

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 242

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMARCADORES
PARA A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

Aquiles Silva do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT/IBP

Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis



DESENVOLVIMENTO DE NANOMARCADORES PARA A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Aquiles Silva do Nascimento

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador

Prof. Dr. Luiz Stragevitch

FEVEREIRO, 2016

AQUILES SILVA DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMARCADORES PARA A INDÚSTRIA DO
PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos
Linha de pesquisa: Tecnologia de Petróleo e Gás Natural

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch
Coorientadora: Prof.^a Dra. Elisa S. Leite

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

N241n Nascimento, Aquiles Silva do.
Desenvolvimento de nanomarcadores para a indústria do petróleo / Aquiles Silva do Nascimento - 2016.
82 folhas. Il.; Abr.; e Simb.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.
Coorientadora: Prof.^a Dra. Elisa S. Leite.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Combustíveis. 3. Marcadores.
4. Nanotecnologia. 5. Fluorescência. I. Stragevitch, Luiz. (Orientador).
II. Leite, Elisa S.. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2016 - 169

AQUILES SILVA DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMARCADORES PARA A INDÚSTRIA DO
PETRÓLEO**

Linha de Pesquisa: Tecnologia de Petróleo e Gás Natural

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 26 de Fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof.^a Dra. Elisa S. Leite/DEQ-UFPE
(Co-Orientador)

Prof.^a Dra. Maria Fernanda Pimentel Avelar/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Sebastião José de Melo/ANTIBIÓTICO-UFPE
(Examinador Externo)

**A Deus, a Tássia minha Esposa e
aos meus pais Antônio e Arquiléa.**

AGRADECIMENTOS

Ao autor da existência por ter me ensinado que a vida é o maior de todos os espetáculos, por me fazer entender que educando a emoção adquirimos o direito de sermos livres e felizes, Deus.

À essência da minha motivação, minha esposa Tássia Nascimento, por ter tornado o meu mundo mais completo, me ensinado a suportar, a batalhar quase sem forças, e a correr em busca deste sonho, reflexo do nosso futuro.

Aos meus pais Antônio José e Arquiléa Ferreira por todo amor, carinho, cuidado e dedicação, sendo fortes e sábios em meio às dificuldades desde meu nascimento até o presente momento, entusiastas dos meus sonhos. Aos meus irmãos Anderson e Rainy, por me obrigarem a ser um exemplo, por ser o mais velho, me incentivando ainda mais na caminhada. Bem como o apoio dos familiares e amigos que lutaram ao meu lado.

Ao professor Luiz Stragevitch, por toda experiência, calma e dedicação em prol do desenvolvimento desse projeto. À professora Elisa Leite por todo apoio, paciência, tranquilidade, e segurança, ensinando que o amadurecimento é fruto de muito esforço, dedicação e foco. À professora Beate Santos por contribuir com sua experiência e atenção para a concretização deste projeto juntamente com a professora Adriana Fontes e todos os demais integrantes do Grupo NANOPETRO.

A todos os professores da Pós-Graduação que contribuíram com a minha formação. Aos amigos de turma, que dividiram experiências e multiplicaram felicidade mesmo nos momentos mais difíceis, mostrando que quando somamos forças atravessamos obstáculos intransponíveis.

Ao Laboratório de Combustíveis (LAC/UFPE) pela infraestrutura fornecida e pelo apoio de amigos, equipe técnica e demais funcionários.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, bem como ao Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP – e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

“O homem sábio conquista a cidade dos valentes e derruba as fortalezas em que eles confiam.”

Provérbios 21.22 (NVI)

RESUMO

Nesse projeto foram desenvolvidos marcadores de nanopartículas conhecidas como pontos quânticos do tipo seleneto de cádmio, sintetizadas em meio orgânico. Foram utilizados durante a síntese os precursores selênio e óxido de cádmio, como agente estabilizante empregou-se o ácido oleico e como solventes de coordenação foram utilizados diesel S10 e hexadecano. Inicialmente foram sintetizados marcadores em meio diesel e foram avaliadas suas propriedades óticas como comparação dos perfis de fluorescência por técnicas de espectroscopia em fluorímetros portátil e de bancada. Em seguida, a estabilidade do marcador em síntese de tempo estendido foi avaliada e realizaram-se cálculos da concentração do marcador por métodos empíricos e teóricos. Posteriormente, foi desenvolvida nova metodologia de síntese e obtidos marcadores sintetizados em meio hexadecano, sendo realizadas triplicatas da síntese e aplicação dos novos marcadores em combustível diesel S10 para avaliar seu potencial de marcação. Os testes com o marcador sintetizado em hexadecano apresentou propriedades óticas que permitiram a sua aplicação em combustível diesel S10, garantindo através dos perfis de fluorescência que os marcadores do tipo pontos quânticos podem ser utilizados como “DNA” ou “selo” para combustíveis. Também foi feita uma abordagem simplificada sobre a produção desses marcadores em escala industrial.

Palavras-Chave: Combustíveis. Marcadores. Nanotecnologia. Fluorescência.

ABSTRACT

The markers developed in this project are nanoparticles known as Quantum Dots of cadmium selenide type synthesized in organic medium. The methodology involves the synthesis of the selenium and cadmium oxide precursors, as stabilizing agent was employed oleic acid and as coordinating solvents were used diesel S10 and hexadecane. Firstly, markers were synthesized in diesel medium and their optical properties evaluated by the comparison of fluorescence profiles by spectroscopy techniques on fluorometers. Secondly, the markers stability was evaluated for different synthesis time. Thirdly, estimation of the marker concentration by empirical and theoretical methods was performed. Subsequently, new synthesis methodology has been developed and obtained synthesized markers in medium hexadecane, being carried out triplicates of synthesis. Then, we incorporated the new markers in diesel S10 fuel to evaluate its potential as markers. Tests with the markers synthesized in hexadecane exhibited optical properties allowing their use in diesel S10 fuel, ensuring by fluorescence profiles that markers of Quantum Dots type can be used as “DNA” or “stamp” for fuels. Finally, we performed a simplified approach to calculate the large-scale production process.

Keywords: Fuels. Markers. Nanotechnology. Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Propriedades óticas características de pontos quânticos (PQ). (A) Espectro de emissão em função da distribuição do tamanho do PQ com mesma composição; os *círculos coloridos* representam o tamanho de partícula. (B) Espectro de absorção (*linha sólida*) e emissão (*linha tracejada*) típico de PQ. (C) Espectro de absorção (*linha sólida*) e emissão (*linha tracejada*) típico de um fluoróforo orgânico.....19
- Figura 2.** Representação esquemática de um *éxciton* num material semiconductor...20
- Figura 3.** Versão expandida do espectro visível.....21
- Figura 4.** Exemplos de moléculas orgânicas presentes nas frações do petróleo e seus derivados, classificadas segundo Fahim, Al-Sahhaf e Elkilani (2012)23
- Figura 5.** Espectro de emissão de compostos aromáticos diluídos em ciclohexano utilizando-se os comprimentos de onda de excitação de 255 nm para o benzeno, 286 nm para o naftaleno e 376 nm para o antraceno (FLUOROPHORES, 2016)24
- Figura 6.** Distribuição por relevância com indicador temporal das dez patentes mais relevantes referentes a marcador de combustível - “Fuel Marker”, segundo o google.com/patents (ORELUP, 1980) (FRISWELL, HALLISY e HINTON, 1996) (BANAVALI e STEPHENS, 2010) (SMITH, 1997) (GREEN e SWEDO, 2011) (ASGAONKAR e DOSHI, 1999) (NACKER, 1999) (SMITH e DESAI, 1999) (GREEN e SWEDO, 2015) (HO e CHEN, 2004)31
- Figura 7.** Esquema exemplificando a nomenclatura dada ao espectro de absorção de uma amostra hipotética.....38
- Figura 8.** Aparato experimental apresentando os sistemas reacionais “A” e “B” em etapa inicial.....39
- Figura 9.** Esquema da metodologia de mistura dos sistemas reacionais “A” e “B”.....40
- Figura 10.** Aparato experimental mostrando um único sistema fechado com septos, manta, termômetro e mangueiras do sistema de resfriamento41
- Figura 11.** Esquema da metodologia de síntese de CdSe em um sistema com único reator..... 42
- Figura 12.** Representação dos procedimentos experimentais até a obtenção da diluição43
- Figura 13.** Espectros de emissão dos solventes puros utilizando-se o comprimento de onda de excitação de (a) 350 nm, (b) 365 nm, (c) 380 nm e (d) 420 nm45

Figura 14. Espectros de emissão dos solventes e combustíveis diluídos na proporção de (a) 1:10 e (b) 1:100 de tolueno utilizando o comprimento de onda de excitação de 365 nm	47
Figura 15. (a) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras para os comprimentos de onda de 350 nm, 365 nm, 380 nm e 420 nm. (b) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras e diluídas nas proporções de 1:10 e 1:100 excitadas em 365 nm.....	48
Figura 16. Nanopartículas fluorescentes de CdSe sintetizadas em diesel	48
Figura 17. Espectro de fluorescência do nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel obtido sob mesmas condições no equipamento portátil e de bancada	52
Figura 18. Espectro de emissão da cubeta vazia, do tolueno puro e da solução de nanomarcadores de CdSe sintetizados em diesel diluídos em tolueno (1:100) obtidos a partir de uma excitação com LED azul utilizando o equipamento portátil.....	53
Figura 19. Espectro de fluorescência da solução mãe de CdSe sintetizada em diesel diluída em tolueno nas proporções 1:100, 1:1000, e 1:10000 obtidos a partir de excitação com LED azul utilizando o equipamento portátil.....	54
Figura 20. Espectro de fluorescência para tempos diferentes de síntese em diesel do nanomarcador de CdSe usando-se equipamento de bancada	55
Figura 21. Fotos do nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel sob (a) luz branca e (b) luz UV para a solução mãe nas diluições em tolueno de 1:10, 1:10 ² , 1:10 ³ , 1:10 ⁴ , 1:10 ⁵ , 1:10 ⁶ , respectivamente.....	57
Figura 22. Espectro de absorção do nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel diluído em tolueno na proporção de 1:100 apresentando absorbância 0,98 e primeiro máximo do comprimento de onda de absorção de 520 nm.....	59
Figura 23: Nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados de forma convencional (a) sem e (b) com incidência da luz UV.....	61
Figura 24. Espectro de absorção da síntese convencional de CdSe em hexadecano submetida a tempos de aquecimento diferentes e espectro do hexadecano puro.....	62
Figura 25. Espectro de emissão da síntese de CdSe em hexadecano em sistema com dois reatores submetida a tempos de aquecimento diferentes.....	62
Figura 26. Resultado em triplicata de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator (a) sem e (b) com incidência da luz UV	63
Figura 27. Espectro de emissão em triplicata dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator	64

