



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102014027020-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102014027020-5

(22) Data do Depósito: 29/10/2014

(43) Data da Publicação Nacional: 19/07/2016

(51) Classificação Internacional: G01N 24/08.

(54) Título: MÉTODO DE ANÁLISE DE FLUIDOS COM O USO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AV. FERNANDO FERRARI 514, VITÓRIA, ES, BRASIL(BR), 29075910

(72) Inventor: LÚCIO LEONEL BARBOSA; VINÍCIUS GOMES MORGAN; CRISTINA MARIA DOS SANTOS SAD; MARIA DE FÁTIMA PEREIRA DOS SANTOS; EUSTÁQUIO VINÍCIUS RIBEIRO DE CASTRO.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 29/10/2014, observadas as condições legais

Expedida em: 01/12/2020

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



Relatório Descritivo

"MÉTODO DE ANÁLISE DE FLUIDOS COM O USO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção pertence ao campo de processos para a análise de fluidos, em especial petróleos, utilizando a técnica de RMN para caracterização físico-química da amostra. O processo proposto pode ser utilizado para aquisição de sinais químicos das amostras, permitindo a classificação e identificação da origem das mesmas. Em especial, por meio do processo aqui proposto, é possível correlacionar e obter as propriedades de caracterização das amostras de petróleo, bem como agrupá-las de acordo com sua origem, indicando os poços, campos e os reservatórios que os óleos foram produzidos, identificando reservatórios do pós-sal ou do pré-sal com até 97,2% de intervalo de confiança. A técnica consiste em fazer a medida dos sinais de RMN diretamente na amostra fluida, em especial amostras de emulsões água-óleo, e os sinais obtidos são tratados quimiométricamente para obtenção dos resultados. O processo é rápido e de fácil operação, otimizando o número de medidas, que se restringe à apenas uma e se trata de uma tecnologia sem uso de solventes ou outros compostos tóxicos, apresentando-se como uma tecnologia verde.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos líquidos, gás natural e hidrocarbonetos sólidos, cuja principal grupo químico são hidrocarbonetos saturados

(incluindo cadeias lineares, cadeias ramificadas e hidrocarbonetos cíclicos), hidrocarbonetos aromáticos simples com compostos contendo enxofre, resinas e asfaltenos.

[003] A descoberta e exploração de novos reservatórios de petróleo em todo o mundo, com diferentes características físico-químicas, resultou em uma constante necessidade de determinação das propriedades físico-químicas do petróleo. A classificação da amostra de petróleo encontrada é necessária devido ao interesse comercial envolvido e para o planejamento de procedimento de refino. A caracterização físico-química é muito importante para a tomada de decisão durante a exploração, produção, armazenamento e transporte de óleos brutos.

[004] A caracterização e classificação de óleo geralmente são feitas por meio da correlação de várias propriedades, como o grau API, viscosidade cinemática e número de acidez total, entre outros. Estes parâmetros indicam mudanças que podem ocorrer no óleo, ajudam no desenvolvimento de estratégias de transporte e refino, bem como na predição de qualidade e derivados esperados. Grau API e viscosidade cinemática afetam fortemente a viabilidade econômica de campos de produção. Como tal, estas propriedades são indispensáveis e ajudar na concepção dos equipamentos utilizados na exploração e produtividade do campo.

[005] Durante a produção, a presença de água e os sedimentos são indesejáveis, porque podem causar problemas durante o transporte e da refinaria, como a corrosão de equipamento, acidentes durante o processo de destilação ou de efeitos adversos sobre a qualidade do produto final. O conhecimento do teor de água permite a avaliação do preço de venda, taxas de produção, transferência de custódia, controle de qualidade do óleo e royalties.

[006] Em escalas de laboratório são usados para caracterizar óleos reagentes químicos tóxicos e grandes volumes de amostra são normalmente utilizados. Após as análises, os

resíduos de produtos químicos tóxicos que são gerados devem ser tratados antes de entrar no ambiente. Para evitar isso, é necessário utilizar métodos analíticos rápidos e eficientes para a caracterização de petróleo. Neste sentido, a técnica de baixo campo de RMN (RMN-LF) é uma alternativa, que tem sido aplicada recentemente na indústria petrolífera para vários fins, tais como: a determinação da viscosidade, o coeficiente de difusão e medidas de saturação, a porosidade e permeabilidade de rochas. Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR) foi aplicada para a caracterização de reservatórios por empresas do campo petrolífero desde meados 1980s. Além disso, várias aplicações que envolvem a medição de água nas misturas bifásicas, a determinação do índice de hidrogênio, o desenvolvimento do modelo de viscosidade e a caracterização das propriedades físicas e químicas do petróleo e derivados.

[007] A patente americana US4412179-A descreve um método para a determinação das propriedades do fluido de amostra de rocha por RMN - especialmente amostra de perfuração de poços de petróleo - usando o computador para controle digital de pulsos. Aplicou-se a técnica de ressonância magnética nuclear para detectar fluxo de fluidos em amostras de rocha. Nesse caso, os inventores determinaram a porosidade, permeabilidade e o teor de fluidos recuperáveis do reservatório.

[008] O documento WO2008010810-A1, "Método para estimar a saturação do fluido" analisou o grau de saturação de rochas por fluidos por RMN.

[009] O equipamento de baixo campo de ressonância magnética nuclear de campo magnético não homogêneo aplicado numa gama de frequências mais baixa do que 90 MHz (ou campo magnético de 2,1 Tesla) para o núcleo ^1H . É possível apontar algumas vantagens das técnicas de RMN-TD sobre outras técnicas de caracterização, tais como a sua análise rápida (cerca de 1 min), baixo custo, facilidade na operação do equipamento, o fato de que ele não requerer tratamento de amostra e é não-destrutiva,

dispensa o uso de produtos químicos, mantém a integridade do sistema, possibilita medidas "in situ" e pode ser acoplado com outras técnicas.

[0010] Métodos estatísticos multivariados de análise são alternativas para avaliar e monitorar o controle de qualidade no processo produtivo da produção em campos offshore. Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Discriminante Linear (LDA) são métodos poderosos para detectar anomalias no processo.

[0011] PCA é uma das mais importantes técnicas aplicadas na análise de dados multivariados. Em geral, é utilizado para reduzir a dimensionalidade dos dados, detectar o número de componentes, visualizando os valores extremos e a resolução de conjuntos de dados em componentes ortogonais cujas combinações lineares podem aproximar os dados originais com qualquer grau desejado de acurácia.

[0012] LDA é uma técnica de classificação supervisionada, onde o número de categorias e as amostras que pertencem a cada categoria são previamente definidos. O método fornece uma série de funções discriminantes lineares ortogonais, igual ao número de categorias menos uma que permite a classificação das amostras em categorias.

