



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

CARTA PATENTE Nº BR 102012033487-9

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 102012033487-9

(22) Data do Depósito: 28/12/2012

(43) Data da Publicação Nacional: 19/08/2014

(51) Classificação Internacional: B01D 15/22; B01L 5/00.

(54) Título: EQUIPAMENTO E MÉTODO PARA FRACIONAMENTO DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS POR ADSORÇÃO SELETIVA

(73) Titular: PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRÁS, Empresa Brasileira. CGC/CPF: 33000167081942. Endereço: Av. República do Chile, 65, Centro, Rio de Janeiro, RJ, BRASIL(BR), 20031-912; UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO - UFES, Instituição de Ensino e Pesquisa. Endereço: Avenida Fernando Ferrari, 514, Centro, Vitória, ES, BRASIL(BR), 29075-910

(72) Inventor: JULIO CESAR MAGALHAES DIAS; JULIANA BOECHAT TAMANQUEIRA; CRISTINA MARIA DOS SANTOS SAD; CARLOS JOSÉ FRAGA; EDNA FARIA DE MEDEIROS; RENATO RODRIGUES NETO; EUSTÁQUIO VINICIUS RIBEIRO DE CASTRO; MARISTELA DE ARAUJO VICENTE.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 28/12/2012, observadas as condições legais

Expedida em: 19/01/2021

Assinado digitalmente por:

Adriana Briggs de Aguiar

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

**EQUIPAMENTO E MÉTODO PARA FRACIONAMENTO DE
AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS
POR ADSORÇÃO SELETIVA**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção encontra seu campo de aplicação dentre os equipamentos e métodos para preparar e promover um fracionamento de amostras de compostos complexos por meio de um tratamento de adsorção seletiva em escala de laboratório. Mais particularmente, apresenta um equipamento que consiste de uma coluna para
10 cromatografia líquida preparativa e promove a interação de diferentes solventes com um adsorvente, um método para preparação da amostra e, um método de fracionamento que compreende basicamente a filtração de uma amostra de petróleo bruto com solventes específicos pelo interior de uma coluna preenchida com adsorventes em diferentes proporções e
15 granulometrias.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Dependendo da região na qual se situa um reservatório de petróleo, este apresenta diferenças em suas características.

O conhecimento prévio da composição e do teor dos diversos
20 constituintes presentes em um determinado tipo de petróleo antes da sua efetiva produção é muito importante na prevenção dos diversos problemas técnicos que podem surgir devidos às características de sua composição.

A indústria do petróleo tem na precipitação e deposição de n-parafinas um exemplo clássico dentre os vários problemas técnicos
25 originados pelas características do petróleo. A precipitação de n-parafinas é a responsável, principalmente, por perdas de produção causadas por obstrução das linhas de transporte e de equipamentos.

A precipitação de parafinas é resultante de alterações significantes no equilíbrio físico-químico do sistema, as quais podem ser provocadas
30 por mudanças nas condições de temperatura e pressão durante o

processo de produção. A precipitação pode ocorrer também durante o transporte e o armazenamento do petróleo.

A avaliação dos constituintes e suas características em uma amostra de petróleo, como por exemplo, o teor de parafinas, é
5 indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico deste petróleo.

Diversos métodos de avaliação de amostras de óleo cru em escala laboratorial são conhecidos pela técnica. Dentre estes métodos o mais utilizado é o fracionamento por propriedades químicas, principalmente por
10 causa da manipulação analítica simplificada.

No entanto, os métodos existentes demandam um tempo muito longo para preparação das amostras e apresentam um grande consumo em termos de volume de solventes.

Muitos laboratórios que são destinados a realizar avaliações de óleo
15 cru, normalmente empregam métodos tradicionais de fracionamento de amostras de óleo, os quais envolvem a cromatografia de coluna com sílica-gel/alumina. Outros métodos envolvem colunas empacotadas com alumina neutra.

Alguns métodos existentes na técnica dissolvem a amostra de óleo
20 cru em iso-octano para, depois, submetê-la a uma adsorção em coluna de vidro empacotada com alumina, de forma a promover a extração de compostos asfáltênicos. Os asfaltenos são recuperados posteriormente por extração empregando diclorometano e metanol. Em métodos mais
25 clássicos, são empregadas misturas de sílica (28 - 200 mesh) e alumina (80 - 200 mesh) em uma proporção em torno de 1:3 p/p, ou colunas empacotadas com sílica-gel (100 - 200 mesh). Estes métodos, no entanto, requerem muito trabalho e não apresentam uma boa eficiência em termos de separação das frações de interesse.

Existem metodologias padronizadas para determinação de frações
30 representativas de aromáticos e não aromáticos em mistura de

hidrocarbonetos, porém, o que é observado em geral é que em alguns casos, dentro das condições que um determinado método propõe, alguns componentes podem não eluir através de uma coluna cromatográfica, ou o método pode requerer uma amostra de grande volume, ou necessitar de grande volume de solventes. Adicionalmente, pode envolver um grande número de etapas e repetições, risco de contaminação cruzada e, por fim, devido à existência de pré-tratamentos, invariavelmente ocorrem perdas em termos de parafinas lineares.

O que é observado em geral em relação aos métodos existentes é uma variação na qualidade dos resultados de extração de asfaltenos, de método para método.

Os asfaltenos normalmente são extraídos empregando penteno, hexano ou heptano. Não há uma razão específica para a seleção de um destes solventes em especial e, por outro lado, os analistas não associam diferenças de resultados à natureza do solvente empregado.

Dentre outros fatores que podem influenciar nos resultados, encontra-se a temperatura de extração e, até mesmo, o tipo de embalagem na qual os solventes são acondicionados.

A técnica se ressentir de uma metodologia que seja simples, rápida em termos de execução, eficiente e que forneça resultados confiáveis em termos de separação e obtenção de frações a partir de óleo cru e aplicável a diferentes tipos e frações de petróleo e outros substratos como, por exemplo: sedimentos marinhos, sedimentos de mangue e solos, amostras de folhas e óleos vegetais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

São objetivos da presente invenção um equipamento em escala laboratorial, um método de preparação de uma amostra de compostos complexos e um método empregando este equipamento para promover um fracionamento desta amostra preparada de compostos complexos por meio de um tratamento de adsorção seletiva, mais particularmente dirigido

ao fracionamento de amostras de petróleo, porém aplicável a outros substratos.

O primeiro objetivo é alcançado por meio da concepção de um equipamento que compreende uma vidraria em forma de coluna, 5 construída em duas partes que são unidas por meios de união; interna a esta união há uma separação feita por meio de uma placa sinterizada e um papel qualitativo. O equipamento montado é adaptado a um frasco do tipo Kitasato, próprio para filtrações a vácuo.

O interior da coluna é recheado por camadas diferentes de 10 adsorventes de diferentes tipos. Cada uma destas camadas pode ter uma determinada granulometria, alturas diferentes e ordem de inserção na coluna específica. Este arranjo permite o fracionamento adequado das amostras a serem trabalhadas.

O segundo objetivo é alcançado por meio de um método que 15 compreende basicamente uma adsorção de uma quantidade de amostra em um adsorvente escolhido, uma solubilização desta mistura anterior homogeneizada e uma evaporação final de todo o solvente.

O terceiro objetivo é alcançado por meio de um método de 20 fracionamento que emprega o equipamento da presente invenção e compreende, basicamente: preparar previamente uma parte da amostra; introduzir esta amostra preparada no interior da coluna, adicionar um primeiro solvente sobre a amostra preparada do interior da coluna; submeter o equipamento a uma primeira filtração a vácuo; recolher uma primeira fração em um primeiro frasco; adicionar um segundo solvente 25 sobre a amostra preparada do interior da coluna; submeter o equipamento a uma segunda filtração a vácuo; recolher uma segunda fração em um segundo frasco; adicionar um terceiro solvente sobre a amostra preparada do interior da coluna; submeter o equipamento a uma terceira filtração a 30 vácuo; recolher uma terceira fração em um terceiro frasco; evaporar os solventes de cada uma das frações recolhidas; avaliar as frações

recuperadas.

O método da presente invenção aliado ao equipamento no qual ele é aplicado permite a separação, determinação e quantificação de parafinas para todos os tipos de petróleo, desde o parafínico até o naftênico sem
5 que ocorra limitação na recuperação de compostos saturados para uma faixa entre C₁₅ e C₄₄.

A principal vantagem da presente invenção é a recuperação de frações de compostos saturados de forma direta, com emprego de pequena quantidade de amostra preparada de um substrato sem que haja
10 necessidade da remoção de compostos interferentes. (Adicionalmente, pequena exposição aos solventes e um tempo de análise muito mais reduzido do que os tempos para realização de métodos indiretos).

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As características do equipamento e do método para promover um
15 fracionamento de amostras de compostos complexos por meio de um tratamento de adsorção seletiva, objetos da presente invenção, serão mais bem percebidas a partir da descrição detalhada que se fará a seguir, a mero título de exemplo, associada aos desenhos abaixo referenciados, os quais são parte integrante do presente relatório.

20 A Figura 1 é uma representação do equipamento da presente invenção com seus componentes principais desmontados.

A Figura 2 é uma representação em vista explodida do equipamento da presente invenção com suas partes desmontadas.

25 A Figura 3 é uma representação do equipamento da presente invenção com suas partes montadas em estante.

A Figura 4 é uma representação da ordenação das camadas de adsorvente ao longo da quarta seção da coluna do equipamento da presente invenção.

30 A Figura 5 é um gráfico representativo da análises de cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) para uma Amostra de óleo A.

A Figura 6 é um gráfico representativo da análise de cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) para uma Amostra de óleo B.

A Figura 7 é um gráfico representativo da análise por meio de um sistema de cromatografia gasosa multidimensional (GCMS) para uma
5 fração saturada da Amostra de óleo A.

A Figura 8 é um gráfico representativo da análise por meio de um sistema de cromatografia gasosa multidimensional (GCMS) para uma fração saturada da Amostra de óleo B.