Figura 28. Nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator (a) sem e (b) com incidência da luz UV	65
Figura 29. Espectro de emissão dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator e sob aquecimento a 210 °C.....	66
Figura 30. Espectro de emissão de uma síntese de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator diluída em proporções diferentes de tolueno acompanhado do espectro de emissão do diesel S-10 puro...	67
Figura 31. Espectro de emissão da mistura de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator, diesel e tolueno nas proporções 1:10:100, respectivamente	68
Figura 32. Espectro de emissão do nanomarcador de CdSe em diesel na proporção de 1:1000, respectivamente	68
Figura 33. Espectro de emissão comparando a síntese em triplicata dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator diluídas em diesel	69
Figura 34. Espectro de emissão do nanomarcador de CdSe sintetizado em hexadecano em único recipiente diluída em etanol combustível (EtOH)	70
Figura 35. Precipitação de material quando adicionado o nanomarcador de CdSe ao etanol combustível com pequenas agitações entre cada fase.....	71
Figura 36. Evolução das vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados de petróleo – 2015-2014.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AB	Espectro de absorção
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AO	Ácido oleico
c	Velocidade da luz
CD	Disco compacto (<i>Compact Disk</i>)
CdO	Óxido de cádmio
CdSe	Seleneto de cádmio
cm	Centímetro(s)
d	Diâmetro
D	Diesel S10
dl	Diluição
DVD	Disco Digital Versátil (<i>Digital Versatile Disc</i>)
EM	Espectro de emissão
E_n	Energia do elétron preso num poço tridimensional e esférico
EtOH	Etanol combustível
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
g	Gramas(s)
G	Gasolina
h	Hora(s)
\hbar	Constante de Planck
hex	Hexadecano
IR	Infravermelho
Kg	Quilograma(s)
l	Caminho óptico
L	Litro(s)
LCD	Display de Cristal Líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>)
LED	Diodo Emissor de Luz (<i>light-emitting diode</i>)

m_e	Massa do elétron
mg	Miligrama(s)
min	Minuto(s)
n	Nível quântico
N&N	Nanociência e Nanotecnologia
nm	Nanômetro(s)
PbTe	Telureto de chumbo
PMC	Produtos de Marcação Compulsória
ppm	Partes por milhão
r	Raio médio da nanopartícula
s	Segundo(s)
Se	Selênio
T	Tolueno
u.a.	Unidade(s) arbitrária(s)
UV	Ultravioleta
v	Volume
ZnSe	Seleneto de zinco
ϵ	Coeficiente de extinção
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
°C	Grau(s) Celsius
%	Por cento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO	18
2.1	NOVOS NANOMATERIAIS PONTOS QUÂNTICOS.....	18
2.2	FLUORESCÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS	22
2.3	PONTOS QUÂNTICOS NA INDÚSTRIA BRASILEIRA E MUNDIAL ..	25
2.4	PATENTES SOBRE MARCADORES DE COMBUSTÍVEIS E SUAS TECNOLOGIAS.....	30
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
3.1	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	38
3.2	METODOLOGIA DE SÍNTESE CONVENCIONAL DOS NANOMARCADORES DE CdSe EM SISTEMA COM DOIS REATORES ...	38
3.3	METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES DE CdSe EM SISTEMA COM ÚNICO REATOR	40
3.4	DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
3.5	CARACTERIZAÇÃO ÓTICA	43
3.6	COMBUSTÍVEIS E SOLVENTES UTILIZADOS NO TESTE COMPARATIVO DOS PERFÍS DE FLUORESCÊNCIA.....	44
4	RESULTADOS.....	44
4.1	COMPARAÇÃO DOS PERFÍS DE FLUORESCÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS.....	44
4.2	DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO NANOMARCADOR SINTETIZADO EM DIESEL	49
4.2.1	Desenvolvimento do Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Diesel em Sistema com Dois Reatores.....	49
4.2.2	Avaliação do Nanomarcador em Equipamento Portátil e de Bancada	50
4.2.3	Avaliação da Sensibilidade dos Equipamentos Portátil e de Bancada	53
4.2.4	Avaliação do Crescimento das Nanopartículas do Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Diesel em Sistema com Dois Reatores.....	54
4.2.5	Cálculos da Concentração do Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Diesel em Sistema com Dois Reatores.....	56
4.2.5.1	Cálculo convencional da concentração do nanomarcador.....	56

4.2.5.2	Cálculo teórico da concentração do nanomarcador de acordo com a literatura	57
4.2.5.3	Cálculo experimental da concentração do nanomarcador de acordo com a literatura	58
4.3	DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DOS NANOMARCADORES SINTETIZADOS EM HEXADECANO	60
4.3.1	Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Hexadecano em Sistema com Dois Reatores	60
4.3.2	Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Hexadecano em Sistema com Único Reator	63
4.3.3	Aplicação dos Nanomarcadores de CdSe Sintetizados em Hexadecano em Sistema com Único Reator em Combustíveis	66
4.3.3.1	Aplicação do Nanomarcador em Diesel	66
4.3.3.2	Aplicação do Nanomarcador em Etanol	70
4.4	MERCADO POTENCIAL	71
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1 INTRODUÇÃO

O mercado dos combustíveis é um mercado altamente competitivo e tem sido alvo de inúmeras fraudes, como por exemplo a adulteração de combustíveis automotivos. O combate a esse crime exige a atuação de profissionais que dominem o conhecimento tanto relacionado à natureza dos combustíveis quanto à sua produção, distribuição e manipulação. Com o avanço tecnológico na área de combustíveis e derivados de petróleo é possível combater fraudes com medidas preventivas de marcação, criando um DNA específico para cada produto de interesse.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP atualmente regula e monitora vários setores da cadeia do petróleo e seus derivados. No contexto da adição de marcadores, a ANP estabelece a obrigatoriedade de adição de marcador a determinados solventes e derivados de petróleo eventualmente indicados de acordo com a Resolução ANP nº 13 de 9.6.2009/2009 – DOU 10.6.2009 (BRASIL, 2009). Entretanto, estes marcadores são importados e pesquisas no Brasil vêm sendo desenvolvidas para obtenção de marcadores nacionais competitivos que utilizam a marcação por emissão de cor através do fenômeno de fluorescência (FONTES *et al.*, 2013).

É um desafio para a tecnologia brasileira desenvolver produtos alternativos na área de marcadores de derivados de petróleo. O marcador deve atender alguns requisitos técnicos listados na Resolução ANP nº3 de 19.01.2011 – DOU 20.1.2011, como por exemplo, não interferir nas propriedades físico-químicas quando adicionado ao derivado de petróleo, ser uma substância com concentração máxima de 1 ppm e não ser facilmente mascarado ou removido do produto marcado (BRASIL, 2011).

Resumidamente, o produto proposto neste trabalho como marcador nacional consiste em nanocristais semicondutores tipo pontos quânticos (*quantum dots*), sintetizados a partir de uma adaptação da síntese desenvolvida por Liu *et al.* (2008), caracterizando o ineditismo com uma metodologia de síntese nova e com aplicações em combustíveis, sendo diferentes das que já são conhecidas na literatura como as diversas aplicações biológicas (FONTES e SANTOS, 2014), as aplicações como nanosensores ópticos de espécies químicas (SIRAJ *et al.*, 2016), no campo dos

eletroeletrônicos com os projetores de imagem de alta definição (KWAK *et al.*, 2015), entre outras.

A aplicação de marcadores em combustível não é uma tarefa trivial, e é comprovada pelo rigor existente nas resoluções da ANP visando manter o controle e a regulamentação sobre os derivados de petróleo. O método proposto para marcação se baseia na exposição do produto à luz ultravioleta e detecção da sua luminescência por um fluorímetro. O êxito deste trabalho pode render ao país uma tecnologia nacional competitiva com grande importância para a área de combustíveis e para o cenário econômico.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver nanomarcadores para combustíveis como um DNA ou “selo”. Especificamente, o primeiro objetivo foi sintetizar o material a ser aplicado como marcador de combustíveis, sendo à base de cádmio, testando a estabilidade e diluição em meio orgânico. O segundo objetivo consistiu na realização de alguns testes de avaliação das propriedades físicas e químicas do marcador, como estabilidade térmica em diferentes tempos de síntese, intensidade de fluorescência em diferentes diluições, capacidade de detecção e identificação do marcador por equipamento de espectrometria e avaliação da concentração máxima permitida do marcador como indicado pela Resolução ANP nº3 de 19.01.2011 (BRASIL, 2011). O terceiro objetivo consistiu na realização de cálculos no estudo da ampliação do processo de produção (*scale up*) da síntese laboratorial do marcador em escala industrial.

