

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo de propriedades reológicas de emulsões de
petróleo água/óleo**

Thiago Amorim Fiorotti

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2016

Thiago Amorim Fiorotti

Estudo de propriedades reológicas de emulsões de petróleo água/óleo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa

**Vitória
2016**

Estudo de propriedades reológicas de emulsões de petróleo água/óleo

Thiago Amorim Fiorotti

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 30/08/2016 por:

Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. André Romero da Silva
Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Aracruz

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, agosto de 2016

AGRADECIMENTOS

Dedico esta dissertação aos meus pais, José Edson Fiorotti e Gloria Amorim Fiorotti por serem o princípio de toda a caminhada. Meus irmãos, Edson, Júlio, Andressa, Victor e Jean. Agradeço à Luciana Montes por todo apoio e companheirismo durante estes 24 meses e um tempo à mais. Meus sinceros agradecimentos aos professores do Departamento de Química – UFES, que contribuíram com vossos conhecimentos em minha formação e no desenvolvimento deste trabalho, sobretudo ao Dr. Lúcio Leonel Barbosa. Ao Professor Dr. Valdemar por estar sempre presente e sempre solícito aos desafios encontrados nesta caminhada. Prof. Dr. Eustáquio, por todo o esforço em propiciar um espaço adequado e de qualidade para o desenvolvimento das pesquisas. Meu muito obrigado à equipe LabPetro por proporcionar um ambiente sadio e propício à realização dos ensaios experimentais, em nome do Carlão, Tononi e Suzy. Gostaria de agradecer ao Laboratório de Caracterização e toda sua equipe, por ceder e me ajudar a realizar boa parte dos meus experimentos. À FAPES pelo apoio financeiro. Por fim, gostaria de agradecer meus amigos discentes pelo companheirismo durante esta jornada. Muito obrigado a todos.

*“Ninguém é tão ignorante que não tenha algo a ensinar. Ninguém é tão sábio
que não tenha algo a aprender”.*

Blaise Pascal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Algumas espécies químicas do petróleo que contém os heteroátomos de S, N, O.....	15
Figura 2: Emulsões simples, óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O).....	19
Figura 3: Estabilização do filme interfacial entre água e óleo em uma emulsão por parafinas e asfaltenos.	20
Figura 4: Representação esquemática do fluxo de cisalhamento unidirecional.....	23
Figura 5: Diagrama de fluxo dos principais comportamentos reológicos encontrados, referentes aos fluidos independentes do tempo.....	24
Figura 6: Quantização da componente z de um momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$	30
Figura 7: Efeito causado pela presença de B_0 nos momentos magnéticos nucleares para um núcleo com spin $\frac{1}{2}$	31
Figura 8: Desdobramento energético para os estados alpha e beta ao impor um campo magnético B_0	32
Figura 9: Representação do movimento de precessão do momento magnético nuclear em torno do campo magnético para um núcleo com $I=1/2$ e $\gamma>0$	33
Figura 10: Ilustração da sequência de pulsos de inversão-recuperação utilizada numa rotina para determinação de T_1 (a) e retorno da magnetização ao estado de equilíbrio.....	34
Figura 11: Curva típica do decaimento livre de indução (FID).....	35
Figura 12: Diagrama vetorial mostrando a dinâmica dos spins nucleares resultantes em uma rotina de CPMG.....	37
Figura 13: Sequência de pulsos de uma rotina de CPMG.	37
Figura 14: Sequências de pulsos de (a) PGSE e (b) PGSTE.....	40
Figura 15: Diagrama de blocos da sequência de pulsos DROPTRIG, utilizada para determinar a DTG de emulsões de petróleo.....	41
Figura 16: Imagem do interior do módulo do magneto.....	44
Figura 17: Imagem do banho termostático (a) e do Reômetro rotacional (b)..	45
Figura 18: Decaimento de indução livre (FID) dos petróleos S_1 a S_5	53
Figura 19: Curvas de decaimento da amplitude com o tempo para experimentos de CPMG dos óleos S_{1-5} (a), bem como as curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (b). Curvas de decaimento para as emulsões E_1 (c), e	

estas curvas após serem aplicada a TIL, apresentando os dois processos relaxométricos (d).....	56
Figura 20: Variação na DTG em função da %w (05%, 10% e 15%) e do tempo de envelhecimento para a mesma amostra de fase contínua.	59
Figura 21: Curva de decaimento do sinal com o termo de gradiente para a análise realizada 15 minutos após a emulsão ter sido preparada (a) e curvas de DTG para a emulsão após 370 minutos de preparo (b).	60
Figura 22: Curvas de fluxos para as nove emulsões produzidas para cada petróleo.....	62
Figura 23: Relação entre os dados relaxométricos e reológicos.....	64
Figura 24: Na figura (a) tem-se a relação entre os valores de índice de consistência (k) predita por RMN de baixo campo e os valores medido por reologia. Em (b) tem-se os valores de n predito por RMN de baixo campo e os valores determinados pelas curvas de fluxos.....	66
Figura 25: Relação entre os valores de viscosidade dinâmica (η) predita por RMN de baixo campo e os valores medidos por reologia.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: classificação de petróleo pela composição química	16
Tabela 2: principais modelos de viscosidade para fluidos pseudoplásticos.	26
Tabela 3: Propriedades físicas e químicas das amostras de petróleo utilizadas para modelagem.	47
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas das amostras de petróleo utilizadas para validação.	47
Tabela 5: Parâmetros FID	49
Tabela 6: Principais parâmetros experimentais utilizados para uma análise de CPMG. De acordo com as características físicas e químicas da amostra, são ajustados tais parâmetros para realizar corretamente a determinação de T_2 . Para saber se a medida foi realizada com sucesso, observa-se o decaimento dos ecos até zero.	50
Tabela 7: Valores de tempo de relaxação transversal (T_2) obtidos pelo ajuste bi exponencial das curvas de decaimento de CPMG usando o software WinFit® para as emulsões em função do teor percentual de fase dispersa.	58
Tabela 8: Relação entre os índices de correlação (k) e de pseudoplasticidade (n) para as emulsões provenientes dos óleos E ₁ , E ₂ , E ₃ , E ₄ e E ₅	63

Lista De Abreviaturas e Siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

BSW – Basic Sediment and Water

CPMG – Carl-Purcell-Melbourne-Gill

DTG – Distribuição de Tamanho de Gotas

DW – Dell Time

ESI – Ionização por Eletrospray

FID – Decaimento de Indução Livre do inglês *Free Induction Decay*

FT-ICR-MS – Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier do inglês *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*

IHR – Índice de Hidrogênio Relativo

IST – Índice de Salinidade Total

NAT – Número de Acidez Total

NCQP – Núcleo de Competências em Química do Petróleo

NECH – Número de Ecos

NIR – Infravermelho Próximo do inglês *Near Infrared*

NS – Número de Scans

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PFG-DE – Gradiente de Campo Pulsado com Edição de Difusão do inglês *Pulse Field Gradient with diffusion editing*

PFGSTE – Difusão por Ecos de Spins com Pulso de Gradiente de Campo do inglês *Pulse Field Gradient Stimulated Echo*

PFGSE – Difusão por Ecos de Spins com Gradiente de Campo Pulsado do inglês *Pulse Field Gradient Spin Echo*

PLS – Mínimos Quadrados Parciais do inglês *Partial least squares*

RD – Tempo de Espera entre Scans

RMN-BC – Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo

RPM – Rotações Por Minuto

SI – Aquisição de Pontos por Eco

TIL – Transformada Inversa de Laplace

Lista de Símbolos

$\vec{B}_0$ – Campo Magnético Externo

$\vec{m}_L$ - Número Quântico Direcional

$\vec{L}$ – Momento Angular de Spin Nuclear

$\dot{\gamma}$ – Taxa de Cisalhamento

μ - Viscosidade Dinâmica

A – Área

A_{aj} – Constante de Ajuste

Ar – Número de Arquimedes

c – Concentração

D – Coeficiente de Difusão

d – Diâmetro

dV_x – Velocidade infinitesimal na direção x

dy – Distancia infinitesimal entre placas

$E_{critico}$ – Campo Elétrico Critico

F_c – Força de Cisalhamento

F_t – Forças Termodinâmicas

G – Força do Gradiente

g – Intensidade do Pulso de Gradiente

h – Constante de Planck

I – Número de Spin Nuclear

J – Fluxo de Difusão

k – Índice de Consistência

K_B – Constante de Boltzmann

M_0 – Magnetização Resultante na direção x (Vertical Positivo)

n – Índice de Pseudoplasticidade

η – Viscosidade Cinemática

η_0 – Viscosidade Cinemática à Cisalhamento Tendendo a Zero

η_∞ - Viscosidade Cinemática à Cisalhamento Tendendo ao Infinito

n_α – População de Spins no Estado Alpha

n_{β} – População de Spins no Estado Beta

ν_{rf} – Pulsos de Radiofrequência

T_2 – Tempo de Relaxação Transversal

$x_w\%$ - Percentagem de Fase Dispersa

δ – Duração do Pulso de Gradiente

Δ – Tempo de Difusão

ΔA – Variação da Área Interfacial

ΔG_{for} – Variação de Energia de Formação

ΔS – Variação de Entropia

P – Massa Específica

τ_0 – Tau mínimo

τ – Tensão de Cisalhamento

γ – Constante Magnetogírica

ω – Frequência de Precessão

α – Estado de Menor Energia

β - Estado de Maior Energia

ν – Frequência

Resumo

Emulsões de petróleo água/óleo representam um grande problema operacional na indústria de petróleo. Dentre estes problemas destaca-se a variação nas propriedades reológicas desta matriz quando comparada ao petróleo desidratado. O tempo de relaxação transversal (T_2) obtido por RMN de baixo campo pode ser usado para determinar os índices de pseudoplasticidade (n) e consistência (k) de emulsões contendo diferentes porcentagem de fase dispersa. Neste trabalho foram utilizadas aproximadamente 90 emulsões proveniente de 10 petróleos, de gravidade API variando entre 18,7 a 28,3. Dependendo da quantidade de água emulsificada, verifica-se um aumento da ordem de 400% na viscosidade aparente, bem como um comportamento pseudoplástico mais evidenciado. Com base nos resultados obtidos foi proposto uma metodologia para determinar os valores de k e n . Para verificar a precisão do modelo foram utilizadas emulsões provenientes de 5 petróleos desconhecidos e os resultados obtidos foram satisfatório na predição da viscosidade numa faixa de 100 a 600 s^{-1} . Finalmente, a RMN de baixo campo mostrou-se uma boa alternativa para o método ASTM D2196-15, que é comumente utilizado para medir a viscosidade dinâmica.

Palavras -chave: petróleo, emulsões, viscosidade, ressonância magnética nuclear.

Abstract

Water-in-Oil emulsions constitute an operational problem in the petroleum industry. Among them, is highlight the variation in the rheological properties of this matrix when compared to the dehydrated oil. The transverse relaxation time (T_2) obtained by low field NMR was used to determine the pseudoplasticity (n) and consistency index (k) of emulsions containing different percentage of disperse phase. In this study, 90 emulsions from 10 samples of oil with ° API ranging from 18.7 to 28.3 were used. Depending of the amount of emulsified water, there is an increase of approximately 400% in the apparent viscosity and a more evidenced pseudoplastic behavior. From the results it was proposed a model to calculate the k and n values from only one measure of T_2 . To validate the model, emulsions of five different oils were used, yielding very satisfactory results for the NMR prediction of viscosity in the range of 100 to 600 mPa.s. Finally, low field NMR is a good alternative to ASTM D2196-15 method that is commonly used to measure the dynamic viscosity

Keywords: petroleum, emulsions, viscosity, nuclear resonance magnetic.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Emulsões de petróleo e água	17
1.1.1. Estabilidade de emulsões de petróleo	19
1.1.2. Aspectos reológicos	22
1.2. Fundamentos Físicos de RMN	28
1.2.1. Tempo de relaxação longitudinal (T_1)	34
1.2.2. Decaimento Livre de Indução (FID)	35
1.2.3. Tempo de relaxação transversal (T_2)	36
1.2.4. Difusão Molecular	37
2. OBJETIVOS	43
2.1. Objetivo Geral	43
2.2. Objetivos Específicos	43
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1. Equipamentos utilizados	43
3.1.1. RMN de baixo campo	43
3.1.2. Reômetro	44
3.1.3. Equipamento auxiliar	45
3.2. Metodologia	45
3.2.1. Seleção de Amostras	45
3.2.1.1. Amostras para modelagem	45
3.2.1.2. Amostras para validação	47
3.2.2. Preparo das emulsões	48
3.2.3. Aquisição de Dados por RMN	48
3.2.3.1.1. Decaimento de Indução Livre - FID	48
3.2.3.1.2. Inversão-recuperação	49
3.2.3.1.3. CPMG	49
3.2.3.1.4. DTG	50
3.2.3.1.5. Obtenção das Curvas de Fluxo	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. RMN no Domínio Do Tempo	52
4.2. Reologia	60
5. CONCLUSÕES	67
6. REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das fontes de energia não renováveis mais cobiçadas no mundo. O valor agregado de seus produtos e subprodutos incentivam muitos estudos e pesquisas, sobretudo em metodologias destinadas a exploração, produção e refino. Formado por transformações físico-químicas da matéria orgânica animal e vegetal em bacias sedimentares, o petróleo é encontrado em rochas porosas na qual são oclusas por rochas selantes, também denominadas de rochas capeadoras.^[1] Estas transformações supracitadas não podem ser consideradas como processos isolados, pois são controlados pelos mesmos fatores que determinam a variação da composição de fase dos sólidos inorgânicos e da água intersticial dos sedimentos, tais como as atividades biológicas, a temperatura e a pressão.^[2]

A formação do petróleo bruto passa, resumidamente, por quatro etapas principais: Diagênese, Catagênese, Metagênese e Metamorfismo. A diagênese consiste na reorganização celular causada pela atividade bacteriana que culmina na conversão da matéria orgânica em querogênio, tendo como produto formado o CH_4 , em temperaturas até 65°C . Quando esse querogênio é convertido em hidrocarbonetos nos estados líquido e gasoso, pela quebra das moléculas com ajuda da temperatura (165°C), dá-se a etapa de Catagênese. Nesta etapa formam-se óleos condensados e gás úmido predominantemente. Os Hidrocarbonetos líquidos gerados podem ser convertidos em hidrocarbonetos gasosos, com auxílio do incremento na temperatura (210°C) e posterior degradação, tendo como produtos o grafite, gás carbônico e algum resíduo de gás metano, processos estes conhecidos como Metagênese e Metamorfismo respectivamente.^[1]

A composição química do petróleo é muito complexa e variada, dependendo da região onde for produzido. Em resumo, pode-se dizer que os petróleos são uma mistura de hidrocarbonetos normais, ramificados, saturados e insaturados com heteroátomos como nitrogênio, enxofre, oxigênio, metais e outros elementos que estão normalmente em estado gasoso e líquido.^[3] O estado físico do petróleo está diretamente ligado à composição química, tal que se a maior proporção dos compostos orgânicos for de cadeia pequena, seu estado

físico é gasoso, ao passo que quanto maior a porcentagem de moléculas orgânicas de cadeia longa, o estado físico predominante é líquido.^[4]

O petróleo apresenta inúmeros compostos químicos distintos, em geral polares, sendo o carbono o elemento químico majoritário, podendo representar de 83,0 a 87,0 % da composição em massa. Outros elementos que fazem parte de sua composição elementar são o Hidrogênio (10,0 a 14,0%), Enxofre (0,05 a 6,0%), Nitrogênio (0,1 a 0,9%), Oxigênio (0,05 a 2,0%) e os metais como Níquel e Vanádio (≤ 1000 ppm).^[5] Alguns dos compostos típicos oriundos dos elementos anteriormente citados, incluem: hidrocarbonetos, mercaptanas (Tióis, Sulfetos e Tiofenos) e sulfetos de hidrogênio que se originam do Enxofre; álcoois, éteres, ácidos e fenóis derivados do oxigênio; piridinas, pirróis, indóis e quinolonas originários do Nitrogênio.^[6] Nos petróleos brasileiros, os metais estão sob a forma de porfirinas, ou seja, em uma forma passiva e complexada, porém estes compostos são nocivos aos catalisadores, envenenando-os. Os hidrocarbonetos mais abundantes no petróleo são os Saturados e Aromáticos. Os compostos saturados estão sob a forma de *n*-parafinas, *iso*-parafinas e naftênicos. Já os compostos Aromáticos presentes são predominantemente benzenos, naftalenos e fenantrenos.^[3] A Figura 1 apresenta a ilustração de alguns compostos químicos encontrados nos petróleos, lembrando que há uma infinidade de derivados das formas apresentadas na Figura 1.

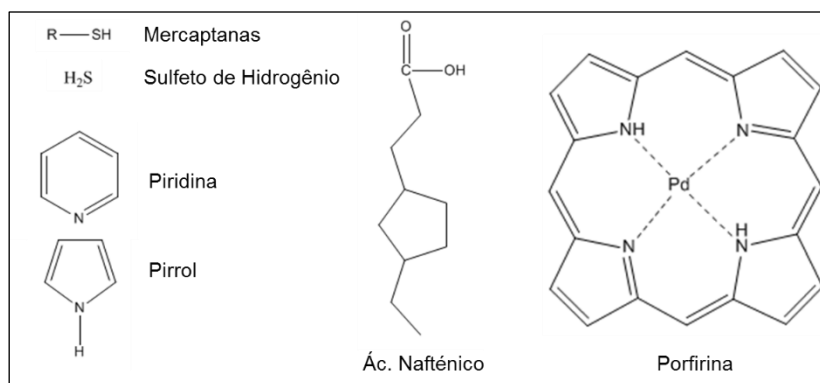


Figura 1: Algumas espécies químicas do petróleo que contém os heteroátomos de S, N, O. Adaptado^[2]

Existem algumas classificações utilizadas para os petróleos, podendo ser relacionada à composição ou ao peso (massa específica). Se classificados em função da composição química, podem ser agrupados em parafínicos,

paraafínico-naftênicos, naftênico, paraafínico-naftênico-aromático ou aromático, como mostra a Tabela 1. [7]

Tabela 1: Classificação de petróleo conforme a composição química^[7]

Composição (% m/m)					Classificação
Paraafínico	Naftênicos	Aromático	Resinas	Asfaltenos	
>46 <61	>22 <32	>12 <25	<10	<6	Paraafínico
>42 <45	>38 <39	>16 <20	<6	<6	Paraafínico - naftênico
>15 <26	>61 <76	>8 <13	0	<6	Naftênico
>27 <35	>36 <47	>26 <33	<1	<10	Paraafínico- naftênico- aromático
<8	>57 <78	>20 <25	<0,5	<20	Aromático

Outra classificação para os petróleos foi estabelecida pela *American Petroleum Institute* (API), que classificou os óleos quanto a sua massa específica (ρ) em leve, médio, pesado e extrapesado. A equação mostra a expressão matemática para calcular o °API em função da densidade (ρ) à 15,6°C ou 60°F, tal que:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (1)$$

Uma norma brasileira utilizada para determinar ρ é a NBR 7148:2013.^[8] Outra norma que também pode ser utilizada é a ASTM D1298.^[9] Ambas podem ser utilizadas para a determinação do °API.

Apesar de ser uma referência mundial, a classificação de valores de °API que delimitam se um óleo é leve ou pesado varia de uma região para outra. Por exemplo no Brasil, a ANP classifica de óleos leves grau °API superior à 31,1 enquanto nos Estados Unidos, óleos leves são considerados aqueles que possuem um °API superior à 35,1.

Segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2015^[10], na América Central e do Sul estão aproximadamente 27,14% das reservas provadas de petróleo do mundo

(OPEP), e o Brasil representa 4,91% deste total. Esse perfil melhora quando analisamos a produção bruta de petróleo na mesma região, na qual o Brasil representa aproximadamente 30,8% do total, contabilizando um volume de 2.346 mil barris/dia.

1.1. Emulsões de petróleo e água

Em diversos setores da indústria há a presença das emulsões, tais como tintas, cosméticos, fármacos, alimentos e de petróleo.^[1] Em alguns casos elas são fundamentais para a produção, porém no caso das indústrias petroleiras elas são indesejáveis. Neste caso, as emulsões causam grandes problemas operacionais nas formas de espumas, borras e também na potencialização dos efeitos de corrosão, que são intensificados com a presença de sais de cloretos, sulfatos e carbonatos.^[11,12] O custo de produção em uma refinaria aumenta significativamente com a presença das emulsões, pois além dos problemas citados, o aumento da pressão nas linhas de produção exige investimentos em equipamentos mais sofisticados e a utilização de reagentes químicos, o que aumenta custos energéticos e financeiros.^[11,13,14]

O petróleo é encontrado na natureza associado a outras substâncias, sobretudo a água. No processo de recuperação e refino é inevitável a formação de emulsões devido ao contato íntimo água-óleo. Água que se emulsifica na fase oleosa pode ser proveniente do reservatório, ou então água injetada para auxiliar no processo de recuperação.^[15]

A indústria de petróleo possui grande interesse nos estudos das propriedades físicas e químicas de petróleos, especialmente pesados e extrapesados, os quais podem conter altas concentrações de asfaltenos e resinas, altos percentuais de compostos sulfurados, elevada viscosidade e assim alta capacidade em formar emulsões com a água e entre outras particularidades.^[16] A formação das emulsões A/O ou O/A estão presentes em praticamente todas as etapas de produção, processamento e transporte.^[17] Surfactantes naturais presentes na fase oleosa possuem capacidade tensoativas. Dentre eles, destacam-se as resinas, asfaltenos, ácidos naftênicos e parafinas, os quais são os grandes responsáveis pela estabilização das

emulsões formadas em função da diminuição da tensão interfacial bem como pela formação de forças repulsivas entre as gotas dispersas, dificultando então a coalescência entre elas. ^[18] Altas pressões, cisalhamento, fluxo turbulento e presença de substâncias anfifílicas são outros fatores que contribuem para os processos de formação e estabilização. ^[19]

Emulsões podem ser definidas como sendo dispersões coloidais na qual coexistam as fases dispersa (interna) e contínua (externa), sendo assim compostas por líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Dependendo do tamanho das gotas da fase dispersa, são classificadas em dois grupos: macroemulsões (diâmetro médio das gotas entre 0,1 μ m e 10 μ m) e microemulsões (diâmetro médio das gotas dispersas entre 0,01 e 0,1 μ m).^[20] Os tipos de emulsões mais comumente encontradas na indústria do petróleo são do tipo água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A). Contudo, a formação de emulsões mais complexas como óleo/água/óleo (O/A/O) ou água/óleo/água (A/O/A) também podem ser produzidas, porém sabe-se que estas emulsões são dificilmente encontradas. ^[21] A Figura 2 ilustra resumidamente os esboços dos tipos de emulsões supracitadas.

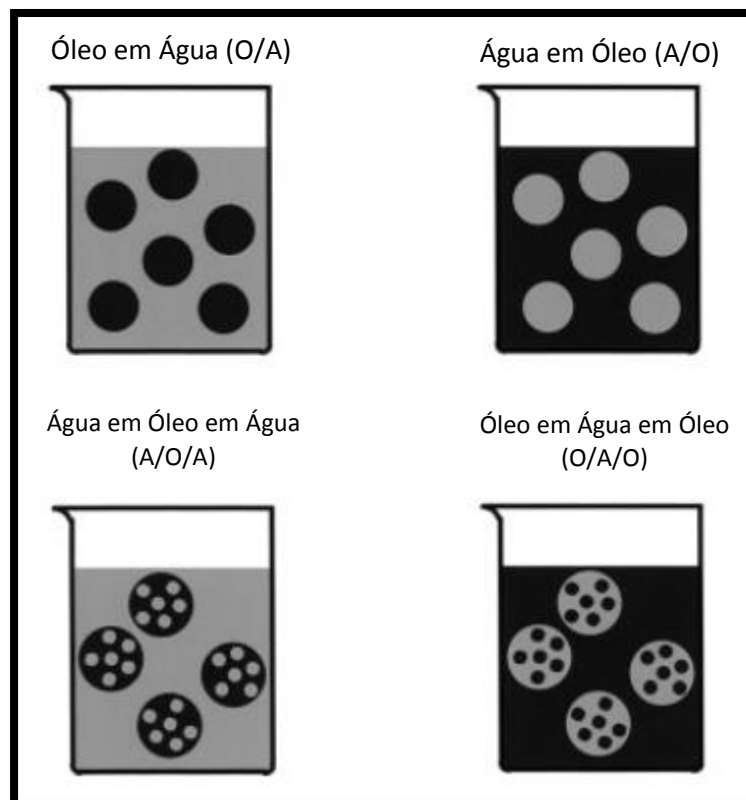


Figura 2: Emulsões simples, óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O) (parte superior) e emulsões complexas, água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O) são mostradas na parte inferior da figura. Os tamanhos das gotas foram exagerados para facilitar o entendimento.^[22]

1.1.1. Estabilidade de emulsões de petróleo

No petróleo existe uma série de substâncias químicas capazes de dificultar o processo de coalescência entre as gotas da fase dispersa, como dito anteriormente, representados pelas classes dos asfaltenos, das resinas, ácidos naftênicos e também, pelas parafinas.^[23] Particulados presente na fase oleosa também contribuem para estabilização e rigidez do filme interfacial. Quando presentes na fase oleosa, estas substâncias migram para o filme interfacial água-óleo e dificultam o processo de coalescência entre as gotas. As resinas e os asfaltenos possuem sítios moleculares hidrofóbicos e hidrofílicos, sendo assim capazes de se alocarem na interface óleo-água, estabilizando-a.^[18] Os agregados de asfaltenos criam um filme elástico entre as gotas e a presença de parafinas contribuem ainda mais para a estabilização das emulsões, como mostra a Figura 3.

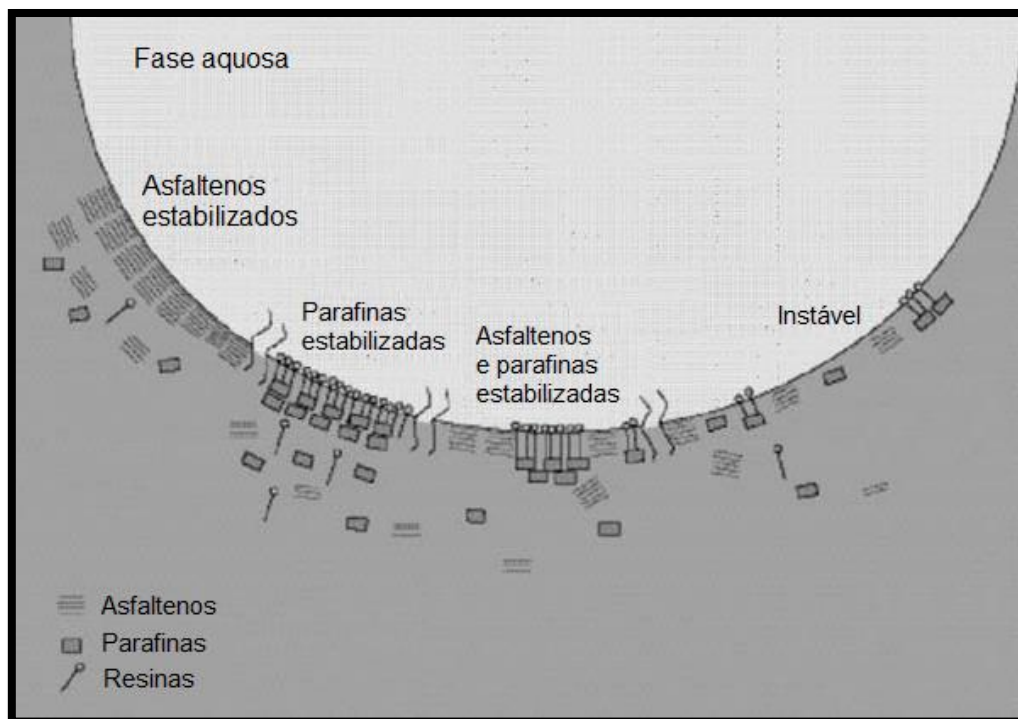


Figura 3: Estabilização do filme interfacial entre água e óleo em uma emulsão por parafinas e asfaltenos. [23]

Aske e colaboradores^[24] mensuraram a estabilidade de emulsões pelo método do campo elétrico crítico ($E_{critico}$) correlacionado com as propriedades físico-químicas de 21 petróleos. Os autores também utilizaram espectros de infravermelho próximo (NIR), no qual forneceu informações a respeito do estado de agregação dos asfaltenos e da composição química das amostras. Análises de PLS (Mínimos Quadrados Parciais) mostraram que os espectros de NIR tiveram boas correlações com o método do campo elétrico crítico, sendo assim, além de prever a estabilidade das emulsões, os espectros também trouxeram informações do estado de agregação dos asfaltenos e composição química dos petróleos.

O poder de estabilização das espécies químicas citadas no parágrafo anterior é fortemente influenciado pelo pH do meio. As resinas, em pH alcalino, apresentam maior tendência em estabilizar as gotas.^[25] Já as moléculas de asfaltenos polares por serem moléculas anfóteras, as cargas adquiridas a baixo pH (catiônicas) e a pH alto (aniônica) aumentam seu comportamento hidrofílico, tornando-o mais tensoativos, diminuindo a tensão interfacial água-óleo.^[26]

As emulsões são termodinamicamente instáveis com tendência a separação de fases, buscando a diminuição da área superficial. Como discutido até o momento, o processo de emulsificação é governado pelas forças superficiais. A energia livre de formação das gotas (ΔG_{form}) é governada pela equação

$$\Delta G_{form} = \Delta A \gamma_{12} - T \Delta S_{conf} \quad (2)$$

onde ΔA é a *variação da área interfacial*, γ_{12} é tensão interfacial entre os líquidos e $T \Delta S_{conf}$ é a contribuição entrópica resultante do aumento da entropia configuracional quando um grande número de gotas é formado.^[27] Geralmente, o primeiro termo da equação 2 é muito maior que a contribuição entrópica, logo o processo é não espontâneo. Uma vez formada, as emulsões podem ser separadas a partir de alguns mecanismos e para tal, a barreira interfacial precisa ser vencida. A seguir serão discutidas brevemente cada uma das seis formas de separação das fases presente em uma emulsão.

- *Creaming* ou sedimentação: Resultante de forças externas, usualmente gravitacional ou centrípeta. Quando tais forças excedem o movimento térmico das gotas (movimento Browniano), um gradiente de concentração se acumula no sistema de tal modo que as gotículas maiores se movem mais rapidamente, de acordo com a equação de Arquimedes.^[28] Tal equação descreve o movimento de um fluido em um meio, de acordo com a diferença nas densidades, segundo a equação:

$$Ar = \frac{4}{3} \left(\frac{g \rho (\rho_p - \rho) d^3}{\mu^2} \right) \quad (4)$$

onde Ar é o número de Arquimedes, g é a gravidade, ρ e ρ_p são as densidades do fluido (fase contínua) e da partícula (gotas dispersas) respectivamente, d é o diâmetro das gotas e μ é a viscosidade da fase contínua. Se a fase contínua apresentar uma densidade maior que a fase dispersa, as gotas migram para a parte superior da mistura (*creaming*). Porém, se as gotas são mais densas, estas tendem a se depositam no fundo (sedimentação).

- *Floculação*: Este processo refere-se à agregação das gotas, sem qualquer alteração das gotas primárias, em unidades maiores. Isto é resultado das

interações de *Van der Waals* quando as forças de repulsão são mais fracas que as interações citadas.

- Envelhecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*): Este efeito é resultante da solubilidade finita entre as fases. Líquidos imiscíveis muitas vezes possuem solubilidades mútuas, algumas vezes não insignificantes. No caso das emulsões de petróleo e água, um sistema polidisperso, as gotas menores terão uma solubilidade maior quando comparada com gotas maiores, devido a efeitos de curvaturas. Com o tempo, estas gotas menores difundem-se e se depositam sobre a superfície das gotas maiores, formando então gotas com maiores volumes.
- Coalescência: Refere-se à diminuição e ruptura dos filmes interfaciais entre as gotas da fase dispersa, e como resultado, ocorre a fusão entre elas formando gotas maiores.
- Inversão de fases: Refere-se ao processo onde há a inversão entre a fase dispersa e o meio. Por exemplo, uma emulsão inicialmente água / óleo pode com o tempo ou por alguma interferência externa, transforma-se em uma emulsão óleo / água.^[29]

1.1.2. Aspectos reológicos

De um modo geral, a viscosidade absoluta de um fluido qualquer é definido como sendo a resistência que este material possui ao escoamento quando submetido à uma força externa, ou seja, é a razão entre a tensão cisalhante aplicada em um determinado volume com a taxa de deformação sofrida.^[30] A experiência de Newton descreve o conceito de viscosidade. Pode-se observar na Figura 4 um fluido entre duas placas paralelas a uma distância dy e aplicou-se uma força cisalhante (F) na placa superior, no qual imprimiu uma velocidade constante dV/x na referida placa. Após esta perturbação, observou-se a formação de um perfil de velocidade linear no fluido, de tal modo que quanto mais próximo da placa superior, maior é a velocidade do fluido.^[31]

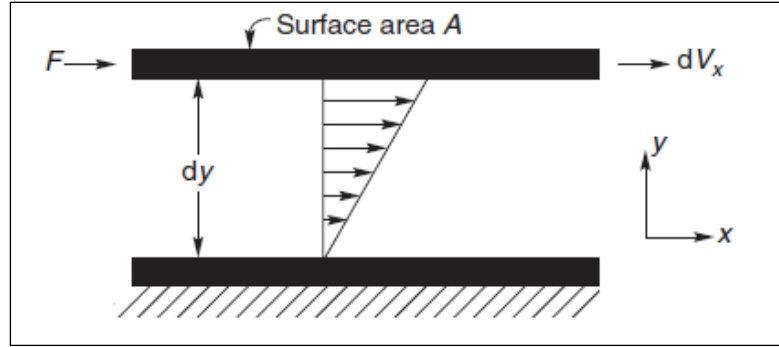


Figura 4: Representação esquemática do fluxo de cisalhamento unidirecional.^[31]

Considerando que este fluido é incompressível e newtoniano, e o sistema está em regime laminar, a razão entre a força aplicada e a área de atuação da mesma, é igual à viscosidade absoluta (dinâmica) do fluido, tal que:

$$\frac{F}{A} = \tau_{xy} = \mu \left(\frac{dV_x}{dy} \right) = \mu \dot{\gamma} \quad (5)$$

onde $\dot{\gamma}$ e τ_{xy} é a taxa e a tensão de cisalhamento respectivamente e μ é a viscosidade dinâmica. Uma discussão sobre os modelos de fluidos não newtonianos será feita nos próximos parágrafos. Outra forma de representar o comportamento reológico de um material é em termos da viscosidade cinemática, que se relaciona com a viscosidade dinâmica e a massa específica do material. A conversão entre as viscosidades é dada por

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (6)$$

Do ponto de vista reológico, as emulsões apresentam viscosidades superiores quando comparada com os petróleos desidratados. Dados obtidos e apresentados neste trabalho mostram que o incremento de 45% em massa de água emulsionada no petróleo significou em um aumento da ordem de quatro vezes (E_1) na viscosidade aparente. Há algumas explicações para tal fato, discutidos no capítulo 5 (resultados e discussões).

Há divergência entre alguns pesquisadores quanto ao comportamento reológico das emulsões. Alguns entendem que os sistemas comportam-se como fluidos de Bingham^[32], que apresentam um comportamento muito parecido aos fluidos newtonianos, porém necessitam de uma tensão de cisalhamento mínima para que ocorra um escoamento, denominado de tau nulo (τ_0). Já outros autores

entendem que o comportamento pseudoplástico é mais evidente. Podemos observar pela Figura 5 os principais comportamentos reológicos dos fluidos independentes do tempo. Analisando ainda a Figura 5, observa-se que os fluidos pseudoplásticos apresentam a tendência de reduzirem a resistência ao escoamento com o aumento da tensão de cisalhamento, ao passo que os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso. Os fluidos plásticos generalizados apresentam comportamento parecidos com os pseudoplásticos, porém só iniciam seu escoamento a partir do valor de τ_0 .

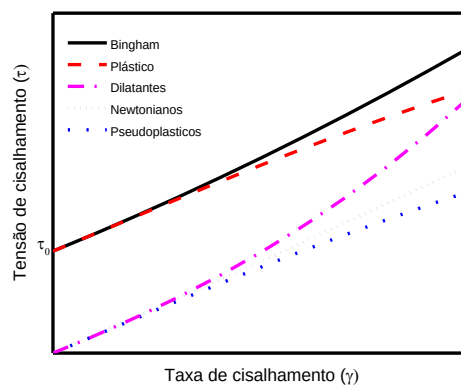


Figura 5: Diagrama de fluxo dos principais comportamentos reológicos encontrados, referentes aos fluidos independentes do tempo. As emulsões de petróleo podem ser enquadradas como pseudoplásticos. Adaptado^[15]

Sabendo que T_2 (tempo de relaxação transversal obtido por Ressonância Magnética Nuclear) é função da viscosidade de um fluido e analisando as curvas de potência de *Ostwald-de Waele*^[33,34], teve-se a motivação de desenvolver um estudo com a finalidade de correlacionar os dados relaxométricos com os índices de consistência (k) e pseudoplasticidade (n). Como $\tau = k * \dot{\gamma}^n$, fazendo uma análise dimensional de k , observa-se que este tem unidade $[\text{mPa.s}^n]$, portanto, k tende ao valor da viscosidade quando n tende ao valor unitário.