[0013] O HCA é um processo hierárquico, em que cada etapa da matriz de dados é reduzida em uma dimensão, encontrando pares semelhantes, até a reunião de todos os pontos em um único grupo. O objetivo da HCA é mostrar os dados em um espaço bidimensional, a fim de enfatizar os seus agrupamentos e padrões naturais. A distância entre os pontos (amostras ou variáveis) reflete a semelhança das suas propriedades, de modo a aproximar os pontos no espaço de amostra, o mais semelhante eles são. Os resultados são apresentados como dendogramas e amostras ou variáveis são agrupados de acordo com a semelhança. A técnica de distância e conexão euclidiana com base na distância do vizinho

mais próximo são as metodologias utilizadas para calcular a similaridade.

[0014] As vantagens do processo aqui proposto são evidentes, por ser rápido, não requer uso de solventes orgânicos e inorgânicos, a medida é *in situ*, ou seja, diretamente na amostra também nos resultados de testes com diferentes petróleos, realizados com a finalidade de avaliar a eficiência do método que quando comparado aos métodos convencionais de caracterização de petróleos, que são laboriosos, de maior tempo e utilizam solventes tóxicos (trata-se de uma tecnologia verde) e verificou-se que o método de RMN foi mais efetivo na classificação e determinação da viscosidade e densidade API.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0015] A invenção aqui proposta trata de um processo de análise de fluidos com o uso de ressonância magnética nuclear aplicável a emulsões água-óleo, preferencialmente petróleos. Tal processo compreende as etapas de decantação, desemulsificação e homogeneização da amostra, análise e medidas do sinal no equipamento de RMN; tratamento dos sinais obtidos na etapa de análise e medidas de sinais; tratamento quimiométrico dos resultados obtidos na etapa de tratamento de sinais; classificação e determinação da viscosidade, densidade e grau API das amostras.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS/DESENHOS

[0016] A modalidade da invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma podem ser melhor explanadas e compreendidas mediante referência aos desenhos em anexo e a seguinte descrição:

[0017] A **Figura 1** anexa apresenta de forma simplificada, um fluxograma com as principais etapas do processo de análise de fluidos com o uso de ressonância magnética nuclear.

[0018] A **Figura 2** anexa apresenta um gráfico do efeito da viscosidade sobre as curvas de distribuição de T2 obtido por ILT para cinco óleos brutos. Pode-se observar que o decaimento é mais rápido com o aumento da viscosidade. Números 1-5 são indicativos de cinco óleos brutos típicos, a fim de aumentar a viscosidade para o conjunto analisado. Magnitude (a.u) (Eixo y) x T2 (ms) (Eixo x).

— 1
 - - - - 2
 3
 - - - - 4
 - - - - 5

[0019] A **Figura 3** anexa apresenta um gráfico com as curvas de distribuição de T2 obtidos por ILT para (a) números de petróleo 3 e 4 (I pesado e II médio) e (b) de água. Magnitude (a.u) (Eixo y) x Tempo (ms) (Eixo x).

---- (3) - - - - Água livre
 — (4) — — — — Água destilada

[0020] A **Figura 4** anexa apresenta um gráfico com o logaritmo natural do tempo de relaxação transversal (T2) versus Gravidade API. O valor de T2 foi obtido em 27,5 ° C. A intersecção observada na linha vertical de densidade API igual a 22,3, e a linha horizontal no $\ln T_2 = 3,36$ corresponde ao limite entre pesado e óleos brutos médios. Sendo I - óleos pesados e II - óleos médios.

[0021] A **Figura 5** anexa apresenta dois gráficos: (A) modelos de viscosidade desenvolvida a partir da taxa de relaxação transversal, T_2^{-1} , e (B) validação do modelo de viscosidade para 15 óleos brutos desconhecidos.

[0022] A **Figura 6** anexa apresenta gráficos com a distribuição de óleos brutos produzidos em diferentes campos e reservatórios com base em dados de RMN: (a) score plot PC1 versus PC2, mostram a discriminação do agrupamento das amostras em campos e reservatórios para PC1 versus PC2, que mostra a discriminação de amostras agrupadas, (b) Loading plot das variáveis de RMN avaliadas nas amostras, e (c) dendograma HCA calculada pela distância euclidiana com método Ward. Sendo, I - Campo A, II - Campo B e III - Campo C. Legenda para os reservatórios e campos:

- R1B
- * R1C
- ◇ R2A
- ▲ R2B
- ▶ R2C

[0023] A **Figura 7** anexa apresenta gráficos com as distribuições de óleos brutos produzidos em diferentes campos e reservatórios com base nas propriedades físico-químicas obtidas pelos métodos convencionais de caracterização, segundo norma ASTM: (a) PC1 versus PC2, mostrando a discriminação de amostras agrupadas em campos produtores distintos (A,B e C) da densidade, (b) Loading plot das variáveis densidade, viscosidade e °API avaliadas nas amostras, e (c) dendograma HCA calculada pela distância euclidiana com o método de Ward. Legenda para os reservatórios e campos:

- R1B
- * R1C
- ◇ R2A
- ▲ R2B
- ▶ R2C

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0024] O processo descrito na presente invenção pode ser melhor detalhado e compreendido mediante referência ao

fluxograma descrito na **Figura 1** presente neste documento e a seguinte descrição.

[0025] O processo aqui proposto destaca-se por constituir uma alternativa para identificar e classificar os diferentes tipos de óleos, que, ao contrário dos métodos convencionais de caracterização de petróleo, é rápido, de fácil execução, sem a utilização de solventes orgânicos, não requerendo procedimentos analíticos complexos. Ainda, processo de análise de fluidos com o uso de ressonância magnética nuclear pode ser uma alternativa viável para a caracterização e classificar óleos de diferentes reservatórios.

[0026] Assim, a aplicação dos métodos LDA e HCA como ferramentas quimiométricas para obter correlações entre propriedades de caracterização ($^{\circ}$ API, densidade, viscosidade cinemática) e os parâmetros de RMN (amplitude do sinal, índice de hidrogênio relativa e tempo e taxa de relaxação transversal, T^2 e T_2^{-1} , respectivamente) para realizar seleção de variáveis e agrupamento de amostras similares para definir o perfil de óleo e permitindo a classificação de sua origem.

Preparação das amostras

[0027] Para o preparo da amostra, a mesma deve ser submetida à decantação, preferencialmente por método gravitacional durante uma hora. Posteriormente, a emulsão água óleo, preferencialmente petróleos, é desmulsificada, preferencialmente por centrifugação, com a adição de desmulsificante concentrado, até que o teor de água na amostra se restrinja a um valor menor que 0,05% v/v. Após esse processo a amostra é homogeneizada orbitalmente, em um equipamento de homogeneização orbital.