2 FUNDAMENTAÇÃO

2.1 NOVOS NANOMATERIAIS PONTOS QUÂNTICOS

A necessidade de criar um ambiente propício à inovação tem colocado a nanotecnologia como alvo de altos investimentos, destacando como maiores investidores em pesquisa os Estados Unidos, seguidos da Alemanha e Japão, enquanto que com investimentos moderados o Brasil integra o grupo da China e Índia (PASCHOALINO *et al.*, 2010).

Em síntese a nanociência consiste no estudo dos fenômenos, manipulação, controle da estrutura e propriedades dos materiais na escala atômica, molecular e macromolecular, com variação na escala de dimensões de 0,1 nm até 100 nm entre os diferentes critérios de consideração. Já o conceito de nanotecnologia está ligado ao projeto, produção, caracterização e aplicação de estruturas, sistemas e dispositivos em que a matéria se encontra nanoestruturada (CONDE, 2005).

O maior interesse em pesquisas nanotecnológicas é proveniente das novas e distintas propriedades dos nanomateriais. Estes novos materiais se comportam diferentes dos materiais de natureza macroscópica ou *bulk*, exigindo uma análise mais refinada das propriedades de cada nanomaterial através de diferentes técnicas de caracterização. Modificações mínimas nas variáveis das rotas de síntese como massa, pressão e temperatura determinam estruturas com propriedades distintas. Assim, o foco não é apenas em desenvolver novos materiais em escala nanométrica, mas controlar as variáveis de síntese e caracterizar de forma que se obtenham resultados confiáveis. Um exemplo bastante comum desse tipo de fenômeno é a variação de coloração de nanopartículas fluorescentes, denominadas pontos quânticos (PQ) ou *quantum dots*, com o seu tamanho (PEREIRA *et al.*, 2016), como mostrado na Figura 1.

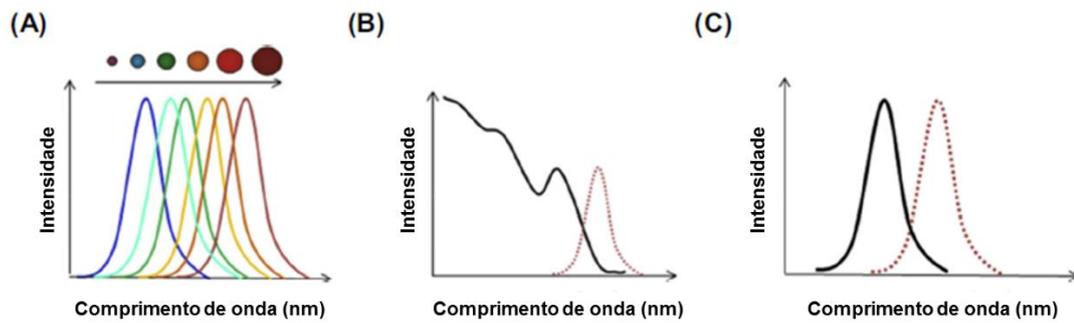


Figura 1. Propriedades óticas características de pontos quânticos (PQ). (A) Espectro de emissão em função da distribuição do tamanho do PQ com mesma composição; os *círculos coloridos* representam o tamanho de partícula. (B) Espectro de absorção (*linha sólida*) e emissão (*linha tracejada*) típico de PQ. (C) Espectro de absorção (*linha sólida*) e emissão (*linha tracejada*) típico de um fluoróforo orgânico.

Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2016).

Nanopartículas que apresentam natureza metálica e semicondutora possuem propriedades físicas e químicas diretamente ligadas ao seu tamanho e estrutura, apresentando um comportamento intermediário entre o bulk e o molecular. A diminuição de tamanho a escalas muito pequenas acarreta em modificações das propriedades óticas, eletrônicas e de superfície destes materiais.

Por definição os pontos quânticos são partículas coloidais de materiais semicondutores, com dimensões de cerca de 2 a 10 nm e que se encontram em regime de confinamento quântico em todas as três dimensões, garantindo propriedades fotofísicas diferentes dos mesmos materiais de tamanho macroscópico (PEREIRA et al., 2016). Um semicondutor é caracterizado por apresentar um gap de energia (E_n) entre os valores de energia das bandas de valência e condução que permite uma transição eletrônica entre estas bandas originando uma fluorescência característica. Quando um elétron (e^-) absorve energia suficiente para vencer a barreira energética do *band gap* (E_g) é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando vacâncias (h^+) na banda de valência e formando pares elétron-buraco, denominado *éxciton*. Essa combinação eletrônica está ilustrada na Figura 2. A distância entre o elétron e a vacância é conhecida como raio de Bohr do *éxciton* e quando uma partícula semicondutora possui todas as dimensões menores que o raio de Bohr do *éxciton* afirma-se que está em regime de confinamento quântico, e por isso é chamada de ponto quântico (PEREIRA et al., 2016).

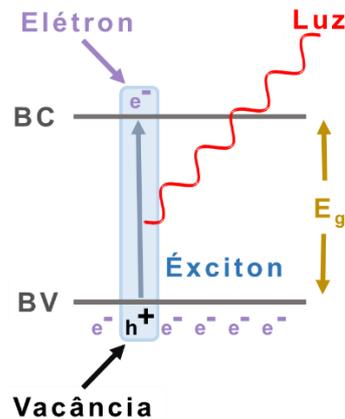


Figura 2. Representação esquemática de um éxciton num material semiconductor.

Fonte: Autor.

O ramo da ciência que trata das interações de diversos tipos de radiação com a matéria é chamado de espectroscopia. Acreditava-se que as interações ocorriam apenas entre a radiação eletromagnética e a matéria, mas o conceito de espectroscopia foi ampliado e passou a incluir as interações entre a matéria e outras formas de energia, como por exemplo ondas acústicas ou feixes de partículas como íons e elétrons (SKOOG, 2009).

O interesse em medir a intensidade da radiação através de diversos tipos de dispositivos eletrônicos deu origem à espectrometria e os métodos espectrométricos. Baseados na radiação eletromagnética, por ser um tipo de energia que assume diversas formas, os métodos espectrométricos são amplamente utilizados e as aplicações dispõem de várias regiões do espectro eletromagnético como os raios γ , raios X, ultravioleta, visível, infravermelha, micro-ondas e radiofrequência (SKOOG, 2009). O espectro eletromagnético abrange uma faixa extensa de comprimentos de onda que estão relacionados com as energias. Esta faixa compreende os raios gama, que apresentam maior energia, e se estende até as ondas de rádio, que apresentam baixa energia. O espectro visível é uma pequena região do espectro eletromagnético perceptível à ótica humana e fica compreendida entre a região do ultravioleta e a região do infravermelho, ilustrado na versão expandida na Figura 3.

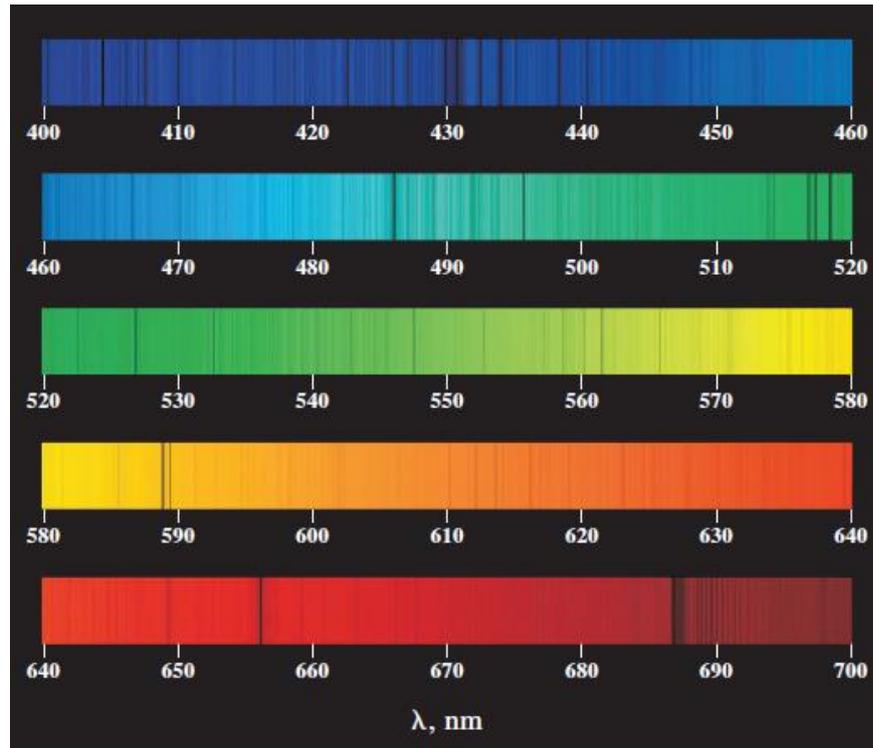


Figura 3. Versão expandida do espectro visível.
 Fonte: (SKOOG et al., 2014).

A espectroscopia como ferramenta científica de pesquisa permite que através das interações da radiação com a matéria sejam obtidas informações sobre uma determinada amostra. O princípio básico é fornecer um estímulo a uma amostra por meio de uma fonte de radiação. Esse estímulo é capaz de promover a transição das espécies do estado fundamental, de menor energia, para estados excitados, de maior energia. É possível extrair informações da espécie em questão apenas medindo a quantidade de radiação eletromagnética absorvida, espalhada ou refletida proveniente da fonte de excitação, ou ainda medindo a radiação emitida quando as espécies retornam ao estado fundamental. A energia correspondente à radiação eletromagnética, também conhecida por fóton, é descrita pela Equação (1). É importante lembrar que a intensidade da radiação, ou fótons, corresponde à quantidade de fótons envolvida (ATKINS e JONES, 2012).

