



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

(11) (21) **PI 0605247-9 A**



(22) Data de Depósito: 12/12/2006  
(43) Data de Publicação: **05/08/2008**  
(RPI 1961)

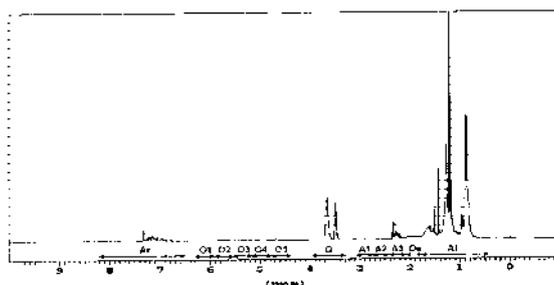
(51) *Int. Cl.:*  
**G01N 33/28 (2008.04)**  
**G01N 24/08 (2008.04)**

(54) Título: **PROCESSO DE IDENTIFICAÇÃO DIRETA DE CONTAMINAÇÃO OU ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio de Janeiro (BR:RJ)

(72) Inventor(es): Carlos Roland Kaiser, Joana Lopes Borges, Anderson Rouge dos Santos

(57) Resumo: "PROCESSO DE IDENTIFICAÇÃO DE DIRETA DE CONTAMINAÇÃO OU ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL". A presente invenção está relacionada à identificação de contaminação ou adulteração de combustível, preferencialmente gasolina, através da técnica analítica de ressonância magnética nuclear do núcleo de hidrogênio-1 (RMN1H), desenvolvida com base nos cálculos de valores das porcentagens volumétricas relativas de grupos de compostos hidrocarbônicos similares ou de solventes presentes em sua composição, utilizando: cálculos matemáticos otimizados envolvendo volumes parciais; número de moléculas; peso molecular médio e densidades médias - obtidos pela análise das integrais medidas ou das áreas relativas aos sinais dos resultados da análise de RMN 1H, denominados espectros. Utiliza-se para isso amostras de gasolinas, de maneira simples, fácil, rápida e direta, dispensando etapas de tratamento, extração e destilação ou a detecção e uso de marcadores ou indicadores.



## Relatório Descritivo

### PROCESSO DE IDENTIFICAÇÃO DIRETA DE CONTAMINAÇÃO OU ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL

5

#### Campo da Invenção

A presente invenção está relacionada à identificação de contaminação ou adulteração de combustível, preferencialmente gasolina, através da técnica analítica de Ressonância Magnética Nuclear do núcleo de hidrogênio-1 (RMN 10 1H), desenvolvida com base nos cálculos de valores das porcentagens volumétricas relativas de grupos de compostos hidrocarbônicos similares ou de solventes presentes em sua composição, utilizando: cálculos matemáticos otimizados envolvendo volumes parciais; número de moléculas; peso molecular médio e densidades médias - obtidos pela análise das integrais medidas ou das 15 áreas relativas aos sinais dos resultados da análise de RMN 1H, denominados espectros. Utiliza-se para isso amostras de gasolinas, de maneira simples, fácil, rápida e direta, dispensando etapas de tratamento, extração e destilação ou a detecção e uso de marcadores ou indicadores.

#### 20 Antecedentes da Invenção

O mercado brasileiro de combustíveis passou por severas modificações nos últimos 50 anos. Em 1953 foi criada a Petrobrás, através da lei 2004/53, para servir de base para a indústria petrolífera brasileira e para exercer, em nome da União, o monopólio da exploração, produção, refino e comercialização 25 do petróleo e seus derivados. Após pouco mais de quarenta anos, em novembro de 1995, foi publicada a emenda constitucional nº 09, que permitiu a contratação de empresas estatais e privadas para exercer atividades na indústria do petróleo. Por força dessa emenda constitucional, foi publicada a lei nº 9478, em 06 de agosto de 1997 (conhecida como Lei do Petróleo). Através 30 dessa lei continuaram pertencentes à união os depósitos de petróleo, gás natural e outros hidrocarbonetos fluidos existentes no território nacional.

Entretanto, a exploração e comercialização passaram a ser exercidas por outras empresas mediante concessão ou autorização e não mais pela Petrobras unicamente.

