

MODELAGEM REOLÓGICA FRACIONÁRIA DO COMPORTAMENTO DE FLUÊNCIA DE DOIS PETRÓLEOS BRASILEIROS E SUAS EMULSÕES A/O

Wesley P. do Carmo*, Alexandre F. Santos, Marcelo Kaminski Lenzi, Montserrat Fortuny
Universidade Federal do Paraná – UFPR – PR, * wesley.pardinho@gmail.com

Resumo – O objetivo deste trabalho foi investigar e modelar o comportamento de fluência viscoelástica de dois petróleos de origem brasileira, sendo um petróleo leve (API 24,6) e um petróleo pesado (API 16,8), além de suas emulsões A/O com teores de água variando de 0 a 55%. As emulsões estáveis foram preparadas utilizando um homogeneizador Ultra-Turrax e os dados de fluência viscoelástica foram obtidos a partir de um reômetro de tensão controlada. Para fins de modelagem, testou-se a aplicação de um modelo reológico fracionário simples para descrever o comportamento de fluência no domínio do tempo. O modelo foi capaz de descrever muito bem os dados experimentais obtendo coeficiente de correlação médio ($\overline{R^2}$) de **0,9926**. Observou-se que para as emulsões de ambos os petróleos, a ordem da derivada do modelo é claramente fracionária e dependente do tipo de petróleo. Por fim, os parâmetros do modelo foram confrontados com o teor de fase dispersa nas emulsões, sendo possível estabelecer correlações adequadas entre os parâmetros e o teor de água.

Keywords: fluência viscoelástica, cálculo fracionário, petróleo, emulsões, Scott Blair.

Introdução

Com a crescente redução na disponibilidade de óleos considerados leves ou médios, despertou-se a necessidade e o interesse pela extração, produção e refino de óleos pesados [1]. Assim como as resinas, os asfaltenos são compostos orgânicos pesados presentes no petróleo e, por definição, são uma fração do óleo solúvel em solventes aromáticos e insolúveis em alcanos leves [2] e obtidos pela precipitação devido a adição de excesso de n-heptano [3].

Devido a isso, a classe dos asfaltenos engloba uma ampla gama de compostos e, por isso, não apresentam uma identidade química comum [4]. Contudo, sabe-se que consistem de macromoléculas de alta massa molecular, formada por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais [5], apresentam grupos funcionais ácidos e básicos, além de conter heteroátomos em sua estrutura, tais como: enxofre, oxigênio e nitrogênio, além de alguns metais como: níquel e vanádio [6].

Dentre os aspectos de interesse na indústria petrolífera, destaca-se o comportamento reológico do petróleo e suas emulsões. Este depende da composição química e de fases, do grau de dispersão das partículas e das interações intermoleculares. Em particular, reconhece-se que a fração de asfaltenos no petróleo é um dos principais responsáveis pelas altas viscosidades dos óleos pesados [7] e contribuem para a formação e estabilização de emulsões [8]. Além disso, o processo de produção de petróleo é geralmente acompanhado de teores variáveis de água, possibilitando assim a formação de emulsões estáveis ao longo do caminho entre o reservatório e as instalações de superfície.

A fluência viscoelástica é uma das principais propriedades mecânicas dos óleos pesados e suas emulsões. Sendo assim, o entendimento do comportamento reológico constitui uma etapa decisiva para o ajuste das condições de processamento [9] e reinício de operação em tubulações e linhas de processamento [10], [11].

Portanto, o objetivo desse trabalho é aplicar um modelo reológico, baseado na teoria do cálculo fracionário, para descrever o comportamento de fluência de dois

petróleos brasileiros, com diferentes teores de asfaltenos e resinas, e suas emulsões A/O com percentuais de água variando de 0 a 55%.

Modelagem reológica

Após a realização do primeiro congresso, a respeito do cálculo fracionário, na Universidade de New Haven em 1974, surgiram muitas aplicações em pesquisas científicas [12], e muitos autores demonstraram sua enorme capacidade como ferramenta para descrever e solucionar problemas práticos.[13]–[20].