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad (1)$$

em que E representa a energia, h é a constante de Planck, ν é a frequência, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda do fóton.

2.2 FLUORESCÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis derivados de petróleo, como diesel, gasolina e querosene, são líquidos à temperatura ambiente e apresentam em sua composição uma mistura de hidrocarbonetos. Sabe-se que dependendo de como estes hidrocarbonetos se associam a caracterização ótica por espectroscopia destes combustíveis pode mostrar resultados de fluorescência importantes para diversas aplicações. Uma aplicação da espectroscopia de fluorescência em combustíveis é na determinação de teor de contaminantes como o enxofre em diesel, o que tem aplicações ambientais e no monitoramento deste combustível (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Outra aplicação importante é no desenvolvimento de novos materiais marcadores de derivados de petróleo. Além disso, todo petróleo é fluorescente devido principalmente à fração de asfaltenos que são grandes cadeias de hidrocarbonetos com moléculas aromáticas de muitos anéis conjugados. A fluorescência do tem sido usada na descoberta de novos poços, no monitoramento ambiental e em situações de acidentes ou operações de rotina (BRAGAGNOLO *et al.*, 2002).

Na seção introdutória deste trabalho viu-se que a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece a obrigatoriedade de adição de marcador a determinados solventes e derivados de petróleo garantindo qualidade pelo controle do produto que está sendo fornecido à sociedade, como por exemplo a gasolina. Antes de aplicar os marcadores na matriz dos combustíveis estudou-se algumas características da fluorescência destes combustíveis puros juntamente com os solventes para avaliar melhor os diferentes resultados de cada matriz. Vale ressaltar que o acervo de informações disponíveis na literatura sobre as propriedades óticas da fluorescência do petróleo e seus derivados é muito específico tornando as abordagens muito limitadas. Os trabalhos existentes em geral não relacionam diferentes combustíveis entre si (BRAHMACHARI *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2006; CORGOZINHO, 2009; COTTA, REZENDE e LANDGRAF, 2009; DIVYA e MISHRA,

2007; ELIÁŠ *et al.*, 2013; FANETTI, CITRONI e BINI, 2011; GUIMARÃES *et al.*, 2008; HIRAOKA e HAMILL, 1973; LECHEL, BRÜDGAM e REISSIG, 2010; LITANI-BARZILAI *et al.*, 1997; MAGRI, FERTONANI e PASTRE, 2009; MARTINS, 2001; MUTAI *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2011; PANTOJA, 2010; SCHWARZ e WASIK, 1976; YAMAGUSHI e HIGASHI, 1990).

É necessário o estudo do perfil de fluorescência dos combustíveis derivados de petróleo para que se possa destacar possíveis moléculas responsáveis por esta fluorescência, dentre as diversas moléculas orgânicas que constituem esses materiais. A Figura 4 foi construída para listar algumas das possíveis classes de hidrocarbonetos presentes na matriz do petróleo e seus derivados que podem contribuir com a fluorescência.

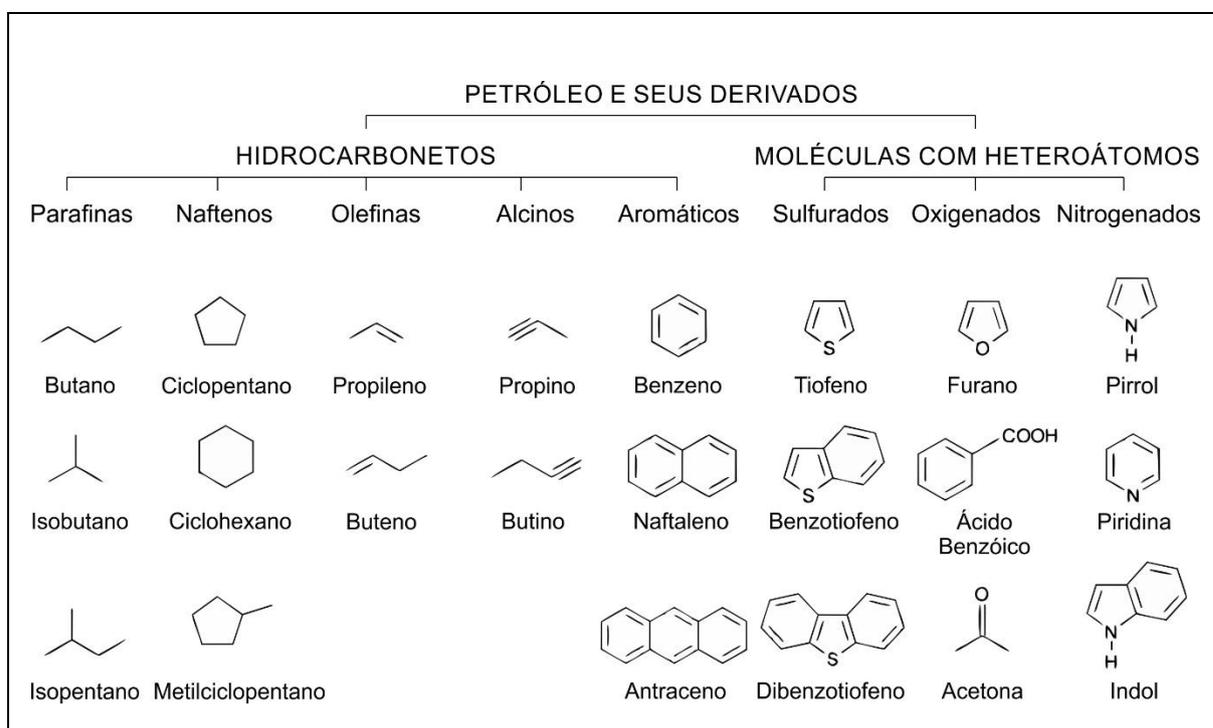
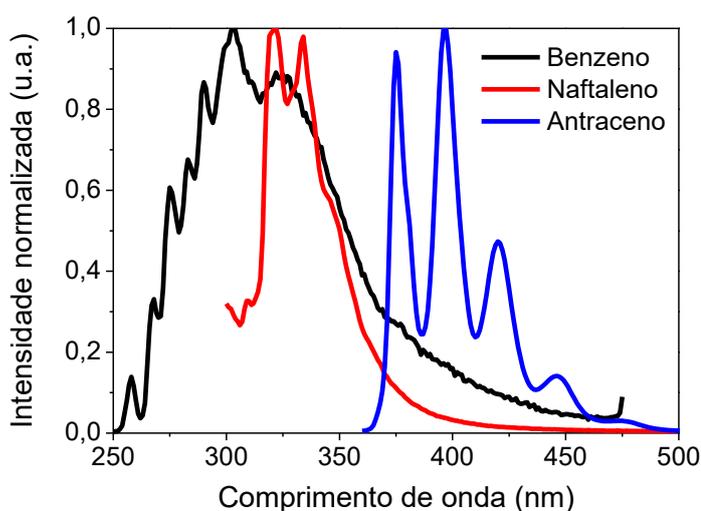


Figura 4. Exemplos de moléculas orgânicas presentes nas frações do petróleo e seus derivados, classificadas segundo Fahim, Al-Sahhaf e Elkilani (2012).

Fonte: Autor

O espectro de fluorescência de uma amostra corresponde ao espectro de emissão eletrônica no UV-Visível quando esta amostra é excitada em um comprimento de onda específico. O gráfico ilustrado na Figura 5 corresponde aos espectros de fluorescência das moléculas benzeno, naftaleno e antraceno, já vistos

na Figura 9, diluídos em ciclohexano, e são alguns dos principais compostos aromáticos encontrados nos combustíveis fósseis. Esses espectros foram obtidos no banco de dados Fluorophores (2016), apenas para fins práticos de comparação por cores e legenda, estando de acordo com a literatura (HIRAOKA e HAMILL, 1973; MARTINS, 2001). Nota-se que o benzeno tem um perfil espectroscópico apresentando uma larga banda de fluorescência entre 250 e 400 nm, o naftaleno apresenta um perfil com bandas entre 300 e 370 nm e o antraceno apresenta três bandas de intensidade expressiva entre 350 e 450 nm. A maior complexidade do perfil de bandas do antraceno é esperado pois esta molécula tem mais anéis aromáticos em sua estrutura.



Código interno: Espectro do banco de dados virtual

Figura 5. Espectro de emissão de compostos aromáticos diluídos em ciclohexano utilizando-se os comprimentos de onda de excitação de 255 nm para o benzeno, 286 nm para o naftaleno e 376 nm para o antraceno (FLUOROPHORES, 2016).

Os espetros obtidos na Figura 5 para o benzeno, naftaleno e antraceno foram obtidos por diluição em ciclohexano. É conhecido da literatura que o tolueno por ser de um líquido puro, constituído apenas por metil-benzeno não fluoresce na região do visível (CORGOZINHO, 2009). Da mesma forma, o ciclohexano e o hexano ambos são diluentes bastantes utilizados em diluições para análise de fluorescência por não interferirem na análise.

2.3 PONTOS QUÂNTICOS NA INDÚSTRIA BRASILEIRA E MUNDIAL

A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído a atenção de pesquisadores e empreendedores nos últimos anos pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar no aumento da qualidade de vida da sociedade. O avanço da nanociência e da nanotecnologia (N&N) não estimula apenas a exploração de novos fenômenos e teorias, mas tende a desencadear enorme crescimento econômico neste século XXI. Os pontos quânticos aparecem neste cenário atual como novos materiais com potencial revolucionário em diversas áreas. Uma breve revisão da literatura a seguir mostrará que os pontos quânticos incorporados a materiais e produtos tecnológicos tendem a aprimorar suas aplicações (PANORAMA, 2010).