5 O número de distribuidoras aumentou muito nesse período. No Brasil, existem 270 distribuidoras, segundo dados da Superintendência de Abastecimento (dados da Agência Nacional de Petróleo - ANP de 13/04/2005). Além disso, foram permitidos os chamados postos de "bandeira branca", que podem comprar combustíveis de diferentes distribuidoras.

10 A abertura do mercado levou a uma forte competição entre as distribuidoras e entre postos de abastecimento, entretanto a qualidade dos combustíveis não era garantida. Devido a esse fato, no segundo semestre de 1999 iniciou-se o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis da ANP, tendo como objetivos principais: a avaliação permanente da qualidade dos combustíveis comercializados no país, além de mapear problemas de não conformidades para direcionar as ações de fiscalização da ANP, tornando-as  
15 mais eficazes e dinâmicas. O programa acontece através do convênio com laboratórios de Universidades e Institutos de Pesquisa que atuam como responsáveis pelas análises dos combustíveis.

Através desse programa são realizadas análises de propriedades físico-químicas, como medidas da densidade relativa, de temperaturas de ebulição equivalentes a 10, 50 e 90% de volume destilado, ponto final de evaporação, número de octanagem (MON e RON), índice antidetonante (IAD), porcentagem de benzeno, enxofre etc. Entre os testes realizados estão o acompanhamento do perfil de destilação, pressão de vapor e a relação vapor/líquido. Essas  
25 propriedades estão diretamente relacionadas à composição e às características químicas dos constituintes da mistura e sua determinação tem aplicação, também, no que se refere à verificação de contaminações com produtos de características diferentes, bem como de adulterações propositais. A determinação dessas características é realizada mediante o emprego de  
30 Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou normas da American Society for Testing and

Materials (ASTM). Apesar de todas essas medidas, muitas amostras adulteradas são aprovadas.

No Brasil, atualmente, verifica-se uma crescente busca pela melhoria da qualidade dos combustíveis derivados de petróleo principalmente através das especificações regulamentadas pela ANP, que refletem a qualidade mínima necessária ao bom desempenho destes produtos. Essa regulamentação atende à política energética nacional quanto à adequação ao uso, ao meio ambiente e aos interesses do consumidor, considerando a realidade nacional. Em 1º de novembro de 2001 a portaria ANP nº 274 estabeleceu a obrigatoriedade de adição de marcadores a solventes e a derivados de petróleo que fossem eventualmente indicados pela ANP, a fim de minimizar a adulteração de combustíveis devido à adição destes aos mesmos. Muitos trabalhos foram desenvolvidos tendo como base a presença destes marcadores, assim como para desenvolver novos marcadores. Embora o resultado dessa portaria seja bastante positivo, este tipo de adulteração é muito difícil de ser detectada, pois os solventes têm como constituintes os mesmos constituintes da gasolina, ou seja, hidrocarbonetos. No caso de solventes contrabandeados e, portanto não-marcados, é praticamente impossível detectar a adulteração por qualquer método conhecido até o presente.

Uma das grandes dificuldades para se detectar adulterações reside no fato de o petróleo ser uma mistura complexa de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e oxigênio em proporções variáveis. De acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, o petróleo bruto pode variar quanto ao seu aspecto e à sua composição química.

A gasolina automotiva é obtida por meio de processos de destilação direta do petróleo, ou craqueamento, reforma, alquilação e isomerização de forma a atender aos requisitos de desempenho dos motores de combustão de acordo com as normas vigentes e, apesar de depender do processo de refino, suas características também dependem do petróleo bruto. Contudo, as refinarias trabalham com várias correntes de forma a obter ao final um produto adequado às normas de qualidade determinadas. De forma geral, a gasolina é

uma mistura de hidrocarbonetos contendo de 4 a 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 30°C e 225°C. Os hidrocarbonetos presentes na gasolina são nomeados em grupos, isto é séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática. A gasolina para consumo pode ainda conter aditivos, como álcoois e éteres, para melhorar seu desempenho, minimizar o desgaste mecânico e reduzir a emissão de poluentes, além de outras finalidades.

