



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0803126-6 A2**



* B R P I 0 8 0 3 1 2 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 08/07/2008
(43) Data da Publicação: 09/03/2010
(RPI 2044)

(51) *Int.Cl.:*
G01N 33/52 (2010.01)
G01N 30/95 (2010.01)

(54) Título: **MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS**

(73) Titular(es): Antônio Celso Spínola Costa, Eledir Vitor Sobrinho, Leonardo Sena Gomes Teixeira, Luciene Santos de Carvalho, Luiz Antônio Magalhães Pontes, Ricardo Vasconcelos Lopez

(72) Inventor(es): Antônio Celso Spínola Costa, Eledir Vitor Sobrinho, Leonardo Sena Gomes Teixeira, Luciene Santos de Carvalho, Luiz Antônio Magalhães Pontes, Ricardo Vasconcelos Lopez

(57) Resumo: MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS. Patente de Invenção para marcador desenvolvido para a gasolina automotiva, solventes derivados de petróleo e álcoois combustíveis, e método de detecção do marcador na gasolina automotiva, solventes derivados de petróleo e álcoois combustíveis, compreendendo a preparação do marcador composto por solução de dicetonas que permite a estabilidade do sistema por pelo menos 60 dias de estocagem, sem alterações significativas nas características físico-químicas da gasolina tipo "C". Compreendendo o método de detecção do marcador na gasolina, utilizando um reagente revelador para a detecção por método espectrofotométrico desenvolvido.

**PI0803126-6**

MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO
PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS

A presente invenção diz respeito a um novo método para detecção e quantificação de marcador para gasolina 05 automotiva, solventes derivados de petróleo e álcoois combustíveis, a partir de um composto orgânico que, adicionado à amostra, poderá ser identificado qualitativamente e determinado quantitativamente através de análise espectrofotométrica. A solução contendo o marcador 10 proposto é adicionada ao combustível ou solvente derivados do petróleo em quantidade suficiente para corresponder a uma concentração final em nível de ppb.

Marcadores são produtos químicos inertes, presentes em pequenas quantidades, que permitem rastrear e identificar 15 a origem e a qualidade dos combustíveis sem alterar as suas propriedades físico-químicas. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, marcador é toda substância que permita, através dos métodos analíticos já estabelecidos, a identificação de sua presença em 20 combustíveis e que, ao ser adicionada aos PMC (Produtos de Marcação Compulsória), em concentração não superior a 1ppm não altere suas características físico-químicas e não interfira no grau de segurança para manuseio e uso desses produtos.

25 A prática da marcação de derivados do petróleo com

produtos químicos tem a finalidade de identificar possíveis adulterações efetuadas com o objetivo de sonegar impostos, que provocam redução de desempenho e causar danos aos motores automotivos e conseqüentemente aos consumidores, além dos 05 prejuízos do detentor da marca que for vítima da fraude, na sua imagem no mercado. Diversos tipos de marcadores são apresentados, por exemplo, em US Pat. no. 4.209.302, US Pat. no. 4.764.474, US Pat. no. 5.252.106, e US Pat. no. 6.897.071 dentre outras. Estes marcadores são adicionados aos 10 combustíveis derivados do petróleo em níveis de ppm (parte por milhão). Posteriormente, muitos desses marcadores necessitam passar por processos de extração ou serem submetidos a outros procedimentos químicos para serem então identificados e/ou quantificados. Tais marcadores apresentam 15 determinadas desvantagens. Particularmente, as amostras dos combustíveis utilizadas para os testes de identificação, quando são expostas a processos de extração, não podem ser reaproveitadas. Apesar das quantidades das amostras serem geralmente pequenas, ocorrerá a geração de resíduo químico 20 que vão de encontro às atuais exigências ambientais, cada vez mais restritivas, que impedem o descarte desses resíduos perigosos no meio ambiente.

Alguns distribuidores de combustíveis adicionam corante aos produtos comercializados como forma de 25 identificação da origem e verificação de fraudes. Entretanto, é uma técnica facilmente copiada. Outros sugerem a adição de produtos invisíveis ao olho humano e detectáveis por

cromatografia, a exemplo da: US Pat. no. 4.141.692, US Pat. no. 5.498.808, US Pat. no. 5.512.066, etc, que por ser uma técnica mais cara e exigir conhecimento técnico específico dos manipuladores, torna mais difícil a sua utilização.