Sabe-se que a viscosidade de uma emulsão é dependente de alguns fatores, a saber: viscosidade da fase contínua; viscosidade da fase dispersa; fração volumétrica da fase dispersa (sólida, líquida ou gasosa); tamanho médio e distribuição de partículas; taxa cisalhamento; temperatura.^[35] O conhecimento das propriedades reológicas são importante para a indústria, pois sabe-se que as emulsões são mais viscosas quando comparada com o petróleo cru, assim

necessitando de maiores gastos energéticos para transporte, bem como maiores gastos para separação do petróleo da água emulsionada.^[36] Há na literatura alguns modelos de viscosidade usados para descrever a influência da fase dispersa sobre a viscosidade de uma emulsão. *Danov*^[37] mostra em seu trabalho que a viscosidade de uma emulsão aumenta consideravelmente com o incremento de fase dispersa, expressa em termos de fração volumétrica. Estudos de viscosidade por RMN foram realizados por Kantzas^[38], que propôs a adição de um fator de correção (função da porcentagem de água emulsificada) no modelo de viscosidade proposto por Bryan^[36] para petróleos médios e pesados oriundos de reservatórios do Canadá. Como podemos observar nas equações abaixo, Kantzas (eq. 8) modificou a equação 7 de Bryan com o incremento de um fator para mensurar a viscosidade de emulsões de petróleo por RMN-BC. Tais expressões são apresentadas a seguir:

$$\mu = \frac{1150}{(IHR)^{4,55} T_2} \quad (7)$$

$$\mu = \left[\frac{1150}{(IHR)^{4,55} T_2} \right] * \left[\frac{1}{(1-x_w)^{4,46}} \right] \quad (8)$$

O comportamento reológico das emulsões A/O vão se distanciando das características newtonianas à medida que aumenta-se o teor de fase dispersa.^[39] As curvas de fluxos obtidas por ensaios reológicos em emulsões dos tipos supracitados apresentam características de fluidos viscoelásticos (pseudoplásticos)^[40] à medida que aumenta-se o teor de fase dispersa e podem ser descritas como séries de potência, em função da fração volumétrica de fase dispersa.^[41] Os fluidos que obedecem a lei de Newton possuem o coeficiente angular do gráfico do logaritmo da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) pelo logaritmo da tensão de cisalhamento (τ) unitário, ou seja, a viscosidade é independente tanto da taxa quanto da tensão cisalhantes.^[15]

Os fluidos não-newtonianos podem ser classificados em dois grandes grupos, os dependentes e não dependentes do tempo. De acordo com os resultados obtidos para as curvas de fluxo das emulsões estudadas neste trabalho as emulsões foram tratadas como fluidos independentes do tempo e do tipo *power law*^[15,42,43], também conhecida como fluidos pseudoplásticos. Há também autores que tratam as emulsões como fluidos de Bingham.^[32] A relação

entre a tensão e a taxa de cisalhamento para fluidos pseudoplásticos obedecem a lei de potência (*Ostwald de Waele*)^[33,34], tal que $\tau = k * \dot{\gamma}^n$, onde k é o índice de consistência e n o índice de pseudoplasticidade. Observando a equação anterior, quando $n=1$, tem-se o comportamento de fluidos newtonianos, e o quanto menor o valor de n , mais evidente será o comportamento pseudoplástico do fluido. As principais equações que descrevem o comportamento reológico dos fluidos não-newtonianos com as características de pseudoplasticidade são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais modelos de viscosidade para fluidos pseudoplásticos.

	Modelo	Equação
1	Ostwald-de Waele	$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$
2	Ellis	$\dot{\gamma} = \tau \left(\frac{1}{\eta_0} \right) + k_1 \tau ^{\alpha-1}$
3	Sisko	$\eta = \eta_\infty + k \dot{\gamma}^{n-1}$
4	Reiner-Philippoff	$\tau = -\dot{\gamma} \left[\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \tau^2/A} \right]$

Nas regiões onde a lei de potência não descreve com tanta precisão o comportamento reológico de um fluido (para $\dot{\gamma}$ muito pequeno ou muito grande), outros modelos são necessários. Para uma taxa de cisalhamento muito pequena, utiliza-se o modelo proposto por Ellis, na qual é função da medida do comportamento pseudoplástico (α), da viscosidade para cisalhamento nulo (η_0), e função do tensor k_1 , que é uma derivação das velocidades na direções x e y em função de z (u e v).^[44]

Conforme o modelo de *Sisko*, a viscosidade de um fluido é uma função da viscosidade do mesmo à cisalhamento muito grande (η_∞), dos índices de consistência k e pseudoplasticidade n .^[45] Tanto o modelo de *Sisko* quanto o modelo de Ellis possuem como limites de suas funções a lei de potência e o modelo newtoniano.

O modelo de *Reiner-Philippoffs* é mais comumente utilizado para ajustar a curva de pseudoplasticidade. Analisando a equação deste modelo, percebemos que ela é função das viscosidades em dois limites extremos, para cisalhamento muito pequeno (η_0), e para cisalhamento muito grande (η_∞).^[15] Já a constante A é um parâmetro de ajuste.

A técnica de RMN no domínio do tempo tem sido muito utilizada para análises de petróleo e emulsões. Morgan e colaboradores^[46] uma metodologia para determinar a viscosidade de petróleos baseado em medidas relaxométricas (T_2). O autor utilizou 50 amostras de petróleos Brasileiros de °API variando de 16,8 a 30,6. A viscosidade das amostras foi medida de acordo com a norma ASTM 7042-04. Os autores fizeram várias correlações entre o T_2 e as propriedades físicas e químicas dos petróleos, tais como o índice de hidrogênio relativo (IHR), viscosidade e grau API. Os autores verificaram que a relação matemática entre estas propriedades possuem um comportamento exponencial e mostraram que a RMN de baixo campo é uma alternativa viável e versátil à ASTM 7042-04, por apresentar tempo de análise inferior e uma operação laboral menor. Barbosa e colaboradores^[47] fizeram a identificação e classificação de petróleos por RMN-BC. Nesse trabalho os dados de ressonância magnética foram processados e posteriormente tratados por meio de quimiometria, o que possibilitou agrupar os petróleos em diferentes campos e reservatórios do pré-sal e pós sal, de acordo com as características de cada amostra, tais como o °API e viscosidade cinemática. Silva^[48] determinou a composição mássica de misturas bifásica de óleo e água por meio do RMN-BC, utilizando uma medida rápida e instantânea, convertendo a contribuição de cada substância nas curvas de distribuição de T_2 em frações mássicas. Barrabino^[49] monitorou a inversão de fases em emulsões A/O e O/A baseados em dados difusiométricos e distribuição de tamanho de gotas, por RMN-BC. Carneiro^[50] fez um estudo para monitorar os efeitos de alguns desemulsificantes comerciais em emulsões A/O por RMN-BC. Estas substâncias foram caracterizadas via ionização por eletrospray (ESI) acoplada com a espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR-MS), mostrando perfis químicos distintos entre si, onde uns apresentaram tensoativos contendo isopreno e outros propilenoglicol. A separação de fases (água e óleo) foi monitorada por técnicas

bidimensionais (D-T₂) de RMN-BC, no qual mostrou ser muito eficiente neste monitoramento. Os dados de RMN forneceram tanto uma clara visualização das fases, como também informações acerca da quantidade de água presente nas amostras bem como uma estimativa da dimensão da DTG.

RMN no domínio do tempo também é capaz de mostrar a separação de fases em uma emulsão. Sandnes e colaboradores^[51] propuseram uma nova sequência de pulsos, denominada de CPMG lenta, onde os autores introduziram alguns pulsos de gradiente numa rotina de CPMG, e com isso foi capaz de mensurar a quantidade de água que sofreu coalescência e sedimentou-se. Os pulsos de gradiente possibilitaram que os pesquisadores conseguissem quantificar a massa de água decantada. A validação dos resultados foi realizada por meio a determinação do teor de água por Karl Fischer.

Os trabalhos científicos descritos na literatura demonstram que a RMN de baixo campo é uma ferramenta atrativa e viável para estudos acerca de viscosidade de petróleos e de suas emulsões, uma vez que exige baixo tempo de análise e sem a necessidade de preparar ou diluir amostras com solventes orgânicos. Outro fator interessante no uso da RMN no domínio do tempo para tais fins, vem do fato de que ela já é bastante aplicada na indústria do petróleo *in situ* para análises de petróleos em geral, bem como na parte de petrofísica.

1.2. Fundamentos Físicos de RMN

Do ponto de vista elementar, pode-se dizer que a composição dos átomos são os elétrons e o núcleo, que possui quatro importantes propriedades físicas: massa, carga elétrica, magnetismo e spin. Todas estas 4 propriedades imprimem ao átomo importantes características, dependendo de quão evidente é sua presença. Por exemplo, a massa está intimamente relacionada com capacidade calorífica. A carga elétrica é um importante parâmetro para as interações moleculares e, conseqüentemente, às propriedades químicas. Já o magnetismo e o spin, apesar de serem menos evidentes e apresentarem poucos efeitos sobre o comportamento químico e físico das substâncias, estão associadas com as interações entre a matéria e a presença de campos magnéticos externos (B_0) e

com isso, são excelentes ferramentas para elucidar informações microscópicas.^[52]

A ressonância magnética nuclear baseia-se, fundamentalmente, na absorção seletiva de ondas de rádio frequência por amostras imersa em uma região onde há um campo magnético externo (B_0), no qual o movimento dos spins nucleares é que rege todo o sistema.^[53] Diferentemente da espectroscopia óptica, que trabalha com a interação eletrônica, a RMN determina a separação entre os níveis de energia resultante da interação do momento magnético de um núcleo atômico com um campo magnético aplicado.^[54]

Para que uma determinada amostra seja susceptível ao fenômeno de ressonância magnética nuclear, seu núcleo precisa apresentar propriedades magnéticas. Segundo a mecânica quântica, o spin nuclear é uma propriedade intrínseca de cada núcleo sendo determinante para que um núcleo apresente magnetismo. E para isto, o número quântico de spin nuclear (I) precisa ter valores não nulo, ou seja, diferente de zero. Além de proporcionar o magnetismo intrínseco ao núcleo, o spin nuclear também determinar em quantos níveis possíveis de energia pode ocorrer o desdobramento de energia, sendo calculado por $2I+1$. Núcleos que apresentam spin $\frac{1}{2}$, caso do átomo de hidrogênio (^1H), a distribuição de carga é uniforme e esférica, o que proporciona espectros com melhores resoluções, facilitando a interpretação dos resultados. Núcleos com spin diferente de $\frac{1}{2}$ a distribuição de carga não é uniforme e nem esférica, o que corrobora com a geração de quadrupolos elétricos, gerando assim espectros mais complexos, com alargamento de bandas.^[53,55]

O movimento de rotação do spin nuclear gera um momento angular de spin nuclear ($\vec{L}$), que é quantizado em termos da constante de Planck (h) e função do número quântico de spin (I), tal que:

$$\vec{L} = [I(I + 1)]^{1/2} * \frac{h}{2\pi} \quad (9)$$

Além do momento angular, a orientação de $\vec{L}$ também é quantizada em unidades da constante de Planck, tal que:

$$L_z = m_l * \frac{h}{2\pi} \quad (10)$$

com

$$m_l = -I, -I + 1, \dots, +I \quad (11)$$

Tomando como base o núcleo ^1H , no qual apresenta número de spin $\frac{1}{2}$, tem-se dois níveis possíveis de energia quantizados em $+\hbar/2\pi$ e $-\hbar/2\pi$. A Figura 6 ilustra a orientação de L_z de um átomo com spin $\frac{1}{2}$.

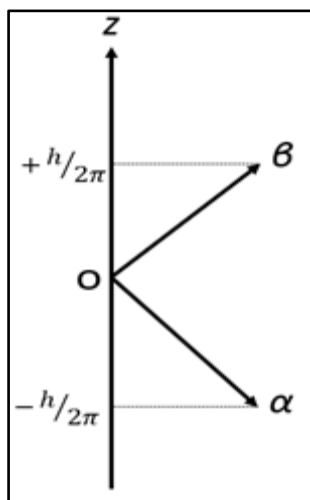


Figura 6: Quantização da componente z de um momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$. [53]

No estado fundamental, ou seja, quando o núcleo não está sofrendo os efeitos de um campo magnético externo (B_0), ele encontra-se no estado degenerado, ou seja, os estados de spin alpha e beta estão no mesmo nível de energia. Já sob o efeito de B_0 , estes estados são quantizados, resultado da interação entre o campo magnético e o momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$). [56]

Matematicamente, a relação entre $\vec{L}$ e o momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$) confere aos núcleos o surgimento de uma constante, denominada de constante magnetogírica (γ), sendo específica para cada núcleo. Como podemos observar, esta associação é vetorial, sendo assim, se os vetores possuem a mesma direção e sentido, o valor da constante magnetogírica é positiva. Caso os vetores possuem sentido contrários, a constante magnetogírica terá valores inferiores a zero. [53] A equação que descreve esta relação é dada por $\vec{\mu} = \gamma * \vec{L}$.

No caso do núcleo ^1H , a partir do momento em que há uma interação efetiva de B_0 com μ a degenerescência é quebrada e ocorre o aparecimento dos estados alpha e beta. Os spins nucleares podem se alinhar em mesmo sentido

e direção que B_0 , ou sentido oposto. Esta diferença de direção entre os spins nucleares dá-se ao surgimento do efeito *Zeeman*, que é a base para os fenômenos de RMN. Na Figura 7 tem a ilustração deste efeito, considerando um núcleo que possui spin $\frac{1}{2}$, como no caso do ^1H . O aparecimento dos estados possíveis de energia é que proporciona os estudos por RMN, pois é a transição entre eles que é observado, seja pela liberação ou absorção de energia.

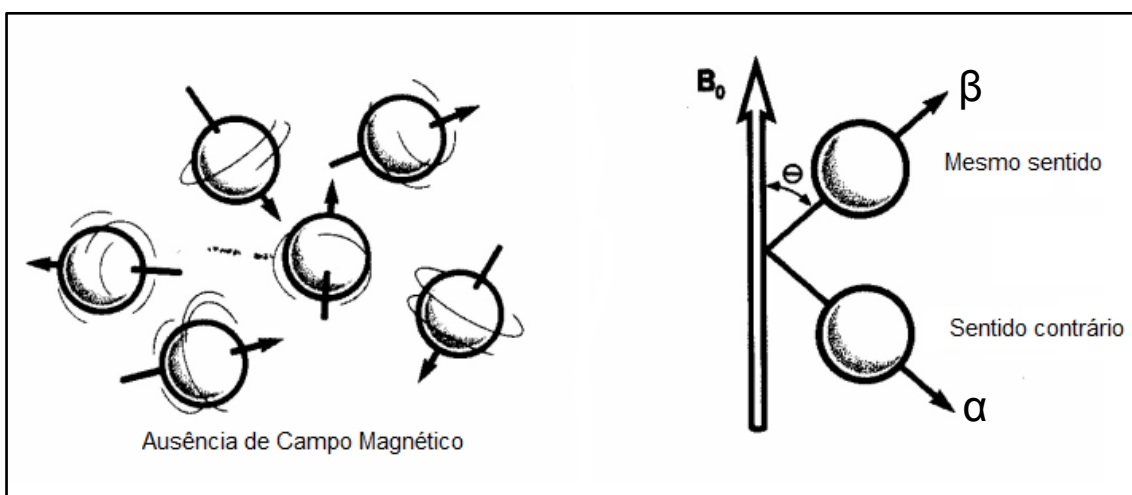


Figura 7: Efeito causado pela presença de B_0 nos momentos magnéticos nucleares para um núcleo com spin $\frac{1}{2}$. Pode-se observar que na ausência de B_0 os spins encontram-se orientados aleatoriamente e na presença de B_0 , ocorre a distinção entre os possíveis estados de energia(alpha e beta).^[57]

Como podemos observar pela Figura 7, quando submetido à um campo magnético externo, os spins nucleares adquirem diferentes estados de energia (α e β). Estes estados de energia podem ser calculados e são diretamente proporcional à intensidade de B_0 e ao momento magnético nuclear. Da mesma forma em que a energia dos estados pode ser mensurada independentemente, a diferença de energia entre eles também pode ser calculada, como seguem:

$$E = -\mu * B_0 = \frac{-\gamma m_L h B_0}{2\pi} \quad (12)$$

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (13)$$

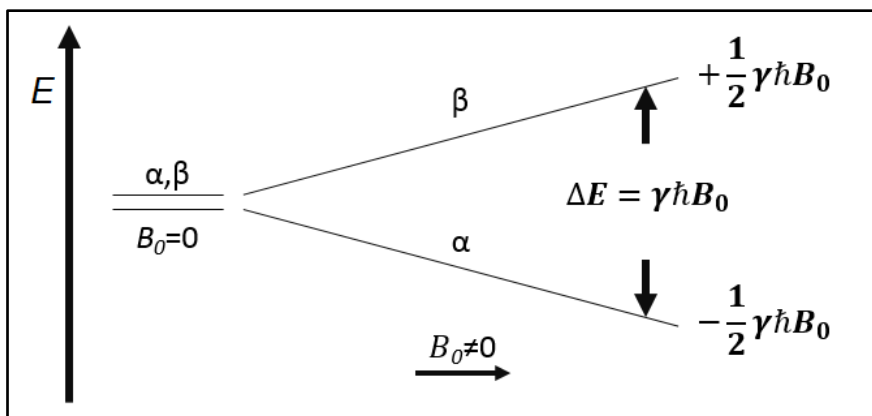


Figura 8: Desdobramento energético para os estados alpha e beta ao impor um campo magnético B_0 .^[53]

A partir da Figura 8 e das equações 12 e 13, podemos perceber que o estado alpha possui menor energia quando comparado com o estado beta, ou seja, mais estável, logo a quantidade populacional dos spins nucleares orientada no mesmo sentido que B_0 será maior. Outra informação importante apresentada na Figura 8 está relacionado com a resolução do RMN, pois quanto maior B_0 , maior será a variação de energia entre os estados excitados, e consequentemente, maior será a diferença populacional. Esta diferença pode ser prevista pela distribuição de Boltzmann, tal que:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{\Delta E / k_B T} \quad (14)$$

onde n_α e n_β são as populações de spins nos estados alpha e beta respectivamente, k_B é a constante de *boltzmann* e T é a temperatura.

Os spins nucleares quando imersos em uma região onde há a presença de um campo magnético, adquirem movimentos de rotação em torno do eixo do campo aplicado ($\omega_0 = \gamma * B_0$). Este movimento é conhecido como precessão, e tem formato cônico.^[56] A frequência do movimento de precessão tem dependência linear com a força do campo magnético e com a constante magnetogírica do núcleo, sendo que quanto maior o campo, maior a frequência de precessão.

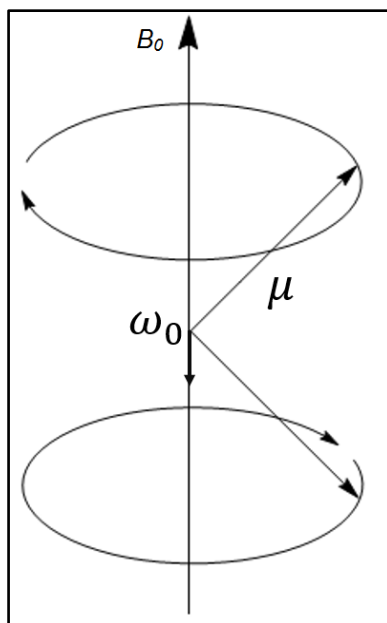


Figura 9: Representação do movimento de precessão do momento magnético nuclear em torno do campo magnético para um núcleo com $I=1/2$ e $\gamma>0$.^[53]

Uma radiação eletromagnética terá eficiência na transição entre os níveis de energia se atender a condição de Bohr ($\Delta E = h \cdot \nu$). Relacionando esta condição com a equação da dependência da frequência de precessão com o B_0 , podemos aferir que uma amostra só sofrerá os efeitos da ressonância magnética nuclear quando a frequência da radiação incidente for igual à frequência de precessão do núcleo.^[53]

Apesar de existirem spins orientados paralelos e antiparalelos ao campo magnético externo, a RMN trabalha com a resultante da diferença populacional, ou seja, dá-se o nome de Magnetização Resultante (M_0) a diferença entre os spins no estado alpha e beta. Sendo assim, nos próximos tópicos discutiremos as rotinas experimentais frequentemente utilizadas na ressonância, com a denominação M_0 .^[56]

A seguir serão discutidas as principais sequências de pulsos usadas em RMN de baixo campo para obtenção dos tempos de relaxação longitudinal, transversal, e o sinal de RMN por decaimento livre de indução (FID) e coeficiente de difusão.

