



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
**MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS**  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº BR 102020025105-8

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 102020025105-8

**(22) Data do Depósito:** 09/12/2020

**(43) Data da Publicação Nacional:** 21/06/2022

**(51) Classificação Internacional:** C10G 25/00; C10G 25/12.

**(52) Classificação CPC:** C10G 25/003; C10G 25/12.

**(54) Título:** MÉTODO DE ISOLAMENTO DE ÁCIDOS ARN A PARTIR DE DEPÓSITOS DE NAFTENATOS

**(73) Titular:** PETRÓLEO BRASILEIRO S/A - PETROBRÁS, Pessoa Jurídica. CGC/CPF: 33000167000101. Endereço: AV. REPÚBLICA DO CHILE, 65, RIO DE JANEIRO, RJ, BRASIL(BR), 20031-912, Brasileira; UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AVENIDA FERNANDO FERRARI, 514, GOIABEIRAS, CAMPUS I, VITÓRIA, ES, BRASIL(BR), 29075-910, Brasileira

**(72) Inventor:** VALDEMAR LACERDA JÚNIOR; ELIANE VALÉRIA DE BARROS; ÁLVARO CUNHA NETO; WANDERSON ROMÃO; CRISTINA MARIA DOS SANTOS SAD; PAULO ROBERTO FILGUEIRAS; EUSTÁQUIO VINÍCIUS RIBEIRO DE CASTRO; LUIZ SILVINO CHINELATTO JÚNIOR; JULIANA NAVARRO BERTELLI; ROGÉRIO MESQUITA DE CARVALHO.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 09/12/2020, observadas as condições legais

**Expedida em:** 17/12/2024

Assinado digitalmente por:

**Alexandre Dantas Rodrigues**

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



### Relatório Descritivo

#### **"MÉTODO DE ISOLAMENTO DE ÁCIDOS ARN A PARTIR DE DEPÓSITOS DE NAFTENATOS"**

##### CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção pertence ao campo de método de preparo de amostra, em escala laboratorial, na qual descreve uma metodologia para isolamento específico de ácidos naftênicos tetrapróticos (ácidos ARN) a partir de depósitos de naftenatos oriundos da produção de petróleo. O método consiste na limpeza do depósito de naftenato, conversão dos sais de naftenato à ácidos naftênicos e isolamento dos ácidos ARN dos demais ácidos orgânicos, utilizando um material sorvente a base de sílica com grupos funcionais de aminopropil, mediante uma sequência de eluições de diferentes polaridades.

##### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Depósitos de naftenatos são constituídos por sais insolúveis de estrutura polimérica, de comportamento "pegajoso" e alta atividade interfacial, formados na interface óleo/água, devido à presença de um grupo específico de ácidos naftênicos de alta massa molecular, por vezes denominados de ácidos ARN ou ainda de C<sub>80</sub>-tetraácidos (C<sub>80</sub>-TA). Estes ácidos são providos de quatro terminações carboxílicas (tetrapróticos) que conferem a essas espécies a capacidade de realizar ligações cruzadas com cátions divalentes (principalmente íons cálcio) presentes na água produzida em operações com petróleo (**NORDGARD, E. L.; SIMON, S.; SJOBLUM, J. Interfacial shear rheology of calcium**

**naphthenate at the oil/water interface and the influence of pH, calcium, and in presence of a model monoacid. Journal of Dispersion Science and Technology, 33:1083–1092, 2012.**

[003] Reporta-se que moléculas de ácidos ARN não estão disponíveis comercialmente. Assim a obtenção destas espécies ocorre a partir de sua matriz de origem, requerendo a aplicação de métodos prévios de extração (**NORDGARD, E. L.; SIMON, S.; SJÖBLÖM, J. Interfacial shear rheology of calcium naphthenate at the oil/water interface and the influence of pH, calcium, and in presence of a model monoacid. J. Dispersion Sci. Technol. 33:1083–1092, 2012.**

[004] No documento **SPE 80404** da *Society of Petroleum Engineers* Mediaas et al. (2003) desenvolveram uma metodologia para obtenção de ácidos naftênicos a partir do óleo cru e outros solventes orgânicos por resina de troca iônica a base de carboidratos (Acid-IER).

[005] Na patente americana **US8.084.264-B2** Marshall et al. (2011) descrevem uma metodologia de obtenção de ácidos ARN a partir da submissão de amostras de hidrocarbonetos líquidos (incluindo petróleo cru) à um tratamento com amônia gasosa e o produto da reação é envelhecido, recuperado e analisado por espectrometria de massas. O método é considerado demorado e exige controle de temperatura e cuidados extras com a amônia gasosa que é tóxica.

[006] No documento de patente chinesa **CN103805227 (A)** Liu Jianchun et al. (2012) propõem um método de pré-tratamento de petróleo bruto com alto teor de ácidos. O método envolve várias etapas que compreende a submissão do petróleo bruto

a desacidificação, eletrodesalinização e pôr fim a extração acidificada para separar os ácidos naftênicos, que são recuperados por um solvente orgânico.

[007] No documento de patente chinesa **CN103320160 (A)** Tang Zhe *et al.* (2012) referem-se a um tipo de método de pré-tratamento com óleo cru contendo ácido, dessalinização por aquatermólise. Durante a aquatermólise o os ácidos são recuperados do petróleo.

[008] Nos documentos de patente **WO2010/151139-A3** (2010), **US8.674.161-B2** (2014) e **BRPI1011451-3B1** (2018), Mediaas *et al.* propõem o isolamento e quantificação de ácidos ARN em amostras de petróleo cru. O processo consiste em submeter a amostra de petróleo a um meio sólido de absorção/adsorção seletiva para ácidos ARN, que são recuperados por um solvente orgânico e por fim quantificados por técnicas analíticas apropriadas.

[009] Nas patentes brasileira **BR102014029770-7A2** (2014) e as americanas **US20160153956** (2016) e **US9.983.187-B2** (2018), Albuquerque *et al.* apresentam um método de extração e quantificação de ácidos precursores de depósitos de naftenato de cálcio presente em petróleo cru. O sistema consiste em utilizar uma coluna com sólidos granulados (terras diatomáceas) e agentes tamponantes de cálcio. Os ácidos ARN são regenerados pela adição de um ácido em um solvente orgânico que são rotoevaporados e quantificados por técnicas analíticas apropriadas.

[0010] Na patente americana **US2017/0269042-A1** Paek *et al.* 2017 descrevem o uso de uma resina de troca iônica à base de

amina quaternária e uma sequência de solventes e misturas de solventes para a obtenção de ácidos ARN em amostras de petróleo bruto.

