esse processo de recomposição da magnetização longitudinal (eixo z), também chamada de relaxação longitudinal ou de relaxação *spin*-rede, têm-se três pontos importantes a salientar: o fenômeno é de natureza entálpica, com transferência de energia; a energia é dissipada na rede através de campos magnéticos oscilantes com frequências em torno da frequência de Larmor; e assume-se que a relaxação ocorra de forma exponencial, com constante de tempo T_1 , como

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{\frac{-t}{T_1}}), \quad (\text{Eq. 6})$$

onde t é o tempo decorrido após o pulso.

Da equação tem-se a informação de que em um tempo igual a cinco vezes o T_1 , o percentual de mais de 99% da magnetização é recuperada para o eixo z, particularmente importante para a execução de experimentos em série, pois se esse intervalo não for respeitado o sinal diminuirá ao longo dos experimentos como efeito da saturação.

O método mais comum para a medida de T_1 é a sequência de pulsos de Inversão – Recuperação, cujo objetivo é inverter a magnetização com um pulso de

180°, aguardar um tempo d para que ocorra a relaxação e aplicar um pulso de 90° para medir a intensidade da magnetização. Nessa seqüência, a recuperação da magnetização depende de d e de T_1 , segundo a equação

$$M(d) = M_0(1 - 2e^{\frac{-d}{T_1}}), \quad (\text{Eq. 7})$$

onde I_0 é a magnetização de equilíbrio quando $d > 5T_1$. O coeficiente angular do gráfico $\ln[M_0 - M(d)]$ contra d é igual a $-1/T_1$.

Um tempo de relaxação longo significa que os núcleos interagem pouco com as vizinhanças e as trocas de energia ocorrem lentamente. Uma das formas de se controlar a relaxação longitudinal é disponibilizar mais um caminho no qual o sistema perde energia. Transições de RMN são estimuladas na presença de substâncias paramagnéticas, e por isso existe a prática de se adicionar tais substâncias para se diminuir o tempo de relaxação e consequentemente o tempo experimental^[5].

1.1.3 Relaxação transversal

Paralelamente à relaxação longitudinal, ocorre a diminuição da magnetização no plano x-y chamada de relaxação transversal ou relaxação *spin-spin*. Diferentemente da anterior, essa relaxação tem natureza entrópica: os momentos magnéticos individuais no plano perdem a coerência de fase inicial (criada por B_1) devido à inomogeneidade local proveniente do campo magnético externo, diferenças de suscetibilidade magnética na amostra ou mesmo devido à presença de outros núcleos. De fato, a relaxação transversa é relacionada à interação entre os *spins*, como por exemplo, um *spin* sendo excitado enquanto outro simultaneamente cai

para o estado fundamental (essa é a origem do termo *spin-spin*). Há, portanto, um aumento na desordem ou a perda da coerência de fases do sistema^[2].

Essa forma de relaxação também é exponencial, com constante de tempo característica T_2 , como

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{\frac{-t}{T_2}}. \quad (\text{Eq. 8})$$

O sinal do *FID* retrata justamente o decaimento de M_{xy} , pois é somente a magnetização neste plano que gera sinal no receptor. Como também há a dependência com a homogeneidade do campo magnético, costuma-se retratar a relaxação transversal real (medida no *FID*) como T_2^* ,

$$1/T_2^* = 1/T_2 + \gamma \Delta B_0, \quad (\text{Eq. 9})$$

onde ΔB_0 se refere à inomogeneidade do campo magnético.

Uma verificação experimental de T_2^* se dá no espectro após a Transformada de Fourier, pois está diretamente ligada à largura à meia altura do sinal $\Delta\nu_{1/2}$ segundo a equação^[6]

$$T_2^* = 1/\pi \Delta\nu_{1/2}. \quad (\text{Eq. 10})$$

De uma maneira geral, os mecanismos de relaxação que operam para restaurar a magnetização longitudinal também atuam para diminuir a magnetização transversa, e T_2 nunca poderá ser maior que T_1 . Isso porque é possível que a magnetização transversa decaia completamente por relaxação antes de a

magnetização longitudinal atingir o valor de equilíbrio. Por outro lado, esta não pode atingir o equilíbrio enquanto a magnetização transversa não desaparecer completamente.

1.1.3.1 Sequência de Pulsos CPMG

Uma sequência de pulsos bastante utilizada para medidas de T_2 é a CPMG (Carl-Purcell-Melbourne-Gill)^[7]. O componente instrumental desse decaimento, ou seja, a relaxação transversa relacionada à inhomogeneidade do campo magnético pode ser suprimida com essa técnica usando de artifícios chamados de ecos de *spin*. Além disso, o efeito da difusão durante o tempo de formação do eco pode ser minimizado ao se utilizar menores valores do intervalo entre ecos.

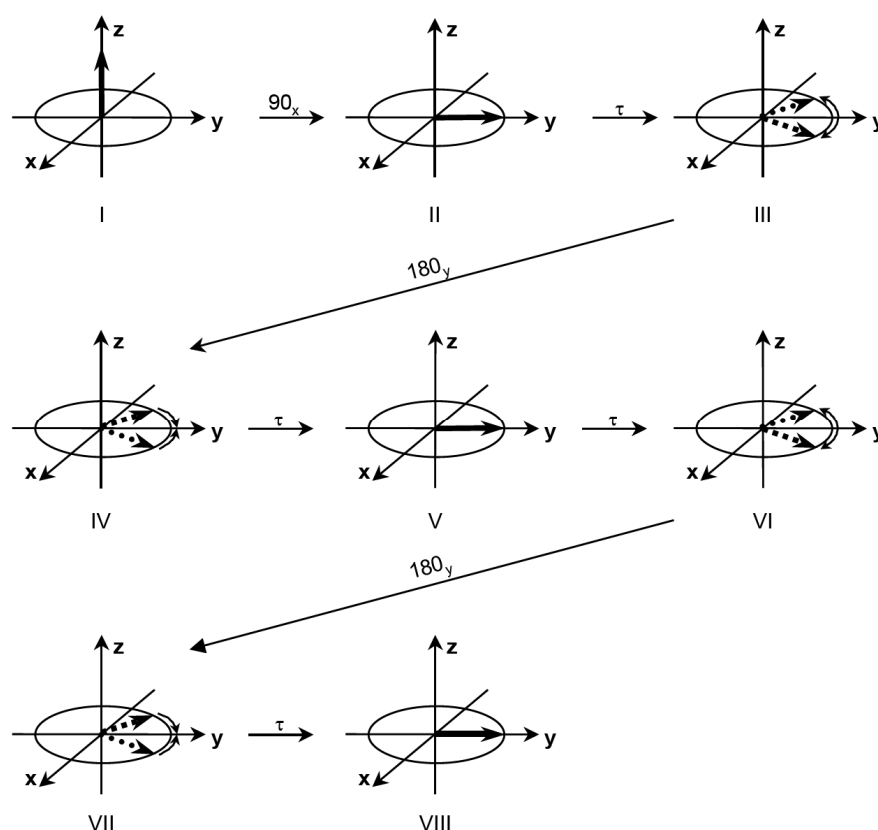


Figura 4. Diagrama da evolução dos *spins* em um experimento CPMG.

Imediatamente após aplicar um pulso de 90° (Figura 4, II), M_{xy} é máximo e vai decaindo exponencialmente por causa da perda de coerência (Figura 4, III). Após um tempo τ é aplicado um pulso de 180° e a magnetização que antes perdia a coerência é re-focalizada (Figura 4, V), gerando um eco de *spin* no tempo de 2τ . O sinal do eco é menor que o sinal inicial de M_{xy} , pois só é compensada a relaxação por inhomogeneidade: a desordem derivada da interação *spin-spin* é mantida e é a responsável pela diferença nos sinais dos ecos. Repete-se o procedimento a partir de (III), ainda na Figura 4, e são armazenados os sinais dos ecos em (V) e (VIII). É gerada então uma sequência de ecos cuja constante de decaimento do sinal é igual a T_2 (Figura 5).

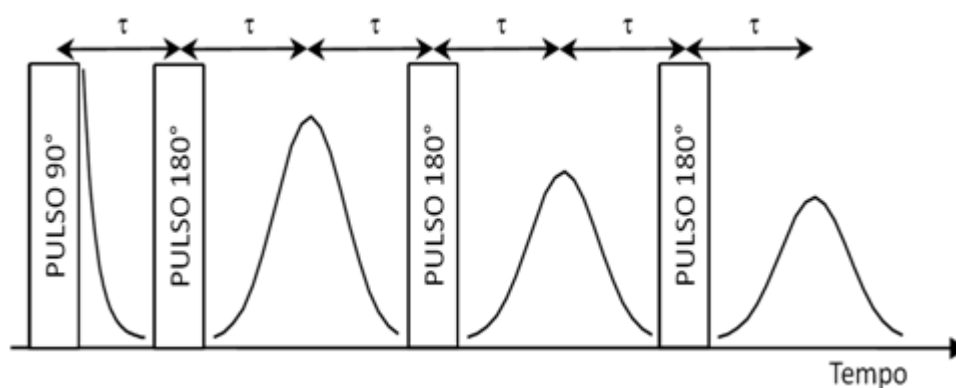


Figura 5. Diagrama da sequência de pulsos CPMG (três primeiros ecos).

1.2 Características da técnica de RMN de baixo campo

As características fundamentais para diferenciação das técnicas de RMN de alto e baixo campo são a resolução das medidas do equipamento e a sensibilidade, muito inferiores no último caso. Podem ser considerados equipamentos de RMN de baixo campo (também chamados de “RMN de baixa resolução”) aqueles cuja intensidade de B_0 não ultrapassa 1T. Normalmente trabalha-se com o sinal no domínio do tempo em RMN de baixo campo, no qual em vez de se estudar

deslocamentos químicos, interessa-se pelos fenômenos de relaxação e suas constantes correlacionados às propriedades físico-químicas das amostras.

Os estudos de deslocamentos químicos e acoplamentos de prótons normalmente utilizados em RMN de alto campo são realizados através da aplicação da Transformada de Fourier no *FID*, trabalhando com o sinal no domínio da frequência. A largura à meia altura de pico no domínio da frequência é dependente do tempo de relaxação, como mostrado na Eq. 10, indicando que para RMN de baixo campo cuja inomogeneidade do campo magnético externo é demasiadamente grande, a largura de pico é muito maior. Tem-se também o exemplo de dois sinais de deslocamentos químicos de ^1H distantes entre si por 1ppm, que corresponde a 500Hz para o alto campo e 2Hz para o baixo campo.

Devido à baixa sensibilidade, a RMN de baixo campo só permite realizar análises de núcleos que tenham grande abundância isotópica e alta razão magnetogírica, como ^1H , ^{19}F e ^{31}P , além de ser necessária grande quantidade de amostra. Essa baixa sensibilidade é causada pela diferença populacional entre os estados, dependendo de B_0 , resultando na baixa relação entre sinal e ruído.

Apesar de aparentemente só ter desvantagens frente à RMN de alto campo, a técnica de baixo campo apresenta-se difundida pelo meio acadêmico em diversas áreas, porém algumas com maior notoriedade que as outras. Na realidade, a grande vantagem está no baixo custo do equipamento e sua manutenção, por fazer uso de magnetos permanentes em vez de supercondutores, que exigem resfriamento à temperatura de hélio líquido. Além disso, a análise em baixo campo admite diferentes estados físicos na mesma amostra, pois os gradientes de campo magnético oriundos de diferenças na suscetibilidade magnética na amostra não afetam gravemente o sinal, característica proibitiva em equipamentos de alto campo. O problema da falta de homogeneidade da amostra é resolvido na RMN de baixo campo ao se medir o volume em vez de apenas a superfície. É uma técnica não-invasiva e não-destrutiva, necessitando de pouco ou nenhum pré-tratamento das amostras.

Esses estudos de tempos de relaxação por baixo campo (também chamado de relaxometria) são mais utilizados ora como ferramenta analítica para controle de qualidade, ora como ferramenta para caracterização de materiais. No primeiro caso,

destaca-se a indústria de alimentos, onde já foram desenvolvidos métodos para quantificar teor de óleo e água em sementes^[8], avaliar qualidade de carnes^[9], acompanhar amadurecimento ou injúria de frutos^[10], qualificação de laticínios^[11], entre outros^[12]. Fundamentam-se basicamente na diferença de relaxação de prótons nas diferentes vizinhanças nas quais se encontram as moléculas de água, matéria orgânica e/ou na viscosidade do fluido analisado. Estudos físico-químicos de materiais poliméricos^[13], resinas^[14] e materiais de construção civil^[15] são encontrados na literatura. A petrofísica lança mão da RMN na instrumentação^[16] acoplada à broca de perfuração de poços, que registra sinais ao longo do perfil da formação. Os sinais de RMN *in situ* são tratados de forma a fornecer informações importantíssimas do reservatório, como sua porosidade, permeabilidade, fluidos presentes entre outros^[17].

1.3 Petróleo

A definição técnica de petróleo segundo a legislação brasileira^[18] diz que este é todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado. Dentro da definição da legislação brasileira tem-se o termo óleo cru, que é definido^[19] como a porção do petróleo que existe naturalmente na forma líquida nos reservatórios e que permanece líquida em condições atmosféricas; como essa é a forma mais comum de petróleo, os termos confundem-se no Brasil, principalmente porque se encontram textos^[20] onde os termos são tratados como sinônimos.

O petróleo pode aparentar cores de amarelo a verde escuro até marrom ou preto, e pode ter viscosidades variando em uma grande faixa, da unidade até alguns milhões de centipoises (cP) ou mPa.s, sendo que acima de 10000mPa.s o petróleo deixa de ser um óleo cru e é classificado como betume ou óleo pesado^[19]. Geralmente possui uma densidade menor que a da água, que apesar de poder ser expressa como massa específica, g.cm^{-3} , na indústria do petróleo há uma unidade específica, que é o °API, adotado pelo *American Petroleum Institute*, segundo a equação

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{densidade}_{60/60^{\circ}\text{F}}} - 131,5, \quad (\text{Eq. 11})$$

onde densidade 60/60°F é a relação entre a massa específica do óleo a 60°F e a densidade específica da água na mesma temperatura. Experimentos laboratoriais no Brasil fazem a medida do óleo a temperatura de 20°C e estimam a massa específica a 60°F (15,56°C). Nota-se que quanto mais leve o petróleo, maior °API.

Quanto à origem do petróleo, as argumentações dos que defendem a origem abiogênica do petróleo são contestadas pelo fato de que não há acúmulo comercialmente viável de hidrocarbonetos em rochas ígneas, exceto raríssimos casos. Existe atualmente um quase consenso de que o petróleo é formado pela maturação térmica da matéria orgânica, soterrada em sedimentos. O curso natural indicaria uma oxidação da matéria orgânica à água e gás carbônico completando-se assim o ciclo do carbono que tem origem na fotossíntese, porém em certas circunstâncias a matéria pode ser soterrada e preservada. Essas condições são encontradas em locais de alta produtividade orgânica, adequada sedimentação e condições anóxicas^[21]. Após a maturação deste petróleo, ocorre a migração primária quando este é expulso da rocha geradora, seguindo por uma rocha porosa e permeável até encontrar um ponto onde fica preso, como em uma armadilha geológica, e ocorre sua acumulação. Toda a cadeia de exploração busca esses pontos de acumulação suficientemente grandes para que tornem viáveis o processo de produção do petróleo.

Apesar da definição pontuar que o petróleo é um hidrocarboneto, ao enxergar a composição química média deste recurso natural, vê-se que a complexidade de substâncias presentes e suas associações com heteroátomos aponta o erro da definição. A classe dos hidrocarbonetos é, de fato, predominante, fazendo com que o teor em massa de carbono e hidrogênio gire em torno de 83-87% e 10-14%, respectivamente^[22]. Mesmo dentre os hidrocarbonetos existe uma larga distribuição de massas atômicas dentro das séries homólogas de cadeias lineares, ramificadas, cíclicas ou mesmo insaturadas. A presença dos heteroátomos oxigênio, nitrogênio e enxofre, que podem se apresentar num teor combinado de 0-7% da massa total do

petróleo, faz com que suas características variem muito, tornando único cada petróleo.

Os hidrocarbonetos saturados representam a maior fração do petróleo, seja na forma de n-parafinas, iso-parafinas ou cicloalcanos (naftenos). Petróleos muito parafínicos apresentam elevado ponto de fluidez devido à forte interação dipolo-induzido nas cadeias parafínicas, podendo levar às formações de cristais e, conseqüentemente, problemas no transporte e armazenamento. Grande parte dessa parafina é proveniente do gás natural dissolvido no petróleo, que corresponde às parafinas mais leves. É possível separar parafinas de C_1 até C_{78} , entretanto é mais comum encontrar em óleos crus a faixa de C_7 a C_{14} . Já os naftenos representam a classe mais abundante na maioria dos óleos crus, numa proporção de 25 a 75%. Compostos naftênicos monocíclicos são encontrados principalmente nas frações mais leves como ciclopentano e cicloexano e representam até 85% de uma gasolina. Como também são saturados, suas atividades químicas são semelhantes às das parafinas.

Outro grupo importante de hidrocarbonetos presente no petróleo são os aromáticos, compostos cíclicos insaturados. Todos têm ao menos um anel benzênico em sua estrutura, podendo também apresentar anéis benzênicos condensados, como o naftaleno, fenantreno, pireno e etc. Se concentram nas frações de maior temperatura de ebulição. Análises mostram que os grupos substituintes em um aromático no petróleo pode chegar a até 30 átomos de carbono^[20].