A Figura 9 é um gráfico representativo da análise por meio de um
10 sistema de cromatografia gasosa multidimensional (GCMS) para uma fração aromática da Amostra de óleo A.

A Figura 10 é um gráfico representativo da análise por meio de um sistema de cromatografia gasosa multidimensional (GCMS) para uma fração aromática da Amostra de óleo B.

15 A Figura 11 é um gráfico representativo da distribuição de n-parafinas de acordo com o método da presente invenção empregando cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) para uma Amostra de óleo A.

A Figura 12 é um gráfico representativo da distribuição de n-
20 parafinas de acordo com o método da presente invenção empregando cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) para uma Amostra de óleo B.

A Figura 13 é um gráfico representativo da distribuição de n-
parafinas de acordo com o método de "Burger" empregando cromatografia
25 gasosa de alta temperatura (HTGC) para uma Amostra de óleo A.

A Figura 14 é um gráfico representativo da distribuição de n-
parafinas de acordo com o método de "Burger" empregando cromatografia
gasosa de alta temperatura (HTGC) para uma Amostra de óleo B.

A Figura 15 é um gráfico comparativo entre o método da presente
30 invenção e o método de "Burger" para a distribuição de n-parafinas para

uma Amostra de óleo A.

A Figura 16 é um gráfico comparativo entre o método da presente invenção e o método de "Burger" para a distribuição de n-parafinas para uma Amostra de óleo B.

5 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Refere-se a presente invenção a um equipamento em escala laboratorial, um método de preparação de uma amostra preparada de compostos complexos e um método empregando este equipamento, para promover um fracionamento desta amostra preparada de compostos
10 complexos por meio de um tratamento de adsorção seletiva, mais particularmente dirigido ao fracionamento de amostras de petróleo, porém aplicável a outros substratos.

As frações obtidas pelo equipamento e pelo método da presente invenção são apropriadas para diversas análises posteriores como, por
15 exemplo: análise em cromatografia gasosa, cromatografia gasosa de alta resolução (HPLC), espectroscopia no infravermelho, calorimetria exploratória diferencial (DSC) dentre outros métodos complementares para o estudo destas frações.

O primeiro objetivo é alcançado por meio da concepção ilustrada na
20 Figura 1 de um equipamento (EQ) em vidro que compreende duas partes: uma parte superior, uma coluna (1) e uma parte inferior, um funil (2), as quais são unidas por um meio de união não permanente, tal como uma abraçadeira (3), apresentada na figura 2 onde:

- a coluna (1) é substancialmente tubular com seções integrais à
25 construção, porém, ligeiramente diferenciadas em termos de perfil e que são: uma primeira seção superior (10), substancialmente em forma de tronco de cone invertido, no qual o diâmetro maior (101) é superior e aberto e o diâmetro menor (102) se comunica com uma segunda seção (11) substancialmente tubular de
30 diâmetro igual ao diâmetro menor (102) da primeira seção

- superior (10) e dá continuidade construtiva a esta última; uma terceira seção (12) em forma de bulbo, ligado à segunda seção (11) dá continuidade construtiva a esta última, aumenta gradativamente seu diâmetro até um máximo e volta a regredir ao diâmetro inicial formando uma superfície esférica; uma quarta seção (13) substancialmente tubular e cujo comprimento é o maior dentre as seções da coluna (1), de diâmetro igual ao diâmetro menor (102) da primeira seção superior (10) é ligada à terceira seção (12) e dá continuidade construtiva a esta última, e; uma primeira base (B1) ligada à quarta seção (13) dá continuidade construtiva a esta última, tem sua extremidade inferior aberta e apresenta um diâmetro externo maior que a quarta seção (13);
- o funil (2), externamente, apresenta uma segunda base (B2) a qual tem um diâmetro externo igual ao diâmetro externo da primeira base (B1) da coluna (1); internamente, ao centro, apresenta um pequeno rebaixo (201) para ser adaptada uma placa (202) de material sinterizado sobre a qual é disposto um filtro (FQ) de papel qualitativo (Figura 4), seguido de um funil interno (203) e; um tubo de saída (21) que dá continuidade construtiva a esta segunda base (B2), tem sua extremidade inferior (210) aberta em ângulo de 45° e apresenta um diâmetro igual ao diâmetro inferior (204) do perfil (203) de tronco de cone invertido do interior da segunda base (B2);
- a abraçadeira (3), preferencialmente é confeccionada em alumínio, pode ter meios de fechamento que podem ser escolhidos entre: apreensão por efeito de molas e aperto por meio de parafusos, e tem um perfil que permite o envolvimento e junção da primeira base (B1) da coluna (1) e da segunda base (B2) do funil (2) em uma só peça.

A montagem completa (Figura 2 e Figura 3) do equipamento (EQ) da presente invenção adicionalmente inclui frascos para filtragem a vácuo do tipo Kitasato (K1, K2 e K3), uma rolha (4) perfurada a ser encaixada ao tubo do funil (2) e à boca do frasco Kitasato (K1, K2 e K3) e uma estante (E).

A coluna (1) tem sua quarta seção (13) substancialmente tubular preenchida por camadas de adsorventes de diferentes tipos, com granulometrias distintas e diferentes alturas. Os adsorventes são sílica-gel e alumina previamente ativadas a 120°C por um tempo em torno de 12 horas. Na Tabela 1 a seguir são relacionadas: as camadas, sua composição e sua altura dentro da quarta seção (13) da coluna (Figura 4).

TABELA 1				
Camada	Adsorvente	Granulometria (mesh)	Concentração (%p/p)	Altura (mm)
C1	Sílica gel	200 - 400	30 - 60	8 - 80
C2	Sílica gel	100 - 200	10 - 30	10 - 40
C3	Sílica gel	70 - 230	10 - 30	10 - 40
C4	Alumina	-	5 - 30	10 - 25
C5	Amostra adsorvida	70 - 230		8 - 12
C6	Sílica gel	200 - 400	30 - 60	8 - 12
C7	Material fibroso	-	-	-

O material fibroso que forma a camada C7 é, preferencialmente, algodão.

O segundo objetivo é alcançado por meio de um método no qual uma amostra (P), antes de ser introduzida na coluna (1), é submetida a uma preparação a qual compreende os seguintes passos:

- pesar uma quantidade desta amostra (P);
- promover uma homogeneização com uma quantidade de adsorvente escolhido (G);
- adicionar uma quantidade de um solvente escolhido (S);
- promover uma nova homogeneização; e

- evaporar todo o solvente escolhido (S).

O adsorvente escolhido (G) é sílica-gel (70 - 230 mesh).

O solvente escolhido (S) nesta concretização preferida é n-hexano.

5 Ao final desta preparação é desejado que a amostra (P) apresente um teor de água inferior a 1% (v/v) e esteja livre de sedimentos.

O terceiro objetivo da presente invenção, que é um método para extração de frações de amostra de compostos complexos empregando o equipamento (EQ) da presente invenção, compreende os seguintes passos:

- 10 - montar o equipamento (EQ) em uma estante (E) e acoplar por meio de uma rolha (4), o tubo de saída (21) do funil (2) a um primeiro frasco Kitasato (K1);
- introduzir a camada de amostra C5 previamente preparada no interior da coluna (1) sobre as camadas de adsorvente C1, C2, C3, C4 previamente inseridas;
- 15 - introduzir sobre a camada de amostra C5 as camadas C6 de adsorvente e a camada C7 de material fibroso;
- adicionar um primeiro solvente (S1) no interior da coluna (1) pela primeira seção superior (10), onde esse primeiro solvente (S1) fica momentaneamente acumulado na terceira seção (12) sobre
- 20 a camada C7 de material fibroso;
- conectar a saída de vácuo (V) do primeiro frasco Kitasato (K1) à entrada de uma bomba de vácuo (BV) (não mostrada nas figuras);
- 25 - ligar a bomba de vácuo (BV) para submeter as camadas C1 a C7 no interior da coluna (1) a uma primeira filtração a vácuo;
- recolher uma primeira fração da amostra (F1) no interior do primeiro frasco Kitasato (K1) e desconectar esse primeiro frasco do equipamento (EQ);
- 30 - conectar ao equipamento (EQ) e à bomba de vácuo (BV) um

- segundo frasco Kitasato (K2);
- adicionar um segundo solvente (S2) no interior da coluna (1);
 - ligar a bomba de vácuo (BV) para submeter as camadas C1 a C7 no interior da coluna (1) a uma segunda filtração a vácuo;
 - 5 - recolher uma segunda fração da amostra (F2) no interior do segundo frasco Kitasato (K2) e desconectar esse segundo frasco do equipamento (EQ);
 - conectar ao equipamento (EQ) e à bomba de vácuo (BV) um terceiro frasco Kitasato (K3);
 - 10 - adicionar um terceiro solvente (S3) no interior da coluna (1);
 - ligar a bomba de vácuo (BV) para submeter as camadas C1 a C7 no interior da coluna (1) a uma terceira filtração a vácuo;
 - recolher uma terceira fração da amostra (F3) no interior do terceiro frasco Kitasato (K3) e desconectar esse terceiro frasco do equipamento (EQ);
 - 15 - evaporar cada um dos solventes (S1, S2, S3) de cada fração da amostra (F1, F2, F3) recolhida em cada frasco Kitasato (K1, K2, K3);
 - transferir para frascos previamente pesados e identificados cada uma das frações de amostra (F1, F2, F3) recolhidas;
 - 20 - submeter cada uma das frações de amostra (F1, F2, F3) recolhidas a um procedimento de evaporação total de solvente (S1, S2, S3) com um gás inerte em um rotaevaporador;
 - avaliar a recuperação das frações de amostra (F1, F2, F3) recolhidas por gravimetria.
 - 25

Nesta concretização preferida o primeiro solvente (S1) é n-hexano; o segundo solvente (S2) é uma mistura entre n-hexano e diclorometano; e o terceiro solvente (S3) é metanol.

A seguir serão descritos alguns exemplos pertinentes a presente invenção, onde o Exemplo 1, diz respeito à preparação e à obtenção das

30

frações da uma amostra de óleo levando-se em conta: quantidades, tipo de adsorventes e suas características, assim como os solventes empregados.