Medições com o RMN

[0028] A emulsão água-óleo deve ser estabilizada termicamente, para posterior submissão da mesma às medidas no RMN. Os tempos de relaxação transversal (T_2) foram determinados utilizando CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), sendo que a sequência de pulsos CPMG aplicada é $\pi/2$ e π pulso com tempo de duração de 8,3 ms e 16.4 μ s, respectivamente, registrando 512-8192 ecos, tempo de reciclagem de 3 s, um tempo de eco (τ) de 0,2 ms e 16 varreduras. O decaimento é invertido usando a transformada inversa de Laplace (ILT) para obter a distribuição de tempos de relaxação T_2 . A ILT é realizada utilizando um software adequado para tal finalidade.

Análise quimiométrica

[0029] Métodos multivariados e quimiometria foram usados para interpretar e extrair informações de dados complexos obtidas pela técnica instrumental na análise das amostras. As ferramentas quimiométricas utilizados são análise de componentes principais (PCA), análise hierárquica de cluster (HCA) e análise discriminante linear (LDA) aplicada à matriz de dados.

[0030] Os dados de caracterização de petróleos brutos, previamente obtidos pelas técnicas convencionais, como a densidade, o grau API, viscosidade dinâmica e propriedades de RMN como índice de hidrogênio relativa, amplitude, $\ln T_2$, T_2 e T_2^{-1} foram importados para um software estatístico, preferencialmente Minitab (Release 14.13, Minitab Inc, Pensilvânia, EUA), com a finalidade de tratar quimiométricamente os dados obtidos medidas de RMN e de caracterização feita pelos métodos ASTM.

[0031] O PCA é utilizado para obter os três primeiros componentes principais dos oito propriedades de caracterização e de examinar o possível agrupamento de amostras.

[0032] LDA deve ser realizada utilizando dezenas de amostras de PCA sobre os componentes 1 e 2, que oferecem o mais alto nível de separação nos modelos PCA desenvolvidos. A análise

discriminante Linear (LDA) foi utilizando para validação conjunto de teste. Para esta análise, os dados foram divididos aleatoriamente em um conjunto de treinamento e um conjunto de teste, o que representa 70 a 30% do conjunto total de dados, respectivamente.

[0033] Para obtenção da distância euclidiana dendrograma e métodos de Ward foram utilizados para fazer a LDA com validação cruz completa.

[0034] Como um pré-tratamento dos dados, antes de fazer a PCA e LDA, os mesmos são centrados na média, para tratamento dos sinais obtidos no RMN. Tomou-se o cuidado de antes de realizar a análise de componentes principais, os dados são pré-processados, a fim de contabilizar os efeitos da linha de base. O pré-processamento autoescala é usado para tratar os dados como uma função de diferentes ordens de grandeza das variáveis estudadas e significam normalização fornecida pelo *software* (Minitab) utilizado.

[0035] A invenção pode ser descrita e adicionalmente explicada por meio dos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1 - ANÁLISE DE PETRÓLEOS DE DIFERENTES FONTES COM RELAÇÃO ÀS CARACTERÍSTICAS DE VISCOSIDADE, DENSIDADE E °API POR MEIO DO PROCESSO PROPOSTO

[0036] Quarenta e oito amostras naturalmente emulsificadas de petróleo bruto produzidas em três campos offshore, designados A, B e C, e dois reservatórios designados R1 (Pré-sal) e R2 (Pós-sal), localizados na bacia sedimentar do litoral brasileiro foram investigados. Ressaltando-se que, no mesmo campo poderia haver diferentes reservatórios de petróleo com composição variável e quantidade de óleo. Por exemplo, os

reservatórios do pós-sal e pré-sal, com profundidade de até 4000m e 6000m, respectivamente.

[0037] A água foi removida do óleo por decantação com método gravitacional durante uma hora. Depois disso, a desemulsificação da emulsão água-óleo foi realizada usando uma centrífuga, com a adição de 200 µL do desemulsificante concentrado a 60°C a 1600 rpm durante 15 min. O teor de água após desemulsificação foi menor do que 0,05% v/v. Após esse processo a amostra é homogeneizada orbitalmente, em um equipamento de homogeneização orbital, por 3 minutos.

[0038] A determinação da densidade, o grau API, e viscosidade cinemática foi feita após a desidratação de óleo de acordo com os métodos ASTM padrão convencionalmente utilizados.

[0039] O teor de água no óleo foi determinada pela Karl Fischer (KF) ASTM D 437731 método. O solvente utilizado durante a análise foi uma mistura de metanol e clorofórmio seco (20% v/v). Para padronização do reagente KF, água destilada foi solubilizada em solventes. Um titulador equipado com um eletrodo de platina duplo foi utilizado durante os testes de determinação do teor de água.

[0040] O grau API das amostras foi determinado de acordo com a ISO 12.185-9632. A densidade foi determinada por injeção de uma amostra para o analisador de densidade, um analisador digital que consiste de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema eletrônico para a excitação, a contagem de frequência e de exibição. Foi medida a 50°C, em seguida, estimado em 20°C para calcular a gravidade API.

[0041] A viscosidade cinemática foi determinada pela injeção de uma amostra no analisador viscosímetro digital automático. Foi medida a 50°C e 60°C, de acordo com a norma ASTM D 7042-04. Depois disso, esta propriedade foi estimada em 27,5 °C por meio de regressão.

[0042] As amostras desidratadas apresentaram um grau API no intervalo entre 17 e 29,4, teor de água e sedimentos de

base (BSW) menor do que 0,05% (v/v). A viscosidade cinemática dos óleos estudados estava na faixa de 21-1892 mm²s⁻¹ e a densidade entre 0,8693 e 0,9506 gcm⁻³.

[0043] O espectrômetro de RMN de baixo campo com furo com 30 centímetros de comprimento e diâmetro de 51 milímetros. O equipamento possui uma sonda que opera em 2,2 MHz para o núcleo ¹H a 27. Antes da medição RMN, as amostras de óleos brutos foram estabilizadas termicamente a 10 min. É importante ressaltar que os tempos de relaxação transversal (T₂) foram determinados utilizando CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). A sequencia de pulsos CPMG foi aplicada empregando um $\pi / 2$ e π pulso com tempo de duração de 8,3 ms e 16.4 μ s, respectivamente, registrando 512-8192 ecos para cada transiente, tempo de reciclagem de 3 s, um tempo de eco (τ) de 0,2 ms e 16 varreduras. O decaimento do sinal foi invertido usando a transformada inversa de Laplace (ILT) para obter os tempos de relaxação T₂. A ILT foi realizada utilizando o pacote de software WINDXP®.

[0044] As ferramentas quimiométricas para interpretar e extrair informações de dados complexos obtidas pelo RMN utilizados neste estudo foram: análise de componentes principais (PCA), análise hierárquica de cluster (HCA) e análise discriminante linear (LDA) aplicada à matriz de dados.

[0045] O PCA foi utilizado para obter os três primeiros componentes principais das oito propriedades de caracterização e para examinar o possível agrupamento de amostras.

[0046] LDA foi realizada utilizando os escores da obtidos na PCA sobre os componentes 1 e 2, que oferecem o mais alto nível de separação nos modelos PCA desenvolvidos. O modelo LDA foi validado utilizando validação conjunto de teste. Para esta análise, os dados foram divididos aleatoriamente em um grupo de amostras validadas e um grupo de amostras de teste, o que representa 70 a 30% do conjunto total de dados, respectivamente.