Asfaltenos e resinas compõem o restante da estrutura do petróleo. São substâncias escuras, solúveis em solventes aromáticos, porém insolúveis em parafinas, e podem apresentar diversos tipos de heteroátomos em suas estruturas. Altas massas molares, tendências a associação e características paramagnéticas fazem com que a presença de asfaltenos tenha diversas implicações tecnológicas e sua química é intensamente estudada^[20].

1.3.1 RMN e a exploração de petróleo

O periódico *Concepts in Magnetic Resonance*, no ano de 2001, volume 13, publicou uma edição especial, de título “*The History of NMR Well Logging*”, cujos artigos são as fontes de informações para a introdução deste tópico^[16,23,24,25].

Um dos pontos de convergência entre o petróleo e a RMN de baixo campo é a petrofísica, que utiliza dos sinais de ressonância para fazer a avaliação de reservatórios. A história da perfilagem de poços por RMN é tão antiga quanto a técnica de RMN em si e vêm se desenvolvendo através de significativos avanços tecnológicos. Apesar de ter se tornado uma ferramenta vital para a indústria do petróleo, a perfilagem magnética nuclear (*NML*, do inglês *Nuclear Magnetic Logging*) não é muito difundida na comunidade de RMN. O intervalo entre a descoberta da RMN por Bloch e Purcell em 1946 e a primeira patente de um instrumento de medidas de formação, depositada por Russel Varian, em 1952, mostra que o interesse da indústria e dos pesquisadores de grandes companhias era enorme.

Os pesquisadores da época vivenciavam uma revolução causada pelo desenvolvimento de perfilagem de poços e suas utilidades na indústria do petróleo. O desenvolvimento da perfilagem elétrica na década de 1920 pelos irmãos Schlumberger, a tecnologia acústica oriunda da Segunda Guerra Mundial e o recente avanço da perfilagem por radiação gama permitiram às empresas “enxergar” melhor a formação e suas características: medidas de porosidade, detecção de fraturas, determinação de litologia, presença de óleo etc. Percebiam na RMN um grande potencial de se tornar uma técnica complementar, mas talvez não imaginariam que em meio século a *NML* exerceria um papel fundamental nas atividades de exploração de petróleo após experimentar um desenvolvimento tecnológico exponencial.

Necessariamente são empregados baixos campos magnéticos estáticos porque existem duas limitações técnicas importantes. A primeira se refere à engenharia de se conseguir altos campos magnéticos e bobinas adequadas em um ambiente tão hostil; mesmo conseguindo campos maiores, não seria vantajoso realizar medidas nessas condições porque a diferença de suscetibilidade magnética

intrínseca do material (poro x grão) tornaria o sinal impossível de se interpretar. Essa característica implica em dois pontos que são distintos à maior parcela da comunidade de RMN. Até hoje só se faz *NML* de ^1H e toda informação é obtida dos dados de relaxação, a despeito dos deslocamentos químicos.

Estavam claros alguns desafios iniciais para os pesquisadores, começando pelo design da ferramenta. Diferentemente dos equipamentos até então desenvolvidos em laboratório, cujo volume de medição encontrava-se dentro do equipamento, na *NML* o equipamento situa-se dentro da “amostra”: campos magnéticos precisam ser projetados para fora do equipamento e para dentro da formação rochosa.

No início da utilização da ferramenta, o campo magnético utilizado era o da própria Terra, aplicação esta que foi desenvolvida intensamente nas décadas de 1950 e 1960 pela Chevron e posteriormente pela Schlumberger. Alguns outros desafios dessa abordagem foram observados pelos pesquisadores da época e são observados até hoje:

- 1) As bobinas de polarização e recepção dependiam de formato especial para acessar o volume de ressonância, externo ao equipamento;
- 2) O campo magnético oscilante produzido pela bobina deveria ser desligado instantaneamente, em um caso ideal. A recepção do sinal pela bobina ficaria prejudicada se nos instantes após o término do pulso de excitação ela ainda produzisse vestígios de campo magnético oscilante;
- 3) No início das investigações não se tinha idéia de como excluir o sinal dos fluidos de perfuração;
- 4) O sinal obtido era extremamente ruidoso e sofria extrema interferência do exterior. Mesmo simulações em laboratórios eram difíceis, pois adequar um espaço livre de interferência eletromagnética e uma grande bobina não era tarefa simples;
- 5) Alimentações elétricas das bobinas seriam maiores que as das outras ferramentas.

Nos primeiros experimentos da Chevron, em 1955, o “tempo morto” entre a excitação e a recepção do sinal foi de 35ms. Já se esperava que os sinais que relaxavam durante o tempo morto fossem relativos à água em poros muito pequenos

ou presa por capilaridade, sendo que o sinal observado foi relacionado ao termo “fluido livre”. A medida do fluido livre tinha um potencial maior que a medida de porosidade, e a relação entre o sinal e a permeabilidade parecia mais interessante no momento do que atacar um problema que era percebido à época, a sobreposição do sinal de água e de óleo. Ao fim de quase uma década desenvolvendo-se instrumentos e técnicas para a NML no campo magnético da Terra, houve uma interrupção por causa da falta de comerciabilidade do instrumento; além disso, em 1965, a empresa Schlumberger apresentou novas tecnologias superiores ao que era empregado pela Chevron até então. Grandes desenvolvimentos científicos foram observados nesse período: estudo dos sinais de lamas de perfuração e seus efeitos na medida de RMN; vários arenitos foram estudados pela ferramenta, assim como a distribuição dos tempos de relaxação da água nos poros; foram realizadas várias simulações de preenchimento de rocha por fluidos como água e hexano, possibilitando entender mecanismos de adsorção e água e seus efeitos no sinal etc.

O desenvolvimento de um magneto permanente instalado na ferramenta aumentou consideravelmente o volume de amostra sensível e a razão sinal/ruído, tornando comercialmente interessante o potencial de determinar a viscosidade do óleo e a habilidade de quantificar óleo e água devido às suas diferenças nas propriedades de difusão.

A perfilagem por RMN simultânea à perfuração do poço^[26] é o último desenvolvimento na *NML*. Essa técnica permite que informação seja obtida enquanto faz-se o poço, eliminando a necessidade de se retirar os cabos e equipamentos de perfuração a um custo de alguns milhares de dólares por hora. Além disso, é muito mais desejável ter a informação o mais rápido possível para as tomadas de decisões. Algumas das informações retiradas dos sinais de RMN para a avaliação da formação são resumidas abaixo, exemplificando a importância da RMN para a área.

Uma das características mais importantes de um meio poroso é a distribuição de tamanhos de poros. A RMN permite a medida de tamanhos de poros de várias ordens de grandeza em amostras saturadas por fluidos de forma rápida e não destrutiva. Por definição^[27], a porosidade (ϕ) de um material é a razão entre o

volume poroso (V_p) e o volume total (V_t), onde V_{gr} é o volume ocupado por grãos, como

$$\phi = \frac{V_t - V_{gr}}{V_t} = V_p/V_t. \quad (\text{Eq. 12})$$

Em um ambiente poroso, o tempo de relaxação transversal T_2 é dependente da razão superfície/volume, pois existe uma probabilidade finita para a ocorrência de relaxação devido às interações dos *spins* com a superfície do poro. A constante de proporcionalidade entre a taxa de relaxação transversal ($1/T_2$) e a porosidade depende da natureza e magnitude da interação entre os *spins* nucleares do fluido e do sólido. Portanto, a distribuição de poros pode ser diretamente relacionada à distribuição de T_2 , onde $(S/V)_{poro}$ é a razão superfície/volume do poro e ρ_2 é a constante da força de interação entre o *spin* nuclear do fluido e a superfície do sólido, como

$$\left(1/T_2\right)_s = \rho_2(S/V)_{poro}. \quad (\text{Eq. 13})$$

Para obter valores absolutos de porosidade^[28] é necessário calibrar o instrumento de RMN, normalmente utilizando-se uma amostra padrão com densidade de prótons conhecida.

Outro dos mais importantes usos de medidas de RMN no setor de petróleo é a estimativa da permeabilidade *in situ*, em função da profundidade. Essa informação não é disponível em nenhuma outra ferramenta de perfilagem e é crítica para a previsão da produtividade do óleo^[29]. Enquanto os fenômenos físicos por trás da determinação de outros parâmetros como a porosidade são bem estabelecidos, a determinação da permeabilidade é baseada em relações estritamente empíricas^[30].

A permeabilidade é definida^[27] pela lei de Darcy como,

$$k = Q\mu/\nabla P, \quad (\text{Eq. 14})$$

onde Q é o fluxo de volume por área, μ é a viscosidade dinâmica do fluido e ∇P é o gradiente de pressão que direciona o fluxo. A equação mais conhecida que relaciona a permeabilidade com a porosidade^[27] é a equação de Kozeny,

$$k = \left[\frac{1}{2(S/V)^2} \right] \frac{\phi^3}{(1-\phi^2)}. \quad (\text{Eq. 15})$$

Porém, a relação de proporcionalidade largamente usada^[31] é

$$k = \phi^4 T_2^2, \quad (\text{Eq. 16})$$

onde T_2 é proveniente do sinal de RMN.

Os conceitos de viscosidade e difusão são partes de fenômenos de transporte em gases e líquidos. A viscosidade está relacionada a fluidos e partículas em movimento sob uma força externa. Entretanto, a migração de moléculas pode ser observada mesmo sem a existência de forças externas através do movimento Browniano, de natureza estatística. Este último fenômeno exerce influência nos sinais de RMN de baixo campo, fazendo com que um núcleo experimente campos magnéticos ligeiramente diferentes através de sua difusão (a inomogeneidade do campo magnético é uma característica marcante em experimentos de baixo campo).

A difusão causada pelo movimento Browniano das moléculas dá a elas a oportunidade de colidir com superfícies sólidas vizinhas, podendo contribuir para o processo de relaxação transversal. Na presença de gradientes estáticos de campo magnético, uma contribuição para a relaxação associada ao processo de difusão molecular se dá por^[17]

$$\left(1/T_2\right)_D = D(\gamma GT_E)^2/12, \quad (\text{Eq. 17})$$

onde D é o coeficiente de difusão molecular, G é a magnitude do gradiente de campo magnético, e T_E é a distância temporal entre ecos. E assim pode-se considerar em uma equação todos os fatores que contribuem para a relaxação transversal, como^[17]

$$\left(1/T_2\right)_{total} = \left(1/T_2\right)_S + \left(1/T_2\right)_D + \left(1/T_2\right)_V, \quad (\text{Eq. 18})$$

onde o termo $\left(1/T_2\right)_V$ é a contribuição da relaxação inerente à amostra, devido à interações irreversíveis do tipo *spin-spin*.

Vários modelos empíricos foram propostos relacionando o sinal de RMN com a viscosidade de um óleo, alguns com resultados significativos. Nesses modelos, a informação proveniente do sinal de RMN é em geral restrita a um termo, correspondente à média geométrica das constantes de tempo de relaxação transversal (denominada geralmente de T_{2ML}). Um exemplo de uma relação recentemente desenvolvida entre os sinais de RMN de baixo campo e a viscosidade de petróleos é dado por Bryan^[32], no qual se inserem o índice relativo de hidrogênio (IRH) e a média geométrica da distribuição de T_2 como parâmetros para a regressão. Esse modelo é aplicável a uma larga faixa de viscosidade, porém a precisão está restrita à ordem de grandeza da medida.

1.3.2 Misturas de água-petróleo

A presença de água em toda a cadeia de petróleo é inevitável e se torna uma fonte de problemas técnicos e ambientais. Seja na forma de emulsão ou na forma livre, causa grande impacto na eficiência de produção de um reservatório. Apesar da presença de água livre ser mais comum na produção de petróleo, sua presença causa menor preocupação do que as emulsões água/óleo ou óleo/água, pois a água livre é facilmente removida por simples procedimentos, enquanto emulsões requerem a adição de calor ou substâncias químicas para a separação das fases^[33].

Reservatórios de petróleo e gás normalmente possuem uma camada de água abaixo dos hidrocarbonetos, sendo esta proveniente de várias fontes^[21]: as oriundas da infiltração da água da chuva, especialmente quando os reservatórios estão próximos à superfície da terra; as inerentes, que são mais difíceis de serem definidas, geralmente são frutos de uma água salina que ficou aprisionada durante processos de sedimentação e que não faz parte do ciclo da água há muito tempo; as que possuem origem magmática; e as que são frutos de misturas entre essas três possíveis fontes. Existe também a inserção proposital de água dentro do reservatório como forma de manutenção da pressão do reservatório, em processos de recuperação.

As propriedades físicas e químicas da água produzida variam com sua localização geográfica no campo, a formação geológica com a qual a água esteve em contato ao longo dos anos, a qualidade do hidrocarboneto que está sendo produzido, e com o tempo de produção do reservatório; podem mudar ainda mais drasticamente se ocorrer a injeção de água. Em geral, apresentam altas concentrações de sais inorgânicos e de hidrocarbonetos, compostos orgânicos solúveis e de produtos químicos para tratamento do reservatório (inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes etc.)^[21].

Quando ocorre a produção do hidrocarboneto, a água é trazida à superfície na forma de mistura com o produto principal. A formação de emulsões começa durante a locomoção do petróleo até a saída do poço, e se intensifica durante as

etapas posteriores de transporte em dutos: a produção de emulsões se potencializa quando há uma maior mistura entre as fases, sob forças externas^[20].

Assim que chega à superfície, essa mistura produzida é encaminhada às plantas de processamento primário. A depender dos tipos de fluidos produzidos e da viabilidade técnica e econômica, as plantas podem ser simples, como no caso de separação água/óleo/gás, ou então mais complexas, quando incluem tratamento do gás, tratamento e estabilização do óleo e tratamento da água para reinjeção ou descarte^[34].

Fundamental para o controle e otimização da produção de petróleo, a medição da vazão da água e óleo produzidos é dependente da medição do teor de água, *water cut*^[35], no fluido escoado. Além disso, a medição de *water cut* é necessária para o petróleo a ser transferido para uma refinaria, após tratadores eletrostáticos e após os separadores bifásicos ou trifásicos, no processamento primário. É por essas diferenças de aplicação que existem faixas distintas de medição de *water cut*, como de 0-3%, que engloba as análises para o refino, transporte e detecção de água que possa aparecer no petróleo, ou de 0 a 100% que faz a medição direta da água produzida.

As análises de *water cut* podem ser feitas em laboratórios ou de forma on-line. No laboratório, amostras da cabeça do poço ou após o separador são analisadas por separação centrífuga e/ou Karl Fischer; em ambos os casos, a informação do valor de *water cut* é obtida após longo tempo. Além disso, tem-se que levar em conta que o *water cut* instantâneo é diferente do *water cut* médio, o que implica em uma grande amostragem para se obter a representatividade. Geralmente nas plantas, este parâmetro é obtido pelo método do tanque com visor e/ou pelo método de diferencial por pressão. O primeiro aprisiona os fluidos em um tanque com um visor graduado que permitirá a medição da quantidade de água após a separação das fases por decantação. O segundo mede a densidade da mistura, e compara com as densidades pré-conhecidas da água e do petróleo^[35].

Diversos fabricantes oferecem medidores *on-line* de *water cut*. A forma mais antiga e comum de medição é o método capacitivo, no qual uma sonda é inserida dentro da tubulação para medir a constante dielétrica do fluido e compara com as constantes dielétricas da água e do óleo. A sonda de capacitância geralmente

funciona bem para fluxos a temperaturas constantes, com menos de 10% de água e sem entrada de gás. Para óleos mais pesados, recomenda-se o sensor de microondas que tem por princípio medir a diferença de resposta da água frente à técnica^[36]. Existem outras técnicas utilizadas, a maioria ainda em desenvolvimento ou restritas ao ambiente acadêmico, como por exemplo a espectroscopia no infravermelho^[36], relaxometria^[37] e transmissimetria no domínio do tempo (TDT, *Time Domain Transmissiometry*)^[38].

1.3.3 Misturas de petróleo

Um mesmo sítio de produção de petróleo pode extrair o fluido de diversos poços distintos e cada um pode conter um petróleo com características diferentes dos demais. Geralmente esses diferentes petróleos são misturados quando chegam à fase do processamento primário, mas esse procedimento depende das características dos mesmos. Outro cenário onde ocorrem misturas (*blends*) de petróleos é quando uma refinaria recebe óleos de diferentes características para o processamento. Nas duas situações, o comportamento da mistura afeta diretamente a qualidade do óleo e do refino; é necessário entender bem os mecanismos químicos por trás do fenômeno e os efeitos das diferentes proporções.

O aumento da capacidade de processamento das plantas de refino fez com que vários óleos fossem processados por uma mesma unidade, trazendo popularidade ao procedimento de mistura. Isso conduz a várias dificuldades técnicas às refinarias, mas em contraponto pode aumentar o rendimento da destilação atmosférica e a vácuo de 1-5%^[39], além de render produtos de maior valor e qualidade, e diminuir custos energéticos^[40].

Misturar petróleos pode causar mudanças em suas propriedades, nas de suas frações e de seu resíduo de destilação, efeito que não ocorre de maneira simples, como a soma dos componentes individuais. Estes efeitos são importantes também para o transporte, porque as misturas podem ter propriedades de escoamento melhores que petróleos individuais^[39].

Vários estudos abordam a questão da mistura de petróleos e suas implicações. Os efeitos da precipitação de parafinas e asfaltenos devido à incompatibilidade de petróleos são um problema crônico durante toda a cadeia de produção e são alvos de estudos^[34,41,42,43]. A RMN (^1H a 250MHz) foi utilizada^[39] para estimar a estrutura média das misturas de petróleo, verificando-se o grau de aromaticidade, a quantidade de hidrogênio combinada com carbono aromático, percentual de grupos aril, naftênicos e alquilas na estrutura molecular média. Nesse estudo, encontrou-se que as melhores misturas para o refino são aquelas que possuem menor teor de resinas. A viscosidade de misturas de petróleos foi estudada^[44] já em 1987 e é um parâmetro útil para se avaliar tais sistemas^[45].