EXEMPLO 1

5 A preparação da amostra (P) foi feita por meio da pesagem de uma quantidade de óleo em uma faixa entre 0,050 g e 6 g. A seguir, esta amostra (P) foi homogeneizada com uma quantidade de sílica-gel 70 - 230 mesh em uma faixa entre 0,050 g e 5 g. Após a homogeneização foi adicionado à mistura um volume de n-hexano na faixa entre 5 mL e 100
10 mL. Após nova homogeneização procedeu-se a evaporação do solvente.

O passo seguinte foi a montagem na coluna (1) do equipamento (EQ) do sistema de gradiente de sílica-gel e alumina formando as camadas de C1 a C7.

A bomba de vácuo (BV) foi ligada e pelo topo da coluna (1) foi
15 adicionado um volume de um primeiro solvente (S1), n-hexano, na faixa entre 50 mL a 500 mL, e, após a eluição deste pelo interior da coluna (1), foi recolhido em um primeiro frasco Kitasato (K1); a bomba de vácuo (BV) foi desligada e este primeiro frasco Kitasato (K1) com a primeira fração recolhida (F1) foi desconectado do equipamento (EQ). Esta primeira fração
20 recolhida (F1) é chamada de Fração de Saturados.

Um segundo frasco Kitasato (K2) foi adaptado ao equipamento (EQ), a bomba de vácuo (BV) foi ligada novamente e deu-se o início à eluição de um segundo solvente (S2). Foi adicionado um volume na faixa entre 50 mL e 500 mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano em
25 uma proporção de 1:1 em volume. Ao fim desta segunda eluição, novamente a bomba de vácuo (BV) foi desligada e o segundo frasco Kitasato (K2) foi desconectado do equipamento (EQ) com a segunda fração recolhida (F2) e que foi chamada de Fração de Aromáticos.

Para realizar a terceira eluição, um terceiro frasco Kitasato (K3) foi
30 adaptado ao equipamento (EQ) e a bomba de vácuo (BV) foi acionada.

Desta vez foi adicionado um volume entre 50 mL e 400 mL de metanol. Ao fim desta terceira eluição, novamente a bomba de vácuo (BV) foi desligada e o terceiro frasco Kitasato (K3) foi desconectado do equipamento (EQ) com a terceira fração recolhida (F3) e que foi chamada de Fração de Polares.

Os solventes (S1, S2, S3) das frações recolhidas (F1, F2, F3) em cada um dos frascos Kitasato (K1, K2, K3) foram evaporados até que restasse um volume aproximadamente em uma faixa entre 2 mL e 10 mL. Em seguida, cada uma das frações recolhidas (F1, F2, F3) foi transferida para frascos, os quais foram previamente pesados e identificados.

Com o emprego de um pequeno fluxo de nitrogênio líquido, o solvente (S1, S2, S3) de cada uma das frações recolhidas (F1, F2, F3) foi totalmente evaporado e, a partir daí, procedeu-se à avaliação da recuperação das frações por gravimetria.

As avaliações realizadas empregando o equipamento (EQ) e os métodos da presente invenção permitiram a obtenção de frações adequadas para uma diversidade de testes analíticos necessários para a indústria do petróleo, assim como para outras indústrias nas quais a matéria prima precisa ser analisada e tanto o equipamento (EQ) quanto os métodos não apresentam restrição.

Ainda no intuito de avaliar a capacidade de obtenção e separação de frações de compostos complexos, foram realizados estudos empregando óleos com características químicas diferentes, variando desde o parafínico ao naftênico, provenientes de bacias sedimentares diferentes e mostrados no Exemplo 2 a seguir.

EXEMPLO 2

Os óleos separados como amostra foram manipulados de acordo com a norma internacional ASTM D 5854 e submetida aos testes de acordo com as normas: ASTM D 7042 (Kinematic Viscosity) e ASTM D 1298 (°API). As amostras foram adicionalmente avaliadas quanto a teor de

água pelo método de Karl Fisher (ASTM D 4377), e apresentaram valores inferiores a 1% m/m.

As amostras foram caracterizadas e, ao longo do relatório serão denominadas como:

- 5 - Amostra A - óleo leve, 38,5°API, viscosidade de 7,5 mm²/s a 40°C;
 - Amostra B - óleo médio, 28,3°API, viscosidade de 18,4 mm²/s a 40°C.

10 Por meio de análises de cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC), observam-se os diferentes perfis dos óleos empregados nestes estudos. Os gráficos referentes a essas análises estão representados da seguinte forma: A amostra (A) na Figura 5 e a amostra (B) na Figura 6.

15 As amostras foram pré-preparadas, introduzidas na coluna do equipamento (EQ) da presente invenção e foram submetidas ao método da presente invenção. O que foi observado é que o método apresentou uma considerável reprodutibilidade quando considerada a massa de cada fração obtida e cujos resultados encontram-se na Tabela 2 abaixo:

TABELA 2		
	Amostra (A)	Amostra (B)
Fração de saturados	48%	54,9%
Fração de aromáticos	23%	12,2%
Fração de polares	7,5%	4,2%
Variância	0,0003 (n=12)	0,0001 (n=4)

Os resultados acima demonstram uma considerável recuperação de frações sem, no entanto, apresentar indícios significativos de contaminação cruzada entre as frações obtidas.

20 Dentre as frações obtidas da amostra (A) (Figuras 7 e 9) e da amostra (B) (Figuras 8 e 10), as frações saturadas e aromáticas foram submetidas a uma análise por meio de um Sistema de Cromatografia

Gasosa Multidimensional (GCMS).

Os fragmentos de razão massa/carga (m/z) igual a 85 e 71 (parafinas) foram estudados na fração de saturados, já que apresentam sinais muito característicos.

5 Estudou-se a presença da série homóloga de compostos de C_{13} a C_{35} e a fração de aromáticos foi estudada apenas quanto à presença residual de parafinas.

O que foi aferido em termos de resultados foi uma alta intensidade de picos dos compostos menores do que C_{22} , com um decréscimo da
10 intensidade para os picos relativos aos compostos de parafinas de alto peso molecular, sendo possível identificação dos compostos até C_{36} .

A presença de compostos aromáticos, realizada com base nos fragmentos mais comuns dos principais aromáticos encontrados na fração de saturados, naftalenos, antracenos e fenantrenos, não foi detectada,
15 indicando que o método da presente invenção foi eficiente neste tipo de separação.

A avaliação da presença residual de compostos de n-parafinas na fração aromática revelou baixa intensidade de picos de compostos identificados para a razão massa/carga (m/z) de 85 (parafinas) quando
20 comparado à fração de saturados (Figuras 8 e 10). A porcentagem de área de n-parafinas na fração aromática foi menor que 0,8% nas amostras estudadas.

O método da presente invenção foi submetido a uma verificação de desempenho, por meio do estudo da recuperação de n-parafinas nas
25 frações saturadas. A seguir foi comparado com um método de precipitação de parafinas desenvolvida por Burger (*Burger E.D, Perkins T.K, Striegler J.H, Journal of Petroleum Technology 33 (1981) 1075*).

Para facilitar o acompanhamento em relação às figuras referidas a partir de agora, será convencionado que o método da presente invenção
30 será identificado pela referência (MI) e o método de "Burger" empregado

para comparação de resultados será identificado pela referência (MB).

As diferenças na distribuição de n-parafinas pela comparação entre o método da presente invenção (MI) e o método de "Burger" (MB) foram avaliadas empregando-se análises por cromatografia gasosa de alta
5 temperatura (HTGC) e os resultados encontram-se graficamente representados nas Figuras 11 e 12 e nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

No método proposto por Burger (MB) foi possível observar que a distribuição de n-parafinas privilegia a concentração de C23 a C44
10 enquanto que, no método da presente invenção (MI), a fração em uma distribuição homogênea de n-parafinas, como mostrado nos gráficos das Figuras 15 e 16. Um fato de grande relevância observado foi que no método de "Burger" (MB), ao contrário do método da presente invenção (MI), um elevado teor de impurezas foi registrado e essas impurezas
15 comprometem as amostras em relação a estudos empregando métodos complementares.

Embora a presente invenção tenha sido descrita em sua forma de realização preferida, os conceitos principais que a norteiam são: um equipamento em escala laboratorial, um método de preparação de uma
20 amostra e um método empregando este equipamento para promover um fracionamento desta amostra preparada de compostos complexos por meio de um tratamento de adsorção seletiva, que se mantêm preservados quanto ao caráter inovador, onde aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações,
25 adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis ao meio de trabalho em questão, sem, contudo, se afastar da abrangência do espírito e escopo da presente invenção, que estão representados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1- EQUIPAMENTO PARA FRACIONAMENTO DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS POR ADSORÇÃO SELETIVA, caracterizado por

compreender duas partes: uma parte superior, uma coluna (1) e uma parte inferior, um funil (2), as quais são unidas por meio de uma união não permanente, uma abraçadeira (3) onde:

- a coluna (1) é tubular com seções integrais à construção, porém, ligeiramente diferenciadas em termos de perfil e que são: uma primeira seção superior (10), em forma de tronco de cone invertido, no qual o diâmetro maior (101) é superior e aberto e o diâmetro menor (102) se comunica com uma segunda seção (11) tubular de diâmetro igual ao diâmetro menor (102) da primeira seção superior (10) dá continuidade construtiva a esta última; uma terceira seção (12) em forma de bulbo, ligado à segunda seção (11) dá continuidade construtiva a esta última, aumenta gradativamente seu diâmetro até um máximo e volta a regredir ao diâmetro inicial formando uma superfície esférica; uma quarta seção (13) tubular e cujo comprimento é o maior dentre as seções da coluna (1), de diâmetro igual ao diâmetro menor (102) da primeira seção superior (10) é ligada à terceira seção (12) e dá continuidade construtiva a esta última, e; uma primeira base (81) ligada à quarta seção (13) dá continuidade construtiva a esta última, tem sua extremidade inferior aberta e apresenta um diâmetro externo maior que a quarta seção (13);

- funil (2), externamente, apresenta uma segunda base (82) a qual tem um diâmetro externo igual ao diâmetro externo da primeira base (81) da coluna (1); internamente ao centro, apresenta um pequeno rebaixo (201) para ser adaptada uma placa (202) de material sinterizado sobre a qual é disposto um filtro (FQ) de papel qualitativo seguido de um funil interno (203) e; um tubo de saída (21) que dá continuidade construtiva a esta segunda base (82), tem sua extremidade inferior (210) aberta em ângulo de 45° e apresenta um diâmetro igual ao diâmetro inferior (204) do perfil (203) de tronco de cone invertido do interior da segunda base (82);

- a abraçadeira (3), preferencialmente é confeccionada em alumínio, pode ter meios de fechamento que podem ser escolhidos entre: apreensão por efeito de molas e aperto por meio de parafusos, e tem um perfil que permite o envolvimento e junção da primeira base (81) da coluna (1) e da segunda base (82) do funil (2) em uma só peça.