05 Algumas patentes, por exemplo: US Pat. no. 4.918.020, US Pat. no. 5.156.653, US Pat. no. 5.205.840, etc, referenciam marcadores invisíveis, não-detectáveis por meios visuais, que necessitam de avaliação em laboratório químico analítico, mas utilizando-se de técnicas que dependem de
10 procedimentos trabalhosos e demorados e outros: US Pat. no. 5.279.967, US Pat. no. 5.710.046, etc, de equipamentos específicos que possuem custo elevado e pessoal qualificado para a sua operação. Alguns utilizam a cromatografia gasosa que é uma técnica de análise, de custo relativamente elevado
15 e apresenta a desvantagem de não permitir medidas rápidas em campo.

Outros marcadores classificados como invisíveis em qualquer concentração foram propostos para derivados de petróleo. Tipicamente são moléculas orgânicas grandes que não
20 apresentam nenhuma absorção na região visível do espectro e só absorvem e/ou apresentam fluorescência na região do infravermelho próximo. As patentes US Pat. no. 5.525.516 e EP 0.656.929 referenciam tais marcadores. Nessas patentes, a presença do marcador é detectada no combustível por exposição
25 à radiação infravermelha próxima através dos espectros de absorção de luz ou da emissão sua fluorescência. Esses marcadores são difíceis e caros de fazer. Além disso, há

somente um número finito de moléculas de absorção ou de fluorescência para a região do infravermelho próximo que podem ser utilizadas como marcadores (US Pat. nº 5.984.983).

Devido às desvantagens desses marcadores, novos
05 métodos foram sendo desenvolvidos para a marcação, identificação e quantificação desses produtos químicos, de acordo com o tipo de combustível a ser rastreado. Com a inclusão do álcool hidratado na matriz energética como combustível mais limpo que os derivados de petróleo e a
10 grande aceitação, principalmente no Brasil, surgiu um novo campo para os pesquisadores, quanto à aplicabilidade dos marcadores já existentes ao novo combustível. Com o crescente interesse demonstrado por vários países, em incluir também o álcool hidratado em suas matrizes energéticas, inicia-se um
15 novo campo para pesquisa de métodos e procedimentos para o controle da qualidade desse combustível.

Com a utilização de marcadores, é possível se obter informações a respeito da qualidade de combustíveis, relacionada à adulteração pela adição de substâncias
20 estranhas à composição original do combustível.

O método aqui descrito engloba as seguintes etapas:

I - Avaliação do efeito da presença do marcador em gasolina;

II - Estudo da estabilidade do marcador proposto;

25 III - Seleção e determinação do marcador através da espectrometria de absorção no visível.

Para os estudos relativos a etapa I, a metodologia seguida levou em conta os requisitos do uso de marcadores (solubilidade e inertibilidade frente aos parâmetros de qualidade de combustíveis), através dos ensaios oficiais 05 (normas ASTM e NBR) vigentes.

Atualmente há uma grande necessidade de controle da qualidade dos derivados de petróleo, devido à adulteração pela adição de solventes com menor incidência fiscal. Uma classe de amostras que se enquadra nesse contexto são os 10 combustíveis automotivos, principalmente a gasolina, uma vez que estes se tornaram indispensáveis na vida do homem moderno gerando assim uma fonte rentável de arrecadação fiscal pelos governos.

A patente US nº 4.735.631, trata do marcador 15 pertencente ao grupo das antraquinonas, da classe dos 1,4-hidroxi-antraquinonas, que ao ser adicionado ao combustível líquido de forma concentrada, permite uma coloração vermelha detectável visualmente e medida instrumentalmente no comprimento de onda de 512 nm para máxima absorção. Mais de 20 um marcador pode ser usado simultaneamente na gasolina e em outros combustíveis. Neste caso, cada um deles deve ser detectável.

Algumas patentes descrevem métodos para detecção de marcadores em hidrocarbonetos e suas misturas, que emitem 25 dois tipos de radiação quando sofrem excitação (EP Pat. nº 1.191.084; *Colorless Petroleum Marker Dye*, 2002) e (US Pat. nº 6.312.958; *Method for marking liquids with at least two*

marker substances and method for detecting them, 2001). Assim, em um sistema com dois marcadores, é possível fazer uma comparação entre a concentração medida do primeiro marcador e a concentração medida do segundo marcador, gerando 05 informações relativas à identidade do líquido (US Pat. n° 5.958.780; *Method for marking and identifying liquids*, 1999). A utilização destes marcadores é importante, por exemplo, para diferenciação do óleo de aquecimento e óleo diesel com relação a valores de impostos e na identificação de produtos 10 em plantas industriais grandes, como as refinarias de petróleo.