No Brasil, a ANP especifica três tipos de gasolinas automotivas, tipo A, tipo B e tipo C, sendo a gasolina do tipo B de uso exclusivo das forças armadas. A gasolina tipo A é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às distribuidoras. Já a gasolina tipo C é a gasolina tipo A recebida pelas distribuidoras, proveniente das refinarias com a adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC). A gasolina proveniente das refinarias é armazenada nos terminais de distribuição e recebe adição de etanol no momento em que é colocada nos caminhões-tanque. Essa gasolina é a que se encontra disponível no mercado, sendo comercializada nos postos revendedores.

Gasolinas são usualmente adulteradas com adição de óleo diesel, querosene, refinados petroquímicos, etanol, e outros, uma vez que esses são miscíveis na gasolina e possuem menor incidência de impostos do Estado. O fator que prejudica a identificação de adulterações é a sofisticação cada vez maior das mesmas, quando são utilizados solventes industriais que, em sua composição, possuem constituintes praticamente idênticos aos da gasolina.

Dessa forma, embora a adulteração possa gerar danos ao veículo e ao meio ambiente, sua maior consequência é a evasão fiscal e problemas de concorrência desleal. O imposto que incide sobre os solventes é pequeno (ou nenhum, pois muitos solventes usados para esse fim muitas vezes são contrabandeados) enquanto o imposto incidente sobre a gasolina é elevado. Assim, é possível diminuir o preço do produto vendido e aumentar a margem de lucro do revendedor, ou seja, uma prática de concorrência desleal.

A motivação para o desenvolvimento do processo apresentado foi criar um método direto, rápido, eficaz e que, simultaneamente, tornasse mais rigoroso o controle da qualidade dos combustíveis.

5 As limitações apresentadas pelos processos atualmente adotados para o controle de qualidade de gasolinas são preocupantes, inspirando a busca por uma nova metodologia.

Estudos preliminares envolvendo os métodos padrões da ANP e a técnica de Cromatografia Gasosa-CG constataram que, em pelo menos 28% das amostras a mistura de solventes à gasolina não poderia ser detectada. 10 Adicionalmente, os métodos atuais de análise são demorados e por vezes caros. Por exemplo, os dois motores padrão utilizados para testes MON e RON são extremamente caros, ruidosos, produzem gases de exaustão, necessitam freqüentes períodos de limpeza e otimização, a análise consome cerca de 30min, grandes quantidades dos padrões de iso-octano e n-heptano e das 15 amostras são gastas (~500mL) e a automação é impossível. Ainda, os valores relatados de precisão do método ASTM estão na faixa de 0,2-0,3NO para repetibilidade(r) e 0,6-1,5NO para reprodutibilidade(R), sendo este último considerado um pouco alto para as necessidades de qualidade atuais. Outros testes também podem ser citados como a destilação e a determinação da 20 porcentagem de AEAC.

Uma vez que no Brasil o método ASTM4815 não pode ser empregado para determinação do teor de álcool na gasolina devido à alta concentração da substância na mesma, o método utilizado é o método da proveta e consiste na remoção do aditivo através de uma extração via solução aquosa (NBR13992), 25 cujo tempo de análise é de 10 a 15 minutos.

O teste de destilação é efetuado de acordo com o método MB45 e consome cerca de 30 minutos. O teste do marcador de solventes é provavelmente o mais dispendioso para os Laboratórios de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis, pois envolve a aquisição do custoso padrão de 30 marcação e a análise em equipamento de CG, numa média de 30 minutos por amostra.

O método desta invenção não pretende verificar especificações técnicas de qualidade de gasolinas para motores de combustão. Isto é de competência das refinarias, empresas distribuidoras e dos Laboratórios de Controle da Qualidade de Combustíveis baseados em normativas dos órgãos competentes.

5 Por exemplo, uma gasolina contaminada pode passar por todos os testes e mostrar-se adequada à distribuição mesmo no caso da contaminação ser oriunda de adulteração, pois não haverá danos diretos ao consumidor, mas prejuízos de ordem fiscal ao Estado. Contudo, se os testes mostrarem qualidade inferior da gasolina, o prejuízo será também sentido pelo consumidor  
10 devido aos danos causados aos motores veiculares e, pela população, com o aumento da poluição ambiental.

Portanto, o método ora proposto pretende identificar a contaminação de gasolinas por adulteração processual, acidental ou proposital, principalmente com solventes, sem a necessidade do uso de marcadores ou indicadores de  
15 métodos extremamente laboriosos, de forma direta, em poucos minutos, com o máximo grau de automação e nível de confiança maior que 99,8%.