2- EQUIPAMENTO PARA FRACIONAMENTO DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS POR ADSORÇÃO SELETIVA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a montagem completa do equipamento (EQ) adicionalmente incluir frascos para filtração a vácuo do tipo Kitasato (K1, K2 e K3), uma rolha (4) perfurada a ser encaixada ao tubo do funil (2) e à boca do frasco Kitasato (K1, K2 e K3) e uma estante (E).

3- EQUIPAMENTO PARA FRACIONAMENTO DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS POR ADSORÇÃO SELETIVA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a coluna (1) ter sua quarta seção (13) tubular preenchida por camadas de adsorventes de diferentes tipos, com granulometrias distintas e diferentes alturas e onde os adsorventes são sílica-gel e alumina previamente ativadas a 120°C por um tempo de 12 horas.

4- EQUIPAMENTO PARA FRACIONAMENTO DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS POR ADSORÇÃO SELETIVA, de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado por** as camadas, sua composição e sua altura dentro da quarta seção (13) da coluna (1) compreenderem: a camada C1 ser de sílica gel, em uma granulometria na faixa entre 200 mesh e 400 mesh, em uma concentração na faixa entre 30% p/p e 60% p/p e uma altura na faixa entre 8 mm e 80 mm; a camada C2 ser de sílica gel, em uma granulometria na faixa entre 100 mesh e 200 mesh, em uma concentração na faixa entre 10% p/p e 30% p/p e uma altura na faixa entre 10 mm e 40 mm; a camada C3 ser de sílica gel, em uma granulometria na faixa entre 70 mesh e 230 mesh, em uma concentração na faixa entre 10% p/p e 30% p/p e uma altura na faixa entre 10 mm e 40 mm; a camada C4 ser de alumina, em uma concentração na faixa entre 5% p/p e 30% p/p e uma altura na faixa entre 10 mm e 25 mm; a camada C5 ser

de amostra adsorvida em sílica gel, em uma granulometria na faixa entre 70 mesh e 230 mesh e uma altura na faixa entre 8 mm e 12 mm; a camada C6 ser de sílica gel, em uma granulometria na faixa entre 200 mesh e 400 mesh, em uma concentração na faixa entre 30% p/p e 60% p/p e uma altura na faixa entre 8 mm e 12 mm; a camada C7 ser de material fibroso como algodão.

5- MÉTODO PARA FRACIONAMENTO DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS POR ADSORÇÃO SELETIVA, utilizando equipamento conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** compreender os seguintes passos:

- montar o equipamento (EQ) em uma estante (E) e acoplar por meio de uma rolha (4), o tubo de saída (21) do funil (2) a um primeiro frasco Kitasato (K1);
- introduzir a camada de amostra C5 previamente preparada no interior da coluna (1) sobre as camadas de adsorvente C1, C2, C3, C4 previamente inseridas;
- introduzir sobre a camada de amostra C5 as camadas C6 de adsorvente e a camada C7 de material fibroso;
- adicionar um primeiro solvente (S1) no interior da coluna (1) pela primeira seção superior (10), onde esse primeiro solvente (81) fica momentaneamente acumulado na terceira seção (12) sobre a camada C7 de material fibroso;
- conectar a saída de vácuo (V) do primeiro frasco Kitasato (K1) à entrada de uma bomba de vácuo (BV);
- ligar a bomba de vácuo (BV) para submeter as camadas C 1 a C7 no interior da coluna (1) a uma primeira filtração a vácuo;
- recolher uma primeira fração da amostra (F1) no interior do primeiro frasco Kitasato (K1) e desconectar esse primeiro frasco do equipamento (EQ);
- conectar ao equipamento (EQ) e à bomba de vácuo (BV) um segundo frasco Kitasato (K2);
- adicionar um segundo solvente (82) no interior da coluna (1);
- ligar a bomba de vácuo (BV) para submeter as camadas C1 a C7 no interior da coluna (1) a uma segunda filtração a vácuo;

- recolher uma segunda fração da amostra (F2) no interior do segundo frasco Kitasato (K2) e desconectar esse segundo frasco do equipamento (EQ);
- conectar ao equipamento (EQ) e à bomba de vácuo (BV) um terceiro frasco Kitasato (K3);
- adicionar um terceiro solvente (53) no interior da coluna (1);
- ligar a bomba de vácuo (BV) para submeter as camadas C1 a C7 no interior da coluna (1) a uma terceira filtração a vácuo;
- recolher uma terceira fração da amostra (F3) no interior do terceiro frasco Kitasato (K3) e desconectar esse terceiro frasco do equipamento (EQ);
- evaporar cada um dos solventes (51, 52, 53) de cada fração da amostra (F1, F2, F3) recolhida em cada frasco Kitasato (K1, K2, K3);
- transferir para frascos previamente pesados e identificados cada uma das frações de amostra (F1, F2, F3) recolhidas;
- submeter cada uma das frações de amostra (F1, F2, F3) recolhidas a um procedimento de evaporação total de solvente (51, 52, 53) com um gás inerte em um rotaevaporador;
- avaliar a recuperação das frações de amostra (F1, F2, F3) recolhidas por gravimetria.

6- MÉTODO PARA FRACIONAMENTO DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS COMPLEXOS POR ADSORÇÃO SELETIVA, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** o primeiro solvente (51) ser n-hexano; o segundo solvente (S2) ser uma mistura entre n-hexano e diclorometano; e o terceiro solvente (53) ser metanol.