Como consequência, foram desenvolvidas distintas abordagens para a solução dos mais variados problemas e estão disponíveis diferentes definições de derivada fracionária. A definição de derivada fracionária, proposta por M. Caputo [21] é dada pela Eq. (1).

$$D_a^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(n - \alpha)} \int_a^t \frac{f^n(\varepsilon) d\varepsilon}{(t - \varepsilon)^{\alpha+1-n}} \quad (1)$$

$$n - 1 \leq \alpha < n \quad (2)$$

Modelo de Scott-Blair

Em 1947, Scott Blair [22] propôs o primeiro modelo para estudo do comportamento reológico dos materiais baseados no cálculo fracionário. Para ele, para um material viscoelástico, a tensão aplicada é proporcional a derivada de ordem fracionária da tensão. O modelo em questão é dado pela Eq. (3), onde τ é a tensão aplicada (Pa), γ é a deformação do material, $0 < \alpha < 1$ é a ordem da derivada e E é um coeficiente. Note que para $\alpha = 0$ o modelo se reduz ao modelo da mola (lei de Hooke) e para $\alpha = 1$ o modelo se reduz ao modelo do amortecedor (lei da viscosidade de Newton).

$$\tau = E \cdot D_t^\alpha \gamma(t) \quad (3)$$

Sabendo-se que para os ensaios de fluência viscoelástica a tensão aplicada é constante e dada por $\tau(t) = \tau$. Aplicando-se a transformada de Laplace na Eq. (3), utilizando as propriedades para o cálculo fracionário para a definição de Caputo e rearranjando, obtém-se:

$$\gamma(s) = \frac{\tau}{E \cdot s^{\alpha+1}} + \frac{\gamma(0)}{s} \quad (4)$$

Admitindo-se que $\gamma(0) = C_i$ é a condição inicial do problema e retornando a Eq. (4) para o domínio do tempo, tem-se a solução da Eq. (3) para o ensaio de fluência viscoelástica, Eq. (5).

$$\gamma(t) = \frac{A \cdot \tau}{\Gamma(\alpha)} \frac{t^\alpha}{\alpha} + C_i \quad (5)$$

Para este modelo, há portanto, dois parâmetros ajustáveis: α e $A \equiv 1/E$.

Ajuste dos parâmetros e incertezas paramétricas

O método de ajuste e determinação dos parâmetros dos modelos se baseia na técnica de mínimos quadrados. Para isso, formula-se o problema de otimização conforme demonstra-se a seguir.

Primeiramente, os parâmetros do modelo foram ajustados através da minimização da Eq. (6) utilizando o método simplex [23]

$$Fob = \sum_{i=1}^{N_y} [\gamma_i^{exp} - \gamma_i^{modelo}(\theta)]^2 \quad (6)$$

Onde, γ_i^{exp} é o valor da deformação encontrada experimentalmente, $\gamma_i^{modelo}(\theta)$ é o valor da deformação calculada através da equação do modelo, Eq. (5), e $\theta = [A, \alpha]$ é o vetor de parâmetros ajustáveis do modelo.

As incertezas paramétricas foram determinadas para demonstrar a relevância estatística de cada parâmetro do modelo com 95% de confiança e, para isso, faz-se necessário alguns cálculos matriciais. De início, estima-se a matriz de variância experimental, admitindo-se que o experimento fora bem feito, através da Eq. (7).

$$V_{exp} = \sigma_{exp}^2 \cdot I_{N_y} \quad (7)$$

Onde: σ_{exp}^2 é a variância experimental estimada, N_y é o número de pontos, N_θ é o número de parâmetros estimados e I_{N_y} é a matriz identidade de ordem N_y .

$$\sigma_{exp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_y} [\gamma_i^{exp} - \gamma_i^{modelo}(\theta)]^2}{N_y - N_\theta} \quad (8)$$