[0047] Para obter a distância euclidiana dendograma e métodos de Ward com validação cruzada completa. Como um pré-tratamento antes da análise do PCA e a análise LDA, todos os dados foram centrados na média. Antes de realizar a análise de componentes principais, os dados foram pré-processados, a fim de contabilizar os efeitos da linha de base. O pré-processamento autoescalonado na média foi usado para tratar os dados como uma função de diferentes ordens de grandeza das variáveis estudadas e significam normalização.

EXEMPLO 2- TD-RMN

[0048] A **Figura 2** apresenta a típica curva de decaimento CPMG (Carr-Purcell-Mayboon-Gil) para cinco características de petróleo do conjunto analisado. Petróleo 1 tem o decaimento mais longo (T_2 de 186ms e o menor viscosidade cinemática, $\nu = 29 \text{ mm}_2\text{s}^{-1}$). A partir de amostras de petróleo 2-4, estas apresentam maior viscosidade e valores de T_2 menores do que na amostra 1, enquanto o petróleo da 5 tem o menor tempo de relaxação transversal ($T_2 = 5 \text{ ms}$) e a maior viscosidade cinemática ($\nu = 1892 \text{ mm}_2\text{s}^{-1}$). Os resultados da **Figura 2** são explicados com base em propriedades físicas, principalmente a viscosidade que depende da mobilidade molecular. Se as moléculas de petróleo tem baixa mobilidade, então a viscosidade é alta, o que causa redução nos valores médios do tempo de relaxação transversal (T_2).

[0049] A **Figura 3a** mostra as curvas de distribuição de T_2 para duas categorias de petróleo. Os resultados mostram que os picos apresentam distintos valores de T_2 . O deslocamento para valores mais elevados de T_2 , ou seja, 5,35-37,53 ms é devido à viscosidade do petróleo pesado (petróleo bruto 4) cerca de oito vezes mais elevada do que a de óleo médio (petróleo bruto 3). Além disso, é possível determinar a viscosidade e classificar os óleos em pesados e médios com base em curvas de distribuição de T_2 , uma vez que cada população de hidrogênio tem o seu próprio

tempo de relaxação. A **Figura 3b** mostra que a água pura tem T_2 de 2,7 s, relaxando mais lentamente do que a molécula de petróleo. Esta diferença significativa em T_2 entre óleo e água é atribuída ao hidrogênio da água destilada ser mais livre do que o hidrogênio do petróleo. Resumindo, se a molécula for pouco "restrita", então o valor T_2 é mais elevado como pode ser visto na **Figura 3b** para a água livre e destilada.

EXEMPLO 3 - PREVISÃO DE GRAU API

[0050] Valores de T_2 de quarenta e oito amostras de petróleo bruto desidratados analisados (5,09-130 ms) apresentaram uma relação exponencial, com a gravidade API na faixa de 17-29,4. A aplicação de logarítmica natural em valores de T_2 torna-se a correlação linear (**Figura 4**). Estes resultados demonstraram que a TD-RMN pode ser aplicado para classificar o petróleo em duas categorias: pesado ($\ln T_2 < 3,36$) e médio ($\ln T_2 > 3,36$).

[0051] Os resultados obtidos e apresentados na **Figura 4** permitem a proposição da equação 1 para expressar a relação linear entre T_2 e a gravidade API.

$$\ln T_2 = (0,22 \pm 0,007 \text{ API}) - (1,64 \pm 0,18) \quad (1)$$

EXEMPLO 4 - PREVISÃO DA VISCOSIDADE

[0052] A **Figura 5a** mostra uma relação linear entre os valores T_2^{-1} (taxa de relaxação transversal) e as viscosidades cinemáticas das quarenta e oito amostras de petróleo na faixa de 21 a 1892 mm^2s^{-1} . As moléculas vizinhas de hidrogênio podem restringir a mobilidade e a relaxação de prótons, o que conduz ao aumento da taxa de relaxação transversal com a viscosidade. Os resultados na **Figura 5a** permitem-nos propor a equação 2 para expressar a relação linear de T_2^{-1} e a viscosidade cinemática.

$$T_2^{-1} = (1.47 \times 10^{-4} v \pm 0,00167) + (5.9241 \times 10^{-3} \pm 3.4 \times 10^{-6}) \quad (2)$$

[0053] A equação 2 válida a 25°C permitiu um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,98$) no intervalo de viscosidade cinemática investigada para os óleos brasileiros.

[0054] O modelo de viscosidade foi validado para petróleo bruto desconhecido, de tal forma que a equação 2 foi usada para calcular a viscosidade cinemática. Os valores de viscosidade foram comparados com os valores medidos por métodos ASTM. Os resultados obtidos para quinze óleos brutos desconhecidos mostram uma boa correlação, como pode ser visto na **Figura 5b**. Assim, os resultados demonstraram que a TD-NMR pode ser utilizado para prever a viscosidade cinemática da velocidade maneira rápida e sem o emprego de pré-tratamento de amostras de petróleo.

EXEMPLO 5 - EXPLORATÓRIA MULTIVARIADA E ANÁLISES POR RMN.

Análise PCA da caracterização e dados de RMN

[0055] A **Figura 6a** mostra que as amostras foram classificadas por campos (A, B e C), distribuídos em dois reservatórios R1 (Pré-sal) e R2 (Pós-sal). A PCA mostra que os domínios B e C têm os óleos em ambos os reservatórios R1 e R2. Além disso, o campo A contém amostras de petróleo somente a partir do reservatório R2 que foram agrupadas por semelhança.

[0056] Os resultados mostram que a PCA de cinco amostras de campo B e cinco amostras de domínio C tem propriedades físico-químicas semelhantes com as amostras de campo Um, apesar de estar em diferentes reservatórios.

[0057] Os resultados da primeira componente principal (PC1) com 93,8% explicam a variabilidade dos dados observados no grau API, $\ln T_2$, amplitude e T_2 (**Figura 6a**), enquanto a segunda componente principal (PC2) capturou 4,7% da variância com alta correlação de densidade, viscosidade e $1 / T_2$ (**Figura 6b**). Resultados da PC1 versus PC2 com eficiência 98.5%, valor

considerado satisfatório para explicar a variabilidade das amostras em campos e reservatórios.

PCA do método de dados convencional

[0058] Uma classificação foi feita com PCA resultando na caracterização de óleos por métodos ASTM convencionais. Os resultados da primeira componente com 90,3% de eficiência podem explicar a variância dos dados observados na viscosidade e densidade (**Figura 7a**) do modelo, enquanto a PC2 capturado 3,5% da variância com alta correlação de densidade API (**Figura 7b**). Resultados de correlação da PC1 versus PC2 representam contra 93,8%, um valor considerado muito bom, as amostras foram classificadas por campos (A, B, e C) distribuídos em dois reservatórios: R1 (pré-sal) e R2 (pós-sal) distintos.