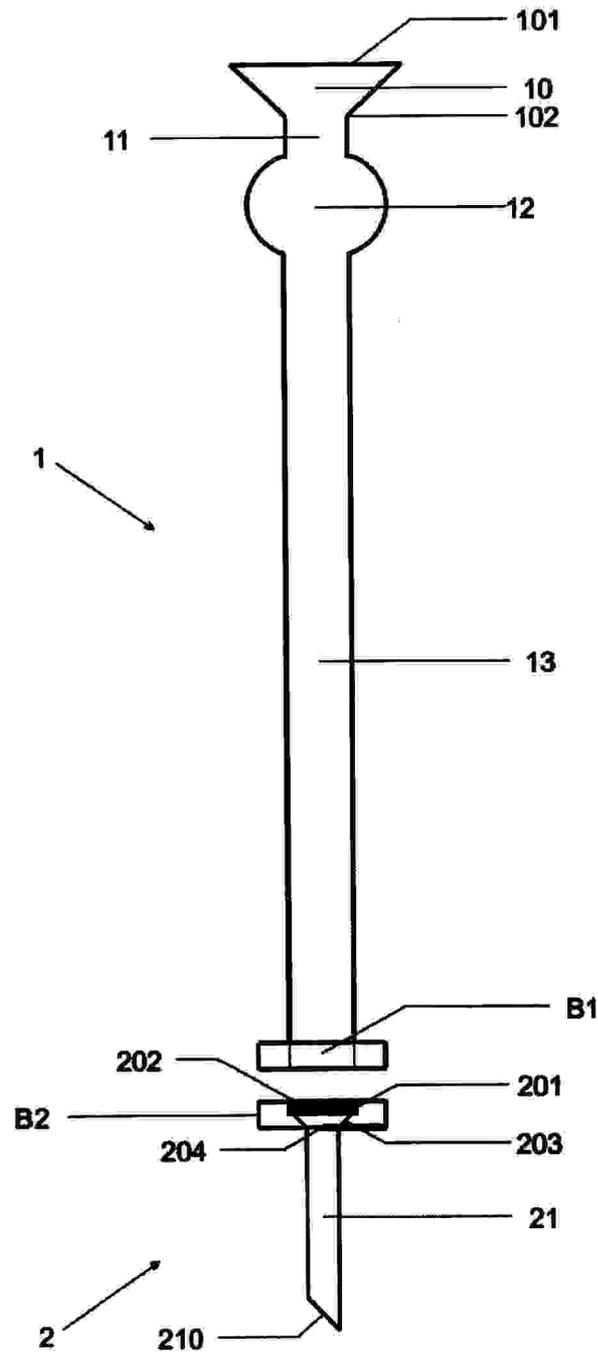


FIG. 1

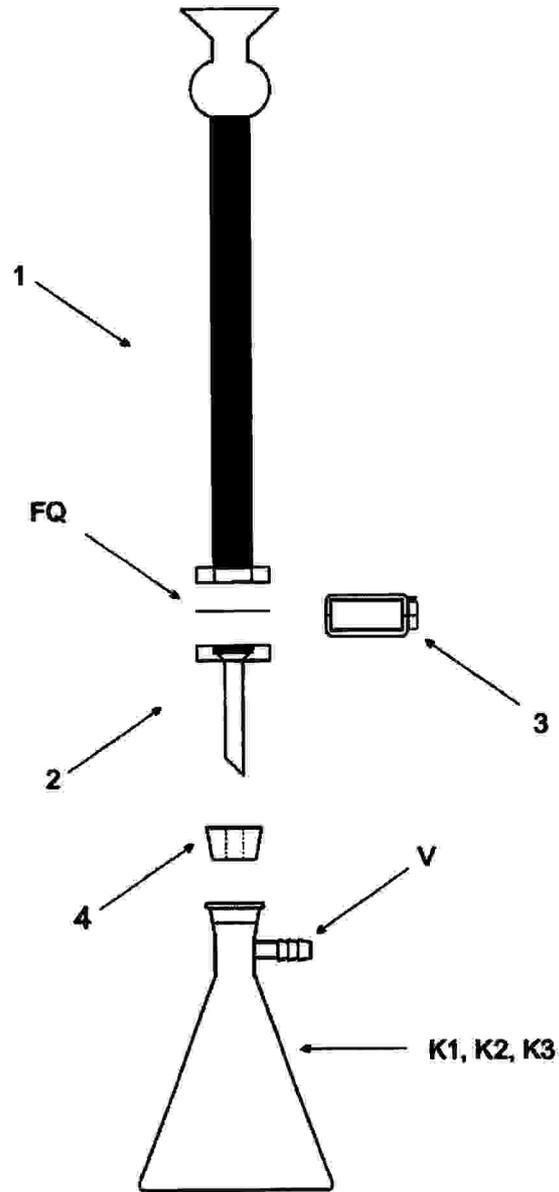


FIG. 2

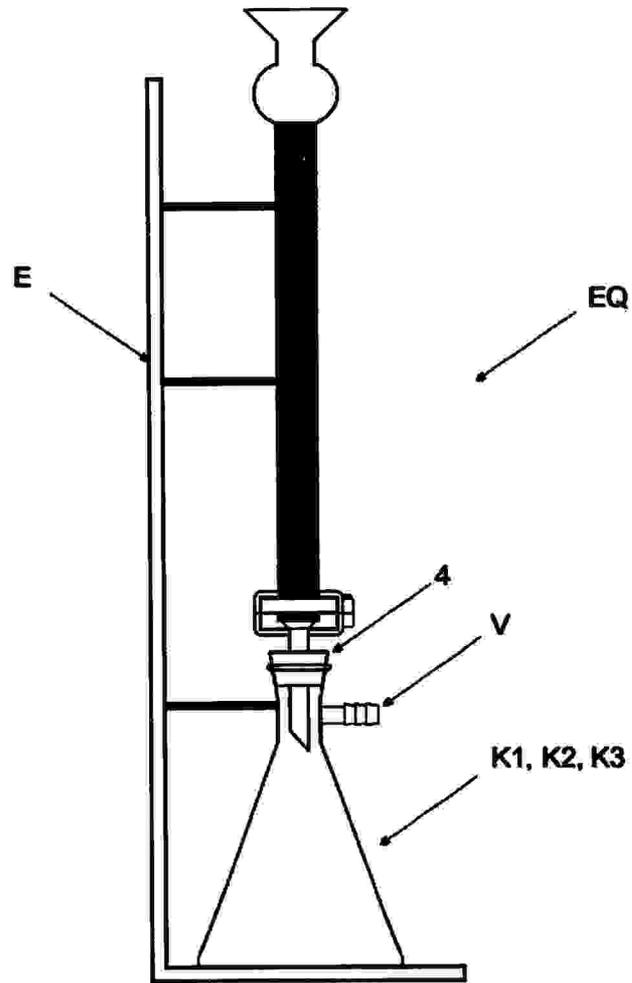


FIG. 3

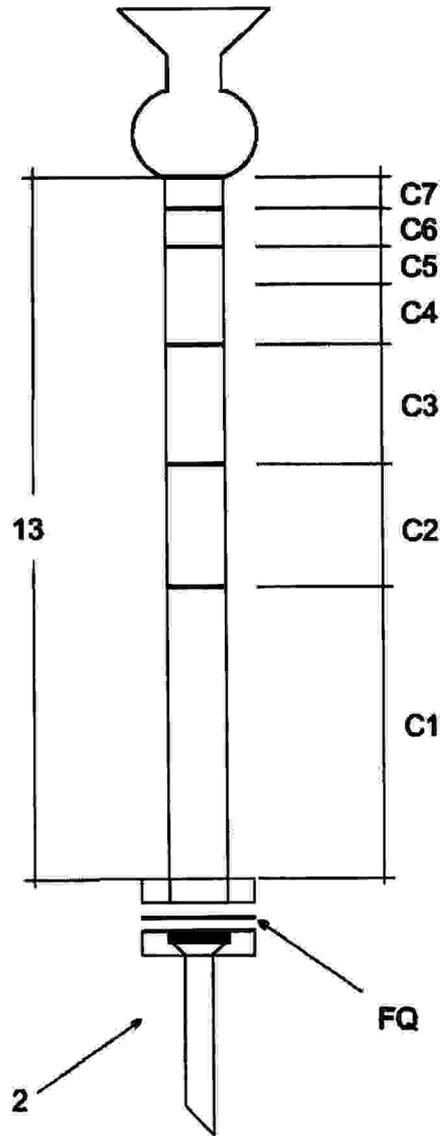


FIG. 4