Apesar de nenhum artigo técnico-científico ou documentos de patentes já publicados se aproximar desta invenção, alguns documentos nortearam o desenvolvimento da presente metodologia. Observou-se que as principais  
20 técnicas desenvolvidas, publicadas e em uso para determinar a contaminação de gasolinas envolvem a identificação de marcadores ou indicadores em derivados de petróleo como, por exemplo, as patentes US5804447, US5958780, US6214624, US4209302, EP0513604, WO9956125, US5358873, PI0307653-9. A presente invenção, entretanto, não faz uso de qualquer  
25 marcador ou indicador artificial, pois são dispendiosos e os métodos não são efetivos quando os solventes não estão marcados (caso dos contrabandeados, desviados, etc).

Outros trabalhos foram feitos tendo como princípio a caracterização das misturas hidrocarbônicas visando sua distribuição como, por exemplo,  
30 US4397958, US4733557, US3463613, CA1324897, EP1010978, WO2005024374. A presente invenção, contudo, vai muito além do estado da

técnica citado, pois identifica misturas dentro de misturas, com um nível de confiança insuperável e não utilizando qualquer uma das técnicas descritas nestas patentes.

5 A patente brasileira PI 0307653-9 descreve um sensor sensível e seletivo para detecção *in situ* de adulteração da gasolina com solventes, que utiliza a técnica MIMS (Espectrometria de Massas por Introdução por Membrana), compreendendo a extração de um marcador de adulteração da gasolina, ilustrado por um gráfico espectral total da gasolina, com os resultados obtidos referentes à gasolina e ao marcador apresentados num outro gráfico,  
10 cujo extrator foi conectado à sonda da membrana, ilustrando o monitoramento em campo e direto de dois sinais seletivos M e G utilizando a técnica MIMS, cujo procedimento foi viabilizado através da disponibilização da membrana e de espectrômetro de massas miniaturizado.

A patente norte-americana US 4,209,302 está relacionada a novos  
15 marcadores para combustíveis de petróleo, um método de preparação tais combustíveis com um marcador e um método de detecção subsequente da presença de tal marcador. O marcador é detectado no combustível através de extração com solução aquosa ácida e mistura a uma solução estabilizada de 2-cloro-4-nitroalunina para atingir a cor característica do marcador.

20 A patente norte-americana US 5,358,873 está relacionada à análise de gasolinas contendo marcador de Rodamina B para detecção de adulteração. A detecção é realizada misturando-se uma pequena amostra do combustível suspeito em uma ampola contendo uma pequena quantidade de sílica. A presença de tal marcador na amostra provocará a mudança da sílica para a cor  
25 vermelha. A coloração pode ser detectada em amostras de combustível que também contenham corantes azuis ou vermelhos de identificação, aditivos detergentes ou oxigenados como o etanol.

A patente norte-americana US 6,214,624 está relacionada à  
30 identificação de traços em composições químicas e ao uso de pelo menos um marcador de perfluoro-carbonetos em tais composições, de modo a promover meios de indentificar e quantificar analiticamente essas composições.

A patente europeia EP 0513604 está relacionada à identificação de milhares de hidrocarbonetos, líquidos ou gasosos, a partir de um ponto de amostragem em comparação à fonte original empregando combinações de compostos marcadores a este adicionado. Um possível emprego dessa invenção é no monitoramento de gasolinas em postos de combustível, mas outros hidrocarbonetos líquidos ou gasosos também podem ser identificados.

A presente invenção fundamenta-se na técnica de RMN 1H, contudo a um nível muito mais profundo do que o descrito em qualquer artigo, documento de patente ou estado da técnica, pois presta-se a identificar misturas de componentes dentro de uma mistura complexa, como é a gasolina, contendo tais componentes ou similares.