1.2.1. Tempo de relaxação longitudinal (T_1)

O tempo de relaxação longitudinal (T_1), também conhecida como relaxação spin – rede, pode ser entendido como a recuperação da magnetização resultante M_0 após a aplicação de um pulso de radiofrequência de 180° . Convencionalmente, diz-se que M_0 está orientada na posição vertical positiva, ou eixo z das coordenadas. Então é aplicado um pulso capaz de orientar esta magnetização para o eixo vertical negativo, ou $-z$, e então lê-se a recuperação desse sinal em z, determinando T_1 . Esse mecanismo dá-se pela troca energética entre os spins e o meio. Ao retornarem para o eixo z, os spins perdem o excesso de energia para o meio, que então sofre um pequeno aumento na temperatura, caracterizando um processo entálpico.^[53] Esta perda energética é necessária para que a magnetização resultante atinja o estado de equilíbrio térmico. A relação entre a recuperação do sinal, e o tempo para que este processo termine é exponencial, da seguinte forma:

$$M_z(t) = M_0 * \left(1 - 2e^{-t/T_1}\right) \quad (15)$$

onde M_z é a magnetização em função de coordenada z, M_0 é a magnetização no instante inicial e T_1 é o tempo de relaxação longitudinal. O diagrama de pulsos pode ser visto na Figura 10(a). Num primeiro instante, tem-se a aplicação de um pulso de 180° transferindo M_0 para o sentido $-z$. Após um intervalo t, aplica-se um pulso de 90° para que ocorra a recuperação total do sinal no eixo z. Este processo repete por várias vezes, até que se adquira os valores de M_0 ao longo do tempo, e então gera-se o gráfico de recuperação, como mostra a Figura 10(b).

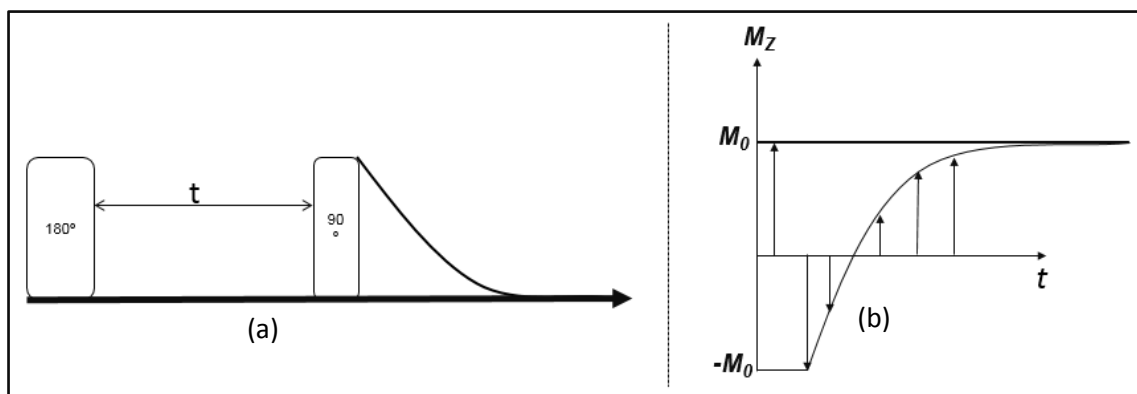


Figura 10: ilustração da sequência de pulsos de inversão-recuperação utilizada numa rotina para determinação de T_1 (a) e retorno da magnetização ao estado de equilíbrio.

O conhecimento do valor de T_1 de uma amostra é de suma importância numa rotina laboratorial, uma vez que por meio desse parâmetro e que a magnetização possa ser recuperada no eixo z. Sendo assim, para ter uma confiabilidade no ensaio faz-se a determinação de T_1 e então, multiplica-se este valor por 5 unidades, que é o tempo necessário para que mais de 99% da magnetização seja recuperada.

1.2.2. Decaimento Livre de Indução (FID)

Os estudos de indução nuclear foram iniciados por Felix Bloch e Edward Mills Purcell nos anos 40, no qual foram agraciados com um Prêmio Nobel de Física em 1952.^[58] Esta metodologia abriu portas para vários outros estudos no campo da ressonância magnética nuclear. O FID baseia-se na aplicação de um pulso de radiofrequência de 90° na amostra, transferindo a magnetização para o plano transversal (xy), e então por meio de uma bobina localizada neste plano, lê-se o decaimento da magnetização livre da indução até que se atinja o equilíbrio, configurando o retorno para o eixo z.

No âmbito da RMN-BC, o FID fornece informações à respeito de características químicas das amostras de petróleo, como por exemplo o Índice de Hidrogênio Relativo (IHR), muito utilizado nos estudos de petróleo e suas frações.^{[59],[60]} Na Figura 11 podemos observar uma curva característica do FID, onde observa-se que a magnetização decai até o valor zero.

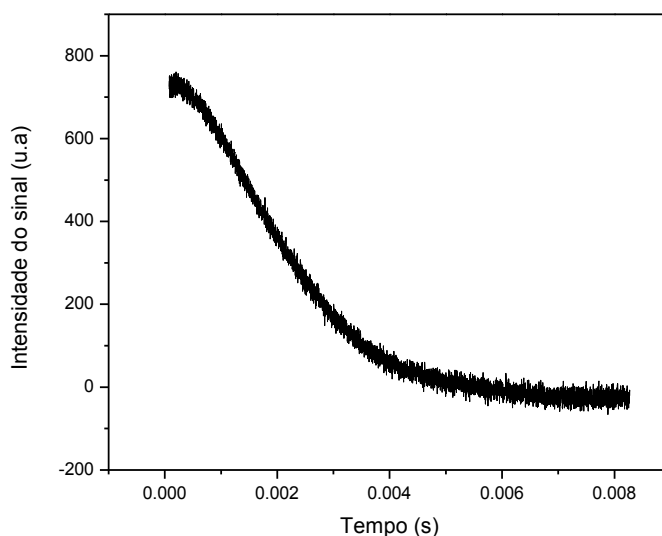


Figura 11: Curva típica do decaimento livre de indução (FID)

Para calcular o IHR de uma amostra baseado nos experimentos FID, utilizamos a seguinte relação:^[59]

$$IHR = \frac{A_{amostra}m_{\acute{a}gua}}{A_{\acute{a}gua}m_{amostra}} \quad (16)$$

onde $A_{amostra}$ e $A_{\acute{a}gua}$ é a média aritmética dos cem (100) primeiros pontos das amplitudes referente ao FID da amostra e da água respectivamente, e $m_{\acute{a}gua}$ e $m_{amostra}$ são as massas de água e amostra.

1.2.3. Tempo de relaxação transversal (T_2)

O tempo de relaxação transversal (T_2) é determinado pela sequência CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), conhecida também como o tempo de relaxação spin-spin. Por meio dessa sequência mede-se o tempo para que ocorra o desaparecimento da magnetização no plano transversal e recuperação da mesma no plano z (Figura 12).^[55,60] A sequência consiste na aplicação de um pulso de 90° , seguido por n pulsos de radiofrequência que induzem sucessivas recuperações gerando um trem de ecos de spins, como mostra a Figura 13. A medida que a análise avança, a relaxação da magnetização ocorre e a amplitude do eco de spin é gerado a cada pulso de 180° . O componente transversal do vetor magnetização $M_{xy}(2n\tau)$ é medido e a curva de decaimento resultante é descrita em uma função exponencial, como mostra a equação 16.

Inicialmente, a magnetização em x é nula. Após a aplicação do pulso de 90° , esta magnetização é projetada no eixo x, e assim inicia-se o movimento de precessão dos spins em torno de z. Após 200 ms é aplicado um pulso de 180° , que tem a finalidade de refocalizar a magnetização resultante em $-x$, e neste instante é formado o primeiro eco. Esta dinâmica continua até que a magnetização retorne completamente ao eixo z.

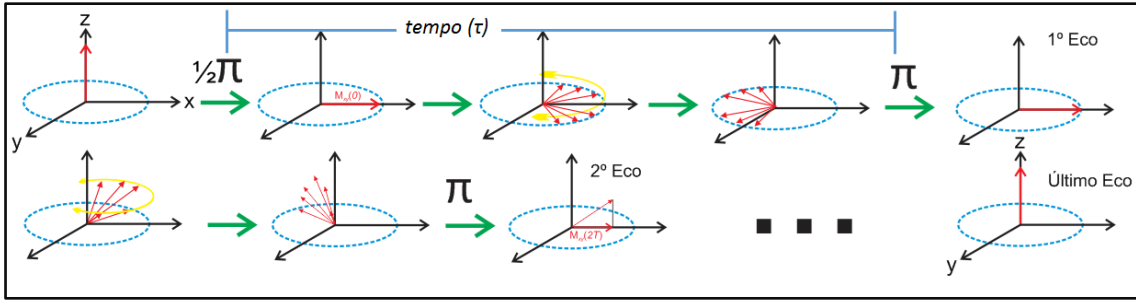


Figura 12: Diagrama vetorial mostrando a dinâmica dos spins nucleares resultantes em sequência de pulsos de CPMG.

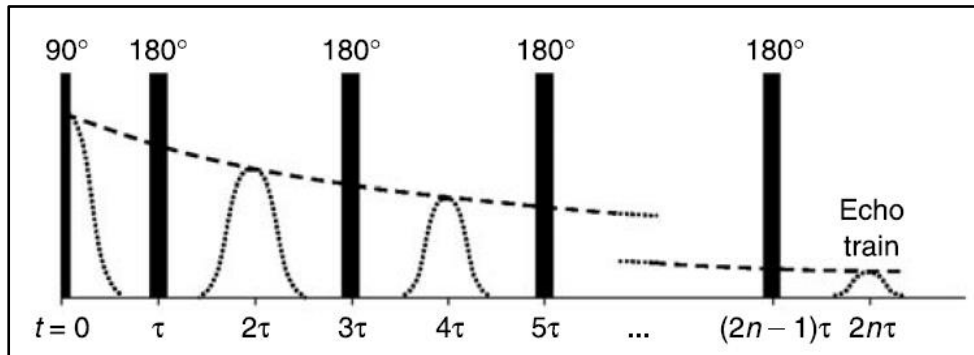


Figura 13: Diagrama de blocos para a sequência de pulsos de CPMG.^[61]

O processo descrito na Figura 12 ocorre concomitantemente ao processo de inversão e recuperação, porém a perda da coerência de fase caracteriza um fenômeno dos momentos magnéticos individuais, sem alterar a energia do sistema (processo entrópico), diferentemente do T_1 que perde energia para o meio e a leitura é feita pela magnetização resultante.^[53]

A equação característica do decaimento de relaxação transversal, como é exponencial e definida pela constante de tempo T_2 , tal que:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (17)$$

onde $M_{xy}(t)$ é a magnetização transversal no instante t e T_2 é o tempo de relaxação transversal.

1.2.4. Difusão Molecular

Do ponto de vista físico, a Difusão Molecular é baseada em movimentos aleatórios (brownianos) que são influenciados por algumas condições do meio, como concentração, temperatura e pressão. A primeira lei de Fick descreve a

dependência do fluxo de difusão (j) de uma substância em função do coeficiente de difusão (D) e da variação da concentração em função da posição, tal que: [62]

$$J(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (18)$$

Considerando que a conservação da massa é assegurada pela equação da continuidade, pode-se escrever a segunda lei de Fick da difusão:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{D \partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (19)$$

Pela ótica da Ressonância Magnética Nuclear, a difusão molecular é fundamentada nos movimentos aleatórios translacionais devido à energia térmica do meio. Os experimentos são realizadas por meio de pulsos de gradiente de campo magnético.[63] A partir do momento em que os pulsos de gradiente de campo magnético conseguem controlar as frequências de precessão de spins nucleares, então, as posições espaciais dos núcleos podem ser codificadas.[64]

Desde a década de 60 que as sequencias de pulsos são utilizadas para investigar aspectos relacionados à tamanho e estrutura molecular. O primeiro estudo conhecido utilizando a técnica de ecos de spin com gradientes de campo pulsados (PFGSE) para determinar o tamanho de gota em emulsões de petróleo foi publicado por *Tanner e Stejskal*. [65], [66] Os princípios básicos de uma rotina consiste de um pulso de rf de 90° seguido por pulso de 180° espaçados por um tempo τ . O resultado da aplicação desta sequência é um eco de spin que é coletado depois de um tempo de 2τ . Antes e depois do pulso de 180° são aplicados dois pulsos de gradiente de intensidade absoluta g e duração δ , separados por um intervalo de Δ . A amplitude dos ecos de spins na presença ($g>0$) e ausência ($g=0$) dos pulsos de gradiente são medidos.[64]

Na ausência de gradiente, o eco de spin é adquirido em uma região de campo magnético homogêneo e, portanto, $M_{xy}(2\tau, g = 0, \Delta, \delta)$ é independente da distribuição espacial dos spins na amostra. Por outro lado, quando $g>0$ o primeiro pulso de gradiente impõe um campo magnético não homogêneo gerando uma perda na coerência de fases dos spins de tal forma que depende da posição dos núcleos no momento em que o gradiente é aplicado. Na ausência

de difusão, o segundo pulso de gradiente teria o propósito de inverter os deslocamentos de fase. No entanto, uma vez que as moléculas difundem e alteram a sua posição durante o tempo de difusão Δ , a reorientação é incompleta e a amplitude do eco que é registrado no momento 2τ é menor do que M_{xy} ($g = 0$). Por esta razão, $0 < M_{xy}(2\tau, g, \Delta, \delta) < M_{xy}(2\tau, g = 0, \Delta, \delta)$, tal que

$$R = \frac{M_{xy}(2\tau, g, \Delta, \delta)}{M_{xy}(2\tau, g=0, \Delta, \delta)}; 0 < R < 1$$

onde R é denominado a taxa de atenuação dos ecos de spins, também chamado de I/I_0 .^[63]

Em 1970 Tanner introduziu uma nova forma de se medir o coeficiente de difusão por RMN denominado de Eco de Spin Estimulado (PFGSTE).^[67] A diferença entre o PFGSTE e PFGSE está na substituição do pulso de rf de 180° por dois de 90° , como pode ser visto na Figura 14. Esta nova rotina é muito útil quando estão sendo analisados amostras que apresentam significativas diferenças nos valores de T_1 e T_2 , bem como sistemas que apresentam grande área superficial, como no caso das emulsões.^[64]

Em virtude do segundo pulso de 90° , a direção do vetor magnetização é deslocado de forma que sua componente transversal é posicionada na direção longitudinal, onde a relaxação é mais lenta. Já o terceiro pulso de 90° reposiciona a magnetização no plano transversal, e como resultado, um eco de spin estimulado é formado. Esta nova configuração dos pulsos de rf permitem que o tempo de difusão (Δ) inibe ou reduz efeitos deletérios sobre o sinal-ruído, quando comparado com a PGSE. Esta nova metodologia impulsionou inúmeros trabalhos experimentais em relação a emulsões por RMN.

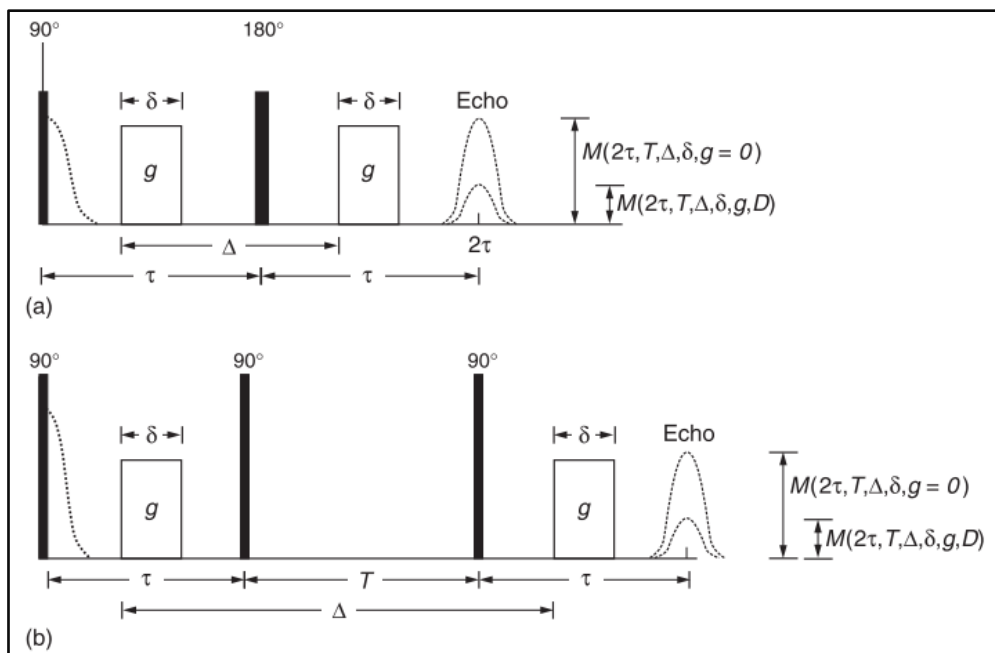


Figura 14: Sequências de pulsos de PGSE (a) e PGSTE (b).^[64]

Outras sequências de pulso também são utilizadas para a quantificação da distribuição do tamanho de gotas de emulsões. Aichele e colaboradores^[68] estudaram a eficiência da técnica de gradiente de campo pulsado com edição de difusão (PFG-DE), desenvolvida por Hurlimann e colaboradores.^[69] Os resultados obtidos foram idênticos quando comparados com a tradicional PFGSTE. A grande vantagem da PFG-DE é que ela permite determinar a distribuição do tamanho de gotas e o T_2 das emulsões simultaneamente. A sequência de pulsos da PFG-DE é parecida com a da PFGSTE, no entanto é adicionado um trem de pulsos de 180° após o terceiro pulso de 90° que conseguem atenuar os ecos dos spins, gerando então o valor de T_2 . Bernewitz^[70] também utilizaram a sequência PFG-DE para caracterizar emulsões múltiplas ($A_1/O/A_2$). Os autores utilizaram tanto a RMN de baixo campo e alta resolução para análise das emulsões. Os resultados foram confirmados pela Microscopia Confocal de Varredura a laser. Além dos resultados de DTG, os autores também mensuraram a relaxometria e a razão de fase dispersa, bem como a aplicação de agentes relaxantes para investigar detalhes moleculares de fenômenos de transporte na liberação controlada de ingredientes encapsulados.

Neste trabalho de mestrado foi utilizada uma sequência de pulsos denominada de DROPTRIG, desenvolvida pela *Oxford Instruments*.^[71] Ela

difere-se da PFGSTE por apresentar um pulso inicial de 180° , o qual tem a função de atenuar o sinal da fase contínua, e um pulso de gradiente posterior ao segundo pulso de 90° que tem a função de eliminar interferências que possam estar presentes na amostra.^[55] A Figura 15 ilustra o diagrama de blocos desta sequência. Como pode-se observar, ela apresenta um pulso de 180° seguido por três pulsos de 90° , com três pulsos de gradiente intercalando-os.