A matriz de covariância paramétrica (V_θ) é então calculada através da Eq. (9).

$$V_\theta = H_\theta^{-1} G_y V_{exp} G_y^T (H_\theta^{-1})^T \quad (9)$$

A matriz G_y é dada pela Eq. (10) e a matriz hessiana (H_θ) é dada pela Eq. (11) e foram calculadas numericamente por diferenças finitas centrais.

$$G_y = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1 \partial \gamma_1^{exp}} & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1 \partial \gamma_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1 \partial \gamma_{N_y}^{exp}} \\ \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_2 \partial \gamma_1^{exp}} & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_2 \partial \gamma_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_2 \partial \gamma_{N_y}^{exp}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_{N_\theta} \partial \gamma_1^{exp}} & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_{N_\theta} \partial \gamma_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_{N_\theta} \partial \gamma_{N_y}^{exp}} \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$H_{\theta} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1^2} & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \cdots & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1 \partial \theta_{N_{\theta}}} \\ \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_2 \partial \theta_{N_{\theta}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_1 \partial \theta_{N_{\theta}}} & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_2 \partial \theta_{N_{\theta}}} & \cdots & \frac{\partial^2 Fob}{\partial \theta_{N_{\theta}}^2} \end{bmatrix} \quad (11)$$

Por fim, a incerteza paramétrica ($\Delta\theta$) é dada pela Eq. (12).

$$\Delta\theta_i = V_{\theta}(i, i)t(p, v) \quad (12)$$

Onde $t(p, v)$ é o valor da distribuição t-student com $p = 0.95$ e $v = N_{\gamma} - N_{\theta}$.

Seção experimental

Preparo das Emulsões

Foram preparadas emulsões estáveis do tipo água em petróleo a partir de dois petróleos brasileiros com distintos teores de fase aquosa. A fase aquosa das emulsões foi constituída de água destilada Milli-Q (Millipore Corp.) com concentração de NaCl de 50 g/L (pureza: 99,5%) e pH=6,0. Foi utilizado um homogeneizador Ultra-Turrax (modelo T-25 Basic da IKA com elemento dispersor S25-25G) para cisalhamento e dispersão da fase aquosa. Os procedimentos de preparo das emulsões foram baseados nos métodos descritos por Fortuny et al [24]. As propriedades dos petróleos crus estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do petróleo cru.

Propriedades	A	B
°API	24,6	16,8
Densidade relativa (20°C)	0,90	0,95
Saturados	48,7	44,8
Aromáticos	32,1	31,3
Resinas	17,3	21,6
Asfaltenos	1,90	2,30

O procedimento empregado para a síntese das emulsões envolvia dois estágios: um estágio de pré-emulsificação e um estágio de emulsificação. Inicialmente o petróleo cru foi agitado para garantir homogeneidade da amostra. No procedimento de pré-emulsificação, uma quantidade de água é adicionada aos poucos na fase petróleo (contínua), resultando em um volume total de emulsão de 300mL. No procedimento de preparo das emulsões a partir do Petróleo A o volume de 300mL foi então homogeneizado utilizando um Ultra Turrax T-25 (IKA) com elemento dispersor S25-25G. O teor de água da razão água/óleo foi modificado para obter emulsões com teores de água desejados.

Para a síntese das emulsões envolvendo o Petróleo B, foi empregada metodologia equivalente à utilizada com o Petróleo A, com a inclusão de uma etapa inicial que consistiu no aquecimento das fases. Assim, o petróleo e a fase aquosa foram

aquecidos em banho-maria até atingir a temperatura de 70°C, visando a redução da viscosidade do sistema antes da mistura das fases.