Desta forma, a partir de uma gasolina de origem pode-se afirmar precisamente quando esta sofreu modificações por contaminação processual (por exemplo, na refinaria), acidental (por exemplo, utilizando-se tanques de armazenagem ou transporte que continham solventes) ou intencional (adulteração), pelas variações em sua composição inicial. Outra diferença na presente invenção refere-se à consideração das particularidades de determinadas gasolinas, como as brasileiras, na sua composição e com a presença de grande quantidade de etanol anidro. Contudo, o método proposto pode ser facilmente adaptado a qualquer situação de qualquer país. Deste modo, em uma única e rápida medida diretamente em uma amostra de gasolina, sem o uso de caros marcadores ou extensivas manipulações da amostra, pode-se determinar a contaminação por diversos solventes como benzeno, tolueno, etanol, metanol, metil terc-butil éter (MTBE), acetona, água, refinados de petróleo, solventes industriais, querosene, tinner, aguarrás, óleo diesel, dentre muitos outros.

Não há metodologia específica descrita para a determinação de contaminantes processuais, acidentais ou propositais em gasolinas. O que se usa são métodos de especificação de qualidade ou de averiguação da presença de caros marcadores adicionados a solventes comerciais de baixo valor agregado, em comparação à gasolina. Ambos demandam muito tempo e

material humano, além disso, o primeiro resulta em resultados conformes para contaminantes de mesma composição das gasolinas e o último esbarra no contrabando e desvio de solventes não marcados.

5 A presente invenção vem suprir todas estas lacunas, com um método específico, direto, rápido e automatizado. Não existe, hoje, uma tecnologia semelhante à desenvolvida, pois nenhuma invenção anterior a esta tem como base a análise de espectros de Ressonância Magnética Nuclear, tão pouco com o objetivo específico do controle de contaminantes de gasolinas.

10 A metodologia desenvolvida fornece resultados em no máximo 10 minutos, indicando a contaminação ou não de determinada gasolina. Não se utilizam numerosas técnicas, como as empregadas no controle de qualidade, diminuindo desta forma o erro, bem como o custo com materiais, equipamentos, operadores e técnicos. Ao mesmo tempo, a incerteza apresentada pela presente invenção no cálculo das porcentagens relativas de compostos hidrocarbônicos é  
15 menor do que 3% e com 99,8% de confiança, valores estes inalcançáveis por qualquer método ou técnica das patentes, artigos técnicos, etc., descritos até hoje.

Equipamentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) são equipamentos usuais de Universidades, Centros de Pesquisas e Industrias. No  
20 caso do Brasil, os laboratórios de RMN, podem operar com o presente método em conjunto com laboratórios de controle de qualidade de combustíveis, todos situados também em Universidades, Centros de Pesquisas e Industrias. Por exemplo, apenas um equipamento de RMN dedicado, geograficamente bem localizado e com apenas um operador técnico, tendo o método aqui descrito  
25 devidamente automatizado, pode realizar todas as análises de amostras coletadas em postos de distribuição de combustíveis de uma determinada região populosa de um país, mesmo de dimensões continentais como o Brasil e considerando-se Estados como São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais.

Jamais foi desenvolvida uma invenção semelhante que utilizasse uma  
30 única análise da técnica analítico-instrumental de Ressonância Magnética Nuclear, que pudesse, em poucos minutos, determinar a contaminação de

gasolinas por solventes como, por exemplo, no caso de adulterações, mesmo na ausência de etapas de tratamento, contato com água, uso de membranas, ou detecção da presença de marcadores ou indicadores.

## 5 Sumário da Invenção

Tendo como base uma gasolina pura, pode-se afirmar precisamente quando esta sofreu modificações por contaminação processual, acidental ou intencional, pelas variações em sua composição inicial. O método proposto pode ser facilmente adaptado a qualquer situação de qualquer país. Deste modo, em  
10 uma única e rápida medida diretamente em uma amostra de gasolina, através da técnica analítico-instrumental de Ressonância Magnética Nuclear e do núcleo de hidrogênio-1 (RMN 1H), e sem o uso de caros marcadores ou extensivas manipulações da amostra, pode-se determinar a contaminação por diversos solventes como benzeno, tolueno, etanol, metanol, metil terc-butil éter (MTBE),  
15 acetona, água, solventes industriais, querosene, tinner, aguarrás, óleo diesel, dentre muitos outros. Sendo assim, é um dos objetos da presente invenção proporcionar um processo para determinação direta de contaminantes em combustíveis através da técnica analítico-instrumental de Ressonância Magnética Nuclear e do núcleo de hidrogênio-1 (RMN 1H).