Não se encontram estudos que buscam a quantificação dos componentes na mistura, que permitiria ajustes para se atingir a mistura ótima para o caso do refino, a supervisão da quantidade de cada petróleo que flui no momento, a origem dos fluidos ou mesmo a previsão da qualidade dos produtos, caso essa informação fosse acoplada em algum modelo matemático que prevê tal propriedade.

1.4 Quimiometria e dados de RMN

A definição mais aceita para quimiometria^[46] diz que ela é uma área da química que usa a matemática, a estatística e a lógica formal para:

- a) planejar ou selecionar procedimentos experimentais ótimos,
- b) prover o máximo de informação quimicamente relevante ao analisar dados químicos, e
- c) obter conhecimento sobre sistemas químicos.

A quimiometria permeia todos os campos da química hoje em dia. Os químicos analíticos não são os únicos que a utilizam, apesar de serem maioria, e aplicações quimiométricas das mais variadas são encontradas na química de alimentos, forense, ambiental, computacional, orgânica etc. Para atingir seus objetivos, a quimiometria utiliza-se de técnicas de estatística multivariada que se

tornam o caminho entre a teoria matemática e a aplicação em sistemas químicos. Por ser adequada para extrair informações além da especiação ou a quantidade de uma espécie, é que a quimiometria se distingue da química analítica. Por outro lado, distingue-se da estatística por focar mais o efeito sistemático que o aleatório nos dados^[47].

O fato é que a quimiometria na sua forma atual é decorrente, além da demanda por informações úteis de experimentos, do avanço dos instrumentos de medição e da computação dos dados. O avanço da instrumentação analítica permitiu que propriedades (geralmente multivariadas, como um espectro) de um sistema fossem obtidas em minutos ou mesmo segundos. Como resultado, um enorme volume de dados passou a ser gerado de forma muito veloz e para manusear tamanha informação se faz uso das capacidades de processamento de dados dos computadores atuais. São as técnicas espectroscópicas que mais são afetadas positivamente por esse cenário.

Nos sinais espectroscópicos, normalmente se espera que as variáveis dentro de um espectro estejam extremamente correlacionadas, característica que notadamente dados de RMN de baixo campo também possuem. Nestes casos, mais de 99% das variáveis possuem uma intercorrelação de 0,9 ou maior^[48]. Devido a essas intercorrelações, preferem-se as técnicas multivariadas para tratar tais dados, uma vez que estas podem trabalhar com variáveis correlacionadas e os efeitos de interações são levados em conta nos resultados dos modelos^[49].

A vantagem mais significativa de uma calibração multivariada frente a uma calibração univariada é a redução de ruídos, por usar mais medidas para o mesmo fenômeno. Um modelo de calibração univariado pode fornecer resultados precisos se não há contribuição de sinal de uma outra fonte. Se houver a presença de outro analito que contribua para o sinal, os resultados estarão viciados: não haverá como notar que resultados incorretos estão sendo obtidos. Esse problema não acontece com o tratamento multivariado e, pelo contrário, o uso de dados multivariados torna possível lidar com situações não seletivas, quando a seletividade química é suplementada pela seletividade do tratamento matemático^[50].

A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, também conhecida como *PLS* ou *PLS-R* (do inglês *Partial Least Squares Regression*), é apresentada como uma

das principais técnicas de regressão para dados multivariados e é uma ferramenta que tem encontrado aplicações em diversas áreas das ciências. A regressão *PLS* é um dos mais publicados algoritmos de regressão multivariada, seguindo a influência de Svante Wold^[51], cujo pai Herman Wold foi o pioneiro do método, na década de 60.

O método *PLS* se resume em um método de regressão multivariada no qual são gerados, simultaneamente, dois grupos de variáveis latentes: um para descrever as amostras com relação às variáveis independentes originais e outro para descrevê-las com relação à variável dependente. Uma das características principais da regressão *PLS* é que ela leva em conta erros em ambas as variáveis dependentes e independentes. Em vez de se utilizar muitas variáveis, substituem-se essas variáveis por componentes principais (variáveis latentes - LV), que carregam informações sobre todas as variáveis originais simultaneamente e concentram a variabilidade dos dados^[50].

O modelo *PLS* é construído a partir da decomposição independente das matrizes *X* e *Y* (das variáveis dependentes e independentes, respectivamente), mais uma relação interna fazendo a conexão entre os dois blocos. A decomposição para a matriz de dados independentes *X* é

$$X = \sum t_i p'_i + E, \quad (\text{Eq. 19})$$

onde *X* é uma matriz (*n* x *p*) de *n* observações e *p* variáveis, *t_i* e *p'_i* são os valores de escores e pesos, respectivamente, para a *i*-ésima componente, e *E* é uma matriz de resíduos (*n* x *p*), representando a parte da informação que pode ser descartada por ser ruído ou desnecessária para a análise.

O mesmo pode ser feito para a matriz de variáveis dependentes

$$Y = \sum u_i q'_i + F. \quad (\text{Eq. 20})$$

A intenção é descrever Y da melhor forma possível, fazendo $\|F\|$ menor possível, ao mesmo tempo em que se busca uma relação útil entre X e Y ^[52]. O modelo mais simples para a relação interna entre os dois blocos relaciona os escores da decomposição de X com os escores da decomposição de Y , como

$$b_h = t_h' u_h, \quad (\text{Eq. 21})$$

onde b_h é o vetor dos coeficientes de regressão. O modelo final de regressão fica

$$Y = TBQ' + F. \quad (\text{Eq. 22})$$

Crucial para uma análise correta, a validação dos modelos tem como objetivo garantir que este é baseado no número correto de variáveis latentes de forma que o ruído não é incluído no modelo, e verificar que a estimativa do erro de predição está mais próxima possível do valor real. A validação cruzada é geralmente utilizada em casos onde existe um número limitado de amostras. A matriz de dados é dividida em segmentos com N amostras em cada segmento e, um por um, os segmentos são removidos e seus valores previstos por um modelo calculado com todos os segmentos restantes. O erro é calculado por comparação entre os valores preditos e os valores de referência. Geralmente o número de amostras em cada segmento é igual a um, situação chamada de validação cruzada completa.

São vários os artigos publicados que lançam mão de quimiometria e regressão *PLS* em dados de RMN de baixo campo, principalmente na área de alimentos^[8,53,54]. Recentemente, a viscosidade de petróleos foi investigada utilizando dados do decaimento da magnetização dos ecos numa sequência CPMG por regressão *PLS*^[55].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Utilizar a técnica de RMN de baixo campo em alguns estudos na área de petróleo.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver metodologias por modelos estatísticos univariados ou multivariados para a quantificação de fase aquosa em misturas bifásicas com petróleos:
 - Quantificar o teor de água quando os sinais de água e petróleo são distintos;
 - Quantificar o teor de água quando os sinais de água e petróleo são sobrepostos.
- Desenvolver metodologia de quantificação dos componentes em misturas binárias e ternárias de petróleos;
- Comparar a utilização dos dados de relaxação obtidos em experimento CPMG ou da curva de distribuição de T_2 em regressões *PLS*;

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Detalhes instrumentais

As medidas de RMN de baixo campo deste trabalho foram realizadas no equipamento MARAN Ultra-2 da *Oxford Instruments Molecular Biotoools Ltd.*, presente no LabPetro – DQUI / Ufes, constituído por três módulos interligados fisicamente: módulo do magneto, módulo de controle de temperatura e o módulo que concentra a eletrônica do equipamento (Figura 6).



Figura 6. Foto do equipamento Maran Ultra-2 do LabPetro.

O módulo dos magnetos possui duas faces de um ímã, dispostas perpendicularmente ao plano da bancada, separados por aproximadamente 60mm. As sondas, que contêm as bobinas de rádiofrequência, são ajustadas entre os ímãs e comportam porta-amostras cilíndricos; a sonda utilizada neste trabalho possui diâmetro interno de 51mm, bobinas laterais para análises com gradiente de campo magnético e circulação interna de água. Neste módulo, existem ainda as bobinas de compensação. O eixo de B_0 é perpendicular à face dos magnetos,

consequentemente paralelo à bancada. O eixo vertical da amostra é convencionado como eixo y, e é nessa direção que atua o gradiente de campo magnético, se utilizado. Nesse sistema, as amostras são submetidas a um campo magnético de 52mT (frequência de Larmor de 2,2MHz para ^1H), e a região ótima de campo magnético homogêneo é de 40mm no eixo y. Por essa razão, sugere-se preencher o cilindro porta-amostra até essa altura, aproximadamente. Um gabarito é fornecido pelo fabricante para colocar a amostra no melhor local entre os magnetos. O porta amostras é feito de vidro comum no formato cilíndrico, cujas dimensões são 50mm de diâmetro externo e 180mm de altura.

O módulo de controle de temperatura tem como objetivo garantir a estabilidade térmica dos ímãs. Possui um visor de temperatura, cujo sensor encontra-se próximo aos ímãs, no módulo dos magnetos. O controle de temperatura é capaz de estabilizar a temperatura em $(35,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$. Devido à alta inércia térmica dos ímãs, indica-se aguardar por 24h para estabilização da temperatura, após a energização do equipamento.

O módulo do sistema eletrônico abriga os programadores de pulsos, os amplificadores, o receptor, os conversores analógico-digitais e as portas de comunicação entre o sistema e o computador e entre o sistema e a unidade de controle do gradiente.

Como acessórios para experimentos com gradiente de campo magnético pulsado, existem o amplificador de potência, o controlador das bobinas de gradiente, a fonte de alimentação e o sistema de refrigeração das bobinas do gradiente, este último composto por um banho criostático de água deionizada, a 20°C . As bobinas de gradiente são blindadas e podem ser operadas com correntes de até 55A em regime pulsado, correspondendo a um gradiente de campo magnético pulsado de aproximadamente 45G/cm, controlado em frações de $1/32767$ do valor máximo. O equipamento possui uma interface para que o usuário controle suas funções através do programa RINMR[®] v.5.5, que utiliza a linguagem Pascal[®] para a programação de sequências de pulsos e a linguagem Visual Basic[®] para controle de rotinas de procedimentos, tudo isso em ambiente Windows[®].

Existem parâmetros básicos de ajuste do instrumento que devem ser criteriosamente observados. A frequência padrão do espectrômetro é fixa segundo

as características dos magnetos. Existe, porém, um ajuste de frequência utilizado para deslocar a ressonância na ordem de kHz que deve ser checado diariamente. Essa flutuação é proveniente da flutuação de temperatura dos magnetos, que acarreta em pequenas flutuações de B_0 . Os pulsos de 90° e 180° também devem ser adequadamente calibrados, pois em casos contrários prejudica-se a qualidade do sinal, especialmente em sequências de pulsos como a CPMG; juntamente com a sintonia da sonda (ajuste manual de capacitores internos), são parâmetros que devem ser verificados em cada tipo de amostra.

O tempo de espera entre a aplicação do pulso e a recepção do sinal é chamado de tempo morto (do inglês, *dead time*). Durante o tempo morto, o detector ainda capta sinal da transmissão do pulso, ficando impedido de realizar medidas de sinais úteis provenientes da amostra. Esse parâmetro é característico de cada sistema e exerce influência direta na detecção de tempos de relaxação extremamente curtos, impedindo a medida do sinal de componentes que relaxam significativamente antes do fim do tempo morto, como sólidos e substâncias muito viscosas. O equipamento em questão possui um tempo morto típico de $70\mu\text{s}$ para a sonda utilizada.

Pode-se controlar o nível de amplificação do sinal captado através do ganho do receptor (RG, do inglês *Receiver Gain*) numa escala percentual. A vantagem é poder medir amostras com nível de sinal extremamente baixo, mas esse recurso deve ser usado com critério, pois o nível de ruído aumenta com a amplificação. Por padrão, utiliza-se um ganho de 10% do valor máximo.

A temperatura é uma variável crucial para as medidas de RMN de baixo campo, já que a relaxação é dependente da viscosidade e esta depende da temperatura. Espera-se de 10 a 20 minutos para que a amostra, dentro da sonda, atinja o equilíbrio térmico com o sistema. A temperatura média da amostra dentro do equipamento após equilíbrio térmico é de $(27,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ sob uma temperatura ambiente de 23°C .

Obter a distribuição de tempos de relaxação através de decaimento multi-exponencial é definido matematicamente como um problema mal-posto^[56]. Um ajuste de mínimos quadrados não converge ao ajustar uma distribuição de exponenciais, tornando necessário um algoritmo diferente para a tarefa. O software

WinDXP® 1.8.1.0 utiliza um procedimento conhecido como regularização^[57], no qual introduz um parâmetro de suavização no algoritmo de ajuste. Em termos práticos, o usuário deve escolher um “peso” inicial para o algoritmo, que será depois ajustado conforme a estimativa do ruído do sinal. O usuário deve ainda optar por reduzir os pontos a partir de médias de pontos adjacentes ou utilizar dados originais, desvantajoso para amostras com baixa razão sinal/ruído. Como resultado do algoritmo, o software fornece a curva de distribuição de tempos de relaxação.

Uma boa amostra padrão para análises em RMN de baixo campo deve ter T_1 relativamente curto para diminuir o tempo de espera entre experimentos (tempo de reciclagem), além de possuir estabilidade química, ser de fácil manuseio e obtenção. Amostras de glicerina, dodecano, óleo mineral e água dopada com relaxante são exemplos de boas amostras para a calibração do instrumento. Apesar de ser abundante e de fácil obtenção, água destilada ou deionizada possui tempos de relaxação longitudinal muito longos (~2 a 8 segundos), característica que justifica a inserção de substâncias paramagnéticas que atuam como agentes relaxantes.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Quantificação de água em misturas bifásicas água-petróleo

Sobre uma balança semi-analítica, foram preparadas 22 misturas de petróleo com água deionizada, contendo teores de água distintos na faixa de 0 – 100%(m/m). Da mesma forma, foram preparadas 17 misturas de petróleo e solução de Mn^{2+} . O petróleo utilizado foi o petróleo 1, de viscosidade cinemática de $31,4 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a 40°C e $27,5^\circ\text{API}$. A água deionizada tinha valor de condutividade $0,05\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$, e a solução de Mn^{2+} 360ppm(m/v) do cátion, preparado através da adição de $MnCl_2.4H_2O$ em água deionizada.

As misturas bifásicas foram feitas adicionando-se massas conhecidas de água (deionizada ou solução de Mn^{2+}) e petróleo, diretamente dentro do tubo porta-amostras, totalizando uma massa aproximada de 60 e 40g, respectivamente. Após o preparo, as amostras foram armazenadas por pelo menos 12h antes dos experimentos. Entre a inserção da amostra dentro da sonda e o início da sequência de pulsos foi respeitado um tempo de 15 minutos.

As amostras com água deionizada foram analisadas utilizando a sequência de pulsos CPMG, com 32768 ecos registrados para cada transiente, um intervalo entre ecos de 400 μ s, tempo de reciclagem de 30s para um total de 16 transientes somados; duração de pulso de 8,1 μ s e 14,9 μ s, para 90° e 180°, respectivamente. Já para as amostras bifásicas que continham a solução de Mn^{2+} , a sequência CPMG foi executada registrando-se 2048 ecos para cada transiente, a um intervalo entre ecos de 200 μ s, tempo de reciclagem de 10s para um total de 32 transientes somados; as mesmas durações de pulso foram utilizadas. Antes de salvar o arquivo com os resultados, ajustou-se a fase dos sinais e excluíram-se os ecos ímpares.

Para a obtenção das curvas de distribuição de T_2 , não foi acionada a opção de supressão de sinal, na qual o software WinDXP® coleta apenas alguns pontos para o cálculo da distribuição. Utilizou-se o valor 10 como peso para a estimativa do ruído, segundo a instrução padrão do software. Os parâmetros foram ajustados para que a curva tivesse 256 pontos logaritmicamente espaçados entre 100 μ s e 10s, para as misturas com água deionizada, e 100 μ s e 1s, para as misturas com a solução de Mn^{2+} . Dividiram-se individualmente as amplitudes das curvas de distribuição de T_2 pela massa total de amostra analisada.

Com uma sequência de pulso único, cerca de 40g de água deionizada e petróleo, em tubos distintos, foram analisados, coletando-se 16 pontos em cada transiente, com um intervalo entre pontos de 1 μ s, para uma soma de 4 transientes. Fez-se a média dos 16 pontos e dividiu-se pela massa, a fim de obter a razão sinal/massa para a amostra de água e para a amostra de petróleo.

Foram realizados experimentos utilizando um analisador elementar CHNS-O da *Thermo Scientific*, presente no LabPetro – DQUI / Ufes, para a determinação do teor de hidrogênio no petróleo 1. Na metodologia empregada, de 2 a 5mg de amostra são condicionados em um porta-amostra de estanho, que é inserido em um

tubo reator de quartzo com atmosfera oxidante. No reator, ocorrem a combustão da amostra e a posterior redução dos gases da queima, que seguem para uma pequena coluna cromatográfica (Politetrafluoretileno, 200cm de comprimento, 5mm de diâmetro interno) com detector de condutividade térmica em seu fim. Utilizou-se como padrão de calibração o BBOT [2,5-bis(5'-terc-butil-2-benzoxazol-2-il)tiofeno] e o resultado é expresso como percentual em massa de hidrogênio. A Tabela 3 mostra as principais condições experimentais da análise.