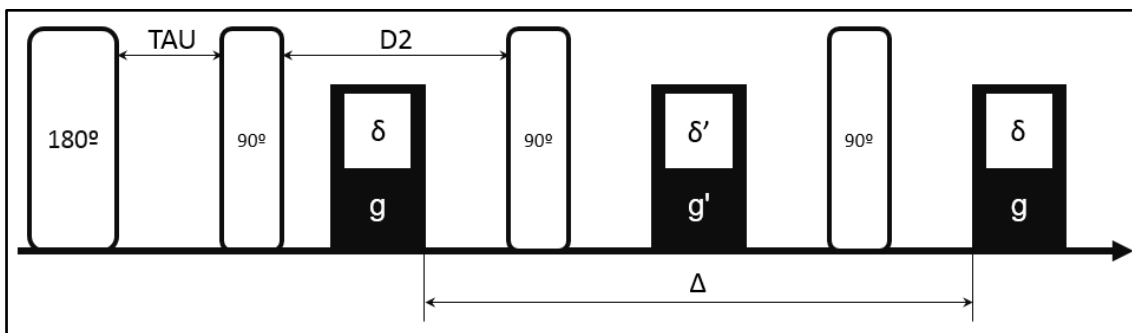


Figura 15: Diagrama de blocos da sequência de pulsos DROPTRIG, utilizada para determinar a DTG das emulsões estudadas neste trabalho. Adaptado.^[55]

Como pode ser observado na Figura 15, após a aplicação do pulso de 180° espera-se um tempo TAU e aplica-se um pulso de 90° . O tempo TAU é dependente do sistema a ser analisado. Lembrando que estamos discutindo uma rotina para analisar emulsões, onde há duas componentes, água e petróleo, que irão relaxar em tempos diferentes. Assim é necessário que se faça uma análise prévia na fase contínua (petróleo) para determinação do valor de TAU, também dito como TAU NULO, para garantir que o valor da magnetização desta matriz tenha o menor valor possível, o que certifica que a leitura é feita somente nos spins da fase dispersa (água).

Após TAU aplica-se o primeiro pulso de 90° que transfere a magnetização para o plano transversal, seguido de um pulso de gradiente que tem a função de codificar a posição espacial desta magnetização. O segundo pulso de 90° tem a função de impedir, ou ao menos dificultar, a atenuação do sinal pelo processo de relaxação transversal durante o intervalo Δ . O segundo pulso de gradiente de duração δ' e intensidade g' tem a função de “limpar” a magnetização transversal. Por fim, o último pulso de 90° tem a finalidade de levar a magnetização novamente para o plano transversal e então é feita a leitura espacial destes por

meio do último pulso de gradiente, idêntico ao primeiro, fazendo estão a leitura da posição final dos spins e mensurando a difusão dos mesmos.^[71]

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Investigar como a variação nos teores da fase dispersa de emulsões do tipo água/óleo com a viscosidade. Além disso, propor uma metodologia para estimar a viscosidade de emulsões com base em medidas de RMN-BC.

2.2. Objetivos Específicos

- Correlacionar a viscosidade com a taxa de cisalhamento e o teor de fase dispersa;
- Determinar a distribuição de tamanhos de gotas (DTG) de emulsões de petróleo;
- Influência dos teores da fase dispersa na viscosidade das emulsões a/o.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realização deste trabalho foram utilizados três equipamentos, a saber: um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear; um Reômetro rotacional; um Microscópio óptico. Os equipamentos estão localizados no LabPetro e as amostras de petróleo utilizadas foram adquiridas junto a LabServ. A seguir serão discutidos a metodologia utilizadas para desenvolvimento desse estudo.

3.1. Equipamentos utilizados

3.1.1. RMN de baixo campo

O equipamento de RMN utilizado neste trabalho foi um Maran Ultra 2, de fabricação da *Oxford Instruments Molecular Biotoools Ltd*, capaz de fornecer um campo magnético de 52 mT (2.2 MHz para o núcleo de ^1H). O Maran possui três módulos: magneto, controlador de temperatura, controladores eletrônicos. O magneto é composto por um par de ímãs paralelos e separados em aproximadamente 60 mm, o qual é responsável por produzir o campo magnético

externo (B_0). O *probe*, local onde é inserida a amostra tem 51 mm de diâmetro e fica localizado no centro entre as duas placas do magneto, para garantir uma maior homogeneidade de B_0 sobre a amostra.



Figura 16: Imagem do espectrômetro de RMN (na foto do interior do RMN (b), podem-se observar a posição das duas placas do ímã que produzem o campo magnético (B_0) e a posição do *probe*, onde as amostras são inseridas para a realização das análises.

Para correta centralização do porta amostras, utiliza-se um gabarito para garantir que a mesma seja inserida na região de maior homogeneidade do campo magnético.

3.1.2. Reômetro

O reômetro utilizado neste trabalho é de modelo rotacional Anton Paar QC, de geometria cone-placa, no qual é acoplado à um banho termostático para garantir que as temperaturas dos ensaios não sofram significativas variações (30°C) (Figura 17), pois sabe-se que as curvas de fluxo são sensivelmente influenciadas pelo gradiente de temperatura. Por meio das curvas de fluxos obtidas pelo reômetro, foi possível determinar os valores dos índices de consistência, pseudoplasticidade e da viscosidade aparente para cada emulsão estudada.

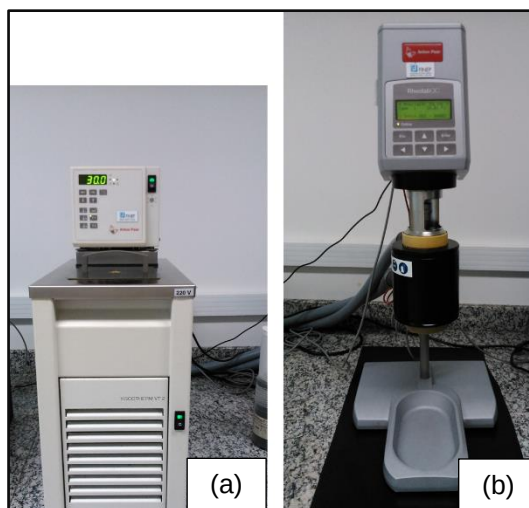


Figura 17: Imagem do banho termostático (a) e do Reômetro rotacional (b).

3.1.3. Equipamento auxiliar

Para a preparação de todas as emulsões analisadas foi utilizado um homogeneizador mecânico Ultra Turrax T25 Digital, no qual opera na faixa de 500 a 24.000 rpm. Ele cisalha a mistura água e óleo a fim de se obter a melhor dispersão possível. O agitador mecânico possui potência de 800 W e frequência 50/60 Hz.

3.2. Metodologia

3.2.1. Seleção de Amostras

As amostras foram selecionadas em três grupos diferentes. No primeiro bloco estão as amostras de petróleo utilizadas para desenvolver um modelo de viscosidade para emulsões de petróleo. No segundo grupo, tem-se as amostras selecionadas para os testes de validação da metodologia utilizada no problema e por fim, foram selecionadas outras amostras de petróleo para os estudos difusiométricos.

3.2.1.1. Amostras para modelagem

As amostras de petróleo foram selecionadas de acordo com suas características físicas e químicas, como podem ser vistas na Tabela 3. A faixa de °API utilizada, de 18,7 a 28,3, abrange desde petróleos pesados até petróleos

médios, de acordo com a classificação da ANP. Se olharmos pelo lado da produção, essa faixa de °API abrange cerca de 82% dos petróleos produzidos no Brasil nos últimos 5 anos (dados relativos à produção entre 2010 a 2014). [10,72–75]

Os teores de água nas amostras brutas foram determinados pelo método de Karl Fisher (ASTM D4377).^[76] Como pode ser observado pela Tabela 3, as amostras S₄ e S₅ apresentaram valor alto de BSW (*Basic Sediment and Water*)^[77] ao passo que as outras amostras apresentaram teor de água e sedimentos inferior a 0,75%(m/m). Porém, vale ressaltar que todas amostras passaram pelo processo de desidratação antes de serem utilizadas. Para tal, adicionou-se 250 µL de um desmulsificante comercial, homogeneizou-se mecanicamente por 5 minutos e em seguida aqueceu-se em banho Maria as temperaturas de 40, 60 e 80 ± 5°C. Com auxílio de uma centrífuga, foram desidratadas em 1.400, 1.600 e 2.000 rotações por minutos (rpm). As análises do teor de água após os processos de desidratação foram realizadas de acordo com Perini.^[78]

As amostras apresentam número de acidez total (NAT)^[79] variando entre 0,33 e 1,87 mg KOH/g óleo. Como pode-se observar, duas delas são consideradas não ácidas (NAT<1,0 mg KOHg⁻¹ óleo), ao passo que as outras são consideradas ácidas (NAT>1,0 mg KOHg⁻¹ óleo). Já a viscosidade aumentou para os óleos mais densos. Pode ocorrer de uma amostra ser mais leve que outra e mais viscosa, que é o caso de petróleos parafínicos.

Quanto a salinidade das amostras (IST) determinadas pela ASTM D6470^[80], pode-se observar que o petróleo mais leve tem maior teor de sal. Outra relação mais evidente é a correlação entre o BSW e o IST, sendo que quanto mais água presente no petróleo bruto, maior a capacidade de solubilizar sais, tornando-o mais salgado. Todas as características físicas e químicas das amostras estão apresentadas na Tabela 3. A presença de água e/ou sedimentos podem levar a problemas operacionais como corrosão de equipamentos, formação de emulsões, redução da taxa produção.^[28]

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas das amostras de petróleo utilizadas para modelagem.

Análises	S₁	S₂	S₃	S₄	S₅	ASTM
BSW (%v/v)	0,05	0,75	0,30	9,0	39,0	D4377
Densidade a 20°C (gcm ⁻³)	0,9380	0,9187	0,9143	0,8868	0,883	D5002
Gravidade API (°API)	18,7	21,9	22,7	27,4	28,3	D1298
NAT (mg de KOHg ⁻¹)	1,87	1,44	1,25	0,33	0,33	D664
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	150,5	65,3	53,0	27,0	27,2	D7042
IST NaCl (ppm)	248	289	283	8.756	19.021	D6470

3.2.1.2. Amostras para validação

As amostras utilizadas para validação possuem uma semelhança maior entre si quando comparada com o grupo das amostras utilizadas para modelagem. Podemos ver na Tabela 4. A gravidade API está na faixa de 21,7 a 22,3, compreendendo petróleos pesados. Neste caso todas as amostras são classificadas como petróleos ácidos (NAT>1,0 mgKOHg⁻¹) e o índice de salinidade total tem uma certa relação com o BSW, conforme discutido anteriormente. A amostra S₉, que possui em BSW de seis a dez vezes menor que as demais, também apresentou IST muito inferior. As propriedades físicas e químicas das amostras para validação estão na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas das amostras de petróleo utilizadas para validação.

Análises	S₆	S₇	S₈	S₉	S₁₀	ASTM
BSW (%v/v)	0,30	0,50	0,50	0,05	0,50	D4377
Densidade a 20°C (gcm ⁻³)	0,9199	0,9192	0,9185	0,9167	0,9164	D5002
Densidade API (°API)	21,7	21,8	21,9	22,2	22,3	D1298
NAT (mg de KOHg ⁻¹)	1,49	1,37	1,44	1,41	1,22	D664
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	69,6	67,4	65,6	59,7	58,4	D7042
IST NaCl (ppm)	441	643	624	76	661	D6470

3.2.2. Preparo das emulsões

Para preparar as emulsões, utilizou-se uma balança analítica e o misturador Turrax, descrito no item 3.1.4. Por se tratar de amostras viscosas e de difícil manipulação, foi mais viabilizado trabalhar com percentagens em massas do que volumes. A água deionizada foi utilizada como fase dispersa, na qual teve seu teor variando entre 5 a 45%, com incremento de 5%. Sendo assim, cada petróleo deu origem à 9 emulsões.

O tempo de mistura utilizado e a rotação aplicada foram de 180 segundos e 6000 rpm respectivamente. As emulsões derivadas do petróleo S_n foram denominadas de E_n , com n variando de 1 a 10.

3.2.3. Aquisição de Dados por RMN

A discussão dos métodos de aquisição dos dados experimentais será dividida em 2 partes. Numa primeira divisão, apresentaremos os procedimentos experimentais para obtenção dos dados relaxométricos e de decaimento de indução livre (FID) das amostras de S_1 a S_{10} , bem como foram os ensaios com as emulsões proveniente destas amostras para obtenção das relações entre os dados relaxométricos e reológicos. Por fim, discutiremos como realizaram-se as medidas difusiométricas.

3.2.3.1.1. Decaimento de Indução Livre - FID

Como discutido no item 1.1.2, o FID é baseado no tempo que uma amostra demora para ter o decaimento livre de indução. A partir das curvas FID, é possível determinar o índice de hidrogênio relativo (IHR), parâmetro de comparação do sinal da amostra com sinal da água para a mesma massa. Para tal, o número de *scans* (NS) necessariamente precisa ser o mesmo, pois é baseado na intensidade do sinal que se calcula o IHR. Os principais parâmetros experimentais para se determinar as curvas FID das amostras podem ser vistos na Tabela 5, onde o RD (tempo de reciclo) é o tempo de espera entre as aquisições; NS (Número de Scans) é a quantidade de ciclos numa medida experimental; SI é o número de pontos adquiridos; DW (*Dwell time*) é o tempo entre sucessivas aquisições de dados.

Tabela 5: Parâmetros instrumentais para a sequência FID

Parâmetro	H ₂ O	S ₁₋₁₀
RD (seg)	15	2-5
NS	8	8
SI	8192	8192
DW (μs)	1	1

3.2.3.1.2. Inversão-recuperação

O conhecimento do valor de T_1 é de suma importância para as análises de RMN, pois é a partir dele que atribuímos os valores corretos de tempo de reciclo para garantir relaxação dos spins nucleares e evitar saturação do sinal. Esta rotina é realizada somente com as amostras desconhecidas, como no caso, os petróleos estudados. Os parâmetros utilizados para uma análise do tempo de relaxação longitudinal T_1 foram RD (5 a 10 segundos) e o NS (8 a 16). Apesar de termos que atribuir um valor de RD antes de sabermos o T_1 , arbitrariamente o colocamos um valor alto para garantir o retorno da magnetização ao estado de equilíbrio.

3.2.3.1.3. CPMG

Para determinação dos tempos de relaxação transversal (T_2) das amostras reproduziu-se o seguinte procedimento. Num primeiro instante, o espectrômetro foi calibrado com uma amostra de 25,0 g de água deionizada. Para esta calibração, são feitas as medidas de tempo de decaimento livre de indução (FID), calibração dos pulsos de 90° e 180°. Por fim determina-se o T_2 da água deionizada para verificar se o espectrômetro foi calibrado corretamente. O T_2 da água deionizada é de aproximadamente 2.7 s.^[60] Feito a calibração corretamente, os valores de T_2 de todas as amostras foram medidos. Os parâmetros experimentais utilizados para realizar a rotina de CPMG podem ser vistos na Tabela 6.

O DW (*Dwell time*) é o tempo entre sucessivas aquisições de dados, sendo que o tempo total de aquisição após o pulso de RF é, portanto, igual a $SI \cdot DW$; SI é o número de pontos adquiridos após o pulso; NS é o número de *scans* de uma rotina. Quanto maior o NS, maior é a razão sinal-ruído dos dados adquiridos; RG significa o ganho do receptor; RD é o tempo de espera entre sucessivos *scans*. Entre uma acumulação/aquisição e outra é esperado um

tempo (tempo de ciclo) para que o sistema retorne ao seu estado de equilíbrio antes da aplicação de pulsos; NECH é o número de ecos produzidos numa rotina; TAU é o tempo entre dois pulsos sucessivos de RF.

Tabela 6: Principais parâmetros experimentais utilizados para uma análise de CPMG. De acordo com as características físicas e químicas da amostra, são ajustados tais parâmetros para realizar corretamente a determinação de T_2 .

Parâmetro	H ₂ O	S ₁₋₁₀	E ₁₋₁₀
DW (<i>Dwell Time</i>) / ms	1	1	1
SI (<i>Points per Echo</i>)	1	1	1
NS (<i>Number of Scans</i>)	4	8-24	16-24
RG (<i>Receiver Gain</i>)	10	10	10
RD (<i>Relaxation Delay</i>) / s	15	2-5	8-15
TAU (<i>90-180 Degree Pulse Gap</i>)	200	200	200
NECH (<i>Number of Echoes</i>)	32.000	4.000-8.000	4.000-16.000

3.2.3.1.4. DTG

As medidas de DTG foram realizadas por meio do gradiente utilizando a sequência de pulsos denominada de DROPTIG. Para mensurar a DTG da fase dispersa, é necessário seguir um determinado algoritmo. Num primeiro instante, faz-se a supressão do sinal da fase contínua, para garantir que o sinal de difusão observado seja apenas da fase dispersa. Para tal, determina-se o valor de TAU (intrínseco de cada amostra) para o menor valor de sinal adquirido. Este valor é denominado de TAU NULO. Ele é dependente de outros parâmetros, como o D₂, D₃ e Δ .

Após a supressão do sinal da fase contínua, faz-se a determinação do valor de difusão (D_d) da fase dispersa. Para tal, pesa-se uma massa de aproximadamente 25,0 gramas da mesma e então obtém-se o valor de D_d da amostra pura. Por fim, fazem-se as análises nas emulsões. Para tal, utiliza-se os parâmetros apresentados na Tabela 7. Também serão apresentados os parâmetros utilizados para as fases dispersa e contínua.

Tabela 7: Parâmetros usados para as diferentes amostras na sequência de DROPTRIG.

<i>Parâmetro</i>	<i>H₂O destilada</i>	<i>Petróleo desidratado</i>	<i>Emulsões</i>
D1 (μS)	100	100	100
D2 (μS)	8.000	6.000	6.000-15.000
D3 (μS)	500-4.500	500-4.500	500-13.000
D4 (μS)	100.000	50.000-100.000	30.000-100.000
D5	1.000	1.000	1.000
SI	256	256	256
NS	4	16-64	16-64
RD (S)	10	4	5
RG	10	10	10
G1 (G)	6.000	25.000	25.000
G2 (G')	50	50	50
TAU (MS)	50	30-140	30-140

3.2.3.1.5. Obtenção das Curvas de Fluxo

A obtenção das curvas de fluxos foi realizada de forma concomitante com as medidas de RMN para garantir que as amostras não sofressem consideráveis mudanças em suas características físicas e/ou químicas. Os ensaios reológicos foram feitos no reômetro. Os experimentos foram realizados ajustando a temperatura do banho em 30°C para possibilitar relacionar os resultados de reologia com os resultados obtidos no RMN. A determinação das curvas de fluxo foi feita por meio da variação da taxa de cisalhamento no intervalo de 100 a 600 s⁻¹, com uma aquisição de pontos a cada 2 s⁻¹. O reômetro é calibrado uma vez por mês pela equipe do laboratório de caracterização, para verificar a precisão e exatidão do mesmo. São utilizados padrões específicos e são determinadas as viscosidades destes óleos minerais em três temperaturas diferentes (20°C, 40°C e 60°C).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RMN no Domínio Do Tempo

Primeiramente foram feitos os experimentos de FID com a finalidade de obter a intensidade do sinal para calcular a quantidade de hidrogênio nas amostras. Para tal, utilizou-se a equação (16) e os FID da amostra e da água. Vale ressaltar que para que o cálculo do IHR seja feito de maneira correta, a razão entre as massas deve tender a 1, e os ensaios de FID devem ser feitos com o mesmo número de *scans*. Esses procedimentos fazem com que eliminemos qualquer interferência no que diz respeito à sensibilidade de aquisição de dados pelo RMN. Com base na média aritmética dos 100 primeiros pontos, que é uma das regiões da curva em tempo onde se tem maior intensidade do sinal, e assim os melhores resultados quantitativos, calculou-se o IHR. Este índice indica qual a porcentagem de Hidrogênio presente nos petróleos, baseado na porcentagem de hidrogênio presente na água (11,11% m/m). Se uma amostra apresentar o valor de IHR igual a 1,2, isto significa que ele possui 20% de hidrogênio em sua composição mássica à mais quando comparado ao mesmo conteúdo de água. A seguir apresentamos os gráficos de FID das amostras S₁₋₅ (Figura 18).