20

### Breve Descrição das Figuras

A Figura 1 apresenta o espectro de Ressonância Magnética Nuclear do núcleo de hidrogênio-1 (RMN 1H) de uma gasolina tipo C, com os picos e regiões de interesse especificados como Ar, A1, A2, A3, O1, O2, O3, O4, O5,  
25 Oe, Q, Al.

### Descrição Detalhada da Invenção

A análise da técnica analítica de RMN 1H pode ser realizada em equipamento de 100 a 900MHz de frequência básica para o hidrogênio-1, com  
30 pulsos de potência que correspondam a noventa graus ou fracionários deste

para a excitação nuclear, com tempo de espera entre pulsos de 0,1 a 30,0seg, com tempo de aquisição de 1,0 a 10,0seg e com 1 a 128 varreduras.

O analito, ou gasolina a ser analisada, pode ser preparado em tubo de vidro de 5 ou 10mm de diâmetro interno, dissolvido em solvente deuterado como clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, tetracloroetileno, acetona, acetonitrila, benzeno, tolueno, ciclohexano, hexano e outros, em concentrações de 10 a 90% vol/vol.

A referência interna utilizada é o tetrametilsilano (TMS) em concentração de 0,1 a 0,01% vol/vol.

Em uma análise típica, utiliza-se uma amostra de gasolina diluída em clorofórmio deuterado a 30% vol/vol, em tubo de vidro de 5mm de diâmetro interno, com tempo de aquisição de 3seg, tempo de espera de 10seg e 32 varreduras, num tempo total de análise de 6,9min. Realizada a medida, aplica-se a transformada de Fourier, seguido de integração e obtenção das áreas relativas dos sinais do espectro, conforme as regiões de importância (Figura 1).

Através da inserção dos dados numéricos das áreas relativas dos sinais do espectro nos modelos matemáticos do método em uma planilha eletrônica, que executará os cálculos com base nas equações matemáticas, expressando os resultados, por exemplo, na quantidade %vol/vol de compostos aromáticos (Ar, A1, A2 e A3), olefinicos (O1, O2, O3, O4, O5 e Oe), alifáticos (Al) e álcool (Q), chega-se à composição da gasolina em estudo. A composição da gasolina analisada está diretamente relacionada a sua qualidade e presença de contaminantes conforme os parâmetros das normas de qualidade vigentes das agências regulatórias. Todo processo é automatizado, necessitando basicamente de um técnico-operador para preparo das amostras e inserção das mesmas no equipamento de análise.

### **Exemplo 1 – Cálculo da Porcentagem em volume de cada grupo de substâncias**

O cálculo da porcentagem em volume de cada grupo de substâncias utiliza a seguinte relação básica:

$$V_x = (N_x * PM_x) / \rho_x$$

Onde:

$V_x$  → volumes parciais relativos

$N_x$  → proporcional ao número de moléculas de X na amostra

5  $PM_x$  → peso molecular médio

$\rho_x$  → densidade ou densidades médias da classe de substâncias

As quantidades  $N_x$ ,  $PM_x$ ,  $\rho_x$  são diretamente obtidas a partir das áreas relativas resultantes da integração dos sinais dos espectros de RMN 1H da gasolina analisada. Os modelos matemáticos para o cálculo de cada grupo de  
10 constituintes são apresentados a seguir. Obtidas as integrais e, portanto, as áreas relativas, basta substituir nas equações para se chegar na composição %Vol de um determinado grupo de componentes ou substâncias individuais (por exemplo, aromáticos, olefinas, alifáticos, álcool etílico e benzeno)

#### Cálculo de aromáticos

15  $N_{Ar} = (Ar + A_1 + \frac{1}{2}(A_2) + \frac{1}{2}(A_3) - (T * 0,04/0,06))/6$

$$\rho_H = (Ar) / N_{Ar}$$

$$\rho_M = A_3 / 3 * N_{Ar}$$

$$\rho_E = A_2 / 2 * N_{Ar}$$

$$\rho_P = A_1 / N_{Ar}$$

20  $PM_{Ar} = 72 + \rho_H + (15 * \rho_M) + (29 * \rho_E) + (43 * \rho_P)$

$$\rho_{Ar} = 868 \text{ Kg/m}^3$$

$$V_{Ar} = (N_{Ar} * PM_{Ar}) / \rho_{Ar}$$

$$\%Vol = 100 * V_{Ar} / (V_{Ar} + V_O + V_P + V_{Alc})$$

Onde os parâmetros  $\rho_H$ ,  $\rho_M$ ,  $\rho_E$ , e  $\rho_P$  representam o número médio de  
25 hidrogênios aromáticos e em substituintes metílicos, etílicos e isopropílicos, respectivamente. O parâmetro T representa o TMS da região de 0,0ppm. As áreas relativas obtidas na medida de RMN 1H, pela integração dos sinais, são das regiões Ar, A1, A2, A3, T.