Estudos estatísticos de regressão univariada e *PLS* foram realizados com o software Minitab 14[®].

Tabela 3. Principais parâmetros analíticos para análise do teor de hidrogênio no petróleo 1.

Item	Valor
Fluxo do gás de arraste	140 mL.min ⁻¹
Fluxo do gás de referência	100 mL.min ⁻¹
Fluxo de gás oxigênio	250 mL.min ⁻¹
Tempo de injeção de oxigênio	5 s
Temperatura do forno	1050°C
Temperatura da coluna	65°C
Massa da amostra	2 a 5 mg

3.2.1 Quantificação de componentes em misturas de petróleo

Foram preparadas 11 amostras de misturas contendo o petróleo A, de viscosidade cinemática igual a 12,6mm².s⁻¹ a 40°C e 31,8°API e o petróleo B, de viscosidade cinemática igual a 519,6mm².s⁻¹ a 40°C e 18,5°API, com intervalos de composição de aproximadamente 10%. Controlando-se as massas, adicionaram-se os citados componentes diretamente no tubo porta-amostra, em busca de uma massa total de 20g. As misturas prontas foram deixadas em repouso por cerca de 20 minutos antes de serem inseridas dentro da sonda, sem que houvesse procedimento de homogeneização. Após isso, mais 15 minutos foram aguardados até começarem os experimentos de RMN.

As amostras foram analisadas fazendo uso da sequência CPMG, com 4096 ecos registrados para cada transiente, um intervalo entre ecos de 200 μ s, tempo de reciclagem de 5s para um total de 32 transientes somados; duração de pulso de 8,0 μ s e 14,8 μ s, para 90° e 180°, respectivamente. Antes de salvar o arquivo com os resultados, ajustou-se a fase dos sinais e excluíram-se os ecos ímpares.

Para a obtenção das curvas de distribuição de T_2 no software WinDXP®, não foi acionada a opção de supressão de sinal e utilizou-se do valor 10 como peso para a estimativa do ruído segundo a instrução padrão do software. Os parâmetros foram ajustados para que a curva tivesse 256 pontos logaritmicamente espaçados entre 100 μ s e 1s. Dividiram-se individualmente as magnitudes das curvas de distribuição de T_2 pela massa total de amostra analisada.

Escolheu-se o petróleo C, com características muito similares às do petróleo A, para preparo de misturas com três petróleos. Então foram preparadas 30 misturas contendo o petróleo A, o petróleo B, e o petróleo C (viscosidade cinemática igual a 18,0mm².s⁻¹ a 40°C e 27,8°API), também com proporções cuidadosamente escolhidas para que os três componentes tivessem composições variando de 0 a 100%. O procedimento experimental de mistura, tempos de repouso, parâmetros da sequência de pulsos e de tratamento dos resultados foram idênticos aos usados nos experimentos para misturas de dois petróleos, acima descritos. Apenas a massa total de mistura preparada foi diferente do procedimento anterior, sendo escolhido o valor de 40g para este caso.

Estudos estatísticos de regressão univariada e *PLS* também foram realizados com o software Minitab 14®.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todo o procedimento experimental descrito no item 3.2 foi proposto após uma série de testes executados a fim de se encontrar as condições experimentais que satisfizessem a necessidade da pesquisa para todas as composições preparadas. Para conhecer o teor de cada componente nas misturas (água com petróleo ou misturas entre petróleos) optou-se pelo controle da massa, e não do volume, pela maior facilidade de medida e manuseio, principalmente em estudos de petróleos. A unidade de interesse é o teor em massa (%m/m), registrado por todo o texto somente como %.

As amostras foram deixadas por 15 minutos dentro da sonda antes de serem realizadas as análises para que entrassem em equilíbrio térmico com o equipamento, o que ocorre na temperatura de $(27,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Essa forma de controle de temperatura foi utilizada pela simplicidade de execução e seus possíveis efeitos (flutuações de temperatura dentro do intervalo de confiança) foram negligenciados *a priori* na busca dos objetivos do trabalho.

Comparar resultados de modelos de calibrações é uma tarefa que precisa de critérios. Existem várias medidas para a avaliação de um modelo de calibração, relativas ao modo em que o modelo ajusta os dados e qual seu poder preditivo em novas observações. Uma medida é o RMSEC – Raiz do erro médio quadrático de calibração (do inglês, *Root Mean Squared Error of Calibration*) –, também chamado de erro de autopredição. Nesse caso, o erro é diminuído sempre que se adicionam parâmetros (componentes principais, por exemplo), e é um critério que pode induzir erros. Em um procedimento de validação cruzada, algumas observações do conjunto de treinamento são retiradas para então serem previstas a partir de um modelo construído com as amostras restantes. Diferentemente do RMSEC, que avalia o ajuste do modelo aos dados, foi utilizada uma estimativa do erro médio de predição (RMSECV, do inglês, *Root Mean Squared Error of Cross-Validation*)^[58], aqui chamado de erro de validação cruzada, ou erro_{vc}, segundo a equação

$$erro_{vc} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - {}^{vc}\hat{y}_i)^2}{m}}, \quad (\text{Eq. 23})$$

onde m é o número de amostras, ${}^{vc}\hat{y}_i$ é o valor estimado por validação cruzada de cada amostra e y_i é o valor real para cada amostra. Essa quantidade tem a dimensão das variáveis de resposta, e é uma forma imediata de comparação entre modelos^[53,54]. Neste trabalho comparou-se sempre o erro de validação cruzada e a estimativa do coeficiente de determinação ajustado pela soma dos quadrados dos erros da validação cruzada, aqui chamado de coeficiente de determinação de validação cruzada ou R^2_{pred} , de forma a ser mais fiel à proposição de estimar valores de interesse para amostras desconhecidas. A previsão de um conjunto de amostras de validação, não utilizadas para a construção dos modelos, ficou prejudicada devido a pouca quantidade de amostras em cada procedimento específico.

4.1 Quantificação de água em mistura bifásica água-petróleo

Durante o preparo das amostras, houve o cuidado de não permitir que quantidade dos fluidos ficasse aderida à parede do tubo acima do nível de amostra, podendo gerar sinais indesejáveis no experimento. O tempo de armazenamento foi obedecido para permitir a separação de fases caso tenha ocorrido a formação de algum tipo de emulsão durante o preparo da mistura, e não foram observadas alterações nem no preparo e nem no período pós-experimento que pudessem indicar a formação de emulsão. Justifica-se este cuidado, pois a presença de emulsão faz com que o sinal da fase aprisionada decaia de forma mais rápida por causa da maior frequência de choques com a superfície da gota, interferindo na distribuição de T_2 , por um efeito similar ao descrito na Eq. 13. De fato, utilizam-se experimentos de baixo campo para estudar comportamento de micelas e verificar distribuição de tamanho de gotas^[59]; a determinação da fase aquosa em sistemas como esse demandam outros tipos de abordagem, que cabem como propostas de trabalhos futuros a serem apresentados no final da discussão.

4.1.1 Misturas entre água deionizada e petróleo

Escolhendo a massa de 60g como máxima para essas misturas, conseguiu-se obedecer à especificação do fabricante quanto ao volume ótimo de preenchimento da sonda, conferindo uma altura de amostra no tubo de cerca de 35mm.

Tabela 4. Resultados do preparo de misturas petróleo-água deionizada.

Amostra	Massa de água (g)	Massa de petróleo (g)	Teor de Água (%)	Área Óleo (u.a.)	Área Água (u.a.)
1	0,000	60,606	0,0	427,57	0,00
2	0,752	59,168	1,3	429,05	2,02
3	1,410	58,843	2,3	425,43	6,67
4	1,516	59,366	2,5	426,87	7,14
5	1,737	60,040	2,8	424,71	8,28
6	3,248	57,774	5,3	412,34	17,90
7	3,445	58,016	5,6	411,38	18,81
8	5,207	55,381	8,6	396,41	28,88
9	6,621	54,518	10,8	386,25	40,04
10	7,554	53,077	12,5	374,06	46,86
11	8,859	50,417	14,9	367,14	56,48
12	10,202	50,652	16,8	355,10	64,34
13	12,309	48,488	20,2	344,72	76,92
14	15,328	45,419	25,2	321,37	97,21
15	18,272	42,671	30,0	297,56	116,62
16	19,469	41,852	31,7	287,66	124,67
17	20,738	39,085	34,7	281,31	131,79
18	31,154	30,615	50,4	200,54	197,04
19	39,157	21,889	64,1	147,24	248,54
20	48,493	12,543	79,4	80,21	304,63
21	54,822	6,782	89,1	40,86	338,34
22	61,059	0,000	100,0	0,00	376,64

São apresentados os dados experimentais do preparo das amostras na Tabela 4. A escolha da água deionizada para a realização dos primeiros experimentos foi baseada em seu tempo de relaxação transversal, que é da ordem de segundos. Buscou-se variar o sinal de água na curva de distribuição de T_2 em uma região onde não haveria componentes do petróleo, permitindo assim uma simplificação imediata no tratamento dos dados. A água deionizada contribuiu com sinal estreito na região de 3-8 segundos de T_2 , sendo que o petróleo apresenta uma distribuição mais larga de 100 μ s até no máximo 800ms (Figura 7).

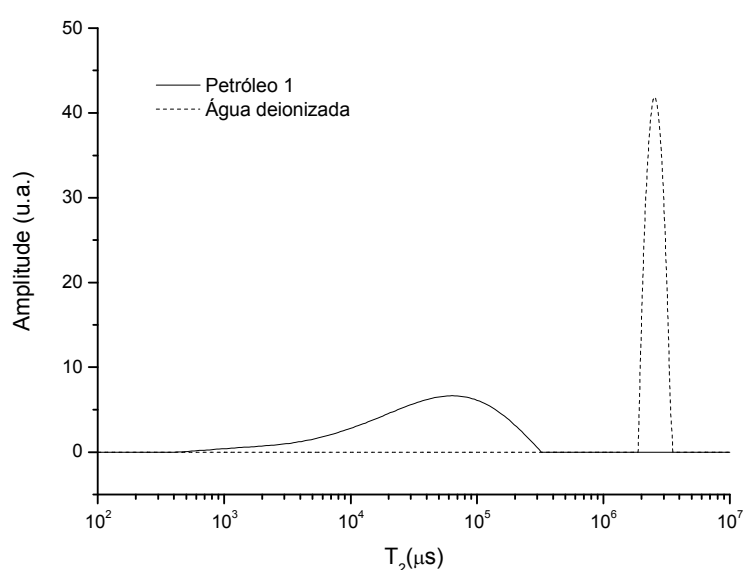


Figura 7. Curvas de distribuição de T_2 para o petróleo 1 e água deionizada.

Optou-se pela sequência de pulsos CPMG, pois é uma sequência simples e eficiente para a obtenção de T_2 , diminuindo os efeitos instrumentais da inhomogeneidade do campo magnético e da imperfeição dos pulsos. Os parâmetros foram ajustados para que a curva de decaimento tivesse uma boa relação sinal-ruído (mais de 250, no caso de 16 varreduras) e que permitisse coletar com eficiência o sinal da água, de T_2 longo. O número máximo de ecos que o equipamento consegue coletar em uma sequência CPMG é de 32768, que combinados com um tempo entre ecos de 400 μ s forneceram um tempo de aquisição de aproximadamente 13s, suficientes para descrever satisfatoriamente o comportamento de decaimento da água deionizada. O tempo de reciclagem teve

que ser também longo para permitir que os *spins* dos ^1H da água deionizada retornassem ao equilíbrio antes de iniciar a seguinte sequência de pulsos; o tempo de 30s de reciclagem somado aos 13s de aquisição foi suficiente para tal.

As configurações do software WinDXP[®] para a realização da Transformada Inversa de Laplace foram selecionadas pelas características dos sinais, mas em algumas manteve-se o valor padrão do software. Devido à razão sinal/ruído dos experimentos, não foi necessário fazer a supressão, ou *prune*, de pontos, uma vez que esse procedimento só se torna útil para sinais extremamente ruidosos. O limite superior de T_2 para a curva de distribuição foi ajustado para 10s, capaz de abrigar a região da água. As amplitudes de cada T_2 na curva de distribuição foram divididas pela massa total de amostra no tubo, para que a diferença resultante do procedimento de preparo da mistura não interferisse nos resultados. Portanto, toda menção à área dos componentes refere-se à integração das amplitudes corrigidas pela massa total.

À medida que se aumenta a quantidade de água na amostra, observa-se um aumento da amplitude na região de relaxação transversal da água, consonante com o decréscimo da amplitude total de petróleo. A Figura 8 apresenta exemplos dessa tendência observada. Os sinais provenientes da água e do petróleo são claramente distintos, como se houvesse uma linha divisória em $T_2=1\text{s}$, aproximadamente.

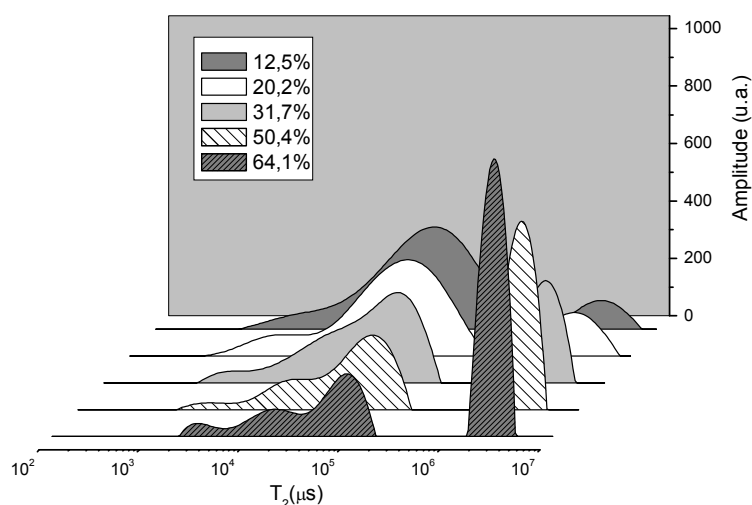


Figura 8. Curvas de distribuição de T_2 de algumas misturas petróleo – água deionizada.

Com os resultados desses experimentos, é possível expressar em termos de áreas o sinal da água e o sinal do petróleo, também apresentados na Tabela 4. A relação entre a área da água e o teor de água na amostra é mostrada na Figura 9. Verificou-se um erro de validação cruzada de 0,8% ($R^2_{vc}=0,999$). Esse primeiro resultado já indica que a quantificação de água nesse sistema bifásico é possível com níveis de erro extremamente baixos, a partir de uma simples curva de calibração.

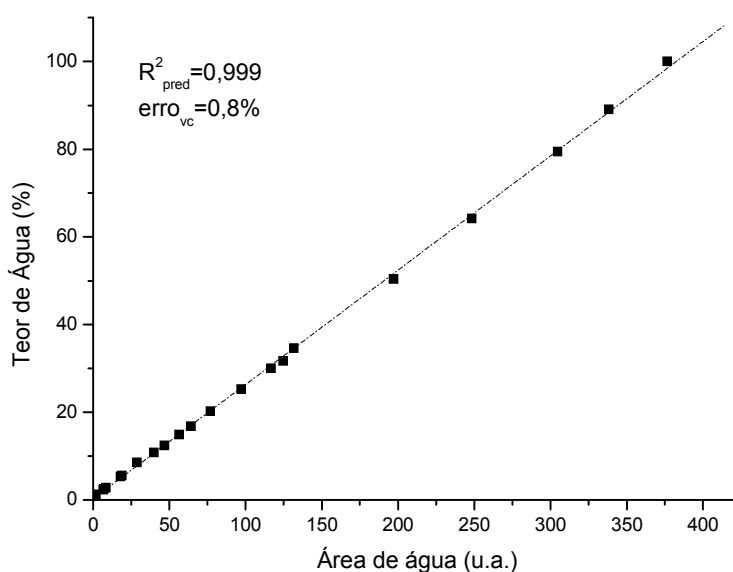


Figura 9. Relação entre a área da água e o teor de água na amostra.

Dos dados dispostos na Tabela 4, pode-se observar uma diferença de área corrigida para as amostras extremas: 427,57 para 100% de petróleo e 376,64 para 100% de água. A diferença existente entre a quantidade de hidrogênio disponível na mesma massa de água e de petróleo exerce influência quando se busca relacionar a área com a concentração de um desses fluidos. Testou-se, então, a utilização do Índice Relativo de Hidrogênio (IRH)^[32] do petróleo para corrigir as áreas calculadas e buscar uma metodologia que independa de calibração.

Por RMN, o valor de IRH é obtido dividindo-se a razão sinal/massa do material de interesse pela razão sinal/massa de um material de referência, no caso a água (IRH=1). O procedimento de análise por uma sequência de pulso único é

extremamente simples, e os resultados da investigação do IRH para o petróleo 1 encontram-se na Tabela 5. A média dos 16 pontos coletados no início do *FID*, separados por 1 μ s, fornece uma boa representação da intensidade inicial de sinal.