Diversas aplicações biológicas dos pontos quânticos estão bem difundidas na literatura, e por isso não serão abordadas (FONTES e SANTOS, 2014). As aplicações científicas e tecnológicas não biológicas dos pontos quânticos selecionadas nesta seção foram respectivamente: nanosensores químicos, nanodiodos, LED aprimorado por pontos quânticos, telas de imagem ou “*displays*” usando pontos quânticos, células solares fotovoltaicas contendo pontos quânticos na sua superfície, lasers de pontos quânticos, leitores ópticos de CD e DVD aprimorados por lasers de pontos quânticos, chips usando pontos quânticos, chaveadores seletivos ópticos contendo pontos quânticos. Outras aplicações não comentadas: pontos quânticos usados para produção de hidrogênio molecular e pontos quânticos no desenvolvimento de *random laser* ou *laser scattering*.

A detecção de compostos químicos pode ser realizada com o uso de pontos quânticos que nesse caso atuam como nanosensores ópticos de espécies químicas. Os sensores químicos geralmente são moléculas ou nanopartículas que revelam a presença ou concentração de um analito de interesse (SIRAJ *et al.*, 2016). Casos de síntese de pontos quânticos e aplicação na detecção fácil, altamente sensível e seletiva em compostos como nitroaromáticos é tecnologia recente encontrada na literatura (BAI *et al.*, 2015). Exemplificando, pode-se usar pontos quânticos tipo CdS funcionalizados de forma apropriada para detecção por fluorescência dos certos íons metálicos em água, como os cátions de cobre, zinco e prata (DESMONTS,

REINHOUDT e CALAMA, 2007). Estudos em áreas correlacionadas também mostram que pontos quânticos de SnO₂ impregnados em nanopartículas mesoporosas de SiO₂ apresentam propriedades que merecem ser exploradas, com destaque para a propriedade de adsorvente de corantes orgânicos presentes em águas residuais industriais, neste caso específico o azul de metileno (DUTTA, THAKUR e BAHADUR, 2015).

Os diodos consistem no primeiro tipo de componente eletrônico desenvolvido pela tecnologia humana, sendo também provavelmente o mais simples. Em geral, consiste num material semicondutor cristalino como silício dopado com dois tipos de elementos químicos diferentes em faces opostas, sendo que um dos elementos contém maior número de elétrons que o silício e o outro elemento contém menor número de elétrons que o silício. Essa característica de uma região com excesso de elétrons em contato direto com outra região com carência de elétrons num mesmo material cria um efeito de diferença de potencial elétrico (ddp) denominado potencial de Galvani. Na prática, isso faz com que uma corrente elétrica aplicada a um diodo tenha uma direção preferencial para a passagem dos elétrons, assim como uma rua de mão única só aceita carros numa direção. As aplicações dos diodos são diversas, especialmente em equipamentos eletrônicos e de informática. Os nanodiodos baseados em pontos quânticos representam um aprimoramento deste fenômeno. Os pontos quânticos são aplicados pela criação do potencial de Galvani (ddp) entre sua banda de valência e sua banda de condução, eliminando a necessidade de dopagem (TALAPIN *et al.*, 2010).

Atualmente, as lâmpadas convencionais de indústrias e até residências vêm sendo substituídas gradativamente por *Light Emitting Diode* (LED), por consumir menos energia na geração de iluminação artificial. O LED é um tipo especial de diodo que emitem luz em resposta à aplicação de uma fonte de energia na forma de passagem de corrente elétrica pelo fenômeno experimental conhecido como eletroluminescência (SHEN *et al.*, 2015). A corrente elétrica passa pelo material do LED e ocorrem excitações eletrônicas nessa passagem. Em seguida, os elétrons voltam ao estado fundamental emitindo luz visível. Atualmente, vem sendo pesquisados pontos quânticos como o material semicondutor a ser excitado para emissão de luz. Uma grande vantagem consiste no fato dos pontos quânticos exigirem

menos energia geradora para uma mesma intensidade de emissão de fótons, o que irá produzir um LED ainda mais econômico (TALAPIN *et al.*, 2010).

Os aparelhos eletroeletrônicos com telas de LED revolucionaram o setor de televisores, monitores, tablets, celulares, entre outras, não apenas por apresentarem uma qualidade de imagem superior às telas de LCD (*Liquid Crystal Display*), mas também por apresentarem maior viabilidade econômica. Neste segmento, já vem sendo pesquisadas telas de LED contendo pontos quânticos, com a vantagem de que estas possuem pontos de iluminação muito menores e, portanto, mais precisos, aumentando o número de pixels ou resolução das telas. As características de tamanho reduzido e emissão de luz visível dos pontos quânticos possibilitam a formação de imagens com número superior de pixels em comparação aos aparelhos atuais disponíveis no mercado (KWAK *et al.*, 2015). Este avanço proporciona imagem muito mais nítida, com cores mais puras, brilho mais intenso e possibilidade de criação de aparelhos mais finos e flexíveis. Uma das técnicas de fabricação pesquisada de telas de imagem de LED contendo pontos quânticos consiste na incorporação de filmes nanocristalinos semicondutores contendo os pontos quânticos em displays regulares de LCD. Existem várias formas de se sintetizar pontos quânticos e diferentes opções podem ser escolhidas no caso das telas de imagens. Como a manipulação de tamanho dos pontos quânticos resulta numa ampla faixa de emissão de comprimentos de onda, desta forma pode-se obter vasta combinação de cores específicas dependendo do padrão integrado de cores que venha a adotar (BAE *et al.*, 2013).

A busca por novas fontes limpas e renováveis de energia é um desafio global, e neste contexto as células solares fotovoltaicas podem ser uma tecnologia bastante importante. As células solares fotovoltaicas incorporando diferentes nanomateriais na sua tela receptora de luz solar têm atraído interesses tecnológicos devido a diversos fatores. Alguns aspectos favoráveis ao uso de pontos quânticos na superfície de células solares fotovoltaicas são a simplicidade do processo de síntese dos pontos quânticos, a larga faixa de absorção de luz obtida com esta incorporação e a maior facilidade em tornar os painéis solares flexíveis, podendo assim receber fótons de diferentes horários ao longo do dia. Portanto, existe uma tendência do uso de pontos quânticos na superfície dos semicondutores, que geram os painéis solares, de aumentarem a eficiência de conversão de energia solar em elétrica pela intensificação

do efeito fotovoltaico. O controle sobre o espectro de absorção dos pontos quânticos pode ser feito apenas alterando-se seu tamanho e esta é outra vantagem no âmbito tecnológico. Vale ressaltar que a incorporação de pontos quânticos na superfície de materiais semicondutores não representa sistema coloidal, pois seria preciso para isso que os pontos quânticos estivessem incorporados dentro de todo o volume material, e não apenas na sua superfície (NOZIK, 2002). Outro aspecto promissor é a combinação de pontos quânticos com nanotubos de carbono fazendo com que suas propriedades físicas sejam alteradas e sejam obtidas novas propriedades eletrônicas de natureza unidimensional resultando em inúmeras aplicações para dispositivos optoeletrônicos incluindo dispositivos fotovoltaicos (VIEIRA, 2014). O uso de pontos quânticos de grafeno aplicados em células solares está fundamentado na literatura (TSAI *et al.*, 2016), assim como células solares à base de pontos quânticos de PbTe que apresentam eficiência quântica externa acima de 120%, e estima-se uma eficiência quântica interna superior a 150% (BÖHM *et al.*, 2015).

Pesquisas na área de lasers têm sido realizadas usando-se pontos quânticos coloidais. A tecnologia atual utilizada para transferir informações por meio de fibras óticas conta com a emissão de luz na faixa do infravermelho, e com a manipulação do tamanho dos pontos quânticos no domínio das técnicas de síntese é possível obter o comprimento de onda de interesse com pequena margem de erro, ou até com exatidão. A fabricação destes tipos de lasers consiste na imersão de um capilar de vidro em uma suspensão coloidal de pontos quânticos que consiste em produzir um filme de camada fina, com perda de baixa dispersão no interior do capilar, servindo como uma câmara que acomodará o laser e fará os ajustes para a melhor frequência de transmissão de dados. Pelo fato de os pontos quânticos serem condutores, o novo laser já opera na frequência exata necessária para a transmissão de dados digitais. Esta técnica é de grande importância para a indústria eletrônica, pois pode ser adaptada para a transferência de dados no interior de chips (HOOGLAND *et al.*, 2006). Diferentes tipos de lasers usando pontos quânticos para diferentes aplicações vem sendo estudados na literatura atualmente (EARLY e NESBITT, 2015) (SHAO *et al.*, 2015).

Os CDs e DVDs usados em aparelhos de som, computadores e outros segmentos do setor da informática tem suas informações gravadas por uma

sequência de pequenos traços impressos e a leitura dessas mídias é realizada por um feixe de laser que percebe os traços e sofre desvios planejados lidos por um conjunto de detectores que decodifica as informações de forma apropriada. Este feixe de laser pode ser baseado em pontos quânticos, como explicado anteriormente, com transmissão de dados por cabos de fibra ótica a longa distância dispondo de comprimentos de onda na região do infravermelho, muito usado em telecomunicações (CAO, 2004).