[0011] Reporta-se que os ácidos ARN ocorrem em baixa concentração (0,6 - 3,6 ppm) no petróleo cru, mas são predominantes nos depósitos de naftenato de cálcio (**NICHOLS, D. A.; ROSARIO, F. F.; BEZERRA, M. C. M.; GORRINGE, S. E.; WILLIAMS, H. L.; GRAHAM, G. M. Calcium naphthenates in complex production systems—evaluation and chemical inhibition challenges. Paper No. SPE 169756, 2014; Juyal, P.; Mapolelo, M.M.; Yen, A.; Rodgers, R.P.; Alleson, S. J. Identification of Calcium Naphthenate Deposition in South American Oil Fields. Energy Fuels, 29, 2342–2350, 2015 e ressaltado por EKE, W.I., VICTOR-OJI, C. & AKARANTA, O. Oilfield metal naphthenate formation and mitigation measures: a review. J Petrol Explor Prod Technol 10, 805–819, 2020**), o que justifica a obtenção de ácidos ARN a partir de depósitos de naftenatos, aos quais são considerados resíduos, oriundos da produção de petróleo.

[0012] A obtenção de ácidos ARN a partir de depósitos de naftenatos de cálcio não apenas é vantajoso no potencial de reaproveitamento de resíduos, que é um passivo ambiental relevante pela redução de prejuízos ambientais, como também para evitar uma possível liberação de ácidos naftênicos, principalmente ácidos ARN, ao meio ambiente e migração para algum curso de água.

[0013] Apesar de publicações correlatas, destaca-se que os documentos **US8.084.264-B2, CN103805227(A), CN103320160(A), US8.674.161-B2, BRPI1011451-3B1, BR102014029770-7A2,**

**US20160153956**, **US9.983.187-B2** e **US2017/0269042-A1**, citados acima, estão restritos a recuperação de ácidos ARN em hidrocarbonetos líquidos e petróleo bruto, logo não tem como objeto a obtenção de ácidos ARN em quantidade e grau de pureza adequados a estudos em escala laboratorial, dentre outras aplicações, aos quais podemos citar:

[0014] (i) preparo de lipossomas para a produção de fármacos e outros agentes ativos a indivíduos humanos e animais (**WO2008114015-A2**, **GB2447667A**); (ii) produção de surfactantes inibidores de hidratos (**LEE, W.; MIN, J.; AHN, YH.; BAEK, S.; KOH, C. A.; LEE, J. W. effect of naphthenate formation on the anti-adhesive behavior of clathrate hydrates at a water-oil interface. Ind. Eng. Chem. Res. 58, 12, 5064-5070, 2019**); (iii) molécula molde para impressão em polímeros moleculares que poderão ser úteis para quantificação e recuperação de ácidos ARN a partir de petróleo cru (**PUTMANN, J. C.; MARSHALL, A. G. Screening petroleum crude oils for arn tetraprotic acids with molecularly imprinted polymers. Energy Fuels, 30 (7), p.5651-5655, 2016**); (iv) modelos preditivos de quantificação; (v) modelos preditivos de simulação para a avaliação do comportamento destes ácidos em sistemas de interface óleo-água com vista no processo de mitigação, prevenção, previsão de formação de depósitos, e ainda, (vi) influência de inibidores para a formação de depósitos de naftenato de cálcio (**KNUDESEN, A.; NORDGARD, E. L.; DIOU, O.; SJÖBLOM, J. Methods to study naphthenate formation in w/o emulsions by the use of a tetraacid model compound. Journal of Dispersion Science and Technology, 33:1514-1524, 2012**) e etc.

[0015] Embora o método citado anteriormente, proposto por Mediaas *et al.* (2003) (documento **SPE 80404**) inclua a obtenção de ácidos ARN a partir de depósitos de naftenatos de cálcio, o procedimento é considerado laborioso, requer um significativo consumo de solvente e o produto obtido permanece ainda contaminado com outros constituintes (**Nordgard, E. L.; Simon, S.; Sjöblom, J. Interfacial shear rheology of calcium naphthenate at the oil/water interface and the influence of pH, calcium, and in presence of a model monoacid. J. Dispersion Sci. Technol. 33:1083–1092, 2012**).

[0016] Convencionalmente, ácidos ARN são obtidos a partir de depósito naftenato de cálcio, por extração acidificada, que consiste em submeter o sal de naftenato à um tratamento com ácido aquoso e extração com solvente orgânico (**MEDIAAS, H.; GRANDE, K. V.; HUSTAD, B. M.; RASCH, A.; RUESLÄTTEN, H. G.; VINDSTAD, J. E. The Acid-IER Method - a Method for Selective Isolation of Carboxylic Acids from Crude Oils and Other Organic Solvents. Paper No. SPE 80404, 2003; BERTELLI, J. N.; DIP, R. M. M.; PIRES, R. V.; ALBUQUERQUE, F. C.; LUCAS, E. F. Shear rheology using de noüy ring to evaluate formation and inhibition of calcium naphthenate at the water/oil Interface. Energy Fuels, 28, 1726-1735, 2014**).

[0017] Nesse procedimento, é importante que a razão volumétrica entre as duas soluções seja suficiente para que os sais de naftenatos convertam-se em ácidos livres dissolvidos na fase orgânica, deixando os contraíons na fase aquosa (**BRANDAL, O.; SJÖBLOM, J.; KRANE, J. Archaeal C80 isoprenoid tetraacids responsible for naphthenate deposition. Org. Biomol. Chem. 4, 616–620, 2006**). A partir desta etapa os ácidos podem ser recuperados por secagem sob

corrente de nitrogênio (MAPOLELO, M. M.; SATANFORD, L. A.; RODGERS, R. P.; YEN, A. T.; DEBORD, J. D.; ASOMANING, S.; MARSHALL, A. G. Chemical speciation of calcium and sodium naphthenate deposits by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Energy Fuels*, 23, 349-355, 2009; MAPOLELO, M. M.; RODGERS, R. P.; BLAKNEY, G. T.; YEN, A. T.; ASOMANING, S.; MARSHALL, A. G. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 300, 149-157, 2011; JUVAL, P.; MAPOLELO, M.M.; YEN, A.; RODGERS, R.P.; ALLESON, S. J. Identification of Calcium Naphthenate Deposition in South American Oil Fields. *Energy Fuels*, 29, 2342-2350, 2015), por filtração e rotoevaporação do solvente sob o controle de temperatura (MOHAMMED, M. A. e SORBIE, K. S. Spectroscopic Determination of naphthenic acid composition from various calcium naphthenates fields deposits. Paper No. SPE 121633, 2009; MOHAMMED, M. A. e SORBIE, K. S. Naphthenic acid extraction and characterization from naphthenate field deposits and crude oils using ESMS and APCI-MS. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.* Paper No. SPE 121633, 2009b), ou por filtração e evaporação do solvente à temperatura ambiente (LEVINE, S. W.; FRANCISCO, M. A.; FEILLER, S. A.; WALTERS, C. C. Process for the extraction of high molecularweight naphthenic acids from calciumnaphthenate salts. Patent US2012/0330057A1, December 27, 2012; BERTELLI, J. N.; DIP, R. M. M.; PIRES, R. V.; ALBUQUERQUE, F. C.; LUCAS, E. F. Shear rheology using de noüy ring to evaluate formation and inhibition of calcium naphthenate at the water/oil Interface. *Energy Fuels*, 28, 1726-1735, 2014).