Caracterização Reológica das Emulsões

As medidas reológicas foram realizadas a partir de um Reômetro de tensão controlada da Anton Paar (modelo Physica MCR 301), com controle de temperatura do tipo Peltier ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). As emulsões foram caracterizadas quanto ao seu comportamento de fluxo através de ensaios estacionários a temperatura constante (30°C) e teores de água variando de 0% a 55%, sendo que todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

Buscou-se efetuar tais ensaios na região de viscoelasticidade linear, pelo fato de que nesta região as propriedades dos materiais não são influenciadas pelas condições da análise. Por fim, para cada um dos petróleos e emulsões foram realizados testes de fluência sob tensão constante de 0,1 Pa durante 1000s.

Resultados e Discussões

As curvas experimentais de fluência, para o petróleo A e B e suas respectivas emulsões, e o modelo de Scott-Blair ajustado - Eq. (5) - são apresentados na Figura 1. Através delas, é possível perceber que mesmo um modelo fracionário simples apresenta uma excelente correlação com os dados experimentais.

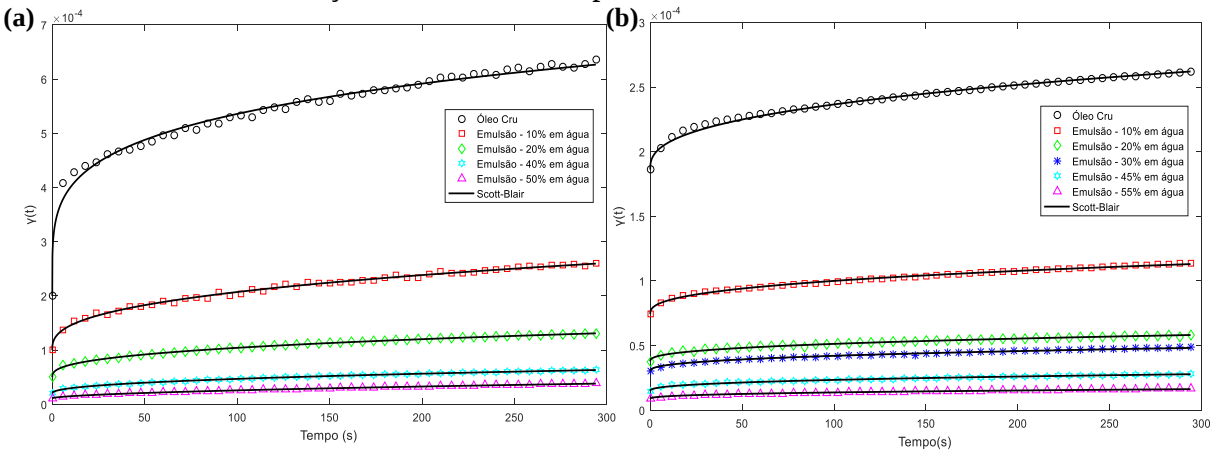


Figura 1 - Ajuste do modelo Scott-Blair para o (a) petróleo A e (b) petróleo B.

Os parâmetros obtidos durante o processo de ajuste do modelo, bem como suas incertezas paramétricas são apresentados nas Tabelas 02 e 03, sendo que R^2 é o coeficiente de correlação e indica a qualidade do ajuste do modelo.

Tabela 2 - Parâmetros do modelo de Scott-Blair ajustados para o Petróleo A			
$\varphi(\%)$	$A(Pa^{-1}s^{-\alpha})$	α	R^2
0	$1,10 \times 10^{-3} \pm 5,67 \times 10^{-5}$	$0,222 \pm 9,71 \times 10^{-3}$	0,9904
10	$1,74 \times 10^{-4} \pm 1,15 \times 10^{-5}$	$0,369 \pm 1,26 \times 10^{-2}$	0,9937
20	$8,75 \times 10^{-5} \pm 2,96 \times 10^{-6}$	$0,371 \pm 6,46 \times 10^{-3}$	0,9983
40	$3,17 \times 10^{-5} \pm 8,56 \times 10^{-7}$	$0,438 \pm 5,17 \times 10^{-3}$	0,9992
50	$9,60 \times 10^{-6} \pm 3,52 \times 10^{-7}$	$0,568 \pm 7,11 \times 10^{-3}$	0,9994