Tabela 5. Resultados para o cálculo do IRH via RMN

RMN	
Massa da água	56,242g
Massa do petróleo	53,816g
Sinal da água	10831u.a.
Sinal do Petróleo	11705u.a.
IRH	1,13

O IRH pode também ser determinado via análise elementar. A concentração em massa de hidrogênio na água é calculada levando-se em conta a massa atômica dos elementos que a constitui. Já no petróleo o sistema é complexo e tal analogia não pode ser feita, de forma que é necessária uma rotina analítica para estimar o teor de hidrogênio nesse fluido. Foram realizados experimentos utilizando um analisador elementar CHNS-O, que tem por princípio a combustão total da amostra e a separação dos gases gerados por cromatografia. A queima do petróleo em atmosfera oxidante, a 1600°C aproximadamente, faz com que seus componentes se transformem em CO₂, H₂O e óxidos de seus componentes minoritários, como NO_x e SO₃. Após passarem por cobre eletrolítico dentro do reator, NO_x e SO₃ são reduzidos a N₂ e SO₂, respectivamente (CO₂ e H₂O permanecem inalterados). Os gases entram em uma pequena coluna cromatográfica, onde são separados e detectados por diferença de condutividade térmica em relação ao gás de arraste, hélio. A área da água é comparada contra o fator de área, obtido pela calibração com BBOT, sob as mesmas condições. O resultado para o teor de hidrogênio se encontra na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados de IRH calculado via análise elementar

Análise Elementar	
Teor de ¹ H na água	11,19%
Teor de ¹ H no petróleo 1	(12,6 $\pm$ 0,5)%
IHR	(1,13 $\pm$ 0,04)

Retomando as curvas de distribuição de T_2 , se o sinal da água for corrigido pelo índice, tem-se que a proporção de área entre os dois fluidos já seria igual ao teor, diretamente, tornando desnecessária a construção de uma curva de calibração, como

$$\text{Teor de água} = \frac{\text{Área}_{\text{água}}}{A_{\text{água}} + A_{\text{petróleo}} \cdot (\text{IRH})^{-1}} \quad (\text{Eq.24})$$

A comparação dos resultados obtidos por essa metodologia com os valores reais é apresentada na Figura 10. Obteve-se um coeficiente de determinação de $R^2=0,999$ e um desvio padrão $s=0,9\%$. Neste caso, não se utiliza a comparação por erro de validação cruzada, pois o resultado não é proveniente de uma calibração, e sim de um cálculo proposto que fornece o resultado imediatamente, cabendo portanto reportar o desvio padrão do método. Percebe-se que o resultado de 0,9% de desvio é tão excelente quanto o erro de validação cruzada obtido pela calibração da área.

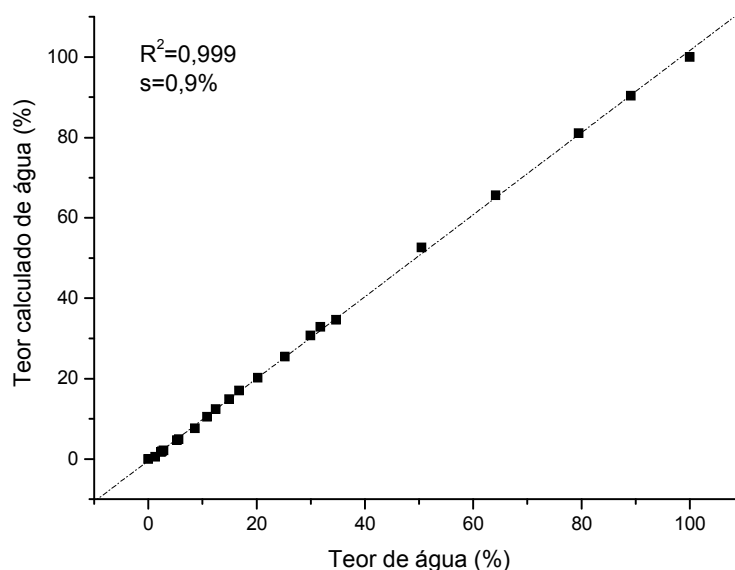


Figura 10. Apresentação dos resultados utilizando-se a razão de área corrigida pelo IRH como forma de estimar o teor de água.

A Figura 11 apresenta o resultado de uma simulação do desvio padrão entre o teor de água estimado e o teor de água real para vários valores de IRH do petróleo. Os valores de IRH que minimizam o desvio padrão são de 1,08 a 1,10 ($s=0,7\%$). São valores de IRH menores que os obtidos via RMN ($\text{IRH}=1,13$; $s=0,9\%$) e compreendem-se na incerteza do IRH obtido por análise elementar. Para dados não corrigidos pelo IRH (ou $\text{IRH}=1$), $s=1,4\%$.

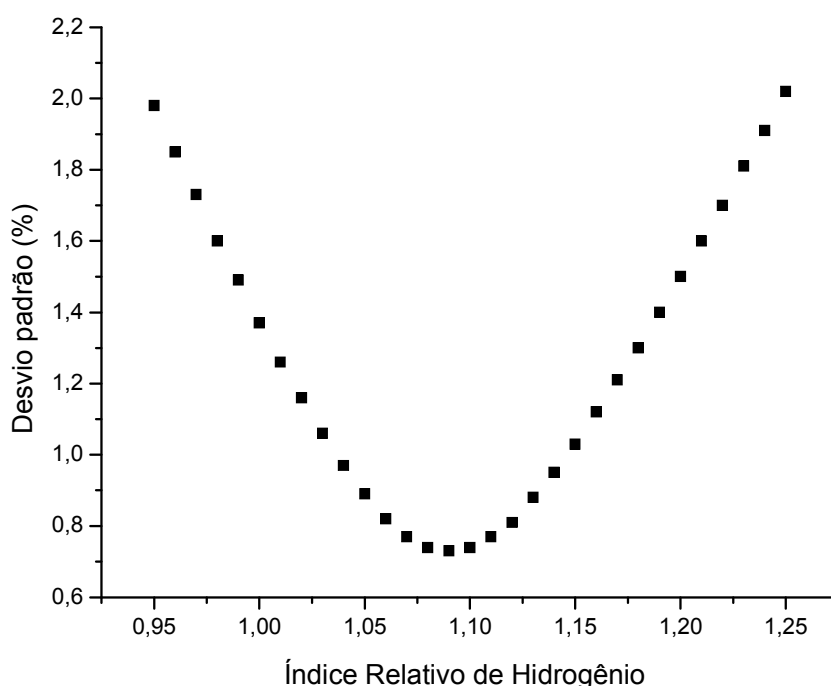


Figura 11. Estimativas do desvio padrão para diferentes valores de IRH.

Para se avaliar os dois métodos propostos até o momento, deve-se ter em conta os pontos positivos e negativos de cada um. Na calibração do teor de água com a área absoluta, tem-se a necessidade de análises adicionais para a construção da curva de calibração. Já a metodologia de área relativa dispensa curva de calibração; entretanto, é preciso conhecer o IRH dos fluidos envolvidos ou pelo menos calculá-lo utilizando experimentos de pulso único, um inconveniente inexistente na metodologia anterior. Em termos de precisão, ambos são equivalentes nas condições estudadas.

4.1.2 Misturas entre petróleo e água com agente relaxante

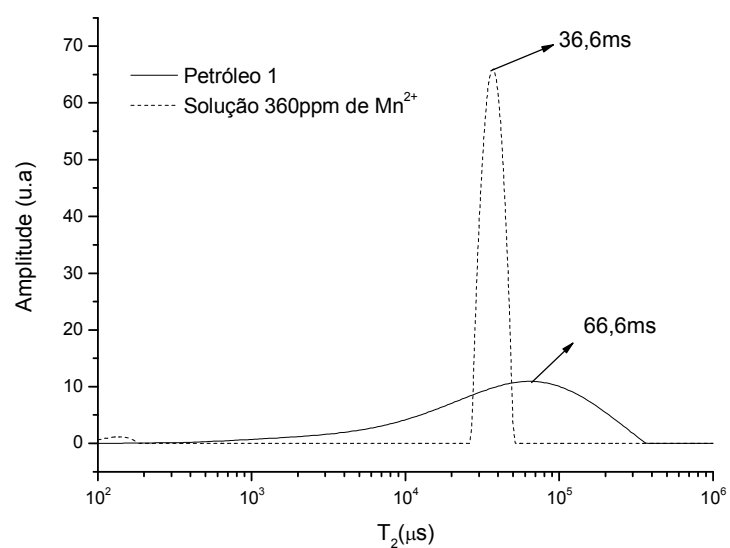
Se os momentos magnéticos dos núcleos de ^1H dos fluidos relaxam distintamente, experimentos anteriores mostram que a quantificação é perfeitamente possível, seja através de uma curva de calibração ou pela proporção de área, quando se conhece IRH dos componentes. Contudo, essa é uma situação que dificilmente irá ocorrer na indústria do petróleo, pois na composição da água produzida existe grande quantidade de sais dissolvidos que causarão a relaxação mais rápida do sinal da água em comparação com a água pura.

Para simular o pior cenário, seguiu-se o procedimento de preparo de misturas bifásicas de petróleo e solução de Mn^{2+} . A concentração de íons Mn^{2+} foi escolhida experimentalmente a partir de uma série de soluções de diversas concentrações preparadas e analisadas, para que houvesse a relaxação dos ^1H da água com um T_2 parecido com o do petróleo, causando sobreposição de sinal na curva de distribuição de T_2 da mistura.

A Tabela 7 apresenta as 17 amostras preparadas para os ensaios subsequentes. A massa de amostra colocada para análise foi reduzida para 40g para que os ensaios fossem realizados com o mesmo petróleo 1 das misturas com água deionizada. Os parâmetros da sequência de pulsos CPMG foram modificados para melhor se ajustar às características do sistema. Com um número de ecos de 2048, a um intervalo entre ecos de 200 μs , foi possível registrar praticamente todo o sinal do transiente. O tempo de reciclagem foi reduzido para 10s, e foram somados 32 transientes, o que forneceu resultados com razão sinal/ruído entre 150 e 200, após a correção de fase e a exclusão de ecos ímpares. As mesmas configurações para a obtenção da curva de distribuição de T_2 foram utilizadas, exceto o limite superior de T_2 que foi ajustado para 1s porque não se esperava amplitudes além desse ponto. A amplitude original foi corrigida pela massa total da amostra, conforme descrito nos procedimentos, para que uma diferença de amplitude decorrente de diferença de massas de amostras não exerça influência sobre os modelos.

Tabela 7. Amostras de misturas petróleo e solução de Mn^{2+} .

Amostra	Massa de solução (g)	Massa de petróleo (g)	Teor (%)
1	0,000	40,052	0,0
2	2,324	38,173	5,7
3	6,301	34,488	15,4
4	9,221	32,725	22,0
5	11,859	27,976	29,8
6	15,178	25,638	37,2
7	16,015	25,132	38,9
8	18,432	21,652	46,0
9	20,294	20,163	50,2
10	21,737	18,349	54,2
11	24,265	16,829	59,0
12	25,627	15,906	61,7
13	29,049	12,118	70,6
14	30,829	10,739	74,2
15	31,873	8,619	78,7
16	34,789	6,149	85,0
17	42,265	0,000	100,0

**Figura 12.** Curvas de distribuição de T_2 para solução 360ppm de Mn^{2+} e para o petróleo 1.

Observa-se na Figura 12 que a solução de Mn^{2+} apresenta na curva de distribuição de T_2 um perfil típico de um decaimento monoexponencial, de sinal bastante estreito com máximo em 36,0ms. A adição de íons paramagnéticos à água deionizada tem como objetivo a redução do tempo de relaxação da água, uma vez que os momentos magnéticos de *spins* eletrônicos são cerca de um milhão de vezes maiores que os momentos nucleares e facilitam os processos de relaxação^[31]. Já a distribuição de T_2 do petróleo apresenta-se alargada, concordando com a sua principal característica de ser uma mistura complexa de substâncias orgânicas.

A abordagem realizada para as misturas com água deionizada não pode ser extrapolada para esse caso, pois não há separação evidente entre o sinal da solução e o sinal do petróleo. Uma alternativa é tomar o centro do sinal da solução, correspondente a um T_2 de 36,0ms, como referência para calibração contra o teor de água na amostra. Então a amplitude do sinal a 36,0ms foi usada para prever o teor de água, e os resultados são apresentados na Figura 13. Para atingir esse resultado foi excluído o ponto com teor de água igual a 100%, que se apresentou como uma amostra extremamente anômala para essa calibração. Desta forma, obtém-se um erro de validação cruzada de 6,8% e um $R^2_{pred}=0,927$.

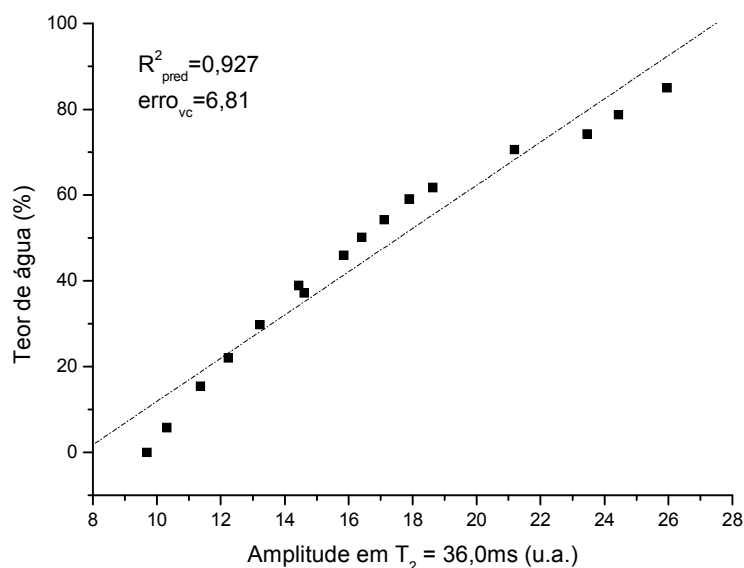


Figura 13. Relação entre a amplitude em $T_2=36,0ms$ e o teor de água na amostra.

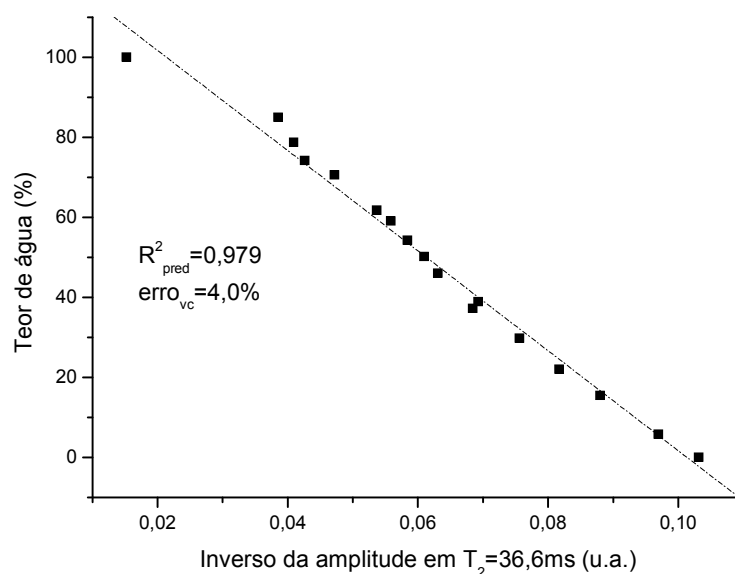


Figura 14. Relação entre o inverso da amplitude em $T_2 = 36,0\text{ms}$ e o teor de água na amostra.

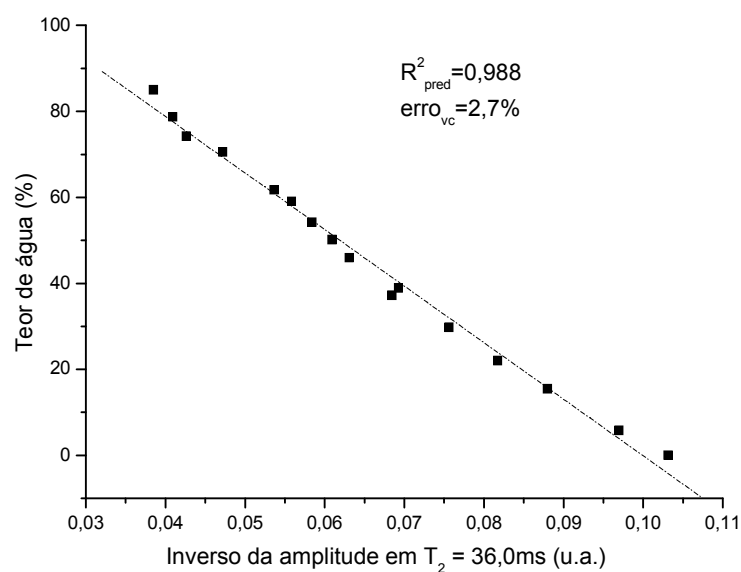


Figura 15. Relação entre o inverso da amplitude em $T_2 = 36,0\text{ms}$ e o teor de água na amostra, excluindo-se uma amostra anômala.

Percebeu-se (Figura 13), entretanto, que a distribuição dos resíduos não é aleatória, sugerindo que o ajuste linear é inadequado para a relação direta com a amplitude. Testou-se o inverso da amplitude de T_2 em 36,6ms e os resultados apresentados na Figura 14. O $R^2 = 0,979$ e um $erro_{vc}$ de 4,0% representam uma

significativa melhora nos resultados, principalmente contabilizando o fato de que não houve a exclusão da amostra de teor 100%. Um bom resultado ($\text{erro}_{\text{vc}}=2,7\%$) é alcançado quando se exclui essa amostra (Figura 15).

Ocorre que o problema em questão é claramente multivariado. A abordagem univariada justifica-se pela simplicidade dos modelos, mais fáceis de interpretar e aplicar, porém possui algumas desvantagens já bem descritas na literatura^[50]. Buscaram-se, então, relações que utilizavam mais variáveis de entrada (T_2) e a mesma variável resposta, com o uso do software Minitab 14[®].