[0018] Contudo, esses procedimentos nem sempre fornecem pureza satisfatória para os ácidos ARN, uma vez que partindo-se do mesmo depósito naftênico, o teor de ácido ARN pode variar de uma extração para outra. Isto porque outros constituintes, principalmente outros tipos de ácidos naftênicos, podem estar presentes no petróleo que originou o depósito (**NORDGARD, E. L.; SIMON, S.; SJÖBLÖM, J. Interfacial shear rheology of calcium naphthenate at the oil/water interface and the influence of pH, calcium, and in presence of a model monoacid. J. Dispersion Sci. Technol. 33:1083–1092, 2012**).

[0019] Por outro lado, Simon et al. 2008 (**SIMON, S.; NORDGARD, E.; BRUHEIM, P.; SJÖBLÖM, J. Determination of C80 tetracid content in calcium naphthenate deposits. J. Chromatogr. A, 1200, 136–143, 2008**) descreveram um procedimento de determinação do teor de ácidos ARN em depósitos de naftenato de cálcio utilizando uma resina de troca iônica a base de amina quaternária.

[0020] Vale destacar que esse material apresenta inconveniente pelo fato de ser considerado um trocador iônico forte que pode dificultar a etapa de eluição por reter indesejavelmente grupos fortemente ácidos. O processo ainda é considerado laborioso, pois exige várias etapas, que incluem a extração acidificada, conversão química de ácidos à ésteres, o que limita o processo a técnica de cromatografia líquida com detecção por ultra-violeta (HPLC-UV).

[0021] A patente americana **US2012/0330057-A1** (2012) descreve um processo de extração de ácidos naftênicos de alta massa molecular a partir de sal de naftenato de cálcio. A

metodologia utiliza um método denominado de duplo solvente, mas que mantem o princípio da extração por acidificação, conversão dos sais de naftenatos em ácidos. No entanto esse método tem como objetivo de obter ácidos ARN em escala industrial para aplica em processos que não exigem graus de pureza elevados.

[0022] Diante dos métodos de isolamento de ARN apresentados, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de métodos mais eficientes para uma melhor elucidação estrutural desses ácidos, a partir de uma matriz de depósitos de naftenatos.

[0023] A transformação de depósitos de naftenatos, formados em unidades de produção, em uma amostra padrão de alto valor agregado, confere vantagem econômica ao conceito de tratamento de resíduo. Sendo um diferencial frente a processos de síntese química para a produção de moléculas padrões ácidos ARN e também de outros ácidos naftênicos de menores massas moleculares que possam estar presentes no depósito. O processo aqui descrito é inovador porque pode agregar valor à materiais inservíveis do processo de produção e exploração de petróleo.

[0024] Neste sentido, propomos uma nova metodologia de isolamento específico de ácidos ARN a partir de depósitos de naftenatos oriundos da produção de petróleo. O processo consiste na limpeza do depósito de naftenato, conversão dos sais de naftenato à ácidos naftênicos e isolamento dos ácidos ARN dos demais ácidos orgânicos, utilizando um material sorvente a base de sílica com grupos funcionais de aminopropil, mediante uma sequência de eluições de diferentes polaridades.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0025] O presente documento apresenta um método de isolamento específico de ácidos ARN de outros ácidos naftênicos que possam estar em depósitos de naftenatos oriundos da produção de petróleo.

[0026] O processo compreende as seguintes etapas: (i) limpeza do depósito; (ii) conversão dos sais de naftenato à ácidos naftênicos e; (iii) isolar os ácidos ARN dos demais ácidos orgânicos, mediante uma sequência de eluições, com auxílio um material sorvente a base de sílica com grupos funcionais de aminopropil, especificamente projetado para interagir com espécies ácidas.

## BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0027] A modalidade da invenção podem ser melhor explanadas e compreendidas mediante referência aos desenhos em anexo, de forma esquemática e não limitativa do escopo inventivo, e a seguinte descrição:

[0028] A **Figura 1a** anexa apresenta o sistema de limpeza do depósito de naftenato, que é composto por: (1) manta aquecedora, (2) balão em vidro borosilicato, de fundo redondo com gargalo curto, (3) solvente orgânico para remoção de petróleo residual, (4) extrator soxhlet em vidro borosilicato, (5) Tubo de extração e refluxo em vidro borosilicato (6) condensador de boloa de Allin, em vidroborosilicato.

[0029] A **Figura 1b** anexa apresenta o sistema de extração em fase sólida constituído de (7) sistema de manifold (tem que ser mais específica), (8) cartucho de extração fase sólida com material sorvente a base de sílica com grupos funcionais de aminopropil e (9) bomba de ar.

[0030] A **Figura 1c** anexa apresenta o processo de obtenção do extrato de ácidos orgânicos por extração líquido/ sólido.

[0031] A **Figura 1d** anexa apresenta a sequência eluições para o isolamento específicos de ácidos ARN de outros ácidos naftênico, presentes no extrato recuperado a partir da acidificação do depósito de naftenato.

[0032] A **Figura 1e** mostra as principais subfrações ácidas (SF1-SF4) obtidas na sequência de eluições.

[0033] A **Figura 2** anexa apresenta os espectros FT-IR do extrato de ácidos recuperados a partir da acidificação do depósito de naftenato e de suas principais subfrações (SF1-SF4).

[0034] A **Figura 3** mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do extrato de ácidos orgânicos a partir do depósito de naftenato de cálcio e de suas principais subfrações (SF1-SF4). As expansões mostram sinais nas regiões entre 2,1 e 2,5 ppm, características dos hidrogênios adjacentes aos ácidos carbonilcarboxílicos. A estrutura inserida A estrutura corresponde a um ácido ARN já descrito por Lutnaes et al. (LUTNAES, B. F.; BRANDAL, O.; SJÖBLOM, J.; KRANE, J. *Archaeal C80 isoprenoid tetraacids responsible for naphthenate*

**deposition. Organic & Biomolecular Chemistry. 4, 616-620, 2006).**

[0035] A **Figura 4** apresenta os espectros ESI(-)-FT-ICR MS do **(a)** extrato de ácidos recuperados a partir da acidificação do depósito de naftenato e de suas **(b)** principais subfrações (SF1-SF4).

[0036] A **Figura 5** apresenta os espectros ESI(-) Orbitrap MS do **(a)** extrato de ácidos recuperados a partir da acidificação do depósito de naftenato e de suas **(b)** principais subfrações (SF1-SF4).

[0037] A **Figura 6** apresenta o diagrama de distribuição de abundância do DBE versus o número de carbono (NC), para as classes de destaque ( $O_4[H]$  e  $O_8[H]$ ) do extrato de ácidos recuperados a partir da acidificação do depósito de naftenato e de suas principais subfrações (SF1-SF4) identificadas por ESI(-)-FT-ICR MS e ESI(-) Orbitrap MS.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENSÃO

[0038] O presente documento apresenta um método de isolamento específico de ácidos ARN de outros ácidos naftênicos que possam estar em depósitos de naftenatos oriundos da produção de petróleo.