[0059] A PCA mostra que os campos B e C têm óleos em ambos os reservatórios R1 e R2. Estas amostras apresentam propriedades físico-químicas distintas. Além disso, contém um campo de amostras de petróleo somente a partir do reservatório R2, que foi agrupado por semelhança.

[0060] Os resultados da PCA mostram que cinco amostras de campo B e cinco amostras de campo C têm propriedades físico-químicas semelhantes satisfatórias para explicar a variabilidade de amostras e em campos reservatórios. Mais uma vez, a técnica de HCA foi usada para validar o PCA (**Figura 7c**).

[0061] A PCA dosada obtida pela medida de RMN também classificou os óleos em campos e reservatórios com 97,2% de confiança, um valor maior do que o obtido por métodos convencionais de caracterização que foi apenas de 93,8%. Como tal, este resultado indica que a técnica de RMN pode ser utilizada para identificar e classificar os diferentes tipos de óleos. É importante ter em mente que os métodos convencionais de caracterização de petróleo são lentos e trabalhosos, uso de solventes orgânicos tóxicos e requerem procedimentos analíticos complexos. Assim, a caracterização de Propriedades físico-

químicas dos fluidos obtidos pela técnica de RMN pode ser uma alternativa viável para a caracterização e classificar óleos de diferentes reservatórios.

Validação de dados PCA

[0062] A validação dos dados da PCA foi realizada por HCA e LDA. Análise HCA formou grupos de amostras com base no grau de associação utilizando a distância euclidiana e método Ward. É possível observar óleos dois reservatórios (R1 e R2) e três campos (A, B, e C) no dendograma HCA da **Figura 6c**. A HCA identifica cinco amostras de campo B e cinco amostras de campo C no reservatório R1 (pré-sal).

[0063] Análise de LDA com validação cruzada (Tabela 1) de 48 amostras mostraram que 12 amostras pertencem ao campo A, com 100% de confiança, 18 amostras pertence ao campo B com 72,2% de confiança e 18 amostras pertence ao campo C, com 72,2% de confiança. Assim, os resultados mostraram que 79,2% das amostras foram classificadas pela validação cruzada. Esta avaliação está alinhada com os resultados de análise de HCA (**Figuras 6c e 7c**). LDA classificou as amostras dentro de cada campo. Observou-se que cinco amostras de campo B e também cinco amostras de campo C não foram identificados. Uma possível explicação para isso é o fato de que eles estão em diferentes tanques e provavelmente têm diferentes propriedades físico-químicas.

Tabela 1. Classificação com validação cruzada

Campo	A	B	C
A	12	5	5
B	0	13	0
C	0	0	13
Total	12	18	18
N correto	12	13	13
proporção	1.000	0.722	0.722

Reivindicações

1. Processo de análise de fluidos com o uso de ressonância magnética nuclear caracterizado por compreender as etapas de:

- i) Decantação, desemulsificação e homogeneização da amostra;
- ii) Análise e medidas do sinal no equipamento de RMN;
- iii) Tratamento dos sinais obtidos na etapa ii);
- iv) Tratamento quimiométrico dos resultados obtidos na etapa iii);
- v) Classificação e determinação da viscosidade, densidade e grau API das amostras;

2. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1, caracterizado por na etapa i) a decantação ocorrer preferencialmente de forma orbital;

3. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1 e 2, caracterizado por na etapa i) a desemulsificação da amostra ocorrer com a adição de desemulsificante concentrado e centrifugação, até um teor de água menor que 0,05%;

4. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1 a 3, caracterizado por na etapa i) a homogeneização ocorrer preferencialmente de forma orbital;

5. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1, caracterizado por a etapa ii) compreender a estabilização térmica da amostra e posterior submissão da mesma à medidas de RMN;

6. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1 e 5, caracterizado por a etapa ii) compreender a determinação dos tempos de relaxação transversal (T_2) utilizando CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), com sequencia de pulsos CPMG aplicada de $\pi/2$ e π pulso com tempo de duração de 8,3 ms e 16.4 μ s, respectivamente, 512-8192 ecos, tempo de reciclagem de 3 s, um tempo de eco (τ) de 0,2 ms e 16 varreduras, decaimento invertido usando a transformada inversa de Laplace (ILT);
7. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1, caracterizado por a etapa iii) compreender um pré-tratamento dos dados, em que os mesmos são centrados na média, normalizando os mesmos para a etapa iv);
8. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1, caracterizado por a etapa iv) compreender análises por meio de métodos multivariados e quimiometria, por meio das ferramentas análise de componentes principais (PCA), análise hierárquica de cluster (HCA) e análise discriminante linear (LDA) aplicada à matriz de dados;
9. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1 e 8, caracterizado por a etapa iv) compreender a importação de dados de caracterização de petróleos brutos, previamente obtidos pelas técnicas convencionais, como a densidade, o grau API, viscosidade dinâmica e propriedades de RMN como índice de hidrogênio relativa, amplitude, $\ln T_2$, T_2 e T_2^{-1} para um software estatístico para tratamento de dados;
10. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1 e 8, caracterizado por a etapa v) compreender a correlação dos valores de T_2 para a determinação da viscosidade, densidade e $^\circ$ API da amostra;

11. Processo de análise de fluidos, conforme a reivindicação 1 a 10, caracterizado por ser aplicável a emulsões água-óleo, preferencialmente petróleos.