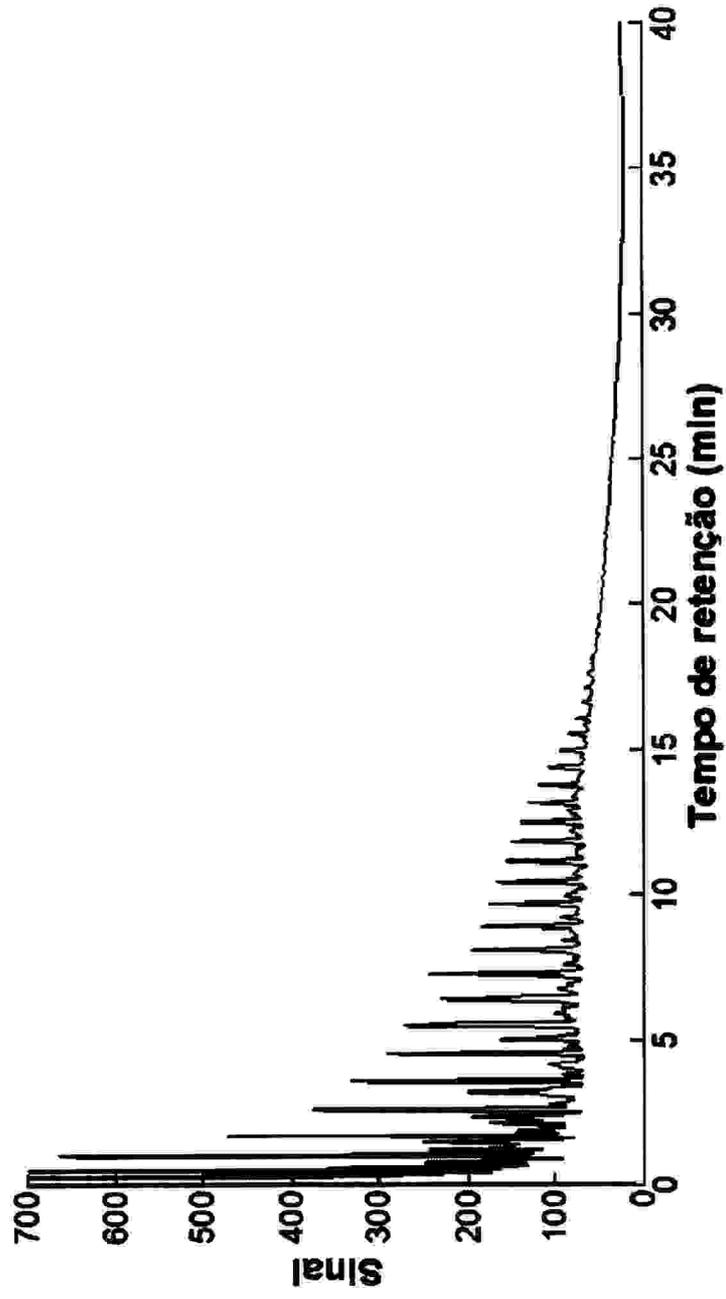


FIG. 5

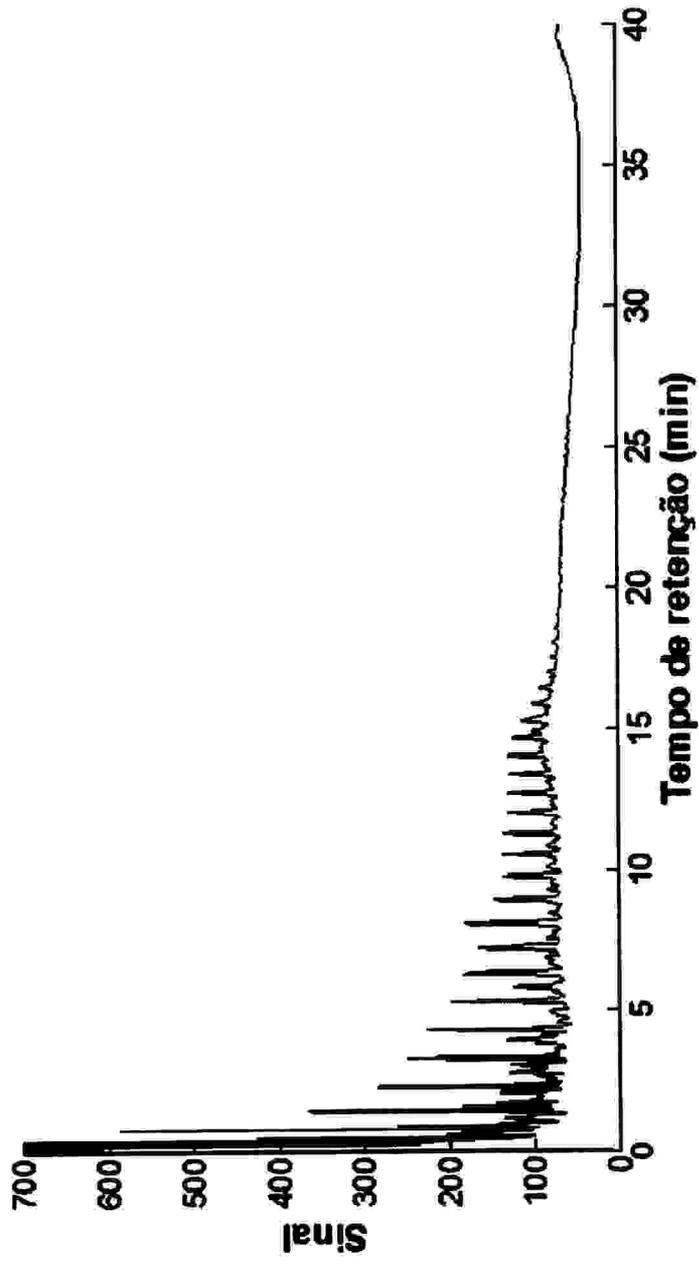


FIG. 6

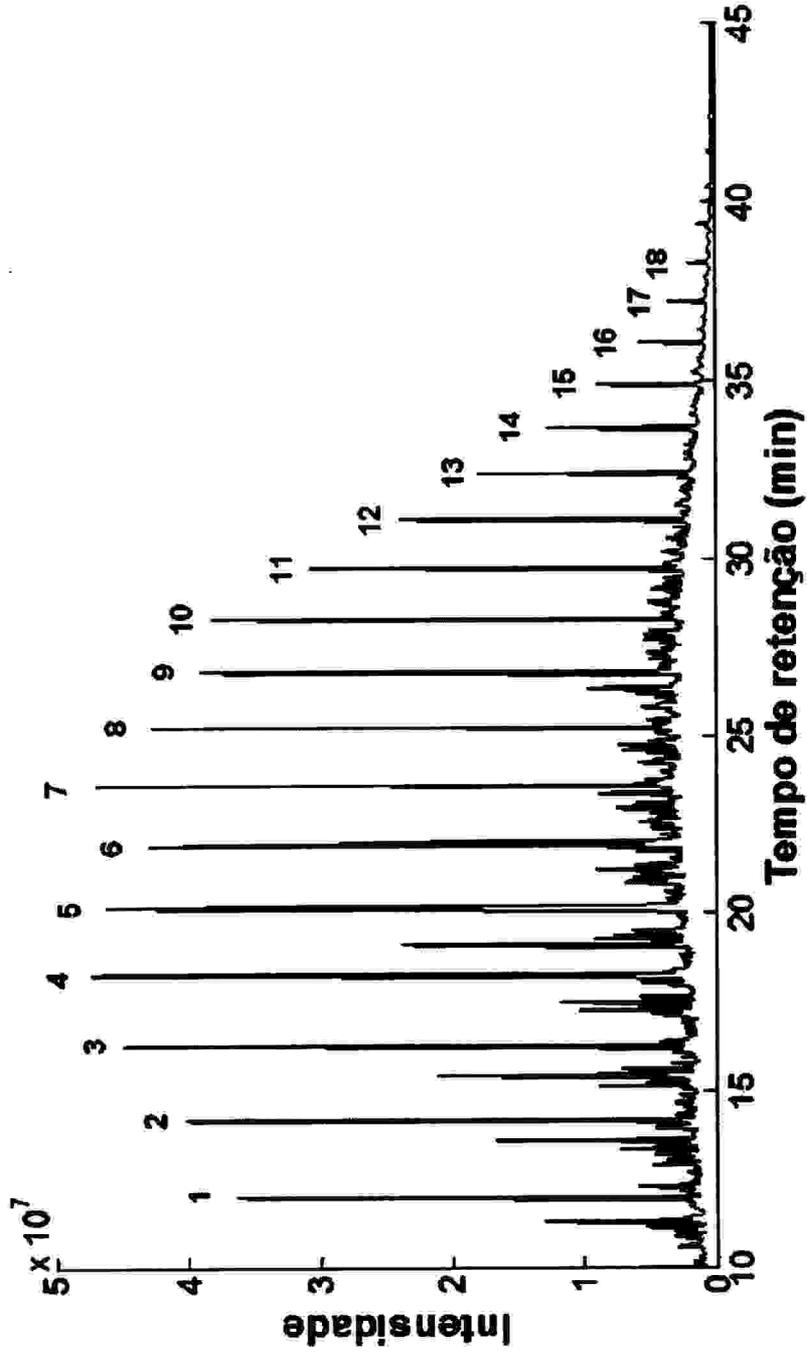


FIG. 7

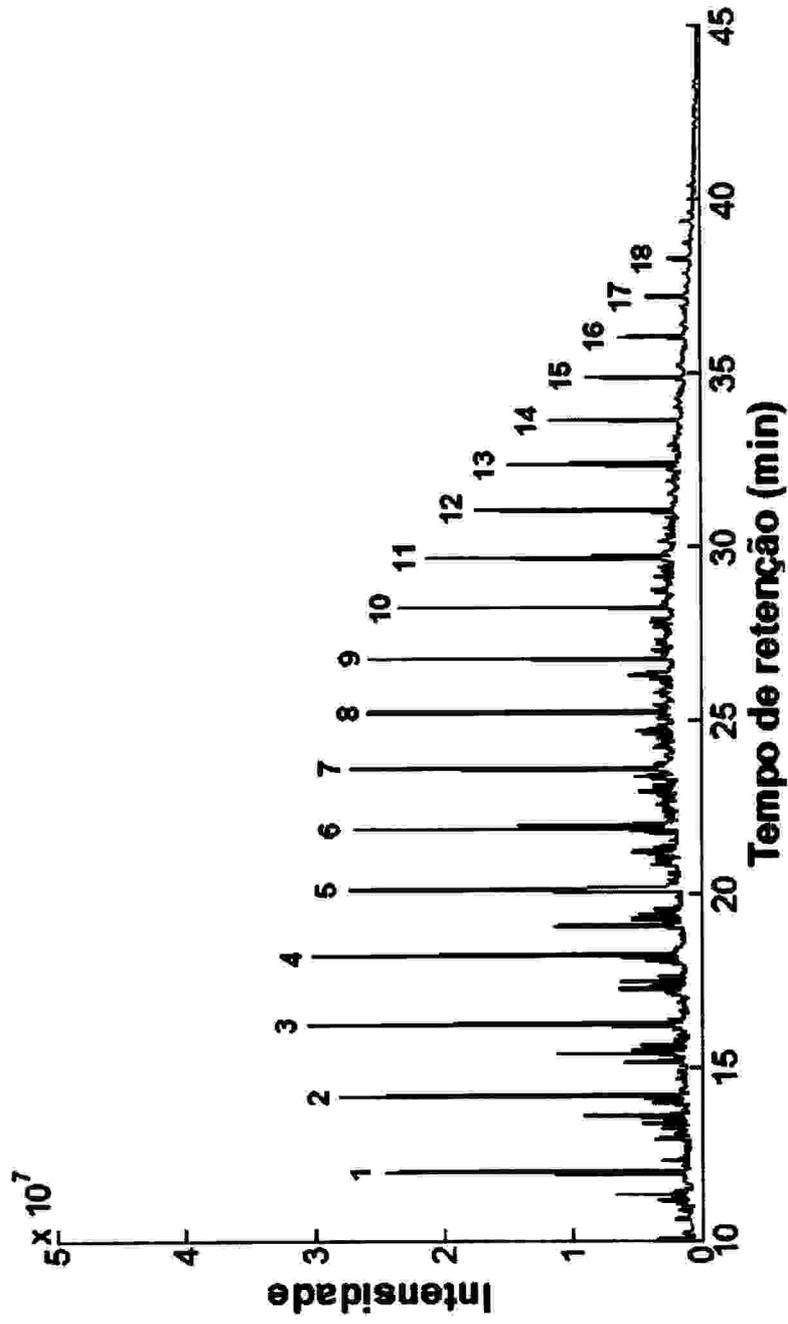


FIG. 8