[0039] O processo compreende de três etapas: (i) limpeza do depósito de naftenato, na submissão do depósito a um solvente orgânico para remoção de petróleo residual. Nesta etapa o depósito é lavado com um solvente orgânico ou uma sequência de solventes repetidas vezes até que a cor do solvente

mantivesse constante uma coloração clara. Aqui os solventes sugeridos são tolueno, cloreto de metileno, metanol ou qualquer outro hidrocarboneto leve capaz de solubilizar o óleo cru para a sua remoção. (ii) conversão de sais de naftenatos a ácidos, pela exposição do depósito limpo à um ácido aquoso e um solvente orgânico para a conversão dos sais de naftenatos em ácidos naftênicos. As soluções podem ser misturadas diretamente ao depósito, como de modo sequencial onde a solução ácida primeiramente misturada ao depósito e em seguida os ácidos são recuperados por extração com o solvente orgânico. É importante que a razão volumétrica entre as duas soluções seja suficiente para que os monômeros de ácidos livres permaneçam dissolvidos na fase orgânica (extrato de ácidos), deixando os contraíons na fase aquosa. Aqui os ácidos sugeridos são o ácido acético, o ácido clorídrico, ácido nítrico ou ácido fosfórico e os possíveis solventes orgânicos tolueno, cloreto de metileno ou qualquer outro hidrocarboneto leve capaz de solubilizar e recuperar os ácidos extraídos. (iii) o isolamento dos ácidos ARN ocorre mediante um mecanismo de troca-iônica, que ocorre através da exposição do extrato de ácidos a um material sorvente a base de sílica com grupos funcionais de aminopropil.

[0040] É importante destacar que o material funciona muito bem na retenção de íons polares e na separação de isômeros estruturais. Sorventes a base de sílica com grupos funcionais de aminopropil são trocadores iônicos mais fracos do que sorventes de amina quaternária, sendo ideal para interagir com analitos fortemente ácidos ou com múltiplos grupos ácidos. Além disso, o material sorvente a base de sílica com grupos funcionais de aminopropil pode ser encontrado

comercialmente em um ou mais aspectos, podendo ser aplicado como o recheio de uma coluna de extração em fase sólida.

[0041] A sequência de eluições por diferença de polaridade, **Figura 1d**, em que os três primeiros passos iniciais são referentes ao preparo da coluna e introdução da amostra: (i) condicionamento da coluna com 5-50 mL de cloreto de metileno; (ii) adição da amostra, que consiste no extrato de ácidos (100-600 mg) dissolvido em aproximadamente (10-30 mL) de cloreto de metileno; (iii) 5-20 minutos de pausa para ativação da coluna.

[0042] As próximas quatro eluições são referentes uma etapa de limpeza, opcional, para a remoção de eventuais espécies neutras e moderadamente ácidas que possam estar presentes na amostra, as quais não fazem parte do escopo: (iv) eluição de 10-50 mL com cloreto de metileno; (v) eluição com 10-50 mL solução de cloreto de metileno e metanol (1:1 v/v); (vi) eluição com 10-50 mL metanol; (vii) eluição com 10-50 mL de solução metanol e água (70:30 v/v).

[0043] A separação dos ácidos naftênicos em função das distintas faixas de massa molecular, ocorre nas próximas quatro eluições, e consequentemente possibilita o isolamento dos ácidos ARN (eluição xi): (viii) eluição com 10-50 mL solução de metanol, água e ácido fórmico (70:30:5 v/v); (ix) eluição com 10-50 mL solução de metanol, água e ácido fórmico (80:20:5 v/v); (x) eluição com 10-50 mL solução de metanol, água e ácido fórmico (90:10:5 v/v) e; (xi) eluição com 10-50 mL solução de metanol e ácido fórmico (100:5 v/v).

[0044] Os quatro elutos obtidos, nos passos viii, ix, x e xii, correspondem às subfrações ácidas, separadas com êxito em função de sua massa molecular, que constituíam o extrato de ácidos recuperados a partir do depósito de naftenato de cálcio. Destas, é na quarta subfração (xi) que se concentram os ácidos ARN com segurança.

[0045] A fim de se obter uma amostra concentrada, o eluto pode ainda ser evaporado para a remoção do solvente e recuperação dos ácidos.

EXEMPLO 1 - Investigação das espécies ácidas presentes em um depósito de naftenato de cálcio

[0046] A nova de metodologia de isolamento de ácidos ARN por separação dos ácidos naftênicos a partir de depósitos de naftenatos de cálcio permitiu alcançar os resultados a seguir.

[0047] A limpeza do depósito foi realizada com auxílio de um soxhlet acoplado a um condensador (**Figura 1a**), sob repetidas lavagens de tolueno e diclorometano resultaram em uma massa de aproximadamente 4,1 g de depósito limpo e seco (~20% m/m de recuperação). E a partir daquela massa de depósito limpo foram obtidos 1,9 g de extrato de ácidos orgânicos o que corresponde um rendimento próximo à 47,7% m/m.

[0048] O extrato de ácidos orgânicos foi submetido a uma extração em fase sólida, utilizando um manifold e uma coluna de troca iônica comercial *Mega Bond Elut-NH2* (2gx12 mL, Agilent Technologies, USA) fornecido pela Agilent), conforme esquema da mostrado na Figura 1b, produzindo quatro



principais subfrações ácidas (SF1-SF4) obtidas a partir da sequência de eluições, **Figura 1e**.

[0049] Os espectros de FT-IR (**Figura 2**) revelaram sinais importantes e comuns as subfrações, que foram atribuídos a presença majoritária de ácidos carboxílicos, revelados por bandas intensas próximas de  $1705\text{ cm}^{-1}$  referente à estiramentos de ligações do tipo C=O e bandas em 2915, 2850 e  $1450\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à alongamentos de C-H de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . No entanto, em comprimentos de ondas menores que  $1500\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a região de impressão digital, ocorrem transições fundamentais com inúmeros estiramentos diferentes.

[0050] Os espectros de FTIR das frações SF1, SF2 e SF3 revelam um conjunto de bandas ( $940$ ,  $730$  e  $690\text{ cm}^{-1}$ ) típicas de aromáticos, as quais não foram observadas para o extrato de ácidos orgânicos e para a subfração SF4.

[0051] A SF4 ainda se diferencia das demais pela forte e larga banda em  $3420\text{ cm}^{-1}$ , que indica uma alta concentração de ácidos, e em  $1040\text{ cm}^{-1}$  que estão associadas a vibrações C-O de grupos carboxila.

[0052] Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 3**) revelam algumas diferenças entre o espectro de origem (extrato de ácidos ou extrato orgânico) e as amostras fracionadas. Nota-se que a região dos hidrogênios alifáticos totais ( $\text{H}_s$ ), deslocamento químico ( $\delta$ ) entre 0 e 4 ppm, apresentam a maior quantidade de sinais, com destaque para a região entre 0,7 e 1,4 ppm atribuída a sobreposições de grupamentos metílicos e metilênicos. Os sinais correspondentes aos prótons de ácidos

carboxílicos deveriam aparecer na faixa de 10,0 a 14,0 ppm, porém ligações de hidrogênio provocam o alargamento do sinal, dificultando sua visualização e integração. Tal sinal só foi observado apenas no extrato orgânico. Entretanto, os hidrogênios adjacentes à carboxila de ácidos carboxílicos podem ser identificados pelos sinais entre 2,1 e 2,5 ppm.