De acordo com a Tabela 3 a gravidade API dos petróleos estudados nesse trabalho aumenta de 18,7 (S₁) para 28,3 (S₅), e isso evidentemente implica em diferenças na composição química das amostras. A tendência é de que quanto maior o °API, menor a quantidade de compostos aromáticos e, conseqüentemente, maior será a proporção H/C, quando comparado com petróleos de °API menores. Desta maneira, quanto maior a intensidade do sinal detectado pela sonda de hidrogênio do espectrômetro de baixo campo maior será o percentual de hidrogênio, o que leva a inferir sobre a gravidade API do óleo. Por meio da análise das curvas de FID das Figuras 18 e sabendo que a intensidade do sinal é dependente da quantidade de prótons presente em cada amostra, podemos observar que do petróleo S₁ a S₅, obteve-se um aumento na intensidade do sinal, o que nos leva a dizer que à medida que o °API foi aumentando, também teve um aumento na quantidade de núcleos ¹H nestes petróleos. Apesar de as escalas não serem iguais, pode-se observar tal fato a partir do FID da água como referência.

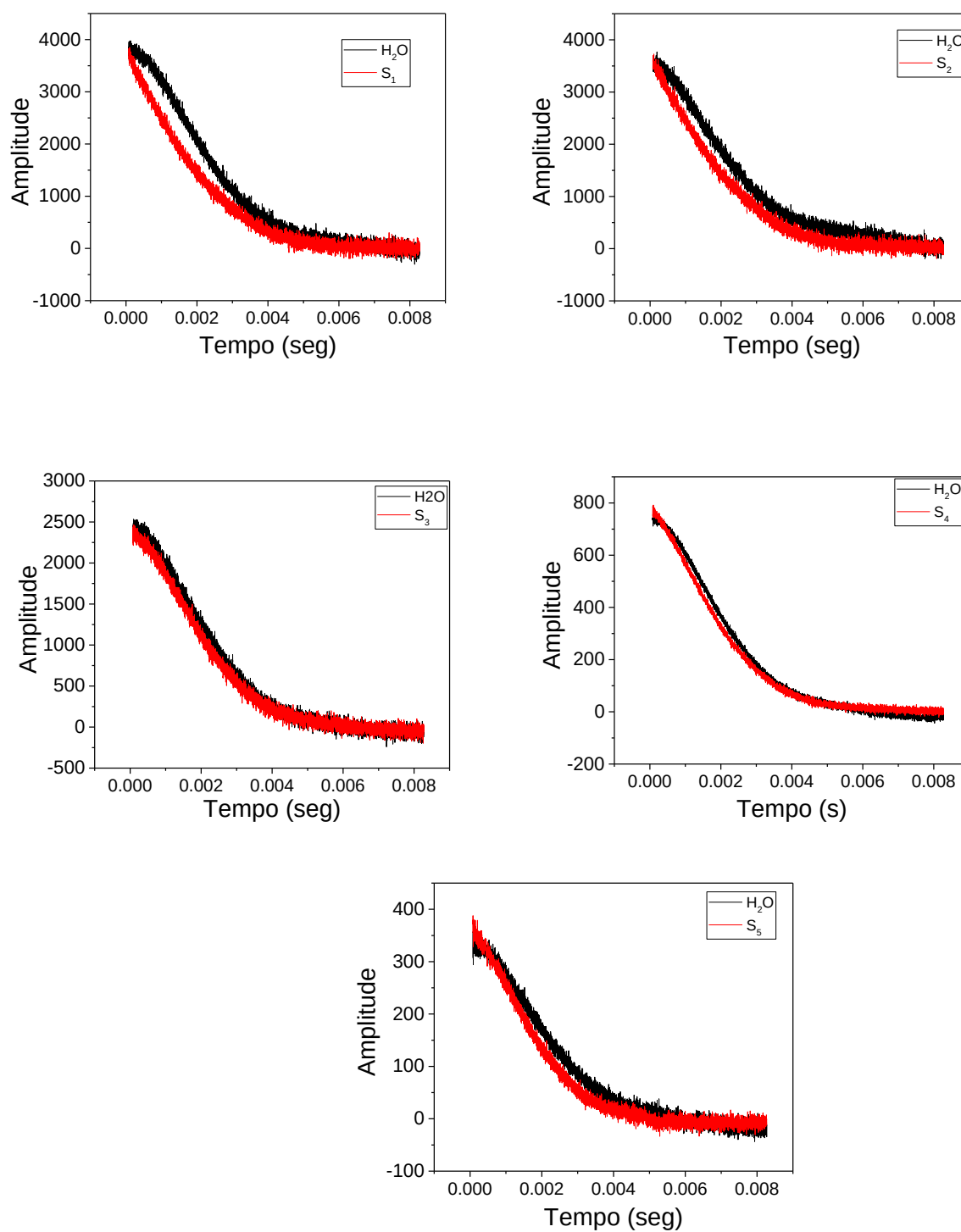


Figura 18: Decaimento de indução livre (FID) dos petróleos S₁ a S₅.

Por meio da equação 16 foi possível obter os valores de IHR, e assim utilizá-los nas correlações com as propriedades reológicas das emulsões. Outra forma de se obter o valor do IHR foi descrito por Morgan e colaboradores^[46], por meio de medidas relaxométricas. Os autores utilizaram amostras de petróleo de T₂ na faixa de 3,78 a 186,64 ms, e propuseram a seguinte correlação:

$$\ln T_2 = 13,067 IHR - 10,481 \quad (20)$$

Por motivos de comparação, fez-se os cálculos de T₂ por meio da equação 20 e também por meio do FID, equação 16, e os dados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Comparação dos Índices de Hidrogênio Relativos calculados por T₂ e por meio da intensidade do sinal adquirido por FID.

Amostra	IHR por T ₂	IHR por FID	Diferença (%)
S ₁	0,9934	0,9576	3,4
S ₂	1,0593	1,0614	0,2
S ₃	1,0942	1,0914	0,3
S ₄	1,1254	1,1010	2,2
S ₅	1,1620	1,1220	3,6

Pode-se observar uma ótima concordância entre os dois métodos de determinação do IHR, porém este trabalho optou pela utilização dos IHR determinados por meio do FID já que a aquisição pela técnica de um único tipo pulso (90°) é mais rápida que CPMG.

Como já discutido anteriormente, os experimentos de CPMG, fornecem curvas de decaimento exponencial das amostras. A partir destas curvas podemos fazer dois tipos de análises: pela Transformada Inversa de Laplace (TIL) que converte o decaimento exponencial em uma curva de distribuição de prováveis valores de T₂ e pelo *fitting* dos pontos, onde determina-se diretamente a constante de decaimento (T₂). Por ser mais eficiente e apresentar uma maneira sistemática para determinação do tempo de relaxação transversal, para realização deste trabalho optou-se pelo *fitting* direto dos pontos, utilizando o software WinFit®.

Por outro lado, a TIL é muito interessante para as análises dos resultados, pois ela consegue mostrar de uma forma clara quantas constantes de decaimento o petróleo ou emulsões possuem. Para ilustrar esta informação, analisaremos a Figura 19. Em 19a estão apresentadas as curvas de decaimento exponencial das 5 amostras de petróleo utilizadas para desenvolvimento do modelo de viscosidade. Verifica-se que o valor da constante de decaimento aumenta com a elevação da densidade API dos petróleos. Por exemplo, para a amostra S_1 que possui $^{\circ}\text{API}$ de 18,7 o valor de T_2 obtido foi de 12,21 ms, ao passo que para a amostra S_5 de $^{\circ}\text{API}$ 28,3 apresentou T_2 igual a 110,19 ms. Para as amostras S_2 , S_3 e S_4 , de gravidade API 21,9, 22,7 e 27,4 os valores de T_2 foram 28,80, 45,46 e 68,34 ms respectivamente. Esses valores estão na Tabela 9 na linha referente a 0% de água, isto é, amostra de óleo. Já em 19b pode-se observar as curvas de distribuição das mesmas amostras da Figura 19(a) após aplicação da TIL, o resultado é a presença de apenas uma componente relaxométrica para a população de spins de hidrogênio contidos no óleo.

Nas Figuras 19(c) e 19(d) são os dados obtidos para a relaxometria das emulsões E_1 . Pode-se observar que a medida que se acrescenta fase dispersa (água emulsionada) o decaimento de CPMG é mais suavizado (19(c)) com relação aos óleos. Ademais, as curvas de distribuição de T_2 mostram dois picos relaxométricos em que o pico da esquerda se refere ao petróleo e da direita é atribuído aos hidrogênios da água emulsionada (19(d)).

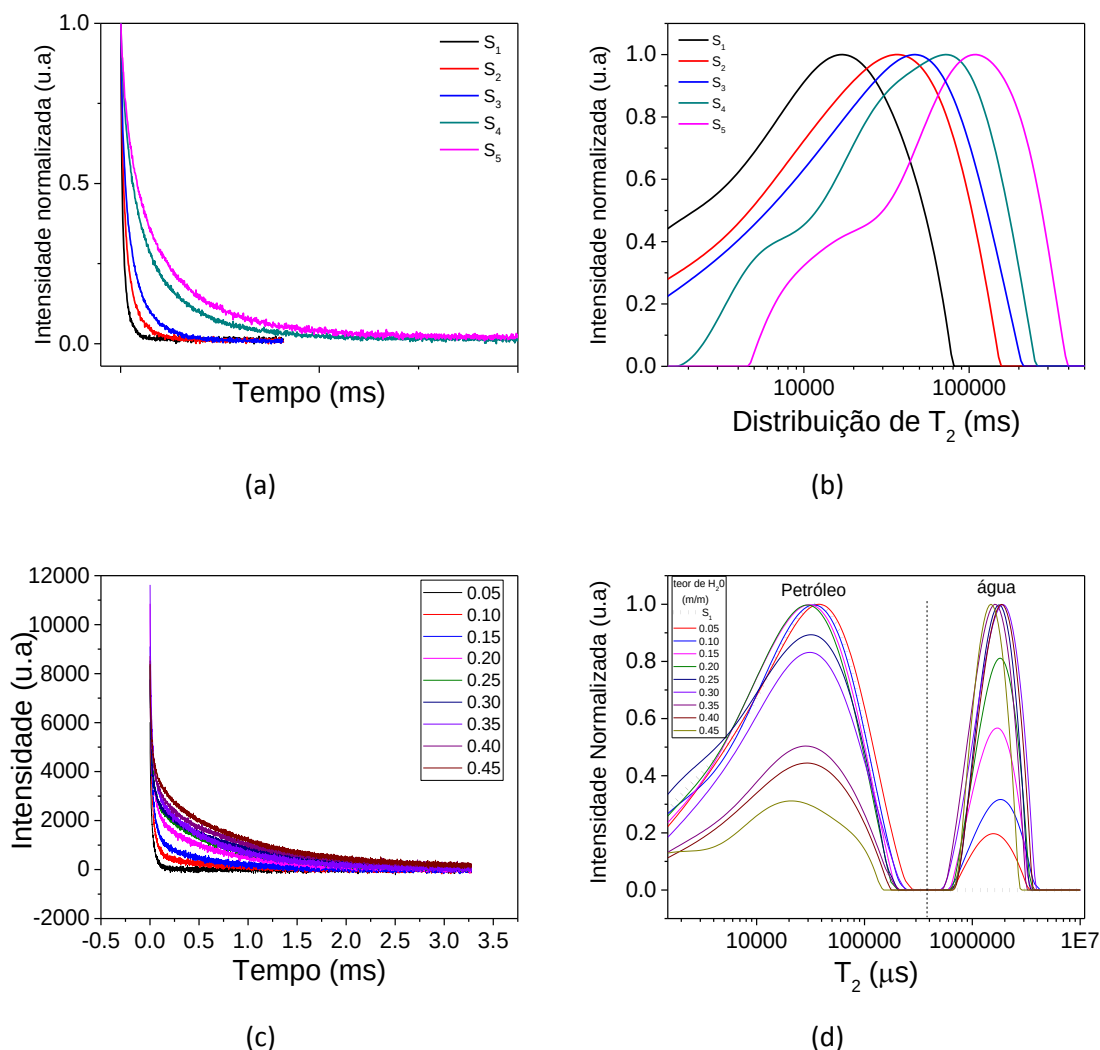


Figura 19: Curvas de decaimento da amplitude com o tempo para experimentos de CPMG dos óleos S_{1-5} (a), bem como as curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (b). Curvas de decaimento para as emulsões E_1 (c), e estas curvas após serem aplicada a TIL, apresentando os dois processos relaxométricos (d).

Para todas as outras emulsões (E_{2-5}) foram feitos os mesmos procedimentos, e em todos os casos, os resultados foram semelhantes. O pico da esquerda, de menor T_2 é produzido pela relaxação dos hidrogênios presentes na fase oleosa, que relaxam mais rapidamente que os hidrogênios presentes na fase aquosa (pico da direita). O menor T_2 de pico para a fase oleosa se baseia no fato de que os núcleos de hidrogênio das moléculas do óleo estão associados a compostos químicos de maior tamanho de cadeia carbônica, o que restringe a mobilidade molecular e assim torna a relaxação transversal mais rápida. Além

disso, verifica-se que a variação do teor de fase dispersa de 5 a 45% (v/v) provocou pequena alteração no pico do óleo e significativo deslocamento de T_2 para o pico da água emulsificada.

Os valores de T_2 da Tabela 9 foram obtidos a partir dos dados relaxométricos das emulsões E_1 a E_5 . Nota-se que os valores de T_2 para o pico do óleo não sofrem considerável variação com a porcentagem volumétrica de fase dispersa. Isto se deve ao fato de que apesar de haver incremento de uma substância distinta (água), o ambiente químico na qual encontram-se núcleos de ^1H dos óleos não foi afetado significativamente. Por outro lado, a variação do teor de fase dispersa aumenta a população de gotas de água e as colisões entre elas. Os dois últimos fatores contribuem efetivamente para a formação de gotas de água de tamanhos maiores, logo uma maior probabilidade de ocorrer a coalescência entre elas (mecanismos de desestabilização das gotas da fase dispersa para produzir água livre), afetando assim de maneira apreciável os valores de T_2 para a água emulsificada. Por fim, o processo de desestabilização produz gotas “mais livres”, isto é, de maior mobilidade molecular, o que acarreta aumento do tempo de relaxação transversal.

Para as emulsões proveniente da amostra S_1 , denominadas de E_1 , verifica-se que o valor de T_2 dos picos do óleo se encontra entre 14,7 e 15,7 ms, ao passo que o T_2 da água emulsificada sofreu uma considerável variação de 1,6 a 2,0 s aproximadamente, valores bem menores que aquele da água livre que é aproximadamente 2,7s ^[48] (gráfico não apresentado). Esta variação pode ser atribuída ao fato de que com o aumento da população de gotas por unidade de volume, aumenta-se a tendência à ocorrência de choque entre elas, provável coalescência, formando então gotas maiores e assim deslocando o T_2 para maiores valores.

Analisando os valores de T_2 para a água, podemos observar uma não simetria entre os mesmos. Tal fato é referente a falta de uma correlação linear entre o aumento da quantidade de fase dispersa em uma emulsão e o aumento de T_2 . Outra hipótese pode ser relacionada ao tempo de homogeneização, que para alguns óleos (mais leves) a mistura foi mais favorecida. Outro fator importante é relacionado às propriedades físicas e químicas dos petróleos. Como foi discutido anteriormente, quanto mais pesado o petróleo maior é a probabilidade destes de possuírem compostos mais pesados, tais como as

resinas, asfaltenos e ácidos naftênicos, que são capazes de deixarem as emulsões mais estabilizadas^{[23],[24]}, sendo assim, os valores T_2 tendem a apresentarem valores de T_2 reduzidos quando comparado com outra emulsão de mesma fase dispersa.

Tabela 9: Valores de tempo de relaxação transversal (T_2) obtidos pelo ajuste bi exponencial das curvas de decaimento de CPMG usando o software *WinFit*® para as emulsões em função do teor percentual de fase dispersa.

	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄		E ₅	
%W	T _{2,o} (ms)	T _{2,a} (ms)	T _{2,o} (ms)	T _{2,a} (ms)	T _{2,o} (ms)	T _{2,a} (ms)	T _{2,o} (ms)	T _{2,a} (ms)	T _{2,o} (ms)	T _{2,a} (ms)
0%	12,2	-	28,8	-	45,5	-	68,3	-	110,2	-
5%	14,7	1550,2	30,1	1980,4	34,9	1390,2	61,5	1383,1	95,4	1180,5
10%	15,6	1670,4	29,9	1460,2	35,7	1800,1	57,3	1465,1	92,4	1360,4
15%	15,1	1610,5	31,1	1870,3	34,2	1881,2	59,0	1874,2	94,5	1571,5
20%	14,7	1920,1	31,2	1840,5	35,6	1906,1	63,8	1841,9	98,0	1871,1
25%	15,5	1880,3	30,2	1590,2	34,6	1932,1	61,7	1983,2	86,9	1970,2
30%	15,6	1960,1	31,9	2030,1	36,1	2310,1	60,8	2037,1	88,3	2072,0
35%	15,7	1610,7	31,9	2030,7	34,9	1860,8	59,8	2032,0	89,4	2165,1
40%	15,3	1880,2	30,7	2190,2	37,6	2408,1	59,5	2079,1	83,9	2129,1
45%	14,8	2030,1	31,2	2400,5	36,8	2331,1	61,2	2400,9	86,0	2242,4

Para sustentar estas afirmações foram feitas medidas de distribuição de tamanho de gota (DTG) de algumas emulsões a partir da amostra S₃. Pode-se verificar na Figura 20 que o valor o diâmetro de gota varia em função da quantidade de fase dispersa e do tempo de envelhecimento. Duas informações valiosas foram obtidas. A primeira é justamente a sustentação das afirmações acerca do aumento no valor de T_2 com o aumento da fase dispersa, pois pode-se observar aumento do diâmetro de gota em função do incremento percentual de água. Outra informação importante é a variação no volume das gotas em função do tempo de envelhecimento, na qual foi pequena, principalmente se olharmos no tempo de 200 minutos. Neste intervalo obtivemos as seguintes variações no diâmetro médio ponderado das gotas: para a emulsão de 5%, o volume teve um aumento da ordem de 7%, variando de 1,19 para 1,28 μm^3 . Já no caso da emulsão de 10%, o aumento observado foi de 8% aproximadamente, saindo de 1,30 μm^3 para 1,41 μm^3 . Para a emulsão de 20% de fase dispersa, o aumento também foi da ordem de 7%, variando de 1,39 μm^3 para 1,50 μm^3 . Esta informação é muito importante no que tange às emulsões, pois sabe-se que se

trata de um sistema instável e dinâmico, ou seja, uma análise instrumental feita após um certo tempo de preparo pode nos levar a resultados diferentes.

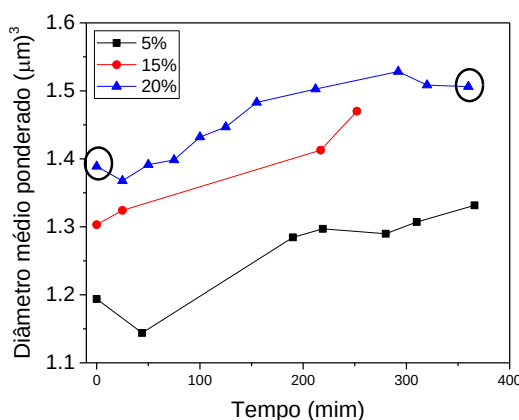


Figura 20: Variação na DTG em função da %w (05%, 10% e 15%) e do tempo de envelhecimento para a mesma amostra de fase contínua.