A tendência da indústria de fabricação de equipamentos eletrônicos é que o tamanho destes dispositivos diminua e que eles se tornem cada vez mais leves e ao mesmo tempo resistentes, para facilitar seu transporte. Neste contexto, o estudo de novos circuitos integrados (chips) será crucial para o avanço tecnológico destes equipamentos. Uma boa ideia é substituir ou adaptar o material convencional de fabricação dos chips que consiste em geral de uma fina camada de dióxido de silício depositado num substrato constituído por cristal de silício por novos materiais avançados. Surge assim uma possibilidade de aplicação significativa dos pontos quânticos que podem diminuir as dimensões e ampliar a velocidade de processamento dos chips. Os pontos quânticos vêm sendo usados nos portões dos diodos para controle de entrada de corrente aprimorando assim os chips que os utilizam (CHAN *et al.*, 2013).

Os pontos quânticos podem também ser usados como chaveadores seletores ópticos, que consistem num material que filtra certos comprimentos de onda de radiação eletromagnética e deixa passar outros, como uma “peneira” para certos fótons. As nanopartículas do tipo pontos quânticos são adicionadas dentro de vidro criando sistemas coloidais. Quando se passa radiação eletromagnética ou luz de todas as cores por esse material coloidal, apenas as radiações eletromagnéticas ou cores que não são absorvidas pelos pontos quânticos serão transmitidas pelo material. A radiação eletromagnética ou fótons absorvidos pelos pontos quânticos irão perder pequena quantidade de energia de forma não radiativa, por calor, por exemplo, e serão em seguida emitidos por fluorescência na forma de fótons com comprimentos de onda maiores e que podem ser direcionados para outra direção, se separando assim do pacote de onda ao qual pertenciam antes de passar pelo sistema coloidal.

A busca realizada na literatura sobre as diferentes aplicações tecnológicas dos pontos quânticos não relata nenhuma utilização na área de petróleo e seus derivados. Conseqüentemente, observa-se que a aplicação de pontos quânticos como marcadores de combustíveis tem caráter pioneiro como trabalho de pesquisa.

2.4 PATENTES SOBRE MARCADORES DE COMBUSTÍVEIS E SUAS TECNOLOGIAS

O conteúdo científico e tecnológico existente nas bases de patentes espalhadas por todo mundo tem interessado a empreendedores e pesquisadores, principalmente os diretamente envolvidos com a competitividade do mercado tecnológico. O crescimento do índice de depósito de patentes na área tecnológica de marcadores de combustíveis também tem proporcionado a criação de um acervo de patentes mais completo durante as últimas décadas, contribuindo dessa forma com o avanço científico da tecnologia de marcadores. Em 14 de maio de 2015 foi feito um levantamento de informações sobre patentes já publicadas, através de uma pesquisa de anterioridades, ou de forma semelhante, uma prospecção tecnológica simplificada relacionada ao tema de marcadores de combustíveis para analisar as tecnologias de marcação que já existem.

Diversas ferramentas de pesquisa são utilizadas para acessar bancos de patentes de cada país. Para simplificar o mecanismo de busca utilizou-se a ferramenta virtual da empresa Google, disponível para todos que possuem acesso livre à internet, e que pode ser encontrada no endereço eletrônico www.google.com/patents. Em seguida foi realizada uma pesquisa por relevância de patentes relacionadas ao assunto, utilizando como palavra-chave a expressão “*Fuel Marker*” que é um termo bastante usado no inglês para referenciar “marcador de combustível”. Na Figura 6 foi construído um fluxograma com as patentes mais relevantes referenciadas ao tema de busca e seus respectivos anos de publicação e código de depósito. Vale salientar que a ordem não é cronológica e sim por relevância que é atribuída pela ferramenta de busca. A busca por anterioridade não consegue encontrar as patentes que estão em período de sigilo, ou seja, 18 meses.

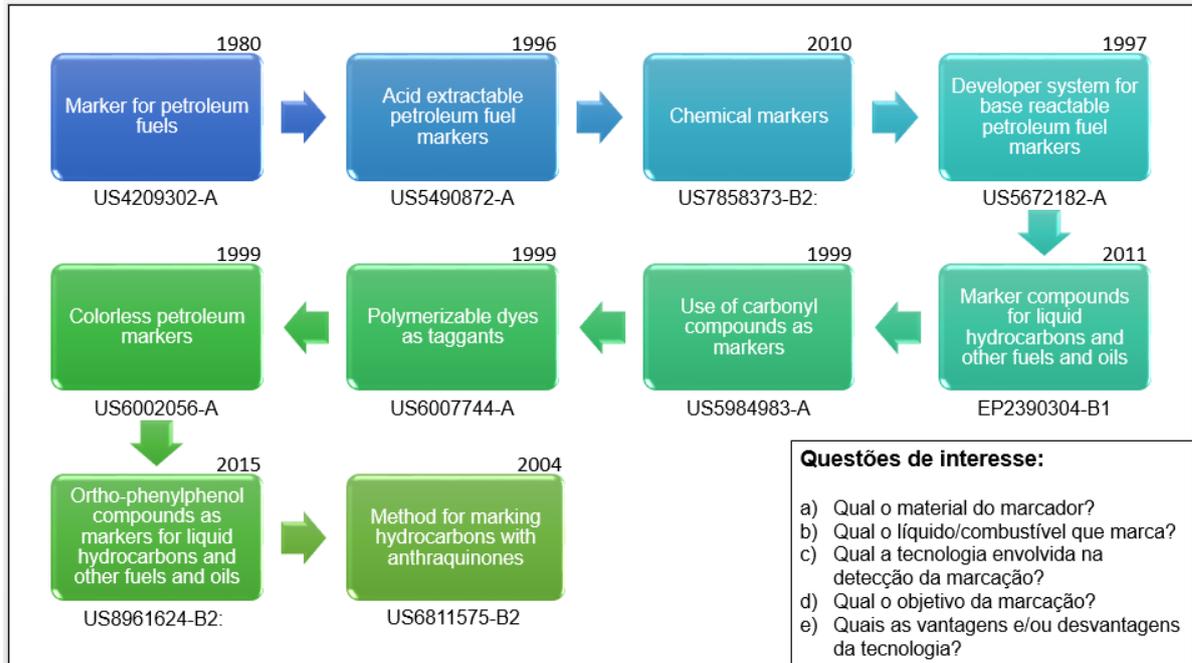


Figura 6. Distribuição por relevância com indicador temporal das dez patentes mais relevantes referentes a marcador de combustível - “Fuel Marker”, segundo o google.com/patents (ORELUP, 1980) (FRISWELL, HALLISY e HINTON, 1996) (BANAVALI e STEPHENS, 2010) (SMITH, 1997) (GREEN e SWEDO, 2011) (ASGAONKAR e DOSHI, 1999) (NACKER, 1999) (SMITH e DESAI, 1999) (GREEN e SWEDO, 2015) (HO e CHEN, 2004).

Portanto, foram extraídos os pontos de interesse contidos nas 10 principais patentes e citados de forma simplificada, seguindo a ordem de relevância apresentada pela ferramenta de busca do Google em seu banco de patentes. Nas patentes citadas no presente trabalho e também em outras patentes com menor relevância que não foram detalhadas, observou-se que até o presente momento a utilização de marcadores na área de combustível e solventes derivados de petróleo são marcadores orgânicos.

A patente “US4209302-A: *Marker for petroleum fuels*” refere-se a um material que serve para marcar combustíveis derivados de petróleo. O marcador é composto por grupos de moléculas orgânicas com estruturas similares como: 1-(4-morfolino)-3-(alfa-naftilamino)-propano, 1-(4-morfolino)-3-(beta naftilamino)-propano, e moléculas similares que apresentam radicais que podem ser hidrogênio ou alquilo tendo de um a vinte átomos de carbono. A tecnologia utilizada na detecção do marcador é iniciada com um método de separação de fases da solução contendo combustível e marcador adicionando-se uma solução ácida de 2-cloro-4-nitroanilina, que após concentrar o

marcador na fase ácida é possível observar uma cor característica, rosa. A presença do marcador ainda pode ser confirmada extraindo o extrato ácido aquoso com um solvente polar imiscível que extrai o marcador e muda a sua cor para roxo. Esta solução de solvente polar do marcador também pode ser identificada por placas revestidas de sílica gel por cromatografia de camada fina. Estas técnicas servem para identificar o marcador a partir de cores visíveis frente a componentes combustíveis que podem mascarar a cor do marcador em concentrações muito baixas. O objetivo principal da marcação é evitar a não conformidade de combustíveis para sonegação de impostos, e esta não conformidade com relação aos critérios da ANP será generalizada pela expressão adulteração. Outras razões para a marcação dos combustíveis são prevenção contra roubo, localização de vazamentos em instalações de armazenamento de postos de serviço, terminais de petróleo, sistemas de lubrificação industriais de grande porte, ou transmissão automotiva e sistemas hidráulicos. Destacam-se como vantagem a manipulação e armazenagem de combustíveis com estes marcadores que podem ser mantidos em estado líquido estável, são solúveis em proporções específicas em combustíveis de petróleo e incolor em concentrações conhecidas já testadas. Uma desvantagem observada para estes marcadores é que possui solubilidade moderada em combustíveis de diferentes naturezas (ORELUP, 1980). Normalmente, as tecnologias contidas nas patentes que apresentam maior relevância dispõem de tecnologias antigas e apenas as patentes mais atuais apresentam técnicas mais modernas de manipulação e caracterização.

No invento “US5490872-A: *Acid extractable petroleum fuel markers*” O material serve para a marcação de combustíveis derivados de petróleo. O marcador é um composto orgânico específico com anéis aromáticos e possui 3 radicais que podem ser selecionados entre radicais de hidrogênio, metil, etil, metoxi, metoxi etoxi, morfolino, halogênio, ciano e nitro. Assim como no invento anterior os marcadores também são detectados nos combustíveis de petróleo por extração com uma solução ácida. Esta solução não serve apenas para extrair o marcador do combustível de petróleo liquefeito, mas também reage com o marcador produzindo uma cor específica que identifica o combustível de petróleo com a fonte de marcação. O objetivo da marcação é de simplesmente criar uma marca distinta para os combustíveis por razões comerciais e de segurança, já que possuem tributações diferenciadas e podem

ser adulterados. Uma das vantagens da invenção é a simplicidade do teste qualitativo (FRISWELL, HALLISY e HINTON, 1996).