[0053] O detalhamento estrutural dos hidrogênios alifáticos presentes no extrato de ácidos orgânicos de suas principais subfrações indicaram que, em todas as amostras, a predominância alifática (com valores superiores a 88,4% molar para a SF1 e superiores a 91% molar para as demais amostras). Os resultados salientam uma diversidade estrutural entre as amostras devido à variação das diferentes espécies de hidrogênios, onde a presença majoritária de  $H_\beta$ , em todas as amostras, indica a existência de ramificações confirmando a complexidade das estruturas.

[0054] A predominância de  $H_\beta$  e  $H_\gamma$  no extrato de ácidos orgânicos a partir do depósito de naftenato de cálcio e as subfrações SF2 e SF3 sugere que os compostos apresentam cadeias longas e com maior número de substituições.

[0055] Por outro lado, é possível observar maior proporção de  $H_\beta$  e  $H_\alpha$  nas subfrações SF1 e SF4. No entanto, elas se diferenciam pela ausência de hidrogênios aromáticos na subfração SF4, enquanto a subfração SF1 apresenta teor de hidrogênios aromáticos (11,7% molar) que é superior aos valores das demais amostras.

[0056] Estes resultados corroboram com os resultados de FTIR, pois assinala que a subfração SF4 é diferente das

demais, pela ausência de aromáticos o número reduzido de substituições (revelado pelo teor de  $H_\alpha$ , 23,2% molar).

[0057] Os espectros de ESI(-)-FT-ICR MS são apresentados na **Figura 4a**. Os resultados revelam que as classes  $O_4[H]$  e  $O_8[H]$  são predominantes no extrato recuperados a partir da acidificação do depósito de naftenato, se concentrando em três regiões que se destacaram no espectro: (i) com um perfil gaussiano de  $m/z$  200-600, atribuída a uma mistura de compostos com predominância da classe  $O_4[H]$ , que podem ser à atribuídas espécies dímeras formadas pela auto associação de ácidos naftênicos, aos quais possuem o mesmo DBE de seus monômeros constituintes (classe  $O_2$ ); (ii) com  $m/z$  na faixa de 610-640, atribuída a íons de carga dupla do tipo  $[M-H]^{-2}$ ,  $ARN^{-2}$ , decorrente da desprotonação de dois grupos dos quatro grupos carboxílicos dos ácido tetraprótico que o originou (ARN) e ainda; (iii) com  $m/z$  950-1300, atribuída aos íons monocarregados, do tipo  $[M-H]^{-1}$  ( $ARN^{-1}$ ), formados pela desprotonação de apenas um grupo carboxílico do ácido de origem.

[0058] A **Figura 4b** mostra os espectros de massa ESI(-)-FT-ICR das subfrações obtidas a partir da submissão do extrato de ácidos, recuperados a partir da acidificação do depósito de naftenato, à resina de troca iônica. É possível observar que os primeiros espectros correspondentes as duas primeiras subfrações (SF1 e SF2) apresentaram gaussianas típicas de ácidos naftênicos que foram separadas em função de sua massa molecular. Enquanto a subfração SF3 apresenta um perfil gaussiano referente a uma mistura de ácidos. Por outro lado, a subfração 4 mostrou um espectro com a predominância de

espécies ácidas de maior massa molecular, típica de ácidos ARN.

[0059] A alta resolução e a precisão de massa dada pela ESI(-)-FT-ICR MS forneceu a identificação detalhada e a diferenciação das espécies presentes na amostra. Desta forma, na subfração SF4 foram identificados os íons de carga única  $[C_{81}H_{142}O_8-H]^{-1}$ ,  $[C_{81}H_{144}O_8-H]^{-1}$  e  $[C_{71}H_{124}O_8-H]^{-1}$ , sob os respectivos  $m/z$  1242,062480, 1244,07806 e 1103,92154, como os mais abundantes. Enquanto os íons duplamente carregados de maior abundância identificados foram  $[C_{81}H_{141}O_8-2H]^{2-}$ ,  $[C_{81}H_{143}O_8-2H]^{2-}$  e  $[C_{80}H_{141}O_8-2H]^{2-}$  com  $m/z$  620,52781, 621,53558 e 614,52782, respectivamente. Foi possível observar ainda a série do tetra-ácido natural,  $C_{80}$ , descrita por Lutnaes e colaboradores (**LUTNAES, B. F.; BRANDAL, O.; SJÖBLOM, J.; KRANE, J. Archaeal C80 isoprenoid tetraacids responsible for naphthenate deposition. Organic & Biomolecular Chemistry. 4, 616-620, 2006**).

[0060] A especiação ácida detalhada revelou esqueletos de hidrocarbonetos entre  $C_{65}$  e  $C_{76}$  com DBE de 8 e 9 de espécies duplamente carregadas.

[0061] Dentre os íons de menor massa molecular, foram ainda identificados, na subfração SF4, os íons duplamente carregados  $[C_{70}H_{122}O_8-2H]^{2-}$  e  $[C_{71}H_{124}O_8-2H]^{2-}$  ( $m/z$  544,44980 e 551,45745) e os íons monocarregados  $[C_{70}H_{122}O_8-H]^{-}$ ,  $[C_{71}H_{124}O_8-H]^{-}$  e  $[C_{72}H_{126}O_8-H]^{-}$  ( $m/z$  1089,90584, 1103,92154 e 1117,93715) aos quais correspondem a série homóloga  $C_{70}H_{121}O_8$ ,  $C_{71}H_{123}O_8$  e  $C_{72}H_{125}O_8$ , que também foi identificada por Juyal e colaboradores (**Juyal, P.; Mapolelo, M.M.; Yen, A.; Rodgers, R.P.; Alleson, S. J. Identification of Calcium Naphthenate**

**Deposition in South American Oil Fields. Energy Fuels, 29, 2342–2350, 2015)** em depósitos de naftenatos de cálcio oriundos de campos petrolíferos da América do Sul.

[0062] Os espectros de ESI(-) Orbitrap MS estão mostrados na **Figura 5**. Notem que os perfis espectrais são semelhantes àqueles obtidos por ES(-)-FT-ICR MS, tornando consistente a afirmação de que a amostra extrato de ácidos naftênicos a partir do depósito de naftenato de cálcio contém uma mistura de ácidos aos quais foram separados de acordo com sua massa molecular permitindo o isolamento dos ácidos ARN a partir de depósitos de naftenatos.

[0063] Estruturas moleculares podem ser relacionadas com o número de insaturações presentes representados pelo DBE (número de anéis e duplas ligações).