Da análise dos dados apresentados nas Tabelas 2 e 3 nota-se que todos os parâmetros são estatisticamente válidos e apresentam certo nível de correlação com o teor de água presente na emulsão. Essa correlação deve-se, principalmente, ao teor de

asfaltenos presentes em cada um dos petróleos. Os asfaltenos possuem propriedades tensoativas e de superfície e, sendo assim, um maior teor de água propicia um maior nível de interação intermolecular entre os asfaltenos, levando a mudanças no comportamento reológico da emulsão.

Tabela 3 - Parâmetros do modelo de Scott-Blair ajustados para o Petróleo B

$\varphi(\%)$	$A(Pa^{-1}s^{-\alpha})$	α	R^2
0	$7,78 \times 10^{-5} \pm 4,69 \times 10^{-7}$	0,38	0,9945
10	$3,97 \times 10^{-5} \pm 2,08 \times 10^{-7}$	0,38	0,9962
20	$2,09 \times 10^{-5} \pm 1,60 \times 10^{-7}$	0,38	0,9913
30	$1,86 \times 10^{-5} \pm 1,50 \times 10^{-7}$	0,38	0,9918
45	$1,34 \times 10^{-5} \pm 1,01 \times 10^{-7}$	0,38	0,9916
55	$7,71 \times 10^{-6} \pm 1,27 \times 10^{-7}$	0,38	0,9719

A fim de melhor compreender a relação entre os parâmetros do modelo e o teor de água, buscou-se desenvolver modelos que descrevessem bem os resultados obtidos. A Eq. (13) descreve o comportamento do parâmetro A para ambos os petróleos e a Eq. (14) descreve o comportamento da ordem da derivada em função do teor de água para o petróleo B. Os ajustes obtidos são apresentados na Figuras 2.

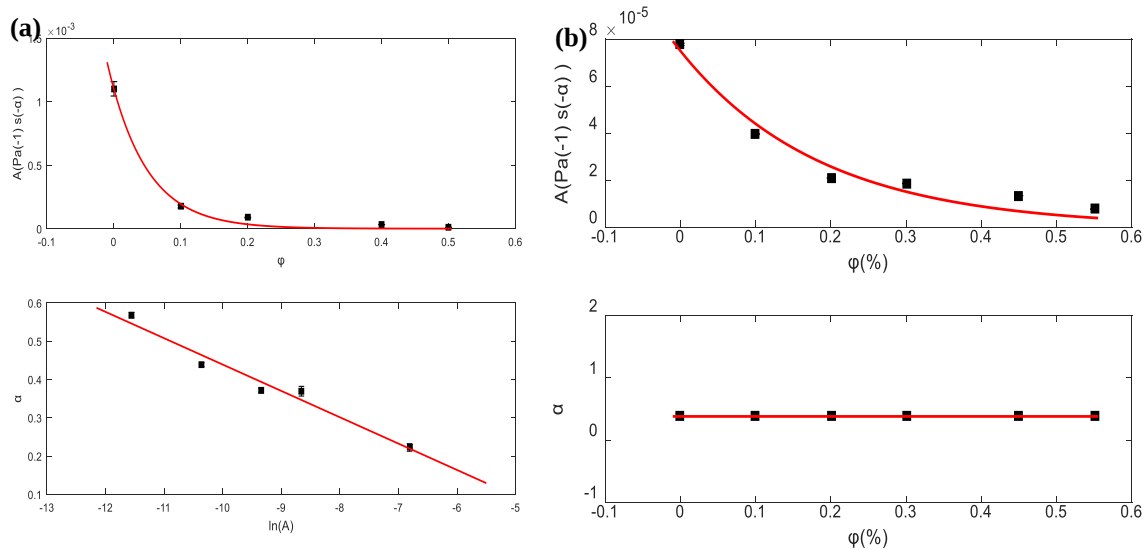


Figura 2 - Parâmetros em função do teor de água.(a) - Petróleo A (b) - Petróleo B.

$$A = A_0 \cdot e^{-A_1 \cdot \varphi} \quad (13)$$

$$\alpha = a \cdot \ln(A) + b \quad (14)$$

Pelos dados obtidos, é possível perceber que para o parâmetro A há um decréscimo exponencial com o teor de água para ambos os petróleos e os parâmetros ajustados para uso na Eq. (13) são apresentados na Tabela 4.