#### Cálculo de olefinas

30  $N_O = \frac{1}{2}(O_1 + \frac{1}{2}(O_4)) + \frac{1}{2}(O_2) + O_3 + \frac{1}{2}(O_5)$

$$q = (\frac{1}{2}(O_1 + \frac{1}{2}(O_4)) + O_2 + 3 * O_3 + O_5) / N_O$$

$$q_H = 4 - q_M - q_E$$

$$q_M = q - q_E$$

$$q_E = \frac{1}{2} (O_E / N_O)$$

$$PM_O = 24 + q_H + 15 * q_M + 29 * q_E$$

$$5 \quad \rho_O = 689 \text{Kg/m}^3$$

$$V_O = (N_O * PM_O) / \rho_O$$

$$\%Vol = 100 * V_O / (V_{Ar} + V_O + V_P + V_{Alc})$$

Onde os parâmetros  $q_H$ ,  $q_M$ , e  $q_E$  representam o número médio de hidrogênios, olefínicos e de substituintes metílicos e etílicos, por molécula e foram determinados a partir das relações apresentadas. As integrais são normalizadas pelo número de hidrogênios ligados aos diferentes grupos estruturais. Depois o número de substituintes alifáticos ( $q$ ) foi normalizado com  $N_O$ . As áreas relativas obtidas na medida de RMN 1H, pela integração dos sinais, são das regiões O1, O2, O3, O4, O5.

#### 15 Cálculo de alifáticos

$$I_P = A_I - (6 * A_1 + 3/2(A_2)) - 3/2 (O_e) * ((1 + (q_M / q_E)) - Q_{ME})$$

$$H_P = 15$$

$$PM_P = 93$$

$$\rho_P = 668 \text{Kg/m}^3$$

$$20 \quad V_P = (I_P * PM_P) / (H_P * \rho_P)$$

$$\%Vol = 100 * V_P / (V_{Ar} + V_O + V_P + V_{Alc})$$

Onde o parâmetro  $H_P$  representa o número de átomos de hidrogênio por molécula. As contribuições  $q_M$ ,  $q_E$  e  $Q_{ME}$  representam os substituintes etílicos e isopropílicos de aromáticos, etílicos e metílicos de olefinas e o álcool. As áreas relativas obtidas na medida de RMN 1H, pela integração dos sinais, são das regiões A1, A2, Oe.

#### 25 Cálculo de benzeno

$$N_B = B/6$$

$$PM_B = 78,1$$

$$30 \quad \rho_B = 879 \text{Kg/m}^3$$

$$V_B = (N_B * PM_B) / \rho_B$$

$$\%Vol = 100 \cdot V_B / (V_{Ar} + V_O + V_P + V_{Alc})$$

Foi utilizada a seguinte relação para o cálculo de  $N_B$ :

$N_X = I_X / H_X$ , onde  $I_X$  é a área relativa dos sinais na região entre 7,4-7,3ppm e  $H_X$  é o número de hidrogênios do grupo estrutural observado.

5

#### Cálculo de álcool

$$N_{Alc} = Q/3$$

$$PM_{Alc} = 46$$

$$\rho_{Alc} = 791,5 \text{Kg/m}^3$$

$$V_{Alc} = (N_{Alc} \cdot PM_{Alc}) / \rho_{Alc}$$

10

$$\%Vol = 100 \cdot V_{Alc} / (V_{Ar} + V_O + V_P + V_{Alc})$$

Onde Q é a área relativa dos sinais na região especificada na Figura 1.

Pequenas variações na forma de conduzir a invenção aqui descrita devem ser compreendidas como dentro do espírito da invenção e do escopo das reivindicações anexas.