A primeira abordagem foi utilizar a informação de toda a curva de distribuição de T_2 (Figura 16), que são 256 pontos logaritmicamente espaçados entre 100 μs e 1s. Para a avaliação do modelo, a forma de validação cruzada escolhida foi a de excluir e prever uma amostra por vez, em um procedimento de validação cruzada completa.

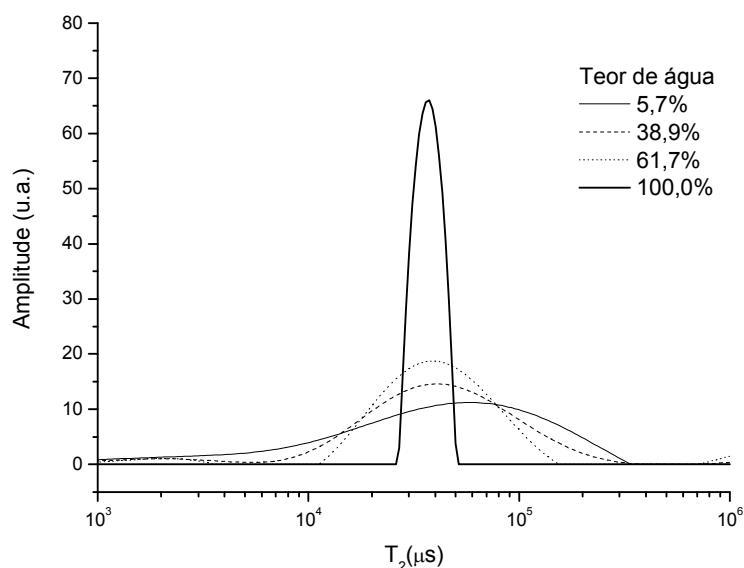


Figura 16. Exemplo de curvas de distribuição de T_2 de quatro misturas de petróleo e solução de Mn^{2+} .

Os cálculos por regressão *PLS* foram executados e foi selecionado um modelo com 13 variáveis latentes que apresentou menor erro de validação cruzada. Esse modelo explica 99,9% da variabilidade dos dados; apresentou um erro_{vc} de 2,4% e $R^2_{\text{pred}}=0,992$ (Figura 17), que são superiores em qualidade aos obtidos com a

calibração univariada. Apesar da amostra com teor de 0,0% apresentar-se anômala no resultado da validação cruzada, não foi acusada como tal no resíduo padronizado do ajuste, portanto mantida.

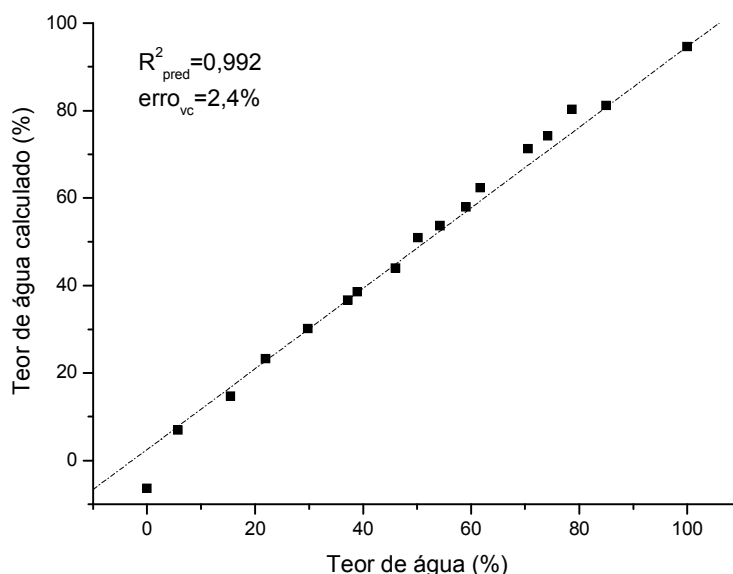


Figura 17. Resultados do teor de água calculado por regressão *PLS* com dados da curva de distribuição de T_2 comparado com o teor de água real.

Sabe-se que o procedimento da obtenção da curva de distribuição de T_2 , a Transformada Inversa de Laplace, é um procedimento matemático bastante complicado por se tratar de um problema mal-posto e, como tal, aceitar diversas soluções e ser extremamente sensível ao ruído experimental. Consequentemente, caracteriza-se por ser um procedimento que adiciona incerteza aos dados^[56]. De posse das curvas de decaimento da magnetização na sequência CPMG, testaram-se estes como variáveis preditoras em uma regressão *PLS* para prever o teor de água.

Novamente, a correção dos sinais pela massa total da amostra foi realizada, agora com os dados do decaimento. A Figura 18 mostra alguns exemplos dos sinais obtidos em uma sequência CPMG para quatro amostras. O número de ecos utilizados na sequência foi de 4096, porém o arquivo de resultado só apresenta 2048 pontos, pois os ecos ímpares foram descartados. Além disso, existe uma limitação no software estatístico utilizado que só permite realizar regressões *PLS* com no

máximo mil variáveis. Portanto, para os estudos aqui apresentados, nos dados de decaimento do sinal serão somente contabilizados os mil primeiros ecos pares.

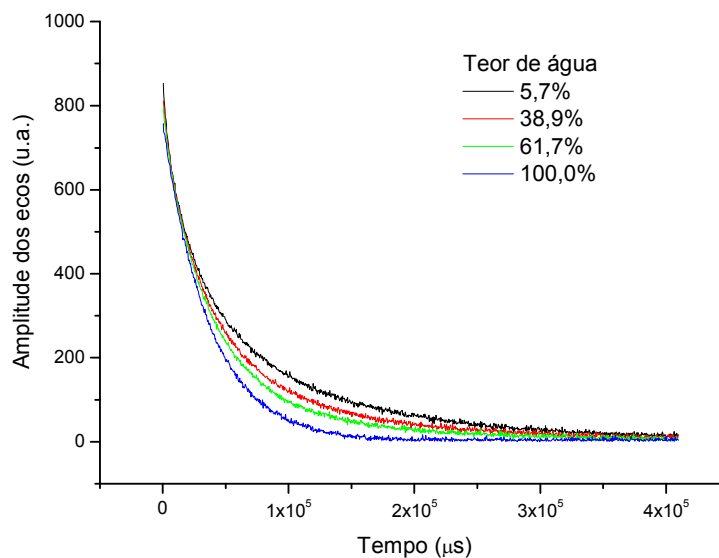


Figura 18. Exemplos do decaimento da amplitude dos ecos em uma sequência CPMG de quatro misturas de petróleo e solução aquosa de Mn^{2+} .

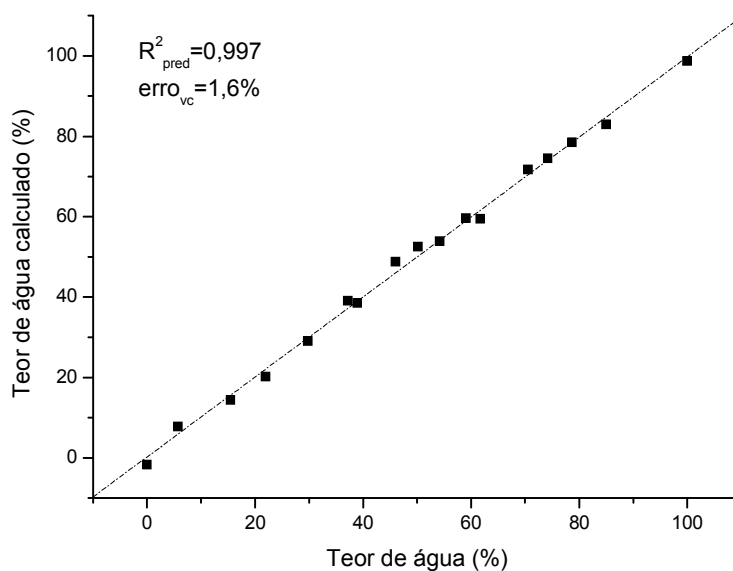


Figura 19. Resultados do teor de água calculado por regressão PLS com dados do decaimento do sinal comparado com o teor de água real.

A Figura 19 apresenta os excelentes resultados obtidos com esse procedimento. Um modelo com apenas duas variáveis latentes foi o que apresentou menor erro de validação ($\text{erro}_{vc}=1,6\%$) e um $R^2_{\text{pred}}=0,997$, explicando 96,5% da variabilidade dos dados de entrada, sem remoção de amostra anômala.

O resultado concorda com o fato de que a aplicação da Transformada Inversa de Laplace acrescenta erros aos dados, sendo que um modelo *PLS* ajustado com os dados originais forneceu resultados superiores. Acredita-se ainda que os excelentes resultados sofram influência da qualidade do sinal, de alta razão sinal/ruído para estes experimentos.

4.2 Identificação e quantificação de misturas de petróleo

4.2.1 Misturas entre petróleos A e B

Os petróleos A e B foram escolhidos para os experimentos de misturas entre dois petróleos por apresentarem características visivelmente distintas, principalmente pela viscosidade cinemática ($12,6\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ e $519,6\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ a 40°C , respectivamente) e os sinais apresentar-se-iam bem diferenciados. Foram preparadas 11 amostras, segundo dados da Tabela 8. Estas foram deixadas em repouso por cerca de 40 minutos, contando o tempo de espera para atingir o equilíbrio térmico dentro da sonda. Por questões de limitação da quantidade de petróleo disponível, buscou-se uma massa total de mistura de 20g.

Novamente houve a opção da obtenção dos valores de T_2 da amostra por CPMG. As condições descritas no procedimento foram ajustadas por experimentos exploratórios, nos quais se pôde verificar que o sinal era totalmente capturado ao se utilizar 4096 ecos a um intervalo entre ecos de $200\mu\text{s}$. O tempo de reciclagem de 5s foi suficiente para que a magnetização retornasse ao equilíbrio antes da próxima sequência de pulsos. A adição de 32 transientes forneceu resultados com razão

sinal/ruído entre 70 e 90 para as 11 misturas. Foram gravados apenas os ecos pares pelo fato da sequência de pulsos CPMG possibilitar a correção de imperfeições de largura de pulso nesses ecos. Também os sinais foram corrigidos pela massa total das amostras. Os resultados das curvas de decaimento da magnetização para as 11 amostras encontram-se na Figura 20.

Tabela 8. Apresentação das misturas de petróleo A e petróleo B

Mistura	Massa de petróleo A (g)	Massa de petróleo B (g)	Teor de petróleo A (%)	Teor de petróleo B (%)
1	0,000	20,088	0,0	100,0
2	2,051	19,305	9,6	90,4
3	5,650	16,732	25,2	74,8
4	5,911	14,039	29,6	70,4
5	8,361	12,264	40,5	59,5
6	10,231	9,774	51,1	48,9
7	13,353	7,993	62,6	37,4
8	14,021	7,520	65,1	34,9
9	16,715	4,503	78,8	21,2
10	18,616	2,717	87,3	12,7
11	20,253	0,000	100,0	0,0

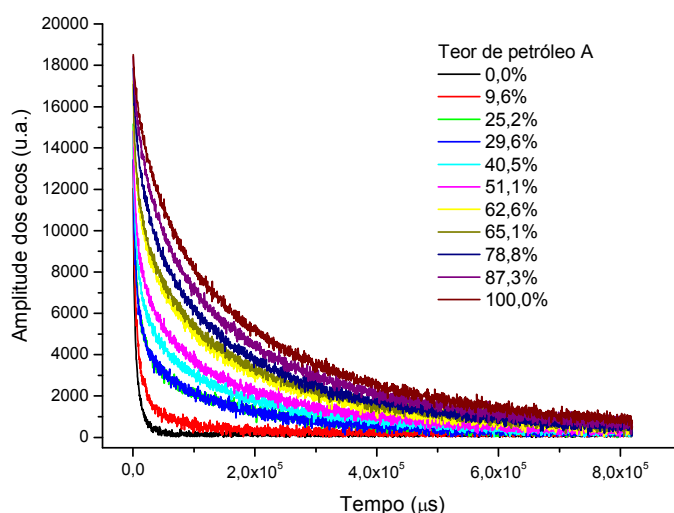


Figura 20. Sinais do decaimento da magnetização de misturas de dois petróleos.

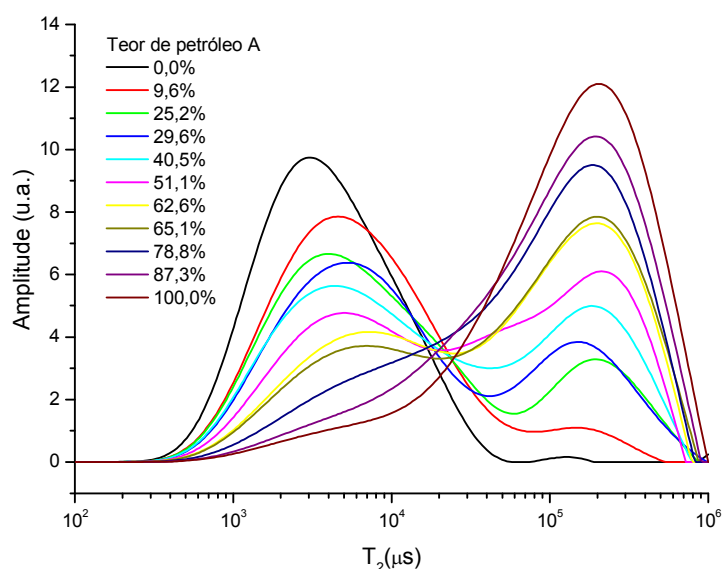


Figura 21. Resultados das curvas de distribuição de T_2 para as onze amostras de misturas de dois petróleos.

Analisando-se as curvas de distribuição de T_2 (Figura 21), verifica-se que petróleo A contribui com maiores amplitudes na região de aproximadamente 200ms, com uma distribuição larga que apresenta pequenas amplitudes até a região de 5ms. Mais viscoso que o anterior, o petróleo B apresenta máximo de amplitude em 3ms.

Em problemas de misturas binárias só existe uma variável resposta, que é o teor de um dos componentes, pois o outro é simplesmente o complemento para a totalidade; por essa razão, nos resultados aqui discutidos, será sempre relatada a predição do teor de petróleo A. Os cálculos de *PLS* utilizando os dados do decaimento da magnetização como variáveis independentes foram realizados utilizando apenas os 1000 primeiros ecos pares, novamente em razão da limitação do software. Nesta configuração, obteve-se um modelo com apenas duas variáveis latentes de $\text{erro}_{\text{vc}}=2,5\%$ e $R^2_{\text{pred}}=0,993$, ilustrados na Figura 22. O gráfico da distribuição dos coeficientes das variáveis na regressão *PLS* (Figura 23) fornece uma idéia do comportamento desses dados. Os coeficientes são uma medida da importância da variável no modelo gerado, dando a entender na Figura 23 que as variáveis mais importantes são as últimas (referentes aos últimos ecos), pois

apresentam maiores valores absolutos de coeficientes. Percebe-se, entretanto, que os coeficientes nessa região são bastante afetados pelo ruído, devido à aleatorização encontrada em sua distribuição. Essa evidência sugere que a utilização apenas das variáveis de maior razão sinal/ruído, como no início da curva, fornece resultados melhores.

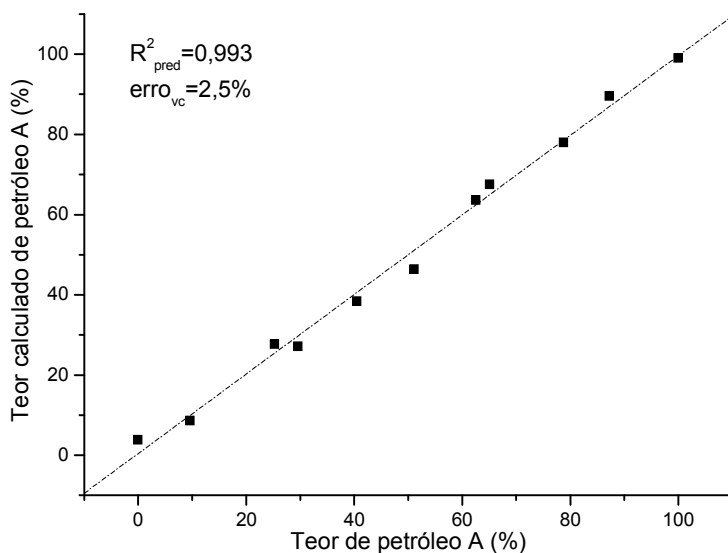


Figura 22. Gráfico da comparação entre o teor de petróleo A calculado por *PLS* dos dados do decaimento da magnetização e o teor real.