Por outro lado, para a ordem da derivada fracionária há dois comportamentos distintos: para o petróleo B a ordem da derivada se manteve constante a 0,38 independentemente do teor de água, entretanto, observa-se que para a emulsão com $TA = 55\%$ houve uma diminuição do coeficiente de correlação, indicando que para teores de água maiores o valor da derivada possa ser diferente. Para o petróleo A, a ordem da derivada cai linearmente com o logaritmo natural do parâmetro A e, por

consequência, é função do teor de água. Os parâmetros para uso na Eq. (14) são mostrados na Tabela 5.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos para uso na Eq.(13)

Petróleo	A_0	A_1	R^2
A	$0,0011 \pm 0,0001$	$17,3793 \pm 6,6007$	0,9950
B	$7,5059 \times 10^{-5} \pm 1,5377 \times 10^{-5}$	$5,3409 \pm 2,4412$	0,9642

Tabela 5 - Parâmetros obtidos para uso na Eq. (14).

Petróleo	a	b	R^2
A	$-0,0688 \pm 0,0239$	$0,2496 \pm 0,2264$	0,9656

Conclusões

Foi proposta a utilização de um modelo reológico simples, baseado na teoria do cálculo fracionário, para descrever o comportamento de fluência viscoelástica de dois petróleos brasileiros e suas emulsões estáveis com diferentes teores de água.

O modelo de Scott-Blair foi ajustado a onze curvas de fluência diferentes e foi capaz de descrever muito bem os dados experimentais, obtendo um coeficiente de correlação médio ($\overline{R^2}$) igual a 0,9926, necessitando o ajuste de apenas dois parâmetros.

Os parâmetros do modelo foram obtidos através de regressão não linear, utilizando o algoritmo Simplex e junto aos parâmetros foram obtidas as incertezas paramétricas provando que o modelo possui parâmetros estatisticamente válidos e diferentes de zero. Por fim, observou-se que tais parâmetros variavam exponencialmente com o teor de água presente nos óleos e suas emulsões. Propôs-se então, correlações matemáticas, baseadas nos dados obtidos, entre o teor de água e os parâmetros do modelo.

Agradecimentos

À CAPES pelo financiamento do trabalho, à Universidade Federal do Paraná – UFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ e ao LESF – Laboratório de Estudos Fracionários pelo apoio na realização do trabalho.

Referências

- [1] R. G. Santos, W. Loh, A. C. Bannwart, and O. V Trevisan, “an Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods,” vol. 31, no. 3, pp. 571–590, 2014.
- [2] J. J. Adams, “Asphaltene adsorption, a literature review,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2831–2856, 2014.
- [3] K. Rajagopal and S. M. C. Silva, “An experimental study of asphaltene particle sizes in n-heptane-toluene mixtures by light scattering,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 21, no. 4, pp. 601–609, 2004.
- [4] T. G. Mason and M. Y. Lin, “Asphaltene nanoparticle aggregation in mixtures of incompatible crude oils,” *Phys. Rev. E*, vol. 67, no. 5, p. 50401, 2003.
- [5] A. K. Ghosh, P. Chaudhuri, B. Kumar, and S. S. Panja, “Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies,” *Fuel*, vol. 185, pp. 541–554, 2016.
- [6] S. Choi, D. H. Byun, K. Lee, J. D. Kim, and N. S. Nho, “Asphaltene precipitation with partially oxidized asphaltene from water/heavy crude oil emulsion,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 146, pp. 21–29, 2016.
- [7] I. N. Evdokimov, N. Y. Eliseev, and D. Y. Eliseev, “Rheological evidence of