[0064] Assim, a **Figura 6** revela uma significativa semelhança dos gráficos gerados entre ESI(-)-FT-ICR MS e ESI(-) Orbitrap MS. Notem que as duas primeiras frações (SF1 e SF2) apresentam majoritariamente compostos da classe  $O_4$ , a terceira subfração (SF3) concentra-se compostos espécies duplamente carregadas, que inclusive estavam presentes em três frações (SF2, SF3 e SF4), como por exemplo, o íon  $[C_{81}H_{140}O_8-2H]^{-2}$  de  $m/z$  620,52758, decorrente da desprotonação de dois grupos dos quatro grupos carboxílicos dos ácidos ARN que o originou,  $C_{81}H_{140}O_8$ . Enquanto, que a quarta subfração (SF4), além de apresentar estas espécies dicarregadas, se destaca por apresentar predominantemente cadeias carbônicas longa (acima de  $C_{70}$ ) e sobretudo para a classe  $O_8$  (classe dos ácidos ARN) com domínio para cadeias com 80 carbonos e DBE próximo de 12.

### **Reivindicações**

1. Método de isolamento de ácidos ARN a partir de depósitos de naftenatos oriundos da produção de petróleo caracterizado por separar os ácidos tetrapróticos (ácidos ARN) de outros ácidos menores e compreender as etapas de:
  - a) limpeza do depósito, por meio da submissão do depósito a um solvente orgânico ou uma sequência de solventes para remoção do petróleo residual;
  - b) conversão de sais de naftenatos a ácidos, pela exposição do depósito limpo a uma solução ácida;
  - c) uso de um solvente orgânico que permita a solubilização e recuperação do extrato de ácidos orgânicos;
  - d) isolamento dos ácidos ARN por uma sequência de eluições de diferentes polaridades, mediante um mecanismo de troca iônica com auxílio de um material sorvente à base de sílica com grupos funcionais de aminopropil.
2. Método, conforme reivindicação 1, caracterizado por isolar os ácidos ARN por meio de uma sequência de solventes orgânicos que propicia a separação dos ácidos com a remoção de interferentes presentes no depósito de naftenatos.
3. Método, conforme as reivindicações 1 e 2, caracterizado por isolar os ácidos ARN com um grau de pureza superior a 96% em massa.
4. Método, conforme a reivindicação 1, caracterizado pelo uso de um material sorvente à base de sílica funcionalizada com grupos aminopropil, capaz de promover uma seletividade aumentada para ácidos

tetrapróticos em comparação a outros ácidos orgânicos presentes no depósito de naftenatos.

5. Método, conforme a reivindicação 1, caracterizado por permitir o isolamento sequencial de diferentes frações de ácidos naftênicos, com base em suas massas moleculares, utilizando solventes de polaridades crescentes durante a etapa de eluição.
6. Método, conforme a reivindicação 1, caracterizado por realizar a eluição final dos ácidos ARN utilizando uma solução de metanol e ácido fórmico, garantindo a obtenção de ácidos ARN na forma monocarreada com alta eficiência de recuperação.