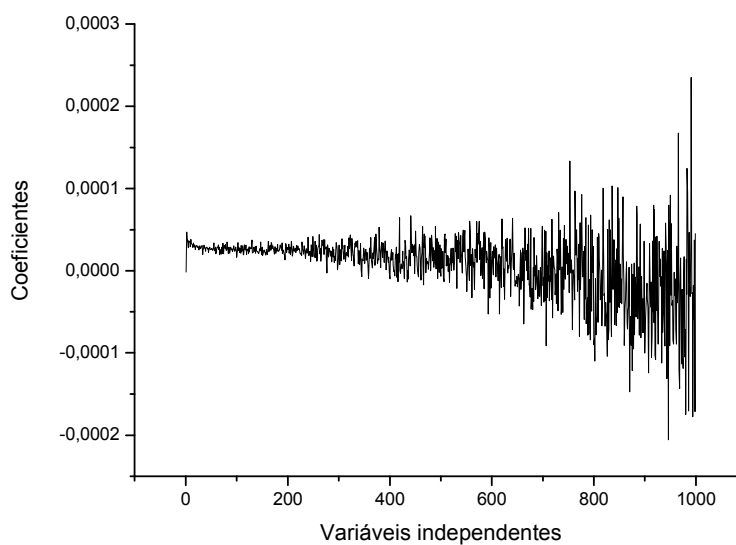
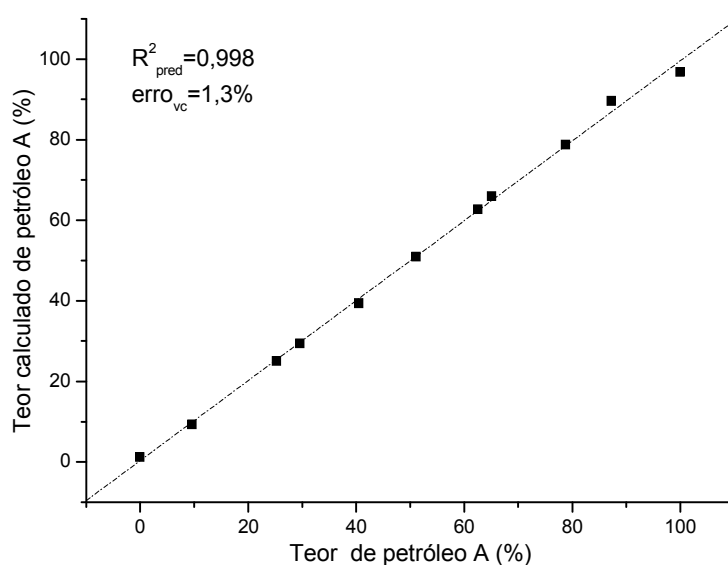


Figura 23. Distribuição dos coeficientes das variáveis na regressão *PLS* para mistura de dois petróleos.

Tabela 9. Resultados para diferentes modelos *PLS* para misturas de 2 petróleos

Modelo	Variáveis originais	Variáveis latentes (<i>PLS</i>)	erro _{vc} (%)	R ² _{pred}
1	50	4	1,3	0,998
2	100	5	1,5	0,998
3	200	3	1,9	0,996
4	300	1	2,2	0,995
5	400	3	2,3	0,995
6	500	3	2,2	0,995
7	600	3	2,4	0,994
8	700	2	2,4	0,994
9	800	2	2,6	0,993
10	900	2	2,5	0,993
11	1000	2	2,5	0,993

**Figura 24.** Gráfico dos resultados da regressão *PLS* para um modelo com as cinquenta primeiros ecos pares.

Testaram-se, então, modelos construídos com diferentes quantidades de variáveis originais (ecos), e os resultados encontram-se na Tabela 9. Apresentam-se os resultados do modelo com 50 variáveis na Figura 24, que foi o melhor resultado obtido ($R^2_{pred}=0,998$, $erro_{vc}=1,3\%$), e fica evidente que a inserção de mais variáveis é prejudicial ao modelo. Além dos 50 primeiros ecos pares terem maior razão

sinal/ruído, é uma região que compreende praticamente todo o decaimento da magnetização proveniente do petróleo B, de T_2 médio igual a 3ms, pois 100 ecos (50 pares e 50 ímpares) multiplicados por um espaço entre ecos de 200 μ s equivalem a um tempo de 20ms.

Os dados da curva de distribuição de T_2 também foram testados para a previsão do teor de petróleo A e, por consequência, revelaram a composição da mistura. Surpreendentemente, os resultados alcançados foram superiores em qualidade aos anteriores, com os sinais originais, fornecendo um $\text{erro}_{vc}=1,2\%$ e $R^2_{pred}=0,999$ (Figura 25) em um modelo que utiliza 7 variáveis latentes.

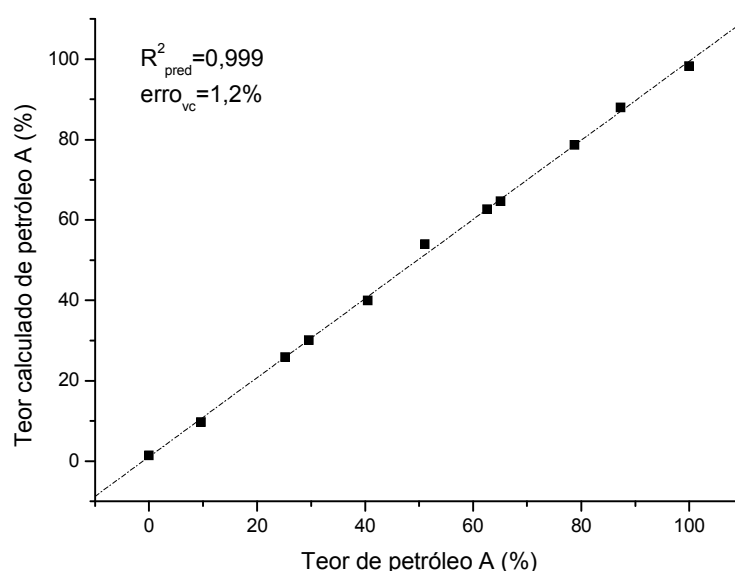


Figura 25. Gráfico dos resultados da regressão *PLS* com a curva de distribuição de T_2 para mistura de dois petróleos.

Uma explicação pode ser encontrada na razão sinal/ruído, evidenciada pelos testes de avaliação de modelos *PLS* construídos com diferentes quantidades de variáveis (Tabela 9). Outra explicação, que corrobora com a anterior, pode ser fornecida pela distribuição dos coeficientes da regressão *PLS* construída com os dados do decaimento da magnetização (Figura 23), que sugere que as variáveis mais importantes, de maior coeficiente, são justamente as que são mais afetadas pelos ruídos no final da sequência de pulsos.

Mesmo que a Transformada Inversa de Laplace adicione incerteza aos dados, ela resulta em uma curva “lisa” de distribuição de T_2 , com baixo ruído e de interpretação imediata. Os resultados são superiores quando comparados com a curva de decaimento da magnetização talvez pela dificuldade do *PLS* de lidar com esses dados de baixa razão sinal/ruído.

Uma quantificação com um erro de 1,2% é excelente, e com esses experimentos puderam ser avaliados alguns tópicos que nortearão experimentos seguintes.

4.2.2 Misturas entre petróleos A, B e C

Os resultados do preparo das misturas ternárias se encontram na Tabela 10. A utilização de métodos de estatística multivariada, neste caso a *PLS*, permite a obtenção de ótimos modelos para a predição dos teores individuais de petróleos, como foi mostrado anteriormente para o caso de uma mistura de dois petróleos. Entretanto, deve-se observar que os petróleos A e B utilizados são bastante distintos entre si, o que de certa forma facilitou o desenvolvimento do modelo. Para se adicionar dificuldades à modelagem, escolheu-se o petróleo C, de viscosidade igual a $18,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 40°C e $27,8^\circ\text{API}$, muito semelhante ao petróleo A, para o preparo de misturas entre três petróleos. Dessa forma, adicionam-se os desafios da quantificação de um novo componente e a dificuldade de diferenciar sinais de petróleos tão semelhantes. A exemplificação deste comportamento se apresenta na Figura 26.

Os cuidados e considerações no preparo das misturas são os mesmos, assim como os parâmetros de análise. Apenas foi alterada para 40g a massa total de mistura para melhorar a razão sinal/ruído das medidas. Isso ocorreu, de fato, e as razões sinal/ruído para estes experimentos ficaram na faixa entre 130 e 170. Uma mistura de três componentes agora exige a análise da calibração dos componentes individualmente. A Tabela 11 apresenta os principais resultados para quatro modelos construídos por *PLS* e diferentes dados de entrada.

Tabela 10. Composição das misturas ternárias estudadas

Mistura	Teor de petróleo A (%)	Teor de petróleo B (%)	Teor de petróleo C (%)
1	41,9	46,1	12,0
2	37,6	38,2	24,2
3	44,6	9,9	45,5
4	100,0	0,0	0,0
5	29,2	30,4	40,4
6	14,2	43,3	42,5
7	28,7	41,7	29,6
8	55,3	22,0	22,7
9	0,0	0,0	100,0
10	14,4	68,8	16,8
11	39,2	31,0	29,7
12	15,2	14,9	69,8
13	82,3	8,0	9,6
14	7,5	8,3	84,2
15	7,3	84,9	7,8
16	24,3	38,2	37,4
17	70,0	14,9	15,1
18	0,0	100,0	0,0
19	22,2	55,3	22,5
20	21,8	23,8	54,4
21	37,7	25,4	36,9
22	8,8	12,4	78,8
23	20,0	27,1	52,9
24	34,5	42,7	22,8
25	8,9	69,9	21,2
26	48,2	31,9	20,0
27	44,0	11,9	44,1
28	72,4	21,3	6,3
29	68,9	20,1	11,1
30	33,2	29,8	37,0

Os resultados de erro_{vc} para os petróleos A e C são sistematicamente maiores do que para o petróleo B, resultado que é bem justificado pela similaridade entre A e C. Ao analisar os resultados emitidos pelo software na preparação dos modelos, percebe-se que em algumas amostras há a confusão entre A e C; uma amostra tem um resíduo positivo em A e resíduo negativo de mesma magnitude em C, por exemplo.

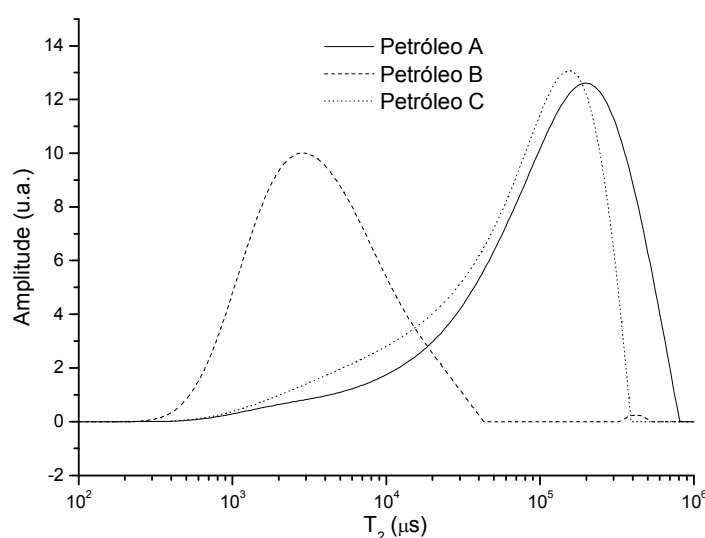


Figura 26. Gráfico da curva de distribuição de T_2 dos petróleos A, B e C.

Tabela 11. Resultados de modelos *PLS* para quantificação de componentes em mistura de três petróleos.

Modelo	Dados de entrada	Amostras	Var. latentes	Petróleo A		Petróleo B		Petróleo C	
				R^2	erro _{vc} (%)	R^2	erro _{vc} (%)	R^2	erro _{vc} (%)
1	Curva de distribuição de T_2	30	5	0,953	5,2	0,998	1,1	0,943	5,6
2	Curva de distribuição de T_2	28	8	0,972	4,1	0,999	0,9	0,964	4,6
3	Decaimento da magnetização	30	3	0,943	5,9	0,999	0,9	0,922	6,6
4	Decaimento da magnetização	28	3	0,952	5,2	0,999	0,8	0,921	5,8

Variação lateral dos sinais é a principal fonte de erro nos resultados das curvas de distribuição de T_2 , suficiente para causar a confusão de predição nesses petróleos próximos, e justificada pela incerteza na temperatura de medição. Essa incerteza afeta todos os resultados até aqui, porém fica mais evidente na questão dos petróleos A e C. Entretanto, os resultados conseguidos para os modelos são considerados bons, pois num sistema tão complexo obter erros de predição da

ordem de 5% para estes dois petróleos é animador e mantém perspectivas de melhoras.

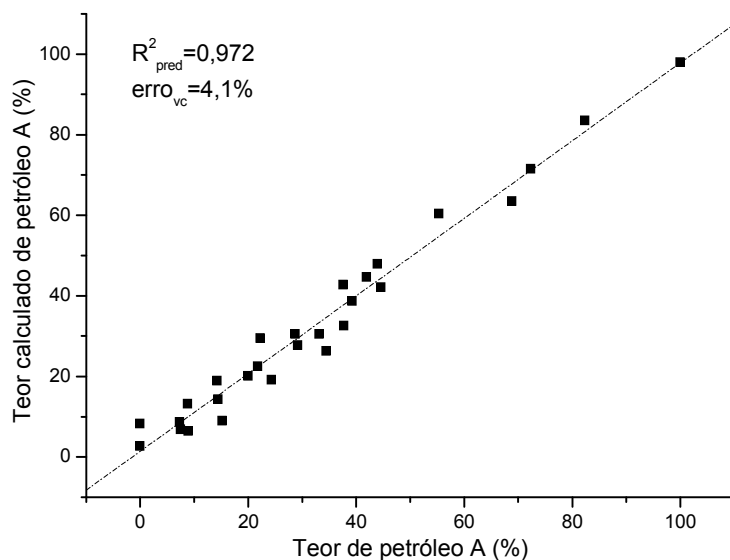


Figura 27. Gráfico dos resultados da regressão *PLS* (modelo 2) para o petróleo A.

O melhor modelo conseguido (2) foi com os dados da curva de distribuição de T_2 , quando se retiraram duas amostras que eram anômalas, cujos desvios absolutos tinham valores próximos a três vezes o valor do desvio padrão da curva. Este modelo foi construído com oito variáveis latentes e atingiu $erro_{vc}$ de 4,1% para o petróleo A, 0,9% para o petróleo B e 4,6% para o petróleo C. O modelo 4, que utilizou os dados do decaimento da magnetização (800 primeiros ecos pares) para a regressão *PLS* de 28 amostras (duas amostras anômalas também detectadas e retiradas), obteve melhor erro para o petróleo B, $erro_{vc}=0,8\%$, porém piores resultados para os petróleos A e C. Estas observações podem ser derivadas também da qualidade do sinal, pois o petróleo B contribui com sinais logo no início do decaimento (T_2 mais curto), onde o sinal é mais abundante e tem melhor razão sinal/ruído. Os gráficos dos resultados do melhor modelo obtido se apresentam na Figura 27 para o petróleo A, na Figura 28 para o petróleo B e na Figura 29 para o petróleo C.

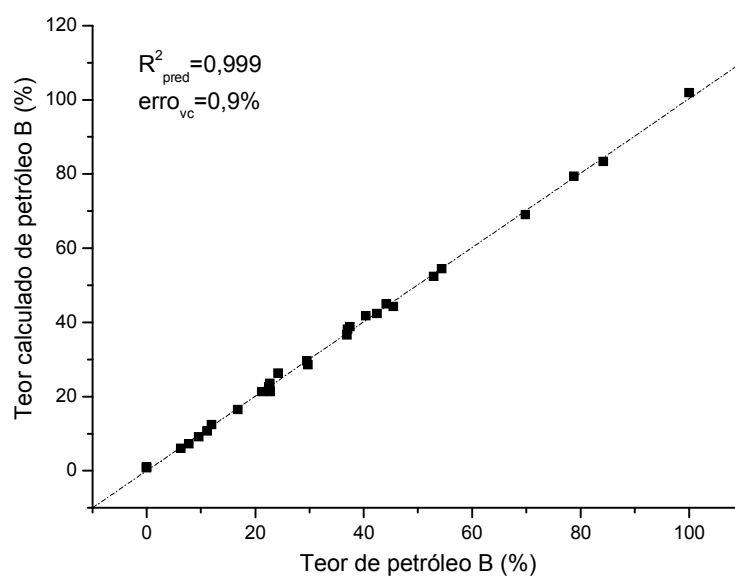


Figura 28. Gráfico dos resultados da regressão *PLS* (modelo 2) para o petróleo B.

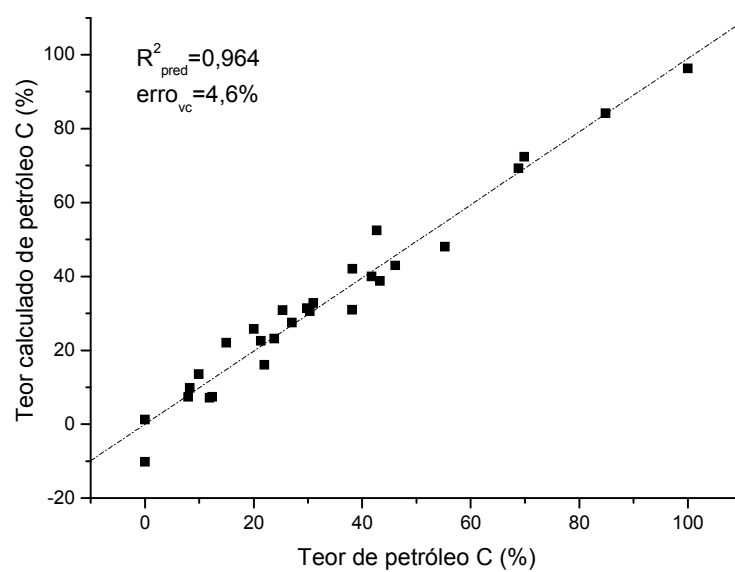


Figura 29. Gráfico dos resultados da regressão *PLS* (modelo 2) para o petróleo C.

4.3 Discussões gerais e proposições futuras

Verificou-se que a qualidade dos dados de entrada é importante para se escolher que tipo de sinal será utilizado para uma regressão *PLS*, independentemente do objetivo. Quando o sinal utilizado apresenta uma boa relação sinal/ruído, torna-se interessante evitar a Transformação Inversa de Laplace e utilizar o dado bruto do decaimento da magnetização dos ecos na sequência CPMG. Caso contrário, o ruído, apesar de ser tratado e isolado nos procedimentos de *PLS*, interfere significativamente no resultado, sendo mais vantajoso trabalhar com os dados transformados. Essa observação deve ser ponderada pelo fato de que não houve uma busca intensa por seleção das melhores variáveis ou por critérios rigorosos de remoção de amostras anômalas, procedimentos que sem dúvida melhorariam os resultados, mas que desviariam o foco generalista dos modelos apresentados.