Na patente “US7858373-B2: *Chemical markers*” o material serve para a marcação de alguns hidrocarbonetos derivado de petróleo, sendo a maior parte combustíveis. O marcador é um composto orgânico qualquer que possua as seguintes especificações: um eixo de simetria tripla, um átomo de nitrogênio, oxigênio, fósforo ou teor de boro de pelo menos 3% e um peso molecular de pelo menos 240g. Os compostos de marcação são detectados por um conjunto de técnicas, sendo utilizadas diferentes técnicas cromatográficas seguidas de análise de espectro de massa, espectroscopia de infravermelho, entre outras. O objetivo da marcação é criar um rótulo para o produto final de interesse que se enquadre em especificações listadas na patente. Como desvantagem destaca-se o grande número de análises que torna o processo caro e demorado (BANAVALI e STEPHENS, 2010).

O invento “US5672182-A: *Developer system for base reactable petroleum fuel markers*” descreve composições e métodos para a detecção e desenvolvimento de marcadores de combustível. O produto marcador é composto por hidróxidos de amônio quaternário ou um grupo alquilo ou alcóxidos, apresentando quatro radicais que podem ser iguais ou diferentes grupos alquilo ou benzilo, e um radical diferenciado que pode ser hidrogênio ou um grupo alquilo. De forma geral, os compostos de marcação são misturados ao líquido que se pretende marcar e posteriormente são detectados na fase polar da mistura que geralmente é aquosa e miscível. Nesta solução que é chamada de resíduo perigoso são realizados os ensaios. A detecção é feita por um agente de revelação que pode ser controlado adicionando outras soluções específicas, e subsequentemente detectado através da realização de teste físico ou químico específico no líquido marcado. O objetivo da marcação é combater a sonegação fiscal e adulteração no setor de combustíveis, garantindo também qualidade do produto. Algumas vantagens são encontradas na invenção, como o fato de existirem agentes reveladores que são utilizados com uma vasta gama de marcadores que reagem com base; os marcadores também são praticamente imperceptíveis em derivados de petróleo líquidos, proporcionando uma cor distinta ou fluorescência quando combinados com um agente revelador apropriado da presente invenção; outro fator é que o procedimento para a detecção da cor ou fluorescência é

simples de realizar no campo e os reagentes utilizados para revelar a cor são fáceis de manusear e descartar; por fim as pequenas quantidades de agente, particularmente a base de amônio quaternário, ou seu sal, com o ácido carboxílico, não parecem ter qualquer efeito adverso sobre as propriedades de combustão do combustível e são consumidos com os mesmos, sem contribuir para o aparecimento de qualquer problema de emissão na queima do combustível (SMITH, 1997).

A patente “EP2390304-B1: *Marker compounds for liquid hydrocarbons and other fuels and oils*” refere-se a compostos aplicados como marcador químico de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos. Proporciona também um método para a marcação de um hidrocarboneto derivado de petróleo, biodiesel ou etanol combustível. O marcador é composto por um grupo de cadeias aromáticas com grupos alquila e alcóxi que se organizam de forma específica. A tecnologia utilizada na identificação do marcador mostra que os compostos de marcação são detectados, separando-os pelo menos parcialmente, a partir de constituintes do combustível hidrocarboneto de petróleo, biodiesel ou etanol, utilizando uma técnica cromatográfica, embora várias outras técnicas sejam citadas na patente. A cromatografia é seguida por pelo menos uma análise de espectro de massa e uma análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A análise espectral de massa é usada para detectar os compostos marcadores no hidrocarboneto de petróleo, biodiesel ou etanol combustível sem efetuar qualquer separação. O objetivo da marcação é proporcionar combinações de marcadores para serem usados como sistemas de marcação digitais, com proporções de marcador que formem um código para o produto marcado. Uma vantagem considerável é que pode ser utilizado mais do que um composto marcador por produto marcado, permitindo identificar a origem e outras características do combustível de hidrocarbonetos de petróleo, biodiesel ou etanol. Outra vantagem é que compostos marcadores de acordo com a presente invenção podem ser combinados com outros tipos de marcadores compatíveis descritos em diversas patentes (GREEN e SWEDO, 2011).

O invento “US5984983-A: *Use of carbonyl compounds as markers*” é dirigido à utilização de compostos de carbonila como marcadores invisíveis para combustíveis derivados do petróleo e outros líquidos. De acordo com a invenção, materiais específicos são marcados com compostos de carbonila originando assim o material

marcador. Em seguida os materiais marcadores são identificados por medição da presença dos compostos de carbonila. A detecção destes compostos de grupo carbonila é feita através dos picos de absorção no espectro de infravermelho (IR). Na seleção dos meios que receberão os compostos de carbonila para se tornarem marcadores para combustíveis de petróleo, esses meios devem conter apenas os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, que é um requisito governamental e ambiental da legislação de alguns países. O meio escolhido como produto marcador não contém grupos funcionais químicos que apresentam absorvência significativa no IR para o comprimento de onda dos picos dos grupos carbonila do marcador. O objetivo da marcação é basicamente o combate à sonegação fiscal. O invento cita como ponto positivo que o método de marcação e identificação é particularmente vantajoso referindo-se a combustíveis petrolíferos que geralmente não contêm compostos de carbonila (ASGAONKAR e DOSHI, 1999).

A patente "US6007744-A: *Polymerizable dyes as taggants*" descreve o método de detecção e marcação com o material marcador polimerizável. Em resumo, líquidos tais como óleo combustível são marcados com compostos químicos distintos descritos em detalhes na patente por meio de exemplos específicos, formando uma porção química e, pelo menos, uma porção química polimerizável que absorve luz. O marcador é identificado numa amostra do líquido após polimerização do composto marcador, em geral, juntamente com o material copolimerizável restante. O método de detecção envolve uma extração com um meio aquoso, podendo ser um meio ácido ou alcalino que dependerá da natureza do marcador. Após a injeção do marcador no material marcado ocorre uma reação química que pode originar uma cor alternativa ou intensificar a cor do marcador. A detecção do marcador é por polimerização do marcador que é concentrado e forma um resíduo polimérico. Se o marcador absorver luz visível o polímero marcado irá apresentar coloração dentro do espectro da luz visível. No caso em que o marcador apresentar absorção na faixa do espectro ultravioleta (UV) ou IR, será necessário analisar a absorção de luz infravermelha ou ultravioleta do polímero por equipamentos específicos. O principal objetivo da marcação é o combate à sonegação fiscal. Alguns pontos indicam certa desvantagem dos marcadores deste invento, pois, embora os marcadores descritos sejam polimerizáveis por si só, com os níveis de marcação utilizados, por exemplo, de 1 a 100 ppm, é geralmente difícil de manter a polimerização estável. Portanto, recorre-se

a um monômero polimerizável para sustentar a polimerização. Um ponto positivo interessante é que o polímero formado é insolúvel no líquido marcado e o precipitado polimérico pode ser colocado numa cubeta de vidro para ser observado ou mesmo quantificado, por exemplo, com um espectrofotômetro (NACKER, 1999).

O invento “US6002056-A: *Colorless petroleum markers*” trata da utilização de compostos dirigidos à marcação de produtos petrolíferos com diversas formas de marcação e detecção. O produto marcador é um derivado de iso-benzofuranona com estrutura contendo radicais de grupos alquila, alcóxi entre outros átomos. A tecnologia de marcação é baseada na formação de cor quando um reagente é colocado em contato com produtos petrolíferos marcados. O trabalho também mostra um método para restaurar a cor original do produto marcado. O objetivo da marcação é o combate à sonegação fiscal, identificação, e garantia da qualidade dos produtos derivados de petróleo marcados. Algumas vantagens consideráveis são que o marcador é solúvel em combustíveis de petróleo e é pouco solúvel em água, e os reagentes utilizados para revelar a cor são fáceis de manusear e descartar. O fato destes marcadores não apresentarem cor visível para os combustíveis de petróleo em um nível específico torna-os adequados para a marcação de uma vasta gama de produtos de petróleo (SMITH e DESAI, 1999).

A patente “US8961624-B2: *Ortho-phenylphenol compounds as markers for liquid hydrocarbons and other fuels and oils*” refere-se a um método para a marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos com compostos apropriados. O composto utilizado possui uma estrutura bastante específica contendo um grupo funcional orgânico que tem de 4 a 40 átomos de carbono. Os compostos desta invenção podem ser preparados por diversos métodos conhecidos na literatura, podendo-se citar a condensação de o-fenilfenol com halogenetos orgânicos, na presença de uma base. Outro exemplo seria deixar o o-fenilfenol reagir com um dihaleto alifático. O objetivo da marcação é encontrar marcadores eficientes para a marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos para diversas aplicações (GREEN e SWEDO, 2015).