Figura 1

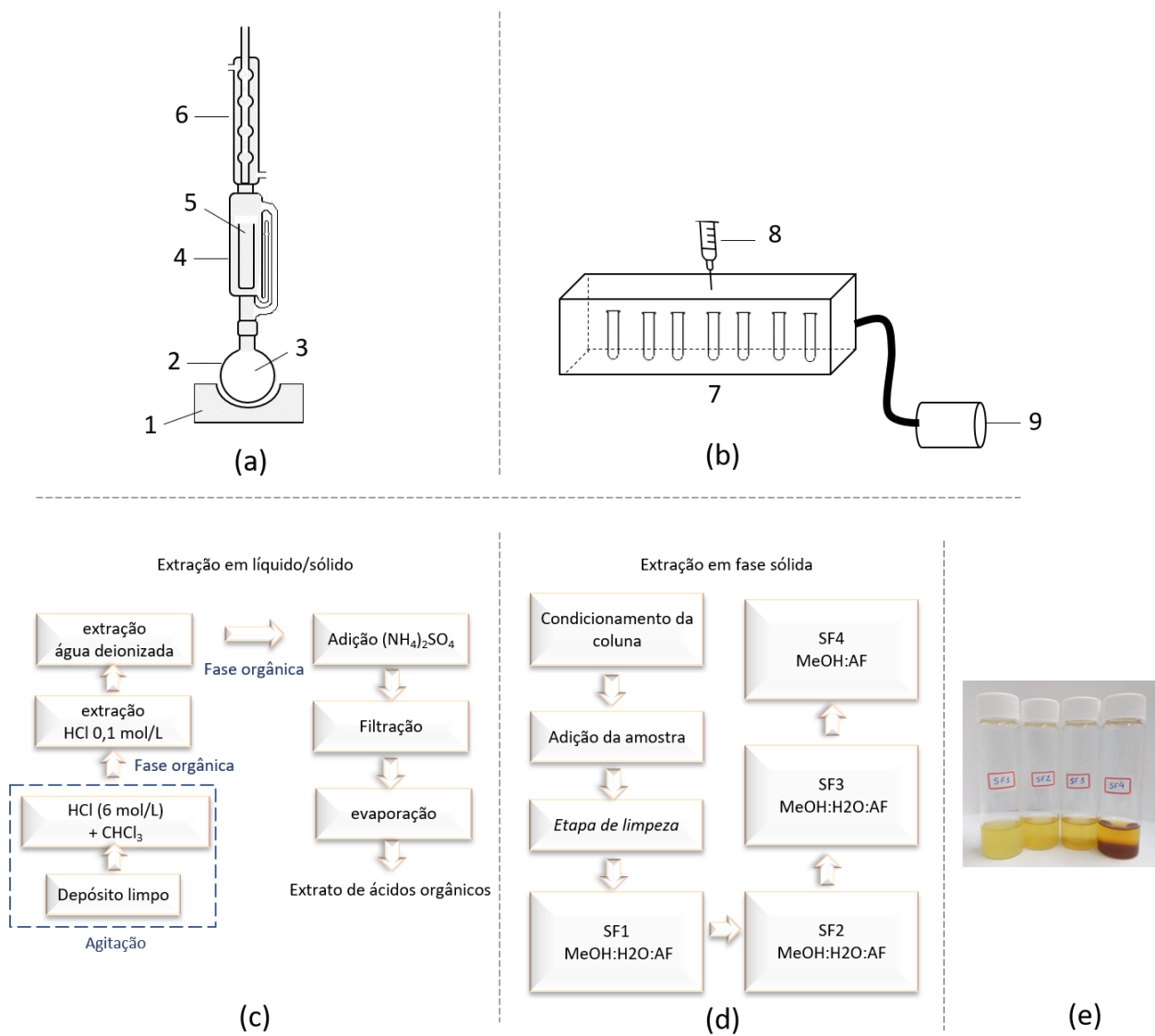




Figura 2

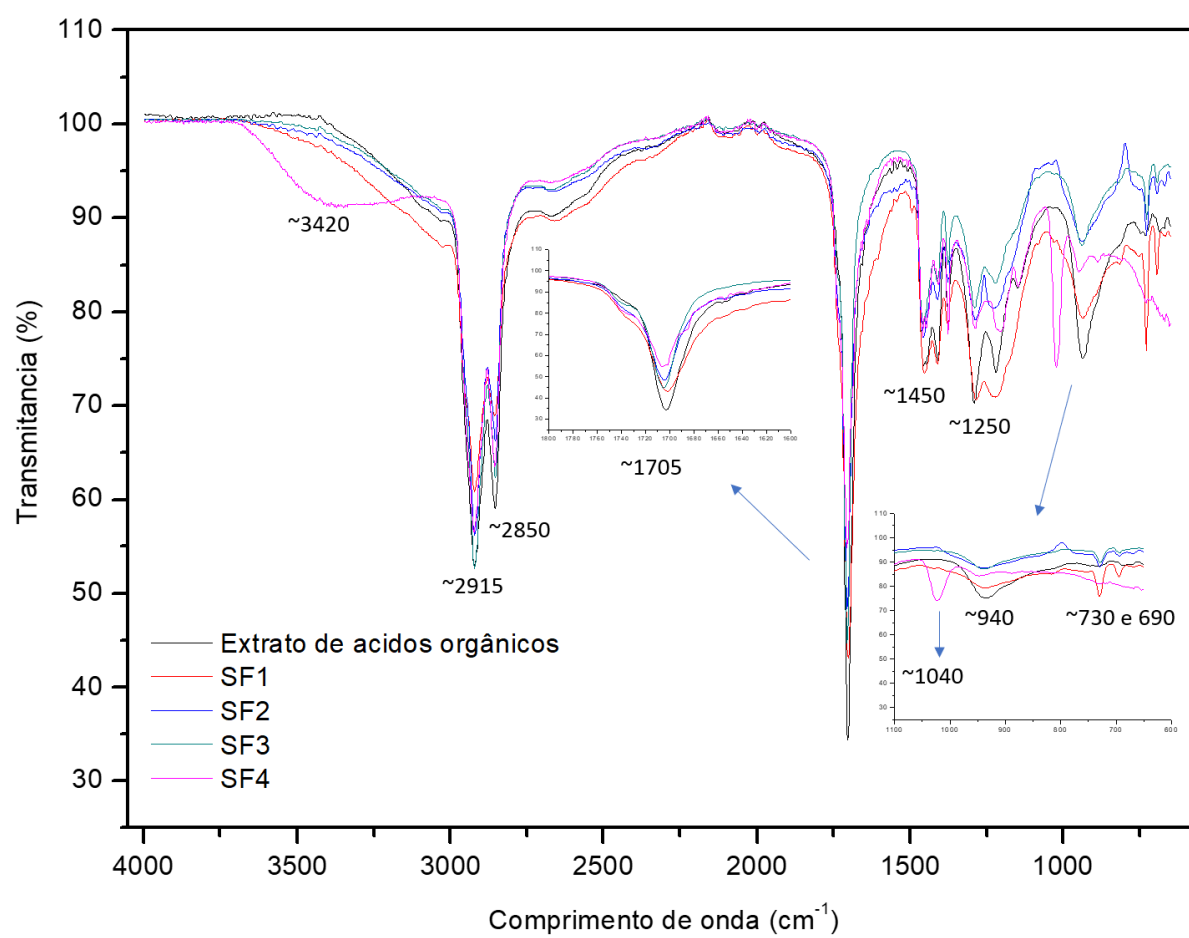


Figura 3

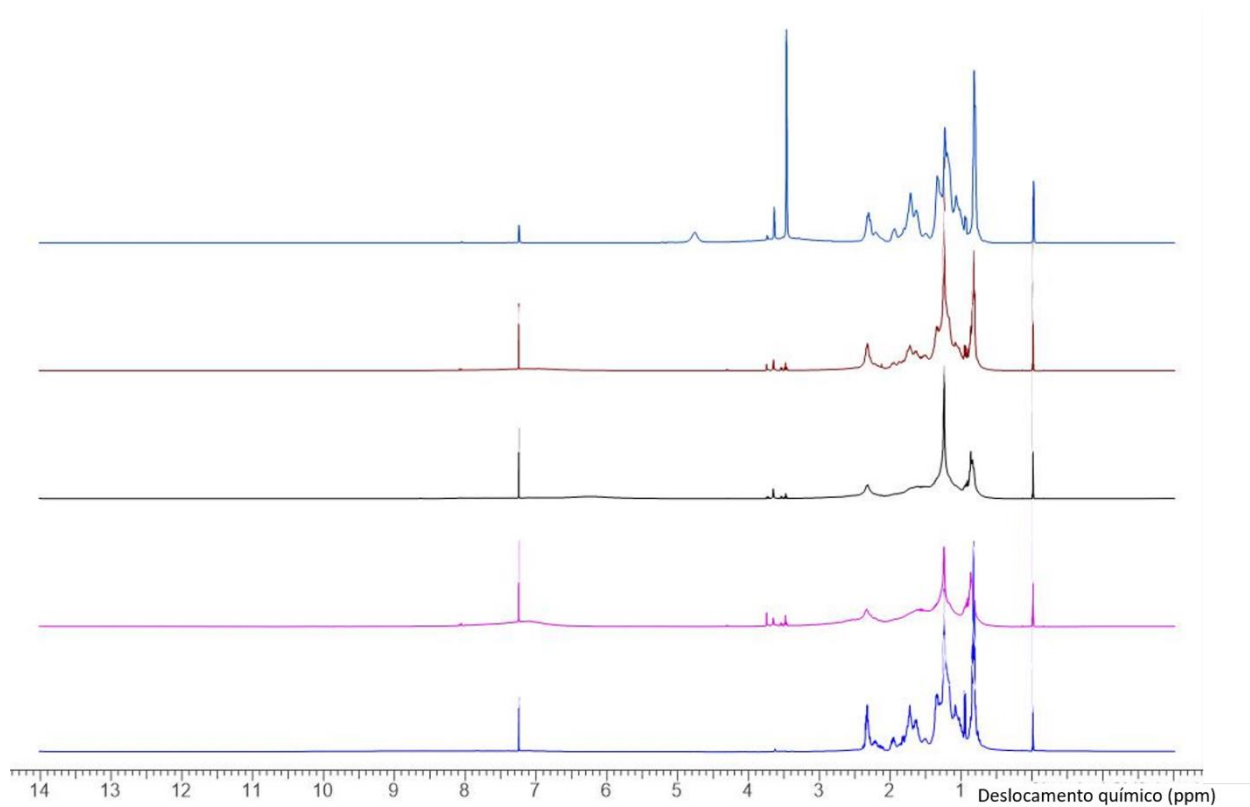