FIG. 1

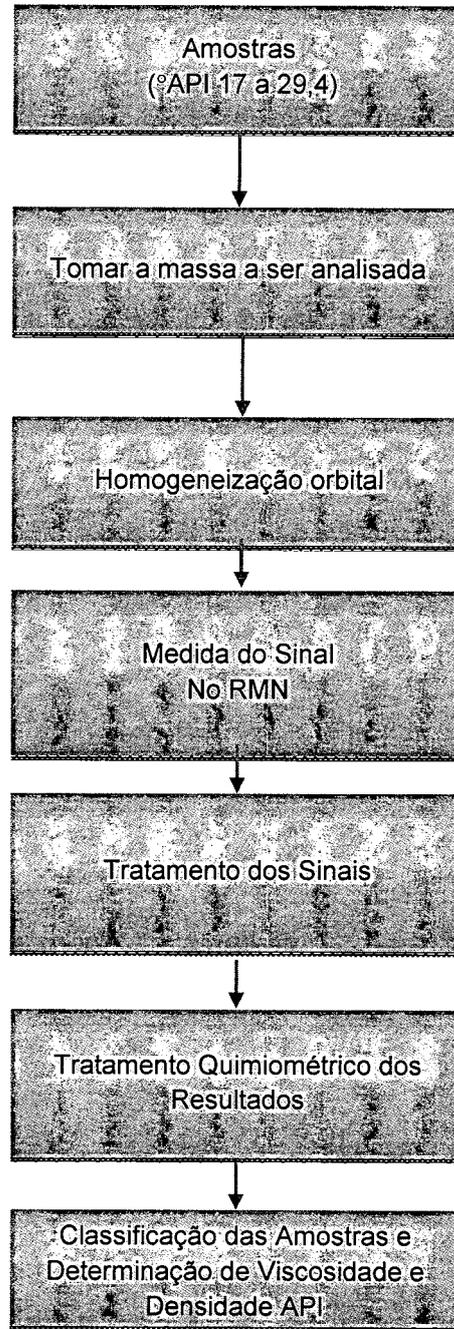


FIG. 2

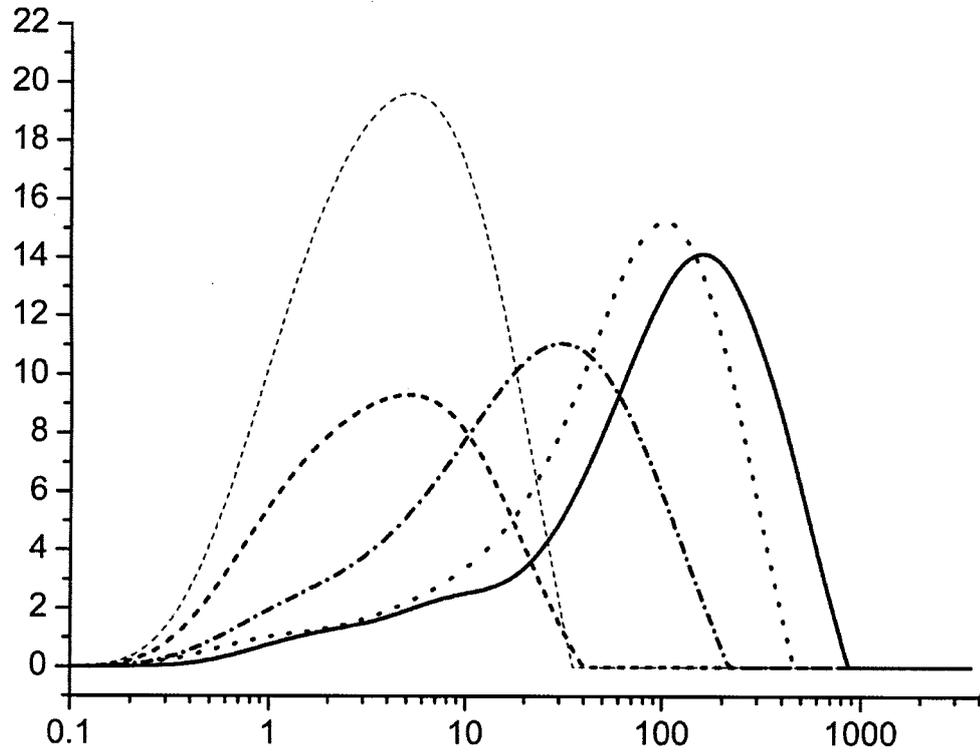


FIG. 3

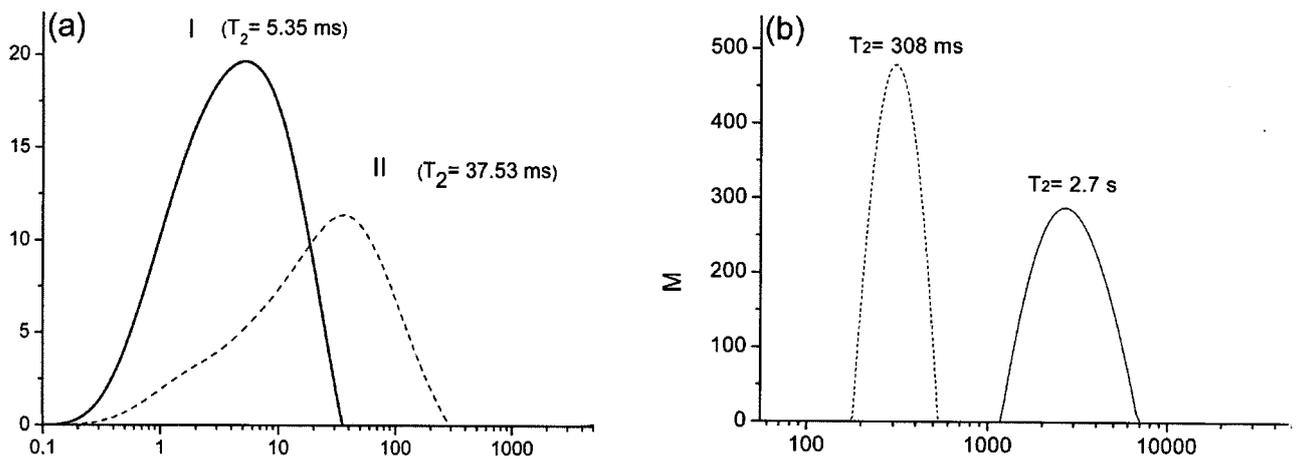


FIG. 4

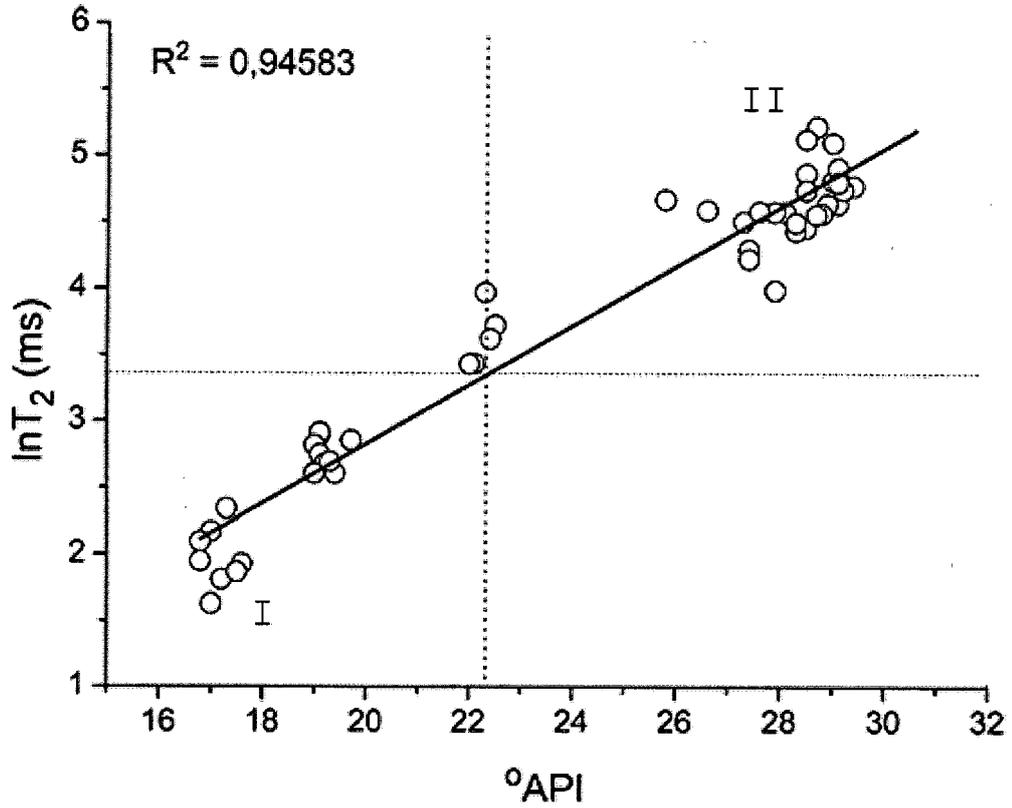