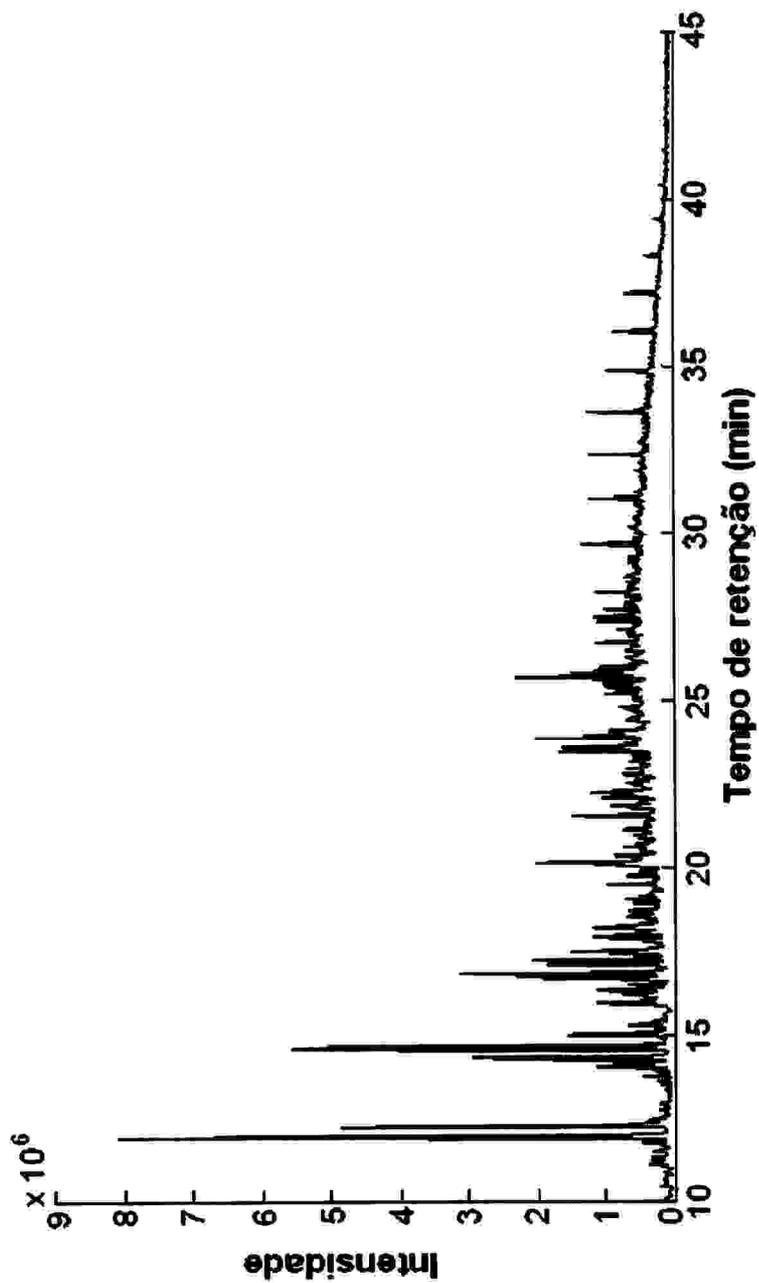


FIG. 9

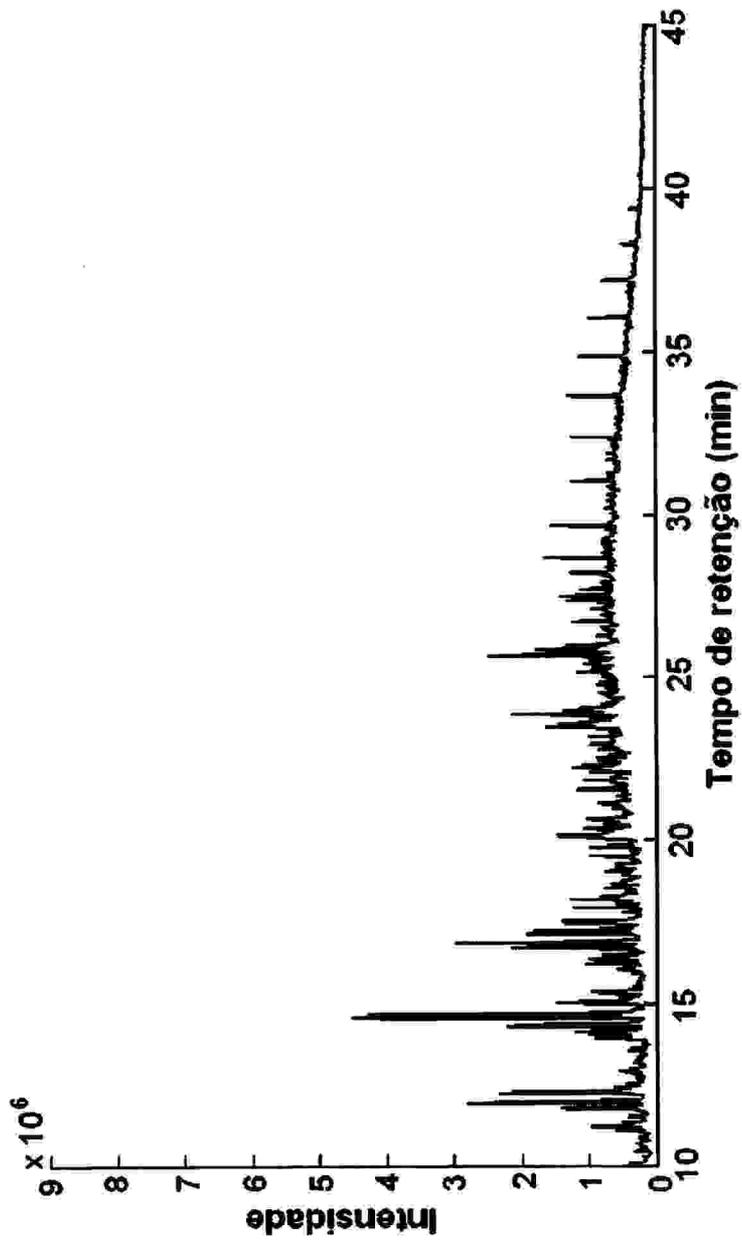


FIG. 10

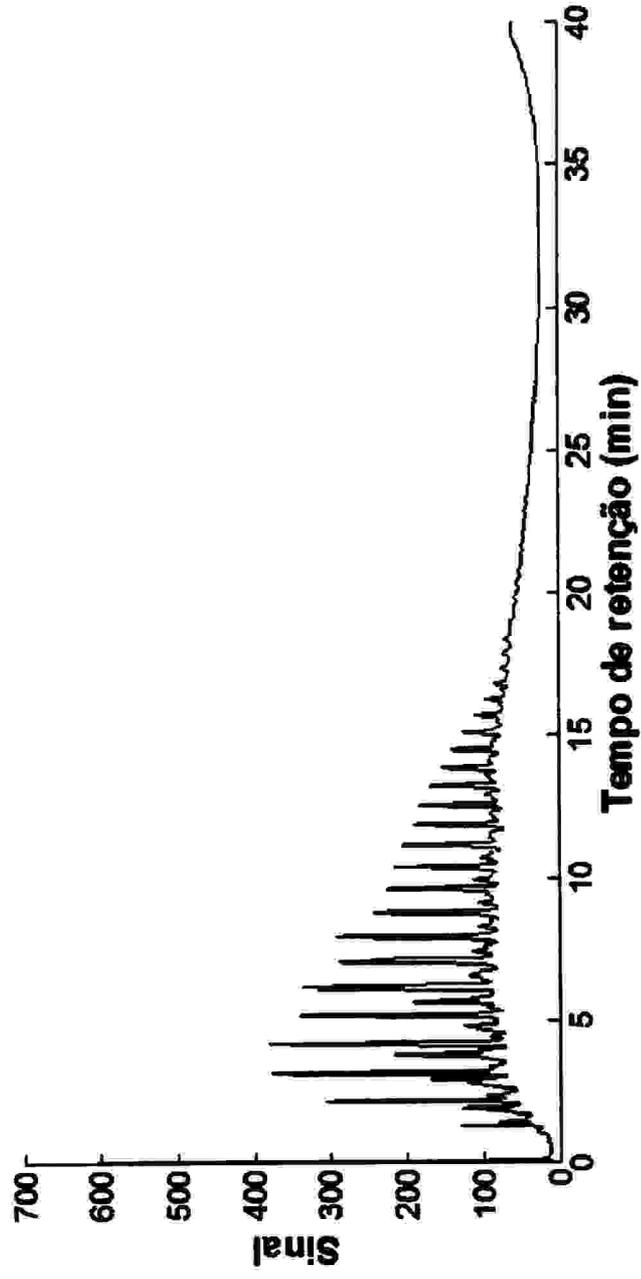


FIG. 11

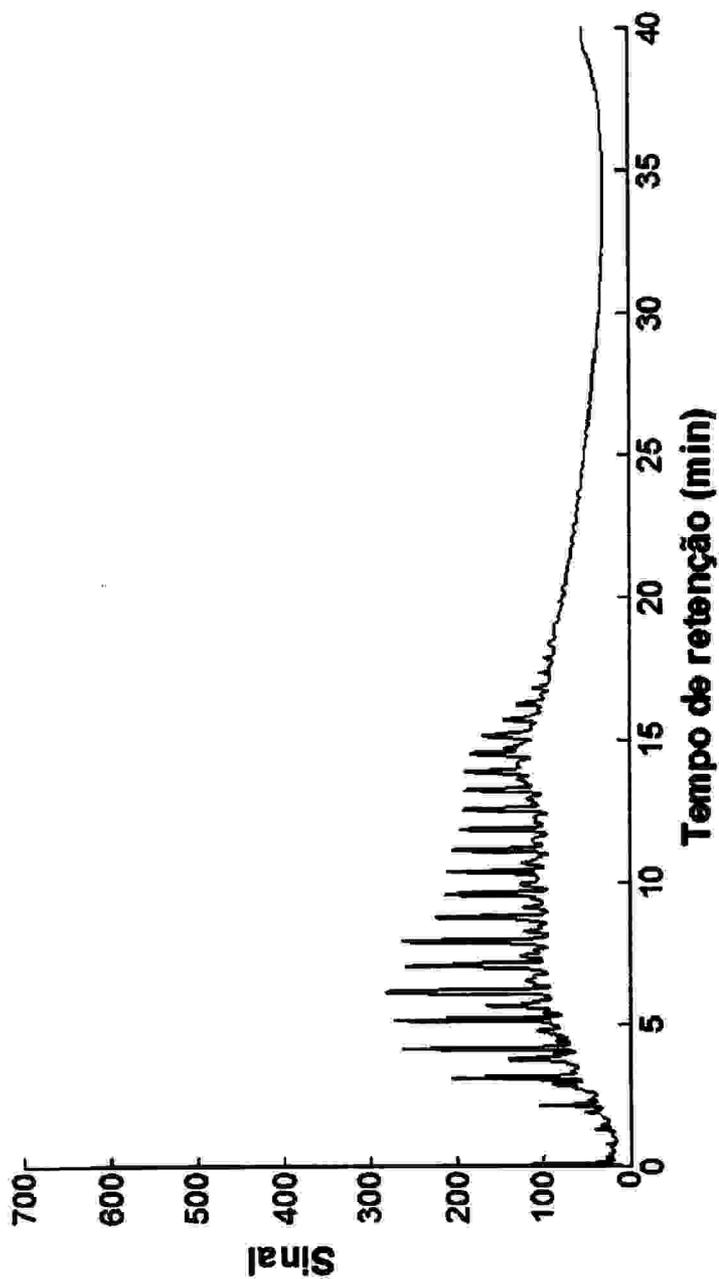


FIG. 12