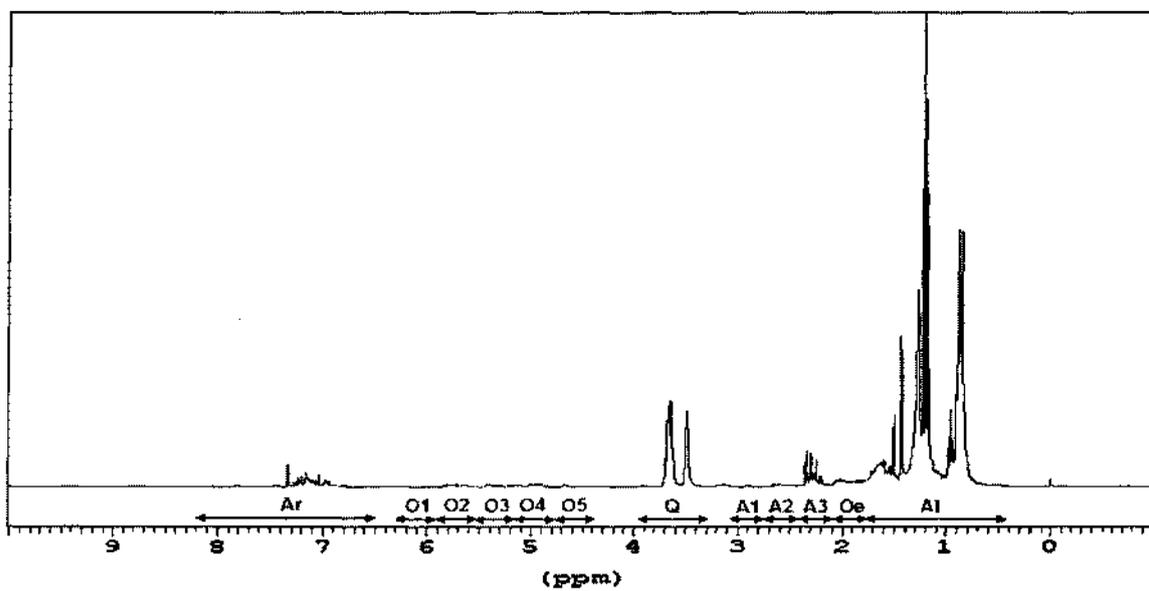
15

### Reivindicações

1. Processo de identificação de contaminação ou adulteração de combustível **caracterizado por** utilizar a técnica analítico-instrumental de Ressonância Magnética Nuclear do núcleo de hidrogênio-1 (RMN 1H) de forma direta.  
5
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** determinar a contaminação de combustíveis por derivados de petróleo de qualquer composição.  
10
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** referir-se a combustível sendo este, preferencialmente, a gasolina.  
15
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser da forma direta pois dispensa etapas de tratamento, extração, destilação, bem como a detecção e uso de qualquer marcador ou indicador.  
20
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** contaminantes do combustível compreenderem o grupo constituído por benzeno, tolueno, etanol, metanol, metil terc-butil éter, acetona, água, refinados de petróleo, solventes industriais, querosene, tinner, aguarrás, óleo diesel, dentre outros.  
25
6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** identificar a contaminação de combustíveis por adulteração processual, acidental ou proposital.  
30
7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** obter a composição e contaminação de um combustível a partir das integrais e áreas relativas de um espectro da análise de RMN 1H.

Figuras

Figura 1



### Resumo

#### PROCESSO DE IDENTIFICAÇÃO DIRETA DE CONTAMINAÇÃO OU 5 ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL

A presente invenção está relacionada à identificação de contaminação ou adulteração de combustível, preferencialmente gasolina, através da técnica analítica de Ressonância Magnética Nuclear do núcleo de hidrogênio-1 (RMN 10 1H), desenvolvida com base nos cálculos de valores das porcentagens volumétricas relativas de grupos de compostos hidrocarbônicos similares ou de solventes presentes em sua composição, utilizando: cálculos matemáticos otimizados envolvendo volumes parciais; número de moléculas; peso molecular médio e densidades médias - obtidos pela análise das integrais medidas ou das 15 áreas relativas aos sinais dos resultados da análise de RMN 1H, denominados espectros. Utiliza-se para isso amostras de gasolinas, de maneira simples, fácil, rápida e direta, dispensando etapas de tratamento, extração e destilação ou a detecção e uso de marcadores ou indicadores.