FIG. 5

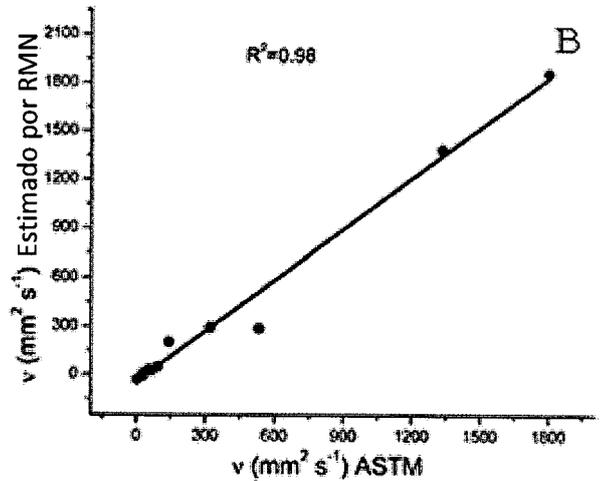
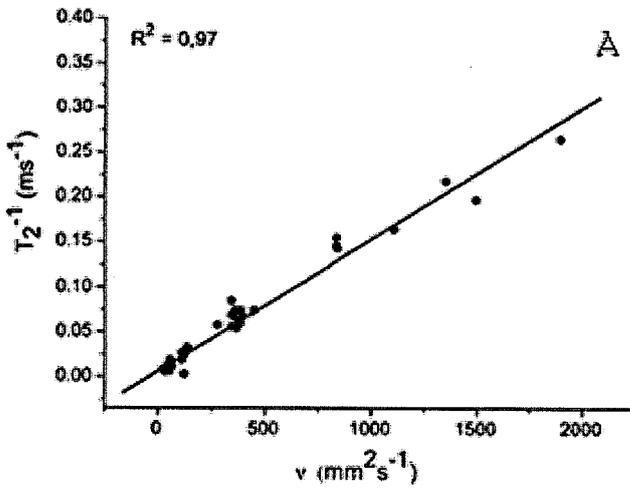
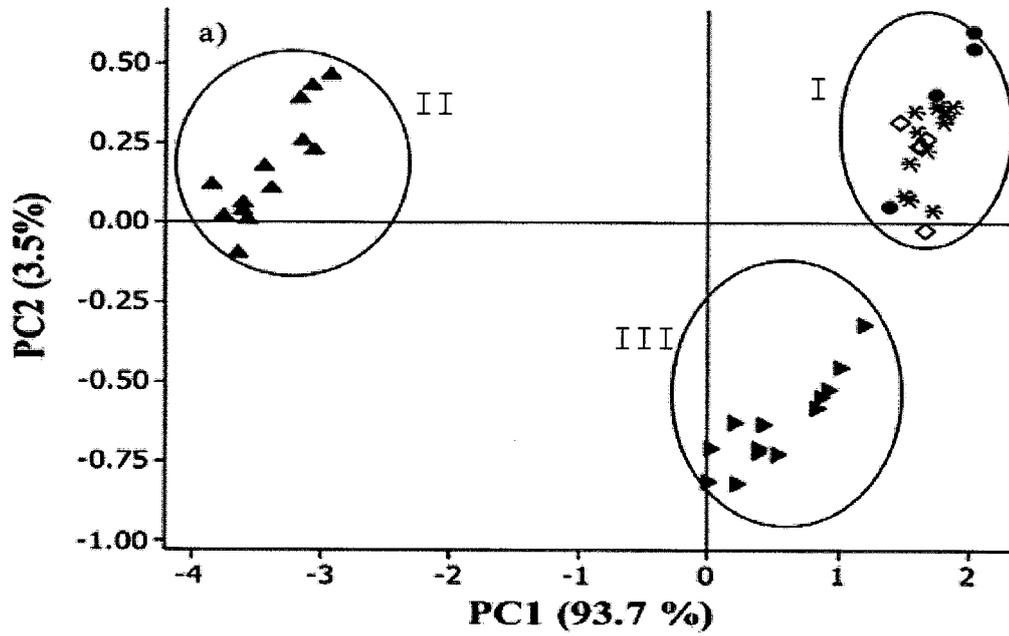
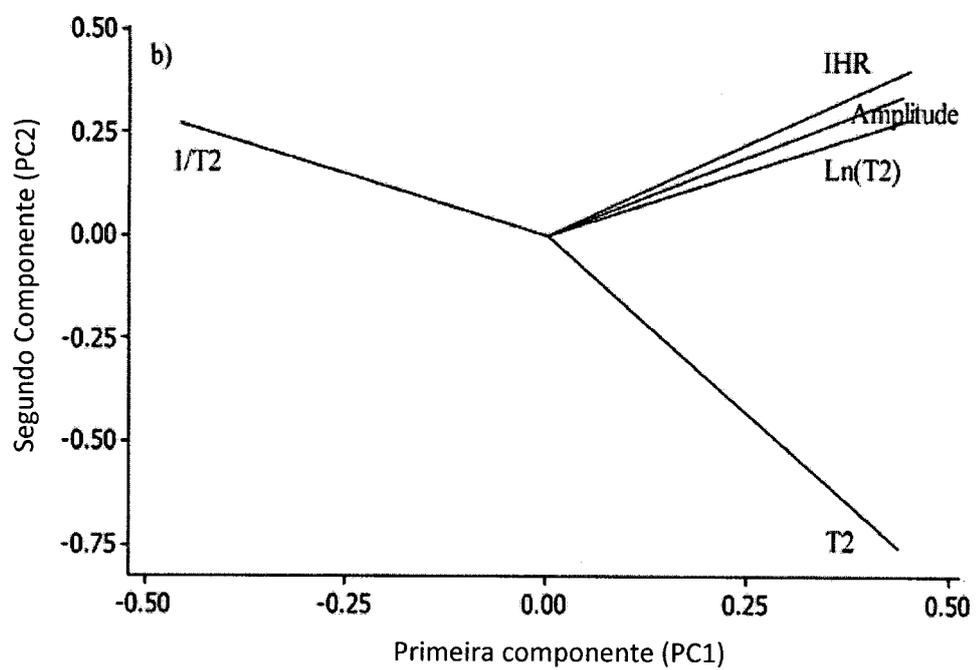