Figura 4

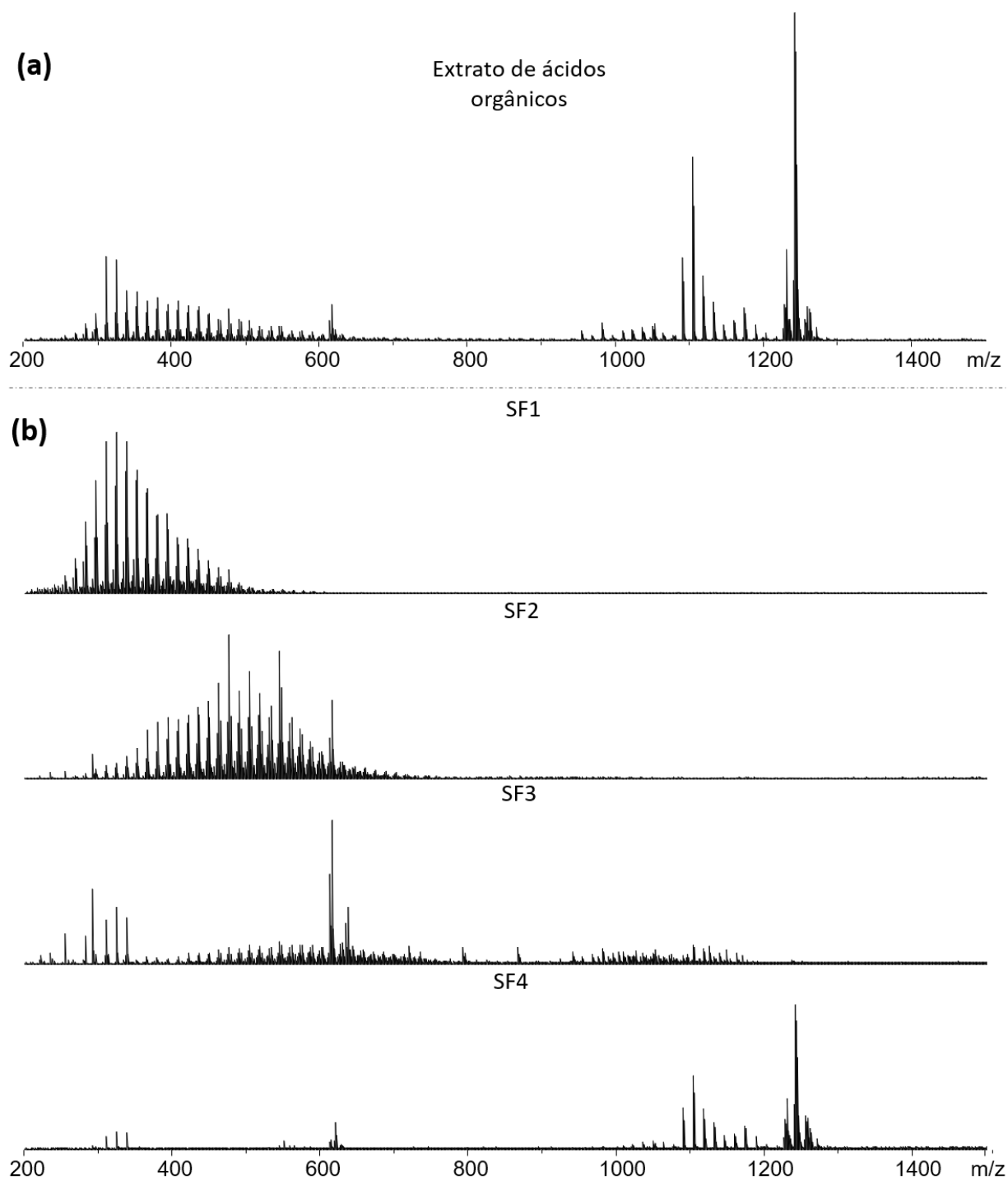


Figura 5

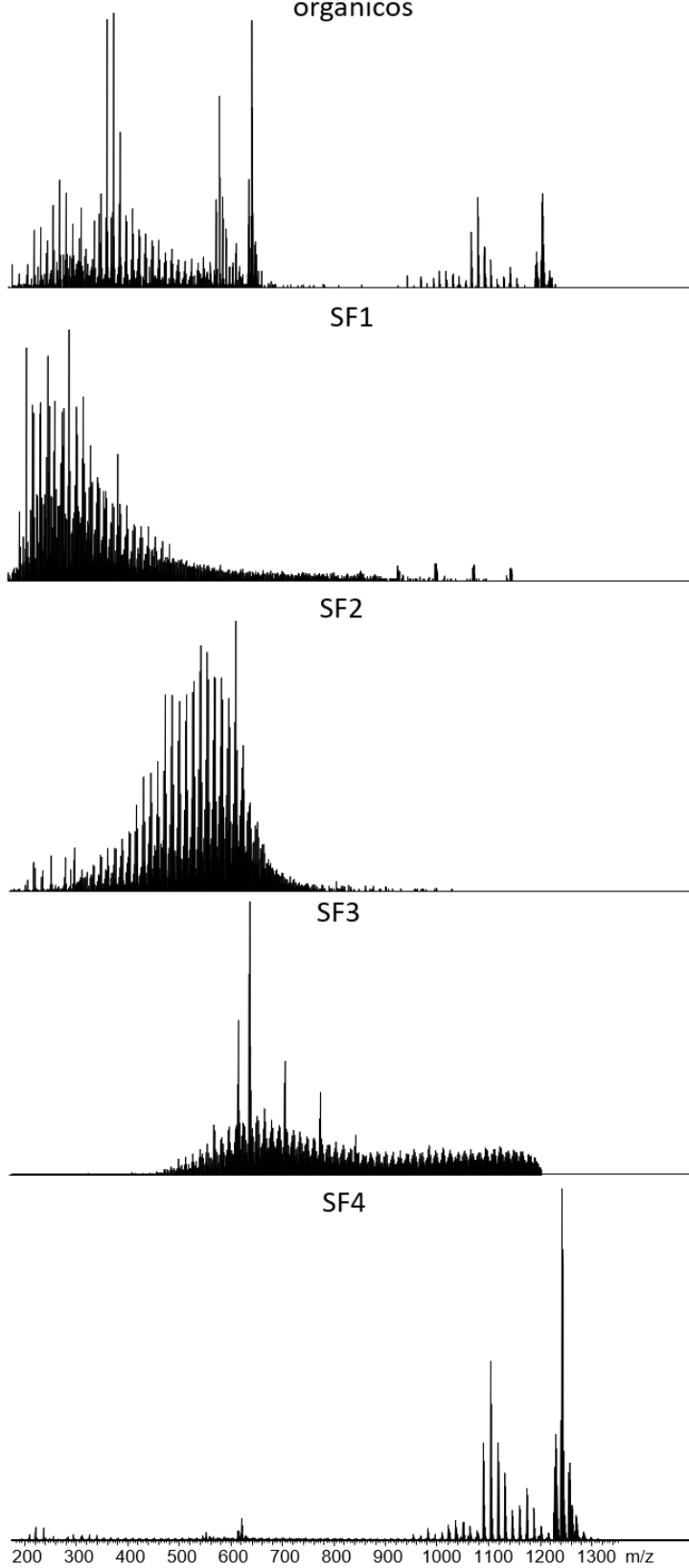
Extrato de ácidos  
orgânicos

Figura 6