A patente US n° 5.145.573, trata de substâncias químicas receptoras de prótons com concentração aproximadamente de 20 mg por litro, que não alteram 15 visivelmente a coloração dos combustíveis derivados de petróleo são marcados por elas.

O marcador é dissolvido no combustível a ser identificado e detectado através de testes físico-químicos simples. Tradicionalmente a detecção e quantificação destas 20 substâncias ocorre com a extração do marcador com uma solução aquosa ácida, produzindo um cátion colorido e prontamente visível, que pode ser detectado por espectrofotometria UV-visível, porém eventualmente é necessário efetuar duas a três extrações para uma quantificação completa.

25 Derivados líquidos do petróleo também podem ser marcados, por exemplo, com os compostos fenilazofenóis (US Pat. n° 5.156.653; *Silent markers for petroleum, method of*

tagging, and method of detection, 1992) em pequenas quantidades (em torno de 0,25ppm), podendo ser detectados após uma extração utilizando uma solução alcalina forte. Esta não é a técnica adequada, devido à cor desenvolvida pelos marcadores ser instável e não intensa, o que reduz a possibilidade de boas determinações quantitativas com equipamentos de campo simples. O custo e a complexidade na metodologia para quantificação do marcador se apresentam como desvantagens para o método.

Os principais marcadores que tem sido propostos ou estão em uso são: furfural, quinizarina e difenilamina (US Pat. n° 4.735.631, *Colored petroleum markers, 1988; Kalligeros, S. et al; Fuel adulteration Issues in Greece, 2003*), além de compostos radioativos. Estes não têm sido aceitos em países ocidentais por requerem equipamento especial e medidas de precauções associadas com seu controle para uso em combustíveis.

Muito comumente são usados compostos que não são ideais para marcar grande volume de líquidos. Quinizarina e difenilamina são marcadores bastante sensíveis, com procedimentos de detecção simples, mas têm a desvantagem de baixa solubilidade em solventes apolares. A solubilidade deles em solventes de petróleo geralmente usados é menos que 1%, significando que um grande volume de uma solução concentrada de marcador deve ser transportado e deve ser controlado para marcar um determinado volume de combustível. (Para permitir rápida e completa dissolução do marcador, é

acrescentado normalmente, ao líquido a ser marcado, uma solução concentrada, em lugar de um composto puro).

O objetivo da presente invenção é fornecer um marcador e método original para detectar a presença de
05 marcador sem cor, ao combustível destilado de petróleo, mais especificamente, à gasolina ou solvente derivado de petróleo, disponibilizando uma metodologia simples, que apresente resultados rápidos e confiáveis e não exija grandes conhecimentos técnicos por parte do examinador.

10 Para a avaliação do marcador aqui apresentado, alguns testes relacionados com o controle de qualidade dos combustíveis foram realizados conforme normas definidas pela ANP (Goma Atual Lavada: ABNT NBR 14525 e ASTM D 381, Destilação: ABNT NBR 9619 e ASTM D 86 , Índice de Octano:
15 ABNT MB457 e ASTM 2700, Corrosividade ao Cobre: ABNT NBR 14359 e ASTM D 130, Teor de Álcool Etilico Anidro Combustível - AEAC: ABNT NBR 13992). Esses testes foram efetuados para avaliar as possíveis interferências que a presença do marcador proposto pudesse causar nos parâmetros físico-
20 químicos da gasolina. Com os resultados dessas análises foi possível verificar que o marcador aqui proposto não altera a qualidade da gasolina.

A marcação da gasolina é efetuada com a adição de uma quantidade do marcador, denominado MVC3, correspondente a uma
25 solução de dicetonas, suficiente para uma concentração de 0,01%(v/v), equivalente à 100ppm. A invenção está baseada na

comprovação de que as propriedades da gasolina não são afetadas pela adição do marcador e na detecção de adulterações da gasolina quando são adicionados solventes não taxados pelo governo.