Agora iremos mostrar os resultados da DTG em dois pontos distintos destacados na Figura 21, para uma mesma amostra (20% de fase dispersa com tempo de mistura de 180 segundos à 3000 RPM). A Figura 21(a) foi obtida a partir da análise da amostra logo após ser preparada. Esperou-se apenas alguns minutos, cerca de 15min, para que o sistema atingisse o equilíbrio estático e térmico. Já a Figura 21(b) foi obtida após cerca de 370 min. O que podemos observar pelas figuras é que no primeiro momento, o pico da DTG foi praticamente uniforme, mostrando que as gotas eram muito similares, com uma variação muito pequena na distribuição do tamanho de gotas. Já na análise após o tempo de 370 min a DTG apresentou uma variação, mostrando um aumento no diâmetro médio das gotas, e também uma variação nos tamanhos (evidenciado pelo alargamento da base do pico apresentado na Figura 21(b)). Apesar de ter ocorrido tal fato, estas ainda estão distante de serem consideradas águas livres, confirmado também pelo tempo de relaxação das mesmas (1,90 segundos). Sabe-se que água livre possui um tempo de relaxação transversal para um RMN de 2,2 MHz da ordem de 2,7 segundos.^[48]

No gráfico temos a atenuação do sinal em função da força do gradiente (G), do tempo de duração dos pulsos (δ) e do intervalo entre o primeiro e último pulso de gradiente (Δ). A conversão dos dados nos valores de DTG é feito por meio da equação 25, e pela distribuição de probabilidade (lognormal). Estas conversões são feitas por meio do Software DROPLETSIZE.

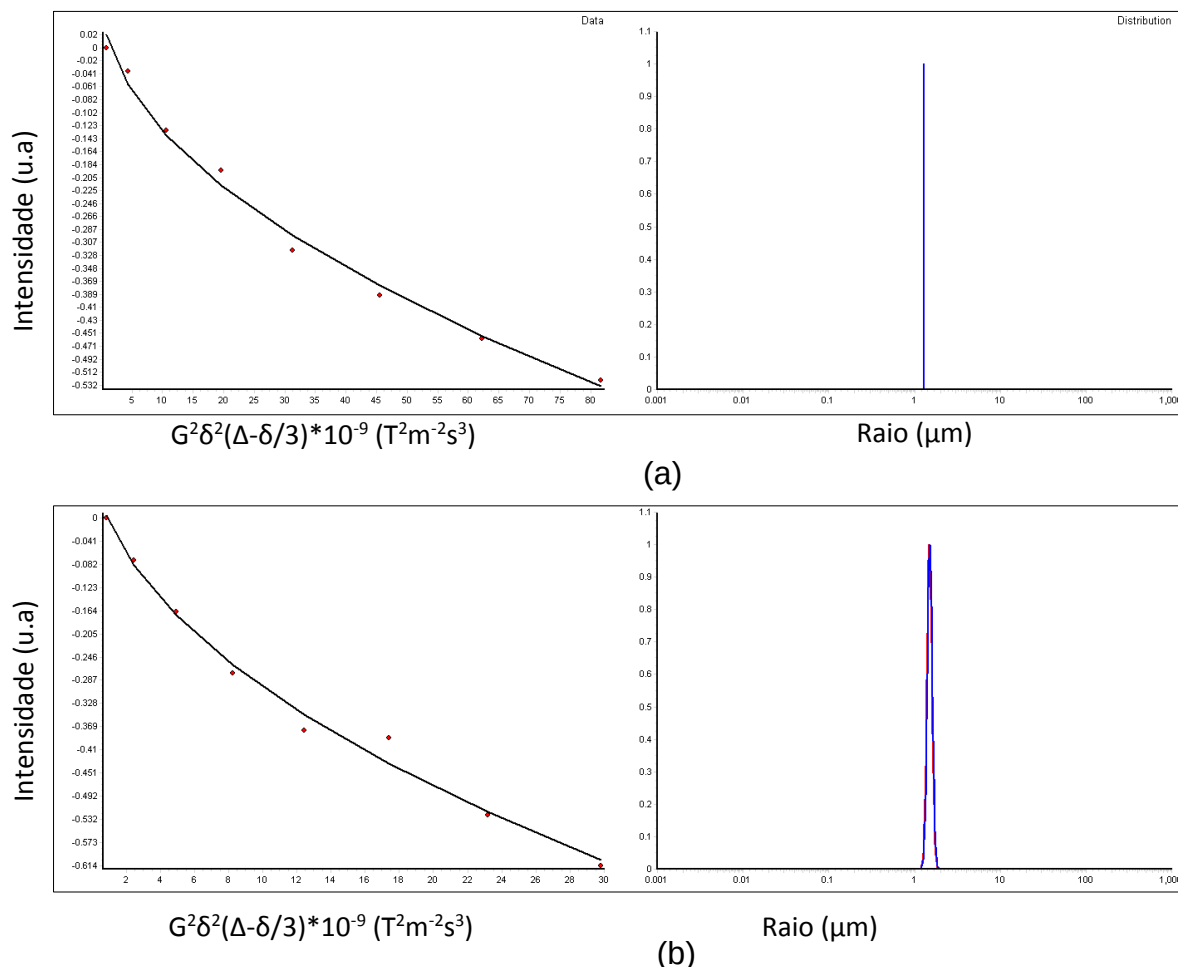


Figura 21: Curva de decaimento do sinal com o termo de gradiente para a análise realizada 15 minutos após a emulsão ter sido preparada (a) e curvas de DTG para a emulsão após 370 minutos de preparo (b).

4.2. Reologia

Os testes reológicos foram feitos simultaneamente aos testes relaxométricos para evitar que as emulsões sofressem consideráveis mudanças em suas características. As Figuras 22 (a)-(e) apresenta os resultados das curvas de fluxo obtidas para as emulsões E₁, E₂, E₃, E₄ e E₅, com intervalo de taxa de cisalhamento entre 100 a 600 s⁻¹. Em todos os casos verifica-se o aumento da viscosidade com o incremento de água, fato este explicado porque ao introduzir uma fração de fase dispersa em um campo de escoamento, este se distorce e conseqüentemente a dissipação de energia aumenta, levando então ao aumento da viscosidade do sistema. ^[35] Outra explicação para este fenômeno é o fato das interações hidrodinâmicas aumentarem com o incremento

da fase dispersa, tornando a resistência ao fluxo maior. Sabendo que a viscosidade dinâmica é definida como a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento, assim o coeficiente angular das retas mostradas nas figuras representa a viscosidade dinâmica de cada emulsão. Essa afirmação seria verdadeira se as amostras apresentassem comportamento puramente newtoniano. Porém podemos observar pelas curvas de fluxos apresentadas que a reologia das emulsões estudadas apresentou uma tendência à comportamento de fluidos pseudoplásticos^[81], com o aumento da quantidade de água.

De acordo com a Figura 22, pode-se observar que para os petróleos pesados ($^{\circ}\text{API} < 22,3$) praticamente todas as amostras apresentaram uma pequena variação da viscosidade com o cisalhamento até 25% de fase dispersa, que também pode ser observado pelos valores de n e k da Tabela 10. Acima de 25% houve uma variação um pouco mais acentuada. O modelo de *Ostwald-de Waele* é capaz de descrever tal comportamento, pois leva em conta as constantes de consistência e pseudoplasticidade.^[33,34] Outra informação já esperada e demonstrada na literatura é o fato da viscosidade dos petróleos diminuírem ao passo que a gravidade API vai aumentando (de S_1 para S_5).

Assim, no presente trabalho optou por descrever esta propriedade em função das curvas de potência do modelo supracitado. Independente do comportamento reológico, caso seja newtoniano ou pseudoplástico, as curvas de potência de *Ostwald-de Waele* são capazes de descrever com bastante precisão em ambos os casos.

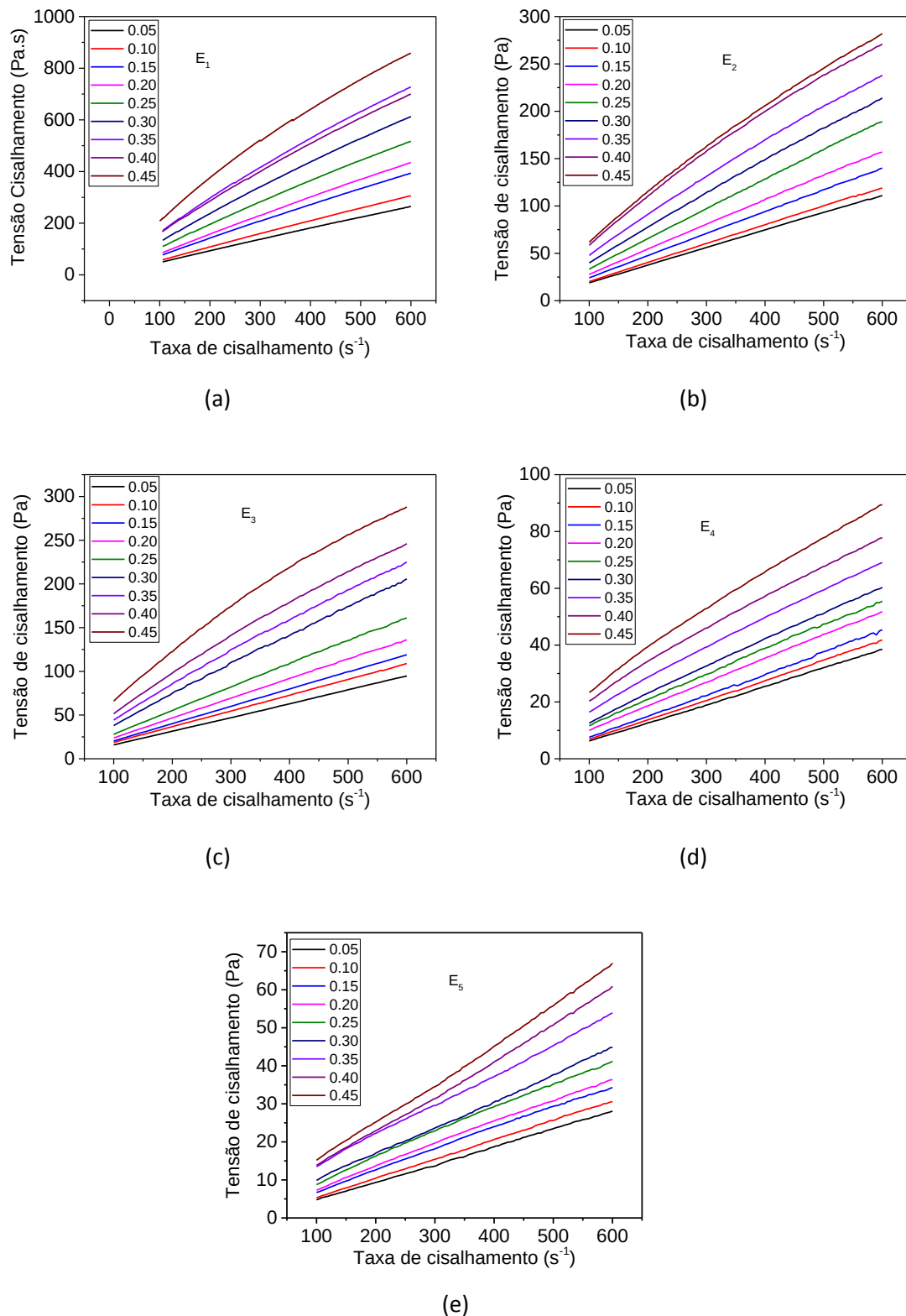


Figura 22: Curvas de fluxos para as nove emulsões produzidas para cada petróleo. O teor de fase dispersa provoca elevação no coeficiente angular de cada curva, isto é, aumento da viscosidade para as emulsões E₁ (a), E₂ (b), E₃ (c), E₄ (d) e E₅ (e). É possível observar o comportamento não-newtoniano das emulsões, principalmente com teores de fase dispersa maiores que 25%.

Observando as Figuras 22(d) e 22(e), observa-se que o comportamento destes petróleos é um pouco diferente dos demais. Primeiramente as emulsões E₄ apresentaram um comportamento praticamente newtoniano para toda a faixa de fase dispersa, as emulsões E₅ tiveram um comportamento de fluido dilatantes. [28,30,31]

Fazendo-se o *fitting* das curvas de fluxos, em termos de curva de potência ($y = a \cdot b^c$), foi possível determinar os índices de consistência (k) e o índice de pseudoplasticidade (n) para cada uma das emulsões estudadas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10, onde verifica-se que o índice de pseudoplasticidade diminui com o incremento de água, o que acentua a tendência das emulsões a evidenciar o comportamento pseudoplástico e a viscosidade tem um aumento significativo nesta faixa ($\eta = \left(\frac{\tau}{\dot{\gamma}^n}\right)$).

Tabela 10: Relação entre os índices de correlação (k) e de pseudoplasticidade (n) para as emulsões provenientes dos óleos E₁, E₂, E₃, E₄ e E₅.

Fase dispersa (% m/m)	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄		E ₅	
	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n
5%	0,1655	0,9564	0,1962	0,9883	0,1590	0,9983	0,0714	1,0231	0,0487	0,9931
10%	0,2446	0,9550	0,2110	0,9867	0,1590	0,9832	0,0714	1,0182	0,0487	0,9798
15%	0,5720	0,9349	0,2634	0,9799	0,2011	0,9870	0,0814	0,9857	0,0581	0,9159
20%	1,1208	0,9331	0,3179	0,9680	0,2156	0,9750	0,0803	0,9308	0,0987	0,8932
25%	1,7164	0,8939	0,3820	0,9700	0,2664	0,9779	0,1221	0,9148	0,1205	0,8544
30%	2,2787	0,8766	0,5436	0,9232	0,3108	0,9511	0,1416	0,8783	0,1746	0,8407
35%	3,6122	0,8314	0,8064	0,8770	0,4916	0,9295	0,2052	0,8396	0,2000	0,8381
40%	3,6632	0,8226	1,2153	0,8234	0,4054	0,8662	0,2229	0,8191	0,2265	0,7674
45%	5,9494	0,7807	1,3345	0,8205	0,9897	0,8175	0,2649	0,7489	0,2736	0,7564

A partir dos dados de k e n obtidos pelas curvas de fluxo, fez-se a correlação destes parâmetros com T₂ e a quantidade de água emulsificada (%w). Os resultados da Figura 23(a) mostram uma correlação com tendência exponencial ($R^2 > 0,98$) entre o índice k e a razão entre o valor do percentual de água (%w) e T₂. Na Figura 23(b) tem-se também uma boa correlação não linear entre os índices n e o produto de IHR pela porcentagem volumétrica de água ($R^2 > 0,91$). O índice n é um indicativo do comportamento pseudoplástico, sendo que quanto menor o valor de n , mais acentuado este comportamento. Verifica-se na

Figura 23(b) e com os dados apresentados na Tabela 10 que a maior parte das emulsões possui comportamento não-newtoniano, isto pode ser observado pelo coeficiente de pseudoplasticidade (n) ser diferente de 1, e a medida que se aumenta a fase dispersa n sofre redução e a viscosidade aparente sofre aumento. Com os valores de n e k , pode-se determinar a viscosidade a qualquer valor de taxa e cisalhamento.

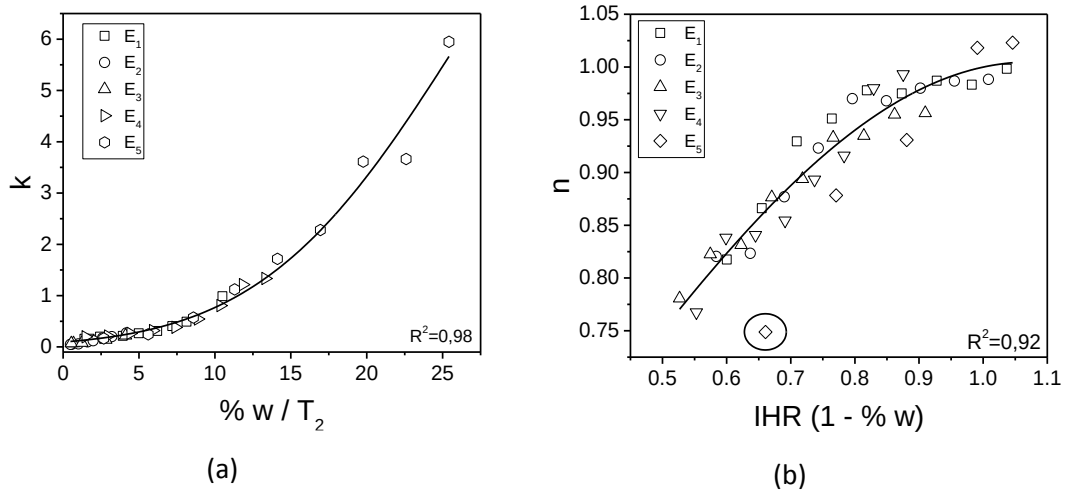


Figura 23: Relação entre os dados relaxométricos e reológicos. Na Figura (a) tem-se a correlação entre T_2 e o índice de consistência, apresentando uma boa correlação exponencial ($R^2 > 0,98$). Na Figura 23(b) a relação entre o índice de pseudoplasticidade e o IHR apresentou um coeficiente de correlação maior que 0,91.

A partir dos gráficos apresentados nas Figuras 23(a) e 23(b), obteve-se as expressões matemáticas da dependência do coeficiente k com o percentual de água emulsificada %w e T_2 (eq. 21), bem como a relação entre os coeficientes n e IHR (eq. 22). Com isso, é possível determinar a viscosidade aparente de uma emulsão com base no T_2 da fase contínua.

$$k = e^{\left(-2,35 + \left(0,24 * \left(\frac{\%W}{T_{2m}}\right)\right) - \left(0,003 \left(\frac{\%W}{T_{2m}}\right)^2\right)\right)} \quad (21)$$

$$n = e^{\left(-1,02 + 1,91(IHR(1-\%w)) - 0,89(IHR(1-\%w)^2)\right)} \quad (22)$$

Pode-se inferir que por meio das equações 21 e 22 que com apenas uma medida direta do T_2 e FID é possível mensurar o valor de k e n , assim como o valor da viscosidade à uma determinada tensão de cisalhamento. Para verificar a exatidão e o quão próximo do valor verdadeiro estas equações podem prever, fez-se a validação para os cálculos de k e n de outras amostras. Por fim, utilizou-se emulsões provenientes de amostras de petróleo, diferentes daquelas utilizadas para obtenção das correlações para averiguar a precisão na predição da viscosidade aparente (taxa de cisalhamento fixa) pelas equações obtidas.

As propriedades físicas e químicas das amostras utilizadas nesta etapa do trabalho estão descritas na Tabela 4. A partir destas amostras, denominadas de S_6 a S_{10} , preparou-se 45 emulsões com teores de fase dispersa entre 5% e 45% (m/m), também com incremento de 5% entre elas. A metodologia utilizada na etapa de validação foi igual àquela descrita na parte experimental, seguindo o mesmo algoritmo e os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 24 e 25.