Além disso, esse ponto é importante porque qualidade no sinal significa ou abundância de ^1H para serem medidos, ou tempo disponível para acúmulo de transientes, considerando ainda o fato de que a razão sinal/ruído cresce proporcionalmente à raiz quadrada do número de experimentos^[4]. Além do mais, ao se imaginar um cenário de utilização desta técnica em pesadas rotinas analíticas de indústrias ou em análises em linha, sabe-se que tempo é uma variável crucial para o sucesso de uma metodologia. Desenvolvimentos nesse sentido sugerem uso de formas mais rápidas de medir as constantes de relaxação das amostras, como a sequência de pulsos CWFP (do inglês, *Continuous Wave Free Precession*) que vem sendo estudada na literatura^[60] como alternativa para análises *on-line*.

Em situações controladas da mistura água e petróleo, obtiveram-se excelentes resultados de quantificação, com erro_{vc} de aproximadamente 0,8% para misturas com água deionizada e o dobro, 1,6%, para misturas com água e relaxante. Como situações controladas entendem-se a escolha de sinais deliberadamente isolados e sobrepostos e a precaução em não se formar emulsões. Em uma situação real na indústria do petróleo de um fluxo bifásico em uma tubulação, a fase aquosa é bastante variável por característica: as concentrações salinas e outras propriedades podem fazer com que o sinal da água apresente amplitudes em

diversas regiões da curva de distribuição de T_2 , porém dificilmente se encontrará totalmente isolado do sinal do petróleo. A alternativa de uma calibração multivariada é a forma mais viável para este caso.

Em um artigo que utiliza a espectroscopia no infravermelho para a medição de *water cut*^[36], o melhor resultado obtido utilizando-se a área dos picos referentes às vibrações CH para 9 amostras é de um coeficiente de determinação $R^2=0,984$. Ao comparar com os resultados aqui obtidos, vê-se que são inferiores aos da mistura de petróleo com a solução de Mn^{2+} , que apresentaram $R^2=0,999$ e $R^2_{pred}=0,997$. Também inferiores são os resultados da precisão de medida de *water cut* ao se utilizar uma sonda capaz de detectar a TDT^[38], que após cálculo dos autovetores e de procedimentos de estatística multivariada fornecem como melhor resultado um $R^2=0,986$. Segundos os dados publicados para um medidor capacitivo^[35], atingiu-se $R^2=0,999$ para o ajuste da curva de predição do *water cut*. Há um estudo na literatura^[59] que também oferece comparação indireta dos resultados. Utilizando o mesmo equipamento, os autores prepararam 30 amostras de emulsões entre petróleo e água, e com uma sequência CPMG analisaram as misturas, atingindo um erro de 0,2%(v/v), porém sem especificar que tipo de erro foi informado ou a razão sinal/ruído obtida nos experimentos. Além disso, sugerem através de dados simulados que a incerteza do teor de água corresponde ao nível de ruído, informação concordante com as discussões até então apresentadas sobre os resultados. Um trabalho^[37] apresenta os primeiros testes *on-line* de um medidor de *water cut* para a produção de óleos pesados. Apesar das variações de temperatura, da condutividade da amostra e das diferenças de tempos de amostragem, conseguiu-se um $R^2=0,88$ entre o *water cut* medido por RMN e pelo laboratório. A metodologia propõe um T_2 de corte que separa sinal da água e sinal do betume por um algoritmo e a quantidade de água é medida pela razão da área.

Observa-se que o objetivo destas comparações é apenas ilustrativo, uma vez que o *water cut* mede o teor de água total, tanto livre quanto emulsionada, esta não abordada aqui no trabalho. A quantificação de água emulsionada em petróleo é um procedimento laboratorial ainda mais oneroso, tornando mais interessante sua substituição. Via RMN imagina-se que é possível quantificar essa propriedade e trabalhos futuros devem ter esse viés. Deve-se ter bastante cuidado na forma do

preparo da emulsão, e na escolha da sequência de pulso envolvidas: o uso de gradientes de campo magnético deve ser explorado nesta etapa.

Para os objetivos da quantificação de petróleos, todas as metodologias utilizadas apresentaram-se satisfatórias. Obviamente, com o tratamento e a observação mais cuidadosa dos dados, os resultados podem ser refinados, mas sempre se evitando o risco de *overfitting* dos dados, ou seja, criar um modelo excelente, mas que só funciona para o caso estudado. O caso extremo de dois petróleos de viscosidades próximas foi investigado, e os resultados de erro_{vc} de 4,1% e 4,6% para a quantificação destes foram considerados muito bons; para o outro petróleo distinto, a metodologia apresenta um erro_{vc} de 0,9%. Como próximos estudos, verificar-se-á um caso real de um sítio de produção, quando petróleos de diferentes poços de um mesmo campo são misturados para fornecer a mistura de petróleo encaminhada para o descarregamento. Essa situação acontece em partes com os petróleos B e C, e trabalhos futuros devem focar esse objetivo. A ausência de publicações de referências indica que a quantificação de petróleos em misturas é um caminho ainda pouco explorado e é fato motivador para tal abordagem.

Um controle mais preciso da temperatura de medida causaria uma menor incerteza nos dados de relaxação e por consequência tende a fornecer resultados mais precisos para os objetivos propostos. Nos próximos trabalhos, deve-se instalar um sistema de vidrarias para controle de temperatura e reproduzir os resultados aqui obtidos.

5. CONCLUSÕES

A técnica de RMN de baixo campo apresentou-se como uma boa opção para pesquisas e estudos de propriedades de petróleo. O equipamento de bancada pode ser útil em estudos que envolvem misturas de água-petróleo ou mesmo petróleo-petróleo.

Através das diferenças da característica de relaxação dos núcleos ^1H presentes no petróleo e na água, é possível fazer a quantificação destes fluidos em uma mistura bifásica, com auxílio da estatística univariada e multivariada, com estimativa de erros de 0,8% quando se utiliza água deionizada, de sinal distinto, e de 1,6% quando se utiliza água com agente relaxante, de sinal coincidente.

Em misturas binárias de petróleos com viscosidades bastante distintas, é possível identificar com estimativa de erro de 1,2% a proporção desta mistura, através de regressão *PLS* nos dados da curva de distribuição de T_2 . Ao obter o gráfico da curva de distribuição de T_2 através de uma sequência CPMG de misturas ternárias entre petróleos (dois deles de viscosidades muito próximas) e utilizar da regressão *PLS*, é possível quantificar a composição da mistura com estimativa de erro de 0,9% para o petróleo diferente, e 4,1% e 4,6% para os petróleos semelhantes.

A razão sinal/ruído, medida da qualidade do sinal, é uma característica importantíssima dos dados coletados para determinar se a utilização do decaimento da magnetização dos ecos numa sequência CPMG fornecerá bons resultados para os modelos estudados, pois os ruídos experimentais, mesmo que tratados numa regressão *PLS*, continuam a afetar o resultado. Caso contrário, as curvas de distribuição de T_2 tornam-se o melhor caminho, mesmo adicionando a incerteza da Transformada Inversa de Laplace.

6. REFERÊNCIAS

- [1] MACOMBER, R. S. **A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy**. New York: Wiley-Interscience, 1998.
- [2] GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste, 1987.
- [3] CLARIDGE, T.D.W. **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry**. Amsterdam: Elsevier Science, 1999.
- [4] FRIEBOLIN, H. **Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy**. 2ed. New York: VCH Publishers, 1993.
- [5] DEROME, A.E. **Modern NMR Techniques for Chemistry Research**. New York: Pergamon Press, 1987.
- [6] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [7] MEIBOOM, S.; GILL, D. **Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times**. *The Review of Scientific Instruments*, vol. 29, p.688-691, 1958.
- [8] PRESTES, R.A.; COLNAGO, L.A.; FORATO, L.A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E.H.; CARRILHO, E. **A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds**. *Analytica Chimica Acta*, vol. 596, p.325-329, 2007.
- [9] CORRÊA, C.C. **Análise de qualidade de carne bovina por Ressonância Magnética Nuclear em baixa resolução**. 119f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [10] RIBEIRO, F. Z. **Avaliação da qualidade de frutas por Ressonância Magnética Nuclear de baixa resolução**. 103f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [11] BUDIMAN, N.; STROSHINE, R.L.; CORNILLON, P. **Moisture measurement in cheese analogue using stretched and multi-exponential models of the magnetic resonance T_2 relaxation curve**. *Journal of Dairy Research*, vol. 69, p. 619-632, 2002.
- [12] METZ, H.; MÄDER, KARSTEN. **Benchtop NMR and MRI – A new analytical tool in drug delivery research**. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 364, p.170-175, 2008.
- [13] PRETO, M.; TAVARES, M. I. B.; SILVA, E. P.. **Low-field NMR study of Nylon 6/silica composites**. *Polymer Testing*, vol. 26, p.501-504, 2007.

- [14] VODA, A. E. **Low Field NMR for Analysis of Rubbery Polimers**. 149f. Tese de Doutorado, Departamento de Química Macromolecular, RWTH-Aachen, Alemanha, 2003.
- [15] VALCKENBORG, R.M.E. **NMR on technological porous materials**. 133f. Tese de Doutorado, Eindhoven University of Technology, 2001.
- [16] KLEINBERG, R.L.; JACKSON, J.A. **An introduction to the history of NMR well logging**. *Concepts in Magnetic Resonance*, vol. 13, nº. 6, p. 340-342, 2001.
- [17] COATES, G.R.; XIAO, L.; PRAMMER, M.G. **NMR Logging – Principles and Applications**. Houston: Halliburton Energy Services, 1999.
- [18] BRASIL. Presidência da República. Lei n. 9478 de 6 de ago. de 1997. **Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências**.
- [19] WALSH, M.P.; LAKE, L.W. **A Generalized Approach to Primary Hydrocarbon Recovery**. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [20] SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. **Crude Oil Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [21] SELLEY, R.C. **Elements of Petroleum Geology**. 2ed. San Diego: Academic Press, 1998.
- [22] RIAZI, M.R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. Philadelphia: ASTM, 2005.
- [23] BROWN, R.J.S. **The earth's-field NMR at Chevron**. *Concepts in Magnetic Resonance*, vol.13(6), p.344-366, 2001.
- [24] JACKSON, J.A. **Los Alamos NMR well logging project**. *Concepts in Magnetic Resonance*, vol.13(6), p.368-378, 2001.
- [25] KLEINBERG, R.L. **NMR well logging at Schlumberger**. *Concepts in Magnetic Resonance*, vol.13(6), p.396-403, 2001.
- [26] PRAMMER, M.G. **NMR logging-while-drilling (1995-2000)**. *Concepts in Magnetic Resonance*, vol.13(6), p.409-411, 2001.
- [27] TIAB, D.; DONALDSON, E.C. **Petrophysics**. 2ed. Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2004.
- [28] SORLAND, G.H.; DJURHUUS, K.; LIEN, J.R.; SKAUGE, A. **Absolute pore size distributions from NMR**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE SOCIETY OF CORE ANALYSTS, Trondheim, 2006.

- [29] HIDAJAT, I.; SINGH, M.; COOPER, J.; MOHANTY, K.K. **Permeability of porous media from stimulated NMR response**. *Transport in Porous Media*, vol.48, p.255-247, 2002.
- [30] FLEURY, M.; DEFLANDRE, F.; GODEFROY, S. **Validity of permeability prediction from NMR measurements**. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry*, vol.4, p.869-872, 2001.
- [31] KLEINBERG, R.L. Nuclear Magnetic Resonance. In: WONG, P-Z. **Methods in the Physics of Porous Media**. San Diego: Academic Press, 1999.
- [32] BRYAN, J.; KANTZAS, A.; BELLEHUMEUR, C. **Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements**. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, San Antonio, 2002.
- [33] BECKER, J.R. **Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes**. Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1997.
- [34] THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- [35] SILVA, C.B.D.; VALENÇA, M.R.; NETO, F.J.S.; SOUZA, A.C. **Avaliação de desempenho de um medidor de água e óleo**. *Boletim Técnico PETROBRAS*, vol.41(1/2), p.23-29, 1998.
- [36] MOHAMED, A.M.O.; ELGAMAL, M.; ZEKRI, A.Y. **Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol.40, p.177-188, 2003.
- [37] WRIGHT, I.W.; LASTOCKIN, D.; ALLSOPP, K.; EVERS-DAKERS, M.E.; KANTZAS, A. **Low field NMR water cut metering**. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol.43, p.17-21, 2004.
- [38] MOHAMED, A.M.O.; ELGALMAL, M.; SAID, R.A. **Determination of water content and salinity from a producing oil well using CPW probe and eigendecomposition**. *Sensors and Actuators A*, vol.125, p.133-142, 2006.
- [39] LI, S.-P.; TANG, F.; SHEN, B.-X.; ZHANG, B.-L.; YANG, J.-Y.; XU, X.-R. **A study of the characteristics in blended crudes at the optimal activation state: part I**. *Petroleum Science and Technology*, vol.26, p.1499-1509, 2008.
- [40] LI, S.; ZHANG, Q.; YAO, Y.; SUN, X.; FAN, Q.; CHEN, J. **Distillation yields and properties from blending crude oils: Maxila and Cabinda crude oils, Maxila and Daqing crude oils**. *Energy & Fuels*, vol.21, p.1145-1150, 2007.
- [41] MASON, T.G.; LIN, M.Y. **Asphaltene nanoparticle aggregation in mixtures of incompatible crude oils**. *Physical Review E*, vol.67, p.050401(R), 2003.

- [42] GARCIA, M.C.; URBINA, A. **Effect of crude oil composition and blending on flowing properties.** *Petroleum Science and Technology*, vol.21, nº5&6, p.863-878, 2003.
- [43] STARK, J.L.; ASOMANING, S. **Crude oil blending effects on asphaltene stability in refinery fouling.** *Petroleum Science and Technology*, vol.21, nº3&4, p.569-579, 2003.
- [44] AL-BESHARAH, J.M.; SALMAN, O.A.; AKASHAH, S.A. **Viscosity of crude oil blends.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.26, p.2445-2449, 1987.
- [45] OYEKUNLE, L.O.; FAMAKIN, O.A. **Studies on Nigerian crudes. I. Characterization of crude oil mixtures.** *Petroleum Science and Technology*, vol.22, nº5&6, p.665-675, 2004.
- [46] MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.M.; BUYDENS L.M.C.; DE JONG, S.; LEWI, P.J.; SMEYER-VERBEKE, J. **Data Handling in Science and Technology 20A: Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A.** New York: Elsevier, 1997.
- [47] BROWN, S.D. **Has the chemometrics revolution ended? Some views on the past, present and future of chemometrics.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 30, p.49-58, 1995.
- [48] BECHMANN, I. E.; PEDERSEN, H. T.; NORGAARD, L.; ENGELSEN, S. B. Comparative chemometric analysis of transverse low-field ^1H NMR relaxation data. In: BELSON, P.S.; HILLS, B.P.; WEBB, G.A. **Advances in Magnetic Resonance in Food Science.** Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999.
- [49] PEDERSEN, H.T. **Low-Field Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics Applied in Food Science.** 91f. Tese de Doutorado – The Royal Veterinary and Agricultural University, 2001.
- [50] BRO, R. **Multivariate calibration. What is in chemometrics for the analytical chemist?** *Analytica Chimica Acta*, vol. 500, p.185-194, 2003.
- [51] WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. **Chemometrics, present and future success.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, vol. 44, p.3-14, 1974.
- [52] GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. **Partial Least-Squares Regression: a Tutorial.** *Analytica Chimica Acta*, vol. 186, p.1-17, 1986.
- [53] BERTAM, H.C.; ANDERSEN, H.J.; KARLSSON, A.H.; HORN, P.; HEDEGAARD, J.; NORGAARD, L.; ENGELSEN, S.B. **Prediction of technological quality (cooking loss and Napole Yield) of pork based on fresh meat characteristics.** *Meat Science*, vol. 65, p. 707-712, 2003.
- [54] BERTRAM, H.C.; AASLYNG, M.D.; ANDERSEN, H.J. **Elucidation of the relationship between cooking temperature, water distribution and sensory attributes of pork – a combined NMR and sensory study.** *Meat Science*, vol. 70, p. 75-81, 2005.
- [55] RAMOS, P.F.O.; NOVOTNY, E.H.; COLLARES, L.T.; AZEREDO, R.B.V. **Aplicação da ressonância magnética nuclear na determinação da viscosidade de petróleos.** In:

JORNADA BRASILEIRA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA, 10., Niterói, 2008. **Programa e resumos.** p. 39-40.

[56] PARKER, R.L.; SONG, Y.-Q. **Assigning uncertainties in the inversion of NMR relaxation data.** *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 174, p. 314-324, 2005.

[57] PROVENCHER, W. **Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations.** *Computer Physics Communications*, vol. 27, p.229-242, 1982.

[58] BRERETON, R.G. **Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry.** *Analyst*, vol. 125, p. 2125-2154, 2000.

[59] PEÑA, A.A.; HIRASAKI, G.J. **Enhanced characterization of oilfield emulsions via NMR diffusion and transverse relaxation experiments.** *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.105, p.103-150, 2003.

[60] VENANCIO, T. **Novas aplicações da precessão livre em onda contínua em Ressonância Magnética Nuclear de baixa e alta resolução.** 176f. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.