05 A detecção do marcador pode ser efetuada através das técnicas analíticas: colorimetria, espectrofotometria e cromatografia. A detecção por espectrofotometria é efetuada contra curva analítica correspondente, tomando-se uma alíquota da gasolina marcada e adicionando-se um surfactante,
10 da família dos *cetylpyridinium* (solução etanólica a 8% m/v). Ajusta-se o pH para uma faixa entre 1 - 4 e, em seguida faz-se a adição de solução sais de metais de transição, que proporcionam reação com desenvolvimento de coloração. Estes sais podem ser da família dos acetatos de níquel, cobre,
15 zinco etc. A detecção espectrofotométrica, com absorção máxima, ocorre entre 370 e 390 nm.

A detecção por técnica cromatográfica ocorre utilizando cromatógrafo à gás, utilizando coluna apolar e detector FID para derivados de petróleo e coluna polar e
20 detector FID para álcoois, para utilização em concentração de 1ppm do MVC3, enquanto a técnica colorimétrica é qualitativa, e para detecção do marcador utiliza uma solução reveladora com agente complexante colorido e compara visualmente os resultados obtidos contra o branco do combustível marcado.

25 No processo de estocagem o MVC3 apresentou bom comportamento, com estabilidade na região espectral. O estudo

possibilitou o desenvolvimento de uma metodologia de avaliação para caracterizá-lo como um marcador.

Exemplo e Exemplo Comparativo

Os resultados obtidos para gasolina com o marcador 05 (MVC3) foram comparados com amostras de gasolina tipo "C", adquiridas em postos da rede de distribuição e utilizadas como referência (Br - branco), para avaliação dos parâmetros instituídos pela ANP na Portaria nº 309 de 27 de dezembro de 2001. As amostras de gasolina foram "marcadas" com 10 concentrações do marcador variando de 100ppm a 1000ppm e estocadas por até 60 dias. Paralelamente, às amostras de referência, também estocadas, nas mesmas condições das amostras marcadas. Foram efetuados testes para avaliação da especificação da gasolina tipo C, tais como: destilação, 15 massa específica, teor de goma, concentração de álcool, IAD, corrosividade ao cobre, teor de aromáticos, olefínicos e benzeno.

O método analítico desenvolvido para a detecção do marcador na gasolina utiliza a técnica de espectrofotometria 20 UV-Visível. A metodologia desenvolvida consiste na tomada de alíquota da gasolina marcada, adição da solução reveladora e leitura contra branco da gasolina. A quantificação é efetuada a partir de uma curva de calibração que deve ser preparada nas mesmas condições da amostra. A leitura no 25 espectrofotômetro é feita numa faixa de 350 a 450 nm.

REIVINDICAÇÕES

1) MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS que através dos ensaios oficiais (normas ASTM e NBR) apresentam solubilidade e inertibilidade frente aos parâmetros de qualidade de combustíveis, caracterizado pela adição do marcador denominado MVC 3 correspondente a uma solução de dicetonas, suficiente para uma concentração de 0,01% (V/V) equivalente a 100 ppm sem afetar as propriedades da gasolina, mas detectando adulterações da gasolina.

2) MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS, de acordo com reivindicação 1, caracterizado por técnica analítica espectrofotométrica capaz de identificar a presença do marcador comparando com uma curva analítica de calibração contendo a matriz do marcador baseado na reação do marcador com reagente revelador espectrofotométrico e posterior detecção na faixa de 350 a 450 nm.

3) MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS, de acordo com reivindicação 1, caracterizado por técnica analítica de cromatografia à gás utilizando coluna apolar e detector FID para derivados de petróleo e coluna polar e detector FID para álcoois, para utilização em concentração de 1ppm do MCV3.

4) MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS

DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS, de acordo com reivindicação 1, caracterizado por técnica colorimétrica qualitativa, utilizando uma solução reveladora com agente complexante colorido.

05 5) MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS
DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar bom comportamento com estabilidade do sistema por pelo menos 60 dias de estocagem sem alterações significativas nas
10 características físico-químicas da gasolina tipo "C".

RESUMO

MARCADOR DERIVADO DE DICETONAS PARA COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO E ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS. Patente de Invenção para marcador desenvolvido para a gasolina 05 automotiva, solventes derivados de petróleo e álcoois combustíveis, e método de detecção do marcador na gasolina automotiva, solventes derivados de petróleo e álcoois combustíveis, compreendendo a preparação do marcador composto por solução de dicetonas que permite a estabilidade do 10 sistema por pelo menos 60 dias de estocagem, sem alterações significativas nas características físico-químicas da gasolina tipo "C". Compreendendo o método de detecção do marcador na gasolina, utilizando um reagente revelador para a detecção por método espectrofotométrico desenvolvido.