- structural phase transitions in asphaltene-containing petroleum fluids,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 199–211, 2001.
- [8] V. Karcher, F. A. Perrechil, and A. C. Bannwart, “Interfacial energy during the emulsification of water-in-heavy crude oil emulsions,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 1, pp. 127–137, 2015.
 - [9] M. T. Ghannam, S. W. Hasan, B. Abu-Jdayil, and N. Esmail, “Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 81, pp. 122–128, 2012.
 - [10] M. R. Davidson, Q. D. Nguyen, C. Chang, and H. P. Rønningsen, “A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 123, no. 2–3, pp. 269–280, 2004.
 - [11] M. R. Davidson, Q. D. Nguyen, and H. P. Rønningsen, “Restart model for a multi-plug gelled waxy oil pipeline,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 59, no. 1–2, pp. 1–16, 2007.
 - [12] E. C. De Oliveira and J. A. Tenreiro Machado, “A review of definitions for fractional derivatives and integral,” *Math. Probl. Eng.*, vol. 2014, no. 1940, 2014.
 - [13] A. D. Obembe, H. Y. Al-Yousef, M. E. Hossain, and S. A. Abu-Khamsin, “Fractional derivatives and their applications in reservoir engineering problems: A review,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 157, no. July, pp. 312–327, 2017.
 - [14] H. Xu and X. Jiang, “Creep constitutive models for viscoelastic materials based on fractional derivatives,” *Comput. Math. with Appl.*, vol. 73, no. 6, pp. 1377–1384, 2017.
 - [15] Y. Zhang, H. G. Sun, H. H. Stowell, M. Zayernouri, and S. E. Hansen, “A review of applications of fractional calculus in Earth system dynamics,” *Chaos, Solitons and Fractals*, vol. 102, no. December 2016, pp. 29–46, 2017.
 - [16] A. Jaques, C. Da Silva, N. Duru, and T. Seal, “Fractional calculus application for diffusion controlled leaching column testing,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 169, pp. 185–187, 2017.
 - [17] L. Vinnett, M. Alvarez-Silva, A. Jaques, F. Hinojosa, and J. Yianatos, “Batch flotation kinetics: Fractional calculus approach,” *Miner. Eng.*, vol. 77, pp. 167–171, 2015.
 - [18] J.-L. Battaglia, O. Cois, L. Puigsegur, and A. Oustaloup, “Solving an inverse heat conduction problem using a non-integer identified model,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 44, no. 14, pp. 2671–2680, 2001.
 - [19] Q. Yang, D. Chen, T. Zhao, and Y. Chen, “Fractional calculus in image processing: A review,” *Fract. Calc. Appl. Anal.*, vol. 19, no. 5, pp. 1222–1249, 2016.
 - [20] C. Ionescu, A. Lopes, D. Copot, J. A. T. Machado, and J. H. T. Bates, “The role of fractional calculus in modeling biological phenomena: A review,” *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, vol. 51, pp. 141–159, 2017.
 - [21] M. Caputo, “Linear models of dissipation whose Q is almost frequency independent II,” *Geophys. J. R. astr. Soc.*, vol. 13, pp. 529–539, 1967.
 - [22] G. W. Scott Blair, “The role of psychophysics in rheology,” *J. Colloid Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 21–32, 1947.
 - [23] G. B. Dantzig, “A History of Scientific Computing,” S. G. Nash, Ed. New York, NY, USA: ACM, 1990, pp. 141–151.
 - [24] M. Fortuny, C. B. Z. Oliveira, R. L. F. V. Melo, M. Nele, R. C. C. Coutinho, and A. F. Santos, “Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions,” *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1358–1364, May 2007.