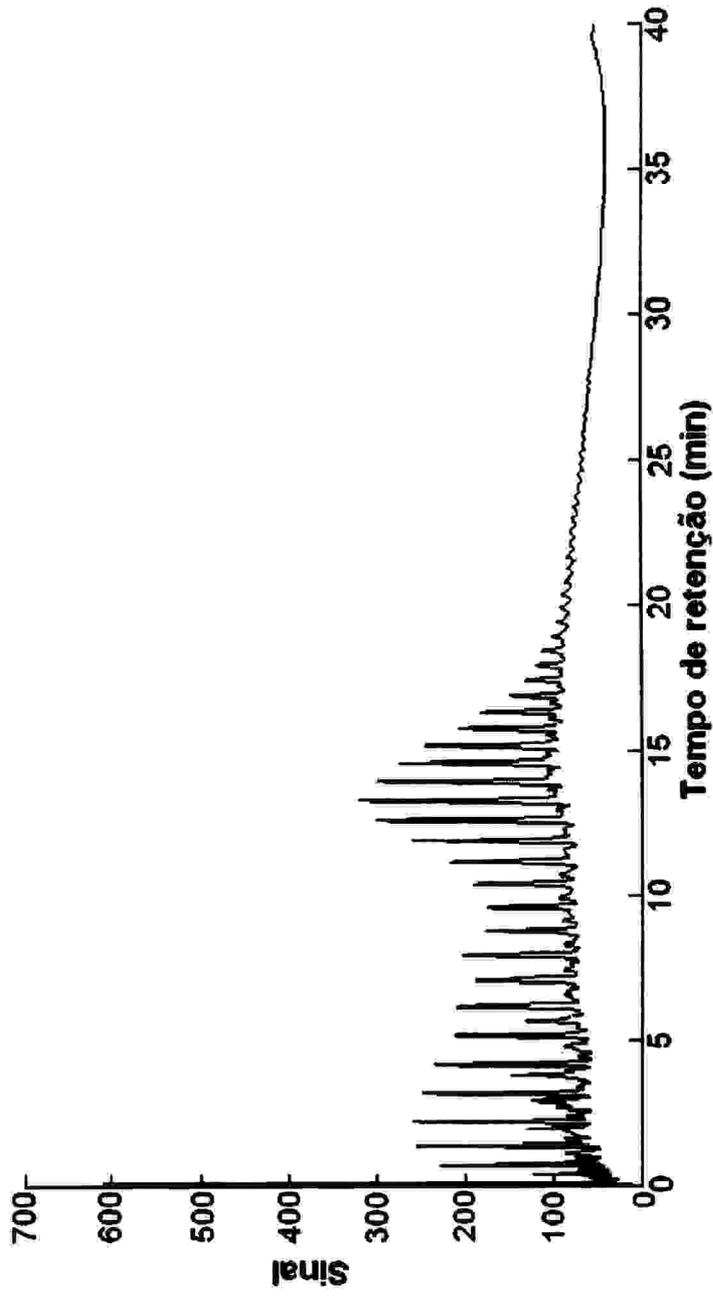


FIG. 13

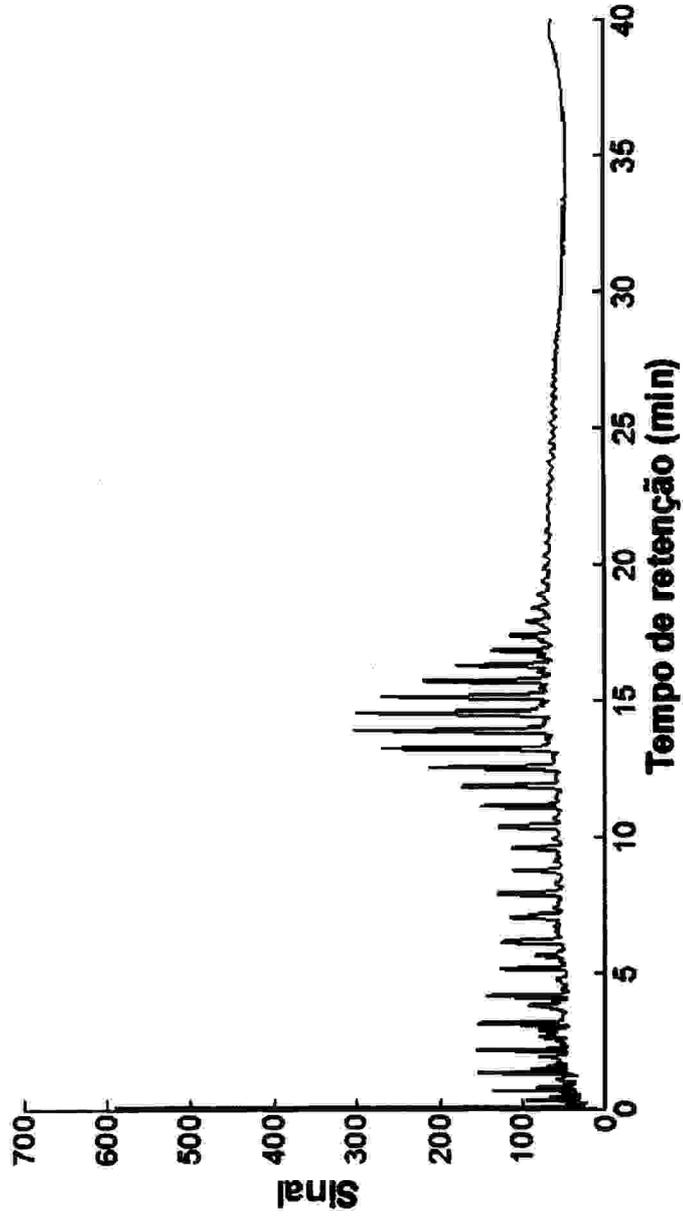


FIG. 14

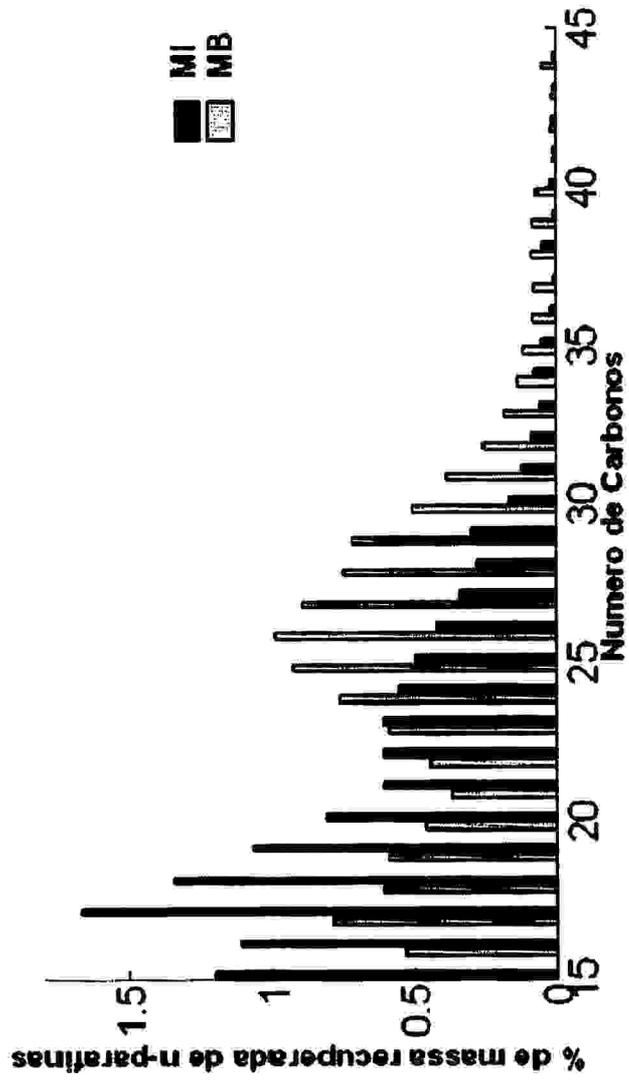


FIG. 15

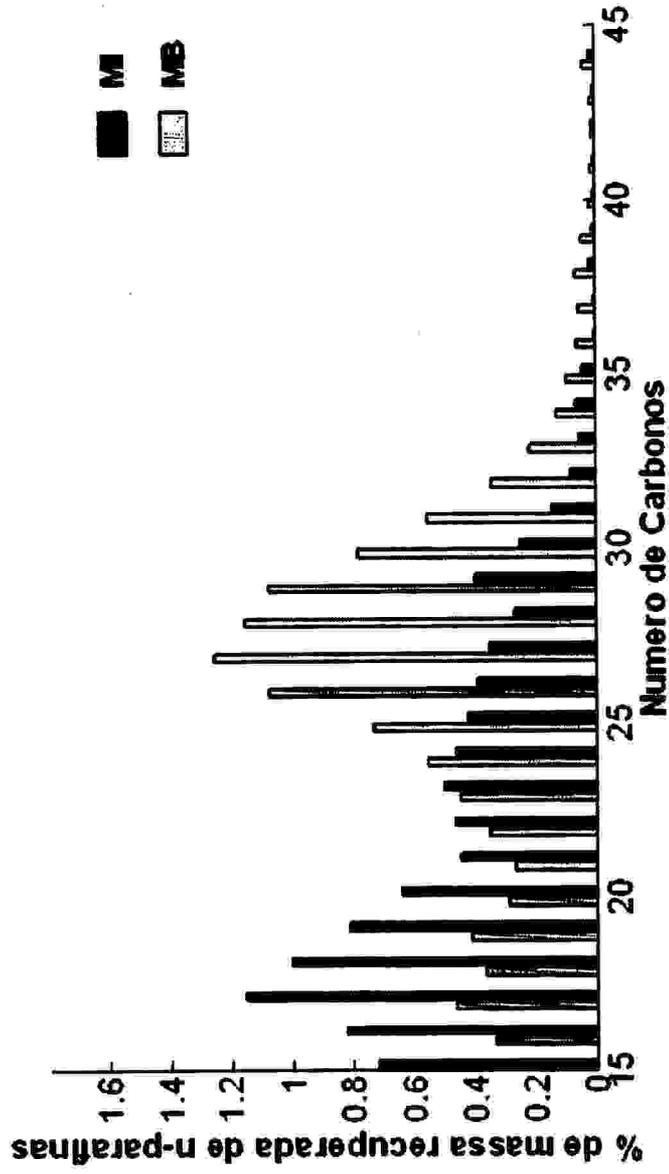


FIG. 16