Inicialmente testamos a equação 21 para prever o valor do índice de consistência (k) a partir de T_2 e da percentagem de fase dispersa ($\%w$). A maioria das amostras testadas apresentaram resultado satisfatório, porém alguns pontos não tiveram a mesma tendência, como pode ser observado pela Figura 24(a). Essa diferença é explicada por fenômenos de separação de fases (água e óleo), pois as amostras que tiveram esta divergência nos resultados são emulsões com 40 e 45% de água emulsionada, ou seja, menos estáveis do estudo. A mesma ideia foi usada para prever a exatidão da equação 22, onde determinamos os valores dos índices de pseudoplasticidade (n) a partir dos valores de IHR e $\%w$. Neste caso, os resultados foram mais satisfatórios que os anteriores, como pode ser visto na Figura 24(b). Nos dois casos, pode-se observar uma boa previsão dos valores preditos por RMN de baixa resolução quando comparados com os dados obtidos pelas curvas de fluxo.

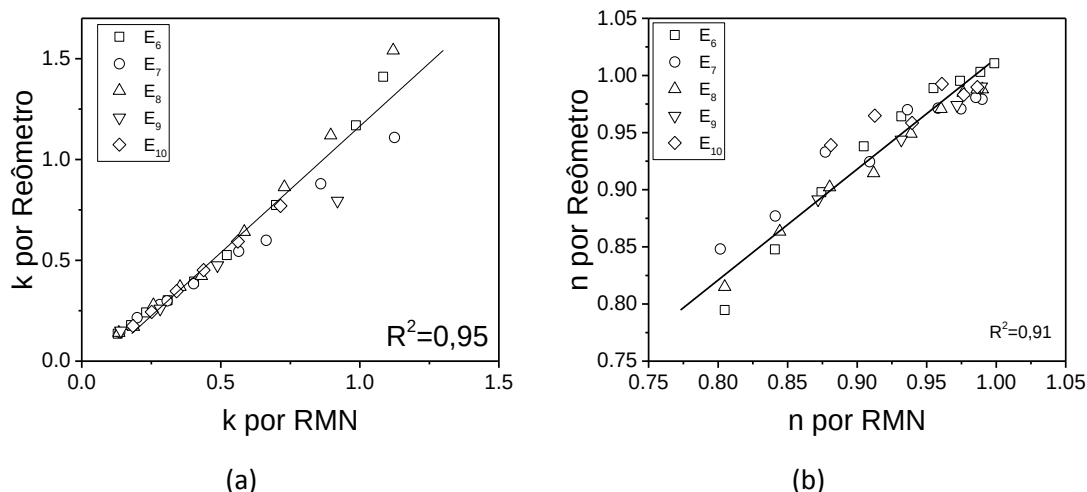


Figura 24: Em (a) tem-se a relação entre os valores de índice de consistência (k) predita por RMN de baixo campo e os valores medido por reologia. Em (b) tem-se os valores de n predito por RMN de baixo campo e os valores determinados pelas curvas de fluxos. Podemos observar que os resultados confrontados apresentam uma boa aproximação.

Por fim, fez-se a previsão das viscosidades das emulsões de E₆ a E₁₀. Para tal, calculou-se os valores de k e n pelas equações 21 e 22 e confrontou-se com os valores medidos pela norma ASTM D2196-15.^[82] Portanto, a RMN-BC permitiu prever a viscosidade dinâmica de cada emulsão, pela equação de Ostwald-de Waele, e correlacionar com os valores medidos por reologia. A correlação apresentada na Figura 25 mostra uma forte relação linear para a faixa de viscosidade entre 100 e 700 mPa.s, aproximadamente.

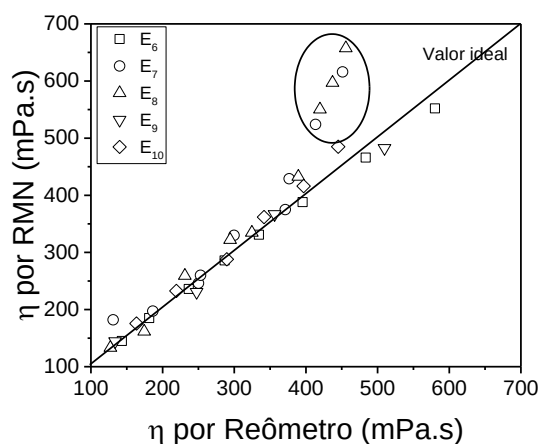


Figura 25: Relação entre os valores de viscosidade dinâmica (η) predita por RMN de baixo campo e os valores medidos por reologia. Podemos observar que os resultados confrontados apresentam uma boa aproximação entre os

Os resultados das Figuras 24 e 25 demonstram que uma simples medida de FID e T_2 possibilita determinar a viscosidade dinâmica de uma emulsão a qualquer cisalhamento dentro da faixa estudada (100 a 600 s^{-1}), mostrando a possibilidade de se determinar a viscosidade sem a necessidade de se usar técnicas convencionais. Com isso, não é necessário fazer ensaios reológicos para prever a viscosidade de uma emulsão.

5. CONCLUSÕES

Os resultados permitem estabelecer um método para a determinação da viscosidade de emulsões de petróleo a partir do tempo de relaxação transversal (T_2) e FID, por meio dos índices de pseudoplasticidade (n) e de consistência (k) na faixa de 100 a 600 mPa.s. Os resultados obtidos mostraram que os valores de tempo de relaxação transversal (T_2) da fase oleosa não sofreram consideráveis variações com o aumento da fase dispersa, no entanto, o T_2 de pico da água na emulsão sofreram acentuados deslocamentos (1180,5 a 2400,9 ms), devido à variação na DTG .

Pelos resultados obtidos neste trabalho podemos perceber que a formação de emulsões causa enormes prejuízos nas recuperações em poços, pois além de apresentar um aumento significativo da viscosidade (da ordem de 400%) quando se tem uma emulsão com 45% de fase dispersa quando comparada aos petróleos desidratados, a indústria gasta recursos para recuperar petróleo num volume inferior ao total bruto. Outro ponto observado foi a tendência de aumento do diâmetro de gotas, com um aumento da fase dispersa.

Por fim, conclui-se que ressonância magnética nuclear de baixo campo é uma alternativa viável para prever o comportamento reológico de emulsões de petróleos, contribuindo ainda mais nas aplicações desta técnica nos estudos relacionados ao petróleo.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Thomas JE, Triggia AA, Correia CA, Filho CV, Xavier JAD, Machado JCV. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência; 2001.
- [2] Tissot BP, Welte DH. Petroleum formation and occurrence. vol. 71. Second. California: Springer; 1987.
- [3] Speight JG. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th ed. Laramie: Taylor & Francis Group; 2006.
- [4] Thomas JE. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência; 2001.
- [5] Ancheyta J, Centeno G, Trejo F, Marroquin G, Garcia J, Tenorio E. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy and Fuels* 2002;16:1121–7. doi:10.1021/ef010300h.
- [6] Pillon LZ. Interfacial Properties of Petroleum Products. Ontario: Taylor & Francis Group; 2008.
- [7] Speight JG. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2002.
- [8] Associação Brasileira de Normas Técnicas. Petróleo e derivados de petróleo: Determinação da massa específica, densidade relativa e °API. 2013.
- [9] ASTM D1298: Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method) 2012:1–8. doi:10.1520/D0287-12B.
- [10] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2015 2015:249.
- [11] Silva AL., Filho JE., Ramalho JBV., Melo M., Brasil N., Junior OA. Processamento primário de petróleo. Rio de Janeiro: 2007.
- [12] Karcher V. Determinação da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado Determinação Experimental da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [13] Kokal S, Aramco S. SPE 77497 Crude Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review. SPE Annu Tech Conf Exhib Held San Antonio, Texas 2002.
- [14] Kokal S, Aramco S. Crude Oil Emulsions : A State Of The Art Review. *Soc Pet Eng* 2002:11.
- [15] Schramm LL. Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. In: Schramm LL, editor. *Emuls. Fundam. Appl. Pet. Ind.*, Washington: Cambridge; 1992, p. 428.
- [16] Chrisman E, Lima V, Menechini P. Asphaltenes - Problems and Solutions

- in E&P of Brazilian Crude Oils. In: Abdel-Raouf MS, editor. Crude Oil Emuls. Compos. Stab. Charact. 2nd ed., Rijeka: Process Manager; 2013, p. 230. doi:10.5772/2677.
- [17] Edema N. Effects of Crude Oil Contaminated Water on the Environment. In: Abdel-raouf MS, editor. Crude Oil Emuls. Compos. Stab. Charact. Second, Rijeka: Process Manager; 2013, p. 240. doi:10.5772/2677.
 - [18] Sjöblom J, Øye G, Glomm WR. Modern Characterization Techniques for Crude Oils, Their Emulsions, and Functionalized Surfaces. In: Sjöblom J, editor. Emuls. Emuls. Stab., Bergen: 2005, p. 415–76. doi:doi:10.1201/9781420028089.ch12.
 - [19] Miller CA. Spontaneous Emulsification: Recent Developments with Emphasis on Self-Emulsification. In: SJOBLUM J, editor. Emuls. Emuls. Stab. Second, Bergen: Taylor & Francis Group; 2006, p. 662.
 - [20] Shaw DJ. Colloid & Surface Chemistry. 4th ed. Tottenham: 1992.
 - [21] Schramm LL, editor. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press; 2000.
 - [22] Schramm LL. Emulsions, Foams, and Suspensions. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. doi:10.1002/3527606750.
 - [23] Moldestad M, Leirvik F, Johansen O, Daling PS, Lewis A. Environmental Emulsions : A Practical Approach. In: Sjöblom J, editor. Emulsion, Bergen: Taylor & Francis Group; 2006, p. 355–81.
 - [24] Aske N, Kallevik H, Sjöblom J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. J Pet Sci Eng 2002;36:1–17. doi:10.1016/S0920-4105(02)00247-4.
 - [25] Kokal SL, Aramco S. Crude Oil Emulsions. In: Fanchi JR, editor. Pet. Eng. Handb., Society of Petroleum Engineers; 2006, p. 533–70.
 - [26] Poteau S, Argillier JF, Langevin D, Pincet F, Perez E. Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil-water interface. Energy and Fuels 2005;19:1337–41. doi:10.1021/ef0497560.
 - [27] Isaacs EE, Chow RS. Pratical Aspects of Emulsion Stability. In: Schramm LL, editor. Emuls. Fundam. Appl. Pet. Ind., Washington: American Chemical Society; 1992, p. 50–77.
 - [28] Chhabra RP. Bubbles, Drops and Particles in Non-Newtonian Fluids. Second. Kanpur: Taylor & Francis Group; 2007.
 - [29] Tadros TF. Emulsion Science and Technology : A General Introduction. 2009.
 - [30] Fox R, Pritchard P, Mc. Donald A. Introdução à mecânica dos fluidos. 7th ed. Rio de Janeiro: 2010.
 - [31] Chhabra RP, RICHARDSON JF. Non-newtonian flow and applied rheology. 2nd ed. Reino Unido: Institution of Chemical Engineers; 2008.

- [32] Farah M, Oliveira R, Caldas JN, Rajagopal K. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction. *J Pet Sci Eng* 2005;48:169–84. doi:10.1016/j.petrol.2005.06.014.
- [33] Radi M, Amiri S. Comparison of the Rheological Behavior of Solutions and Formulated Oil-in-Water Emulsions Containing Carboxymethylcellulose (CMC). *J Dispers Sci Technol* 2013;34:582–9. doi:10.1080/01932691.2012.681607.
- [34] Zhang J, Xu J, Gao M, Wu Y. Apparent Viscosity of Oil-Water (Coarse) Emulsion and Its Rheological Characterization during the Phase Inversion Region. *J Dispers Sci Technol* 2012;34:1148–60. doi:10.1080/01932691.2012.735917.
- [35] Pal R, Yan Y, Masliyah J. Rheology of Emulsions. In: Schramm LL, editor. *Emuls. Fundam. Appl. Pet. Ind.*, Washington: American Chemical Society; 1992, p. 428.
- [36] Bryan J, Kantzas A, Bellehumeur C. Using low field NMR to predict viscosities of crude oils and crude oils emulsions. *SCA* 2002;39:1–12.
- [37] Danov KD. On the Viscosity of Dilute Emulsions. *J Colloid Interface Sci* 2001;149:144–9. doi:10.1006/jcis.2000.7315.
- [38] Kantzas A, Kryuchkov S, Chandrasekaran B. Advances in multiphase flow measurements using magnetic resonance relaxometry for Heavy Oil and Bitumen Characterization. *J Phys Conf Ser* 2009;147:12029. doi:10.1088/1742-6596/147/1/012029.
- [39] Siginer D, DeKee D, Chhabra R. *Advances in the Flow and Rheology of Non-Newtonian Fluids*. Elsevier Science; 1999.
- [40] Malkin AY, Isayev A. *Rheology: Concepts, methods and applications*. 2nd ed. Toronto: Chemtec; 2012.
- [41] Bullard JW, Pauli AT, Garboczi EJ, Martys NS. A comparison of viscosity-concentration relationships for emulsions. *J Colloid Interface Sci* 2009;330:186–93. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.046.
- [42] Azodi M, Reza A, Nazar S. An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity. *J Pet Sci Eng* 2013;106:1–8. doi:10.1016/j.petrol.2013.04.002.
- [43] Rust AC, Manga M. Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions. *J Nonnewton Fluid Mech* 2002;104:53–63. doi:10.1016/S0377-0257(02)00013-7.
- [44] Kheifets VO, Kieweg SL. Gravity-driven thin film flow of an ellis fluid. *J Nonnewton Fluid Mech* 2013;202:88–98. doi:10.1016/j.jnnfm.2013.09.010.
- [45] Yang X, Li W. Some viscous behaviors of styrene-acrylic emulsion thickened with konjac glucomannan. *Prog Org Coatings* 2013;76:1396–401. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.04.016.
- [46] Morgan VG, Barbosa LL, Lacerda V, Vinicius Ribeiro De Castro E. Evaluation of the physicochemical properties of the postsalt crude oil for

- low-field NMR. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:8881–9. doi:10.1021/ie500761v.
- [47] Barbosa LL, Sad C, Morgan V, Santos M, Castro EVR. Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum. *Energy & Fuels* 2013;27:6560–6. doi:10.1021/ef4015313.
- [48] Silva RC, Carneiro GF, Barbosa LL, Lacerda V, Freitas JCC, Castro EVR. Studies on crude oil-water biphasic mixtures by low-field NMR. *Magn Reson Chem* 2012;50:85–8. doi:10.1002/mrc.2798.
- [49] Barrabino A, Keleşoğlu S, Sørland GH, Simon S, Sjöblom J. Phase inversion in emulsions studied by low field NMR. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2014;443:368–76. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.11.016.
- [50] Carneiro GF, Silva RC, Barbosa LL, Freitas JCC, Sad CMS, Tose L V, Vaz BG, Romão W, Castro EVR, Neto AC. Characterisation and selection of demulsifiers for water-in-crude oil emulsions using low-field ¹H NMR and ESI-FT-ICR MS. *Fuel* 2015;140:762–9. doi:10.1016/j.fuel.2014.10.020.
- [51] Sandnes R, Simon S, Sjöblom J, Sørland GH. Optimization and validation of low field nuclear magnetic resonance sequences to determine low water contents and water profiles in W/O emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2014;441:441–8. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.09.030.
- [52] Levitt MH. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd; 2000.
- [53] Gil VMS, Geraldles CFG. *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Metodos e Aplicações*. 2nd ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 2002.
- [54] Bathista ALBS. *Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido*. vol. 2005. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos; 2005.
- [55] Morgan VG. *Determinação do Tamanho de Gota de Emulsões de Petróleo por RMN de Baixo Campo*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.
- [56] Freitas J, Bonagamba T. *Os nucleos atômicos e a RMN*. 1st ed. Rio de Janeiro: AUREMN; 1999.
- [57] Gorham A. Introduction to NMR. *Dep Chem (Massachusetts Inst Technol)* 2007;27. <http://web.mit.edu/speclab/www/PDF/DCIF-IntroNMRpart1-theory-o07.pdf> (accessed May 9, 2016).
- [58] Hahn EL. Free Nuclear Induction. *Phys Today* 1953;6:4. doi:10.1063/1.3061075.
- [59] Kantzas A. Advances in magnetic resonance relaxometry for heavy oil and bitumen characterization. *J Can Pet Technol* 2009;48:15–23. doi:10.2118/09-03-15-DA.

- [60] Morgan V, Barbosa LL, Lacerda V, Castro E. Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:8881–9. doi:10.1021/ie500761v.
- [61] Peña A, Hirasaki GJ. NMR Characterization of Emulsions. In: Sjöblom J, editor. *Emuls. Emuls. Stab.* 2nd ed., Bergen: Taylor & Francis Group; 2006, p. 283–309.
- [62] Castellan GW. *Physical Chemistry*. 3rd ed. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company; 1983.
- [63] Marsioli AJ, Laverde A, Fujiwara FY, Figueiredo IM, Fernandes SA, Ferreira AG, et al. *Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear: Difusão Molecular por RMN*. 1st ed. São Paulo: AUREMN; 2009.
- [64] Peña AA, Hirasaki GJ. *NMR Characterization of Emulsions and Emulsions Stability*. 2nd ed. California: Taylor & Francis Group; 2006.
- [65] Stejskal EO, Tanner JE. Spin Diffusion Measurements : Spin Echoes in the Presence of a Time Dependent Field Gradient. *J Chem Phys* 1965;42:288–92. doi:10.1063/1.1695690.
- [66] Tanner JE, Stejskal EO. Restricted Self-Diffusion of Protons in Colloidal Systems by the Pulsed-Gradient, Spin-Echo Method. *J Chem Phys* 1968;49:1768–77. doi:10.1063/1.1670306.
- [67] Tanner JE. Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies. *J Chem Phys* 1970;52:2523–6. doi:10.1063/1.1673336.
- [68] Aichele CP, Flaum M, Jiang T, Hirasaki GJ, Chapman WG. Water in oil emulsion droplet size characterization using a pulsed field gradient with diffusion editing (PFG-DE) NMR technique. *J Colloid Interface Sci* 2007;315:607–19. doi:10.1016/j.jcis.2007.07.057.
- [69] Hurlimann M, Venkataramanan L, Flaum C, Speier P, Karmonik C, Freedman R, et al. Diffusion-Editing: New NMR Measurement of Saturation and Pore Geometry. *SPWLA 43rd Annu. Logging Symp.*, Oiso: Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts; 2002, p. 1–14.
- [70] Bernewitz R, Dalitz F, Köhler K, Schuchmann HP, Guthausen G. Characterisation of multiple emulsions by NMR spectroscopy and diffusometry. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;178:69–73. doi:10.1016/j.micromeso.2013.02.049.
- [71] Oxford. *Droplet Size Distributions in Emulsions*. 2012:1–10.
- [72] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2011* 2011:236.
- [73] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2012* 2012:231.
- [74] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2013*

2013:236.

- [75] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2014 2014:252.
- [76] ASTM D 4377: Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration 2011:1–7. doi:10.1520/D4377-00R11.2.
- [77] ASTM D4007: Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure) 2006:1–13. doi:10.1520/D4007-11E01.2.
- [78] Perini N, Prado AR, Sad CMS, Castro EVR, Freitas MBJG. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. Fuel 2012;91:224–8. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.057.
- [79] ASTM D664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric 2004:1–7. doi:10.1520/D0664-11A.
- [80] ASTM D6470: Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method) 2015:1–6. doi:10.1520/D6470-99R10.2.
- [81] Tadros TF. Rheology of Dispersions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. doi:10.1002/9783527631568.
- [82] ASTM D2196: Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer 1996:5.