FIG. 6

a)



b)



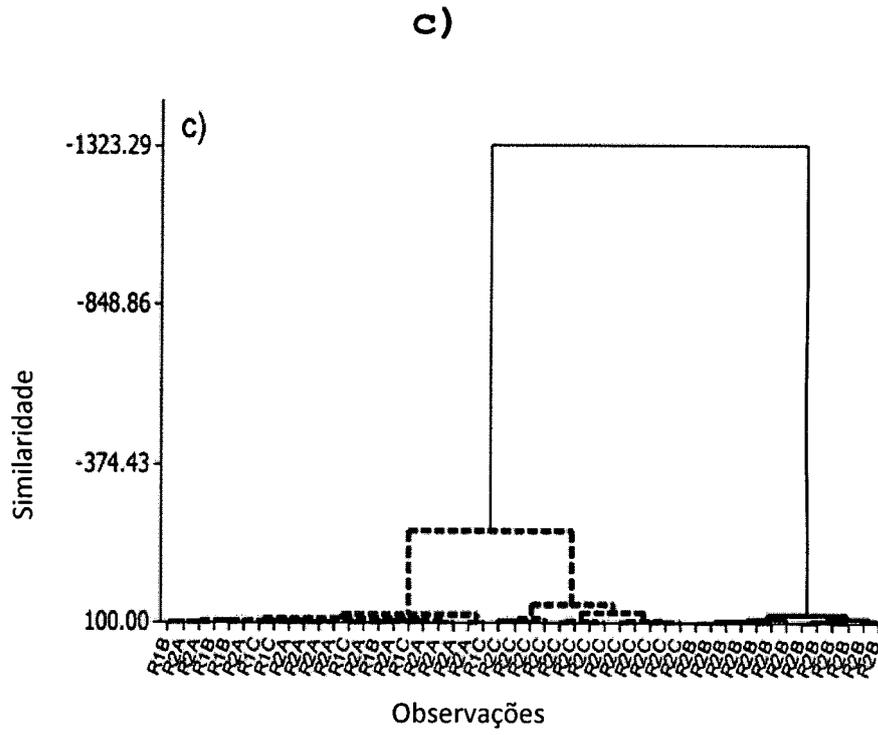
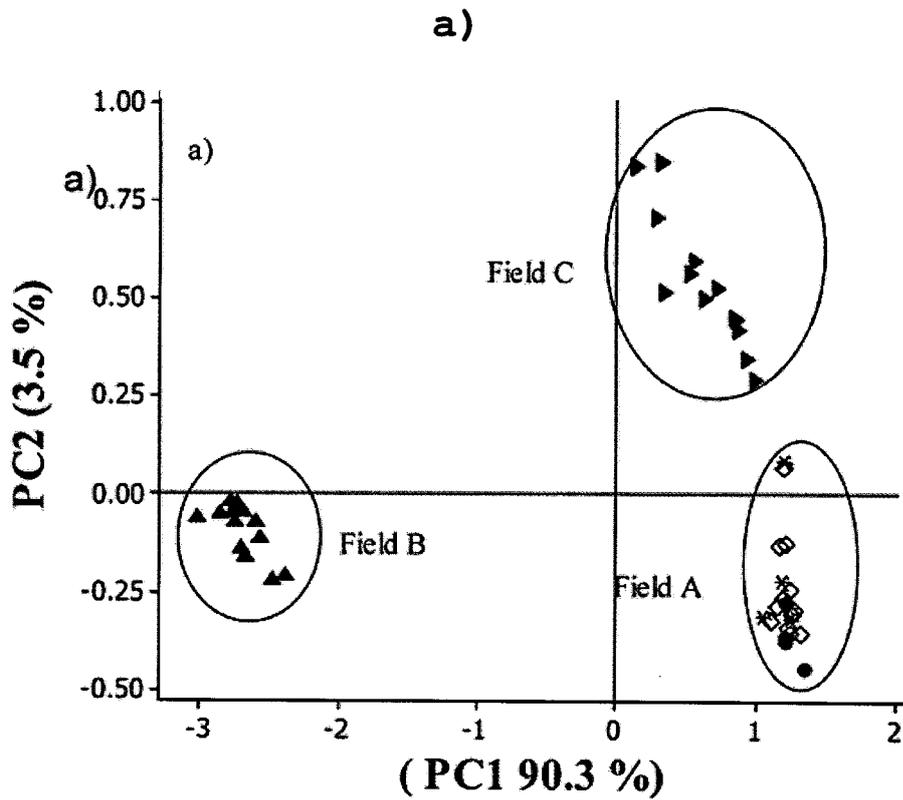
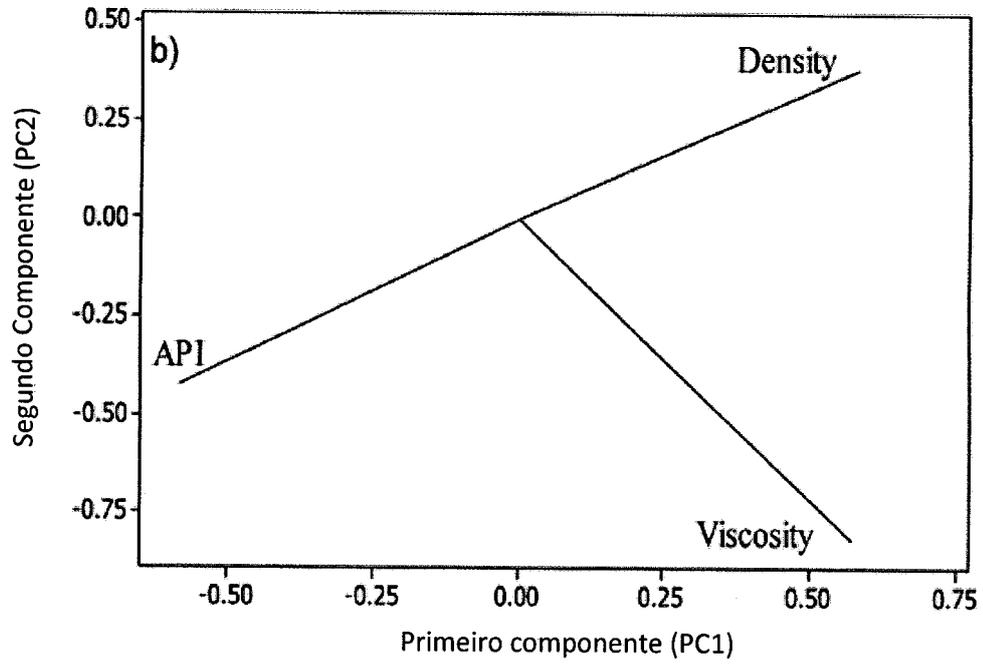


FIG. 7



b)



c)