O invento “US6811575-B2: *Method for marking hydrocarbons with anthraquinones*” descreve um método para a marcação de um hidrocarboneto líquido de petróleo. O problema consiste em encontrar um método melhorado para a

marcação de hidrocarbonetos de petróleo com compostos que têm um máximo de absorção acima de 700 nm. O método é baseado na adição de um corante ao hidrocarboneto líquido de petróleo, sendo pelo menos um corante selecionado a partir do grupo que consiste de antraquinonas 1,4,5,8-tetra-antraquinona e dímeros. A tecnologia envolvida na detecção da marcação utiliza corantes adicionados aos hidrocarbonetos em diferentes proporções que variam de 0,01 a 10 ppm. A faixa do comprimento de onda máximo de absorção referente ao corante no hidrocarboneto de petróleo varia de 720 a 850 nm e a marcação não apresenta alteração de cor no produto marcado. Quando os corantes são adicionados de forma combinada ao hidrocarboneto de petróleo eles são escolhidos com máximos de absorção em comprimentos de onda diferentes. Os corantes são detectados por exposição do hidrocarboneto marcado a um equipamento de detecção capaz de calcular as concentrações de corante e as proporções de concentração no hidrocarboneto. Espectrofotômetros na região do UV-Visível conhecidos na literatura são capazes de detectar os corantes utilizados no método do presente invento quando estão presentes a um nível de pelo menos 0,01 ppm. O tratamento com técnicas quimiométricas e por vários métodos de regressão linear são utilizados para reduzir a relação sinal-ruído. O objetivo principal é o combate à sonegação fiscal. As desvantagens observadas são quanto a dificuldade de preparação e custo do método. Quando o método de detecção não exigir qualquer manipulação química do hidrocarboneto marcado, a amostra pode ser devolvida à sua fonte depois dos testes, eliminando a necessidade de manuseamento e eliminação de produtos químicos perigosos, portanto, esta é uma vantagem pertinente (HO e CHEN, 2004).

Outras 10 patentes que também fornecem informações semelhantes dentro do tema de pesquisa “Marcadores de combustíveis” e que não foram detalhadas estão listadas a seguir por ordem de relevância: Nowak (1990), Wilkinson e Dorland (2013), Green, Swedo e Butterick (2014), Asgaonkar (2002), Nowak (1994), Parkers e Parkers (2014), Friswell (1997), Frederico e Doshl (1999), Asher, Clarke e Farahat (2005) e Nowak (1994).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

Como guia interno para os pesquisadores deste trabalho foi adotada uma forma completa de reunir informações relevantes sobre as amostras analisadas, criando-se assim uma nomenclatura compacta que proporciona em linhas gerais uma avaliação mais completa e clara dos parâmetros escolhidos na preparação e caracterização das amostras. O código é lido da esquerda para a direita respectivamente: a) data (ano.mês.dia); b) Ponto quântico utilizado; c) nome do responsável pela síntese (Abreviação); d) tipo da análise (espectroscopia de absorção ou emissão); e) PMC ou “Produto de Marcação compulsória” utilizado (tolueno, diesel, gasolina ou álcool); f) tempo de aquecimento da síntese mãe em minutos ou horas; g) o termo “dI01” é referente à diluição de 1:10 (volume:volume) [dI02 = 1:100, dI03 = 1:1000, sucessivamente]; h) fendas de entrada-saída respectivamente e i) comprimento de onda em que foi excitada a amostra. Detalhes na Figura 7.

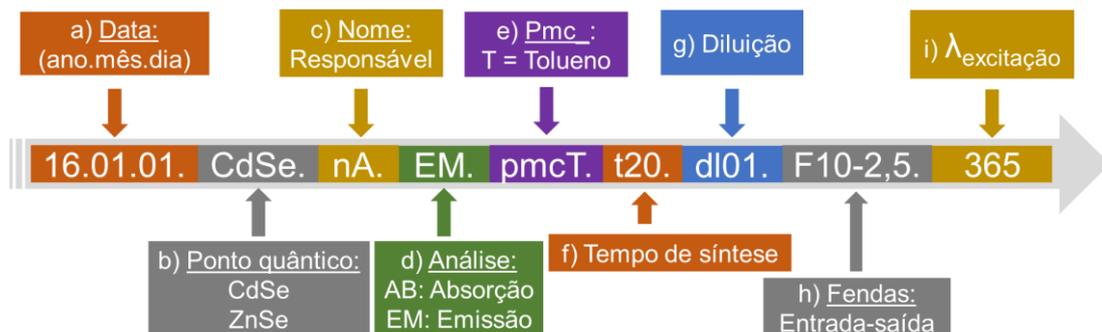


Figura 7. Esquema exemplificando a nomenclatura dada ao espectro de absorção de uma amostra hipotética.

3.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE CONVENCIONAL DOS NANOMARCADORES DE CdSe EM SISTEMA COM DOIS REATORES

As metodologias de síntese descritas nesta seção são uma adaptação da síntese de Liu (2008). A metodologia de síntese de pontos quânticos de CdSe consiste na preparação de dois sistemas reacionais, conforme ilustrados na Figura 8. No

sistema reacional “A” foram colocados 0,3080 g (2,4 mmol) do precursor óxido de cádmio em pó ($\text{CdO}_{(s)}$) previamente pesado em balança analítica, 30 mL do solvente de coordenação diesel S-10 ou hexadecano e 1 mL (4,8 mmol) do agente estabilizante ácido oleico (A.O.). No sistema reacional “B” colocou-se 0,0950 g (1,2 mmol) do precursor selênio elementar ($\text{Se}^{\circ}_{(s)}$) e adicionou-se 20 mL do solvente de coordenação diesel S-10 ou hexadecano. Todos os percussores de ambos os sistemas se encontravam à temperatura ambiente. A temperatura de síntese foi atingida a partir de mantas de aquecimento Fisatom, modelo 22M, com agitação magnética a 900 RPM para balões de fundo redondo de 250 mL acopladas à balões volumétricos de 250 mL formando um sistema fechado por condensadores Allihn de 500 mm, septos de borracha, e termômetros de mercúrio com faixa de temperatura de -10 a $+360$ °C. A síntese foi resfriada por um banho térmico de 20 ± 1 °C para que houvesse a condensação dos compostos voláteis. A representação do aparato experimental e o esquema da metodologia de mistura podem ser observados nas Figuras 8 e 9.



Figura 8. Aparato experimental apresentando os sistemas reacionais “A” e “B” em etapa inicial.

Fonte: Autor

Os sistemas reacionais foram mantidos sob agitação e aquecimento entre uma faixa de temperatura de 200 a 220 °C até não observar percussores de $\text{CdO}_{(s)}$ e $\text{Se}^{\circ}_{(s)}$ depositados nos fundos dos balões (tempo de aproximadamente 2 horas) formando assim uma mistura homogênea. Obtida a homogeneização, o sistema reacional “A”

(CdO + A.O. + diesel ou hexadecano) foi introduzido no sistema reacional “B” (Se^0 + diesel ou hexadecano) utilizando uma seringa de vidro com agulha de metal. Manteve-se a mistura dos dois sistemas reacionais sob aquecimento a uma temperatura média de 210 ± 5 °C durante o tempo necessário de crescimento dos pontos quânticos, aproximadamente 2h. Por fim o produto da síntese foi armazenado em frasco âmbar para evitar uma possível fotodegradação pela luz e mantido à temperatura ambiente.

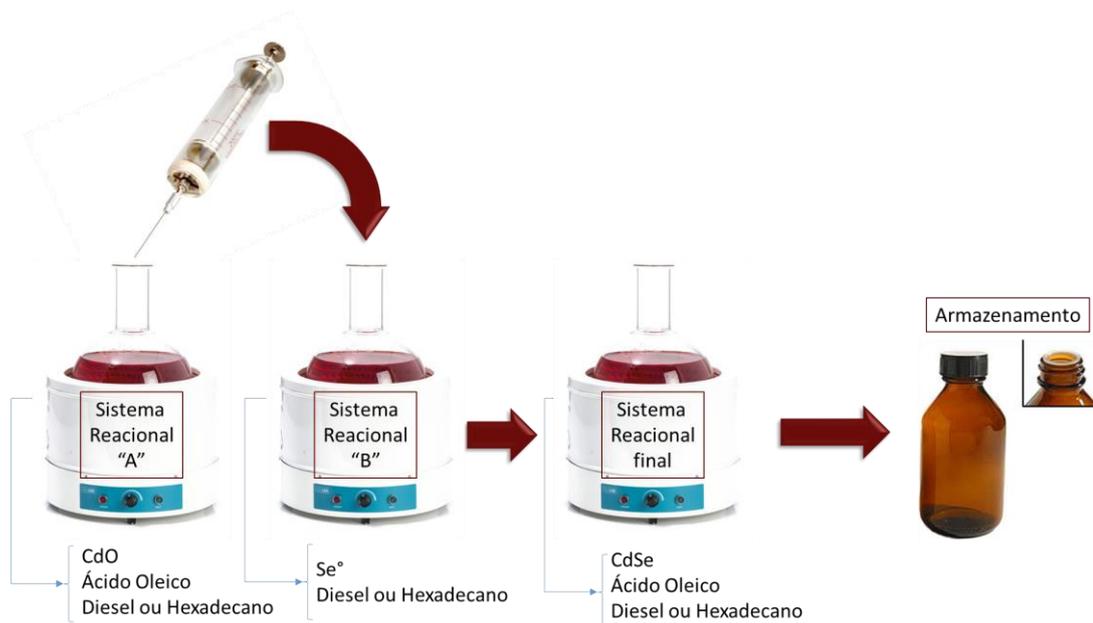


Figura 9. Esquema da metodologia de mistura dos sistemas reacionais “A” e “B”.

Fonte: Autor

3.3 METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES DE CdSe EM SISTEMA COM ÚNICO REATOR

A metodologia de síntese de pontos quânticos de CdSe em um único reator ou recipiente ("One Pot") já vem sendo abordada na literatura (YUAN *et al.*, 2010) (PICKETT, MASALA e HARRIS, 2011), mas a utilização do hexadecano como meio reacional para desenvolvimento da síntese ainda não possui referência na literatura, dessa forma atribui um caráter inovador à síntese deste trabalho. A síntese consiste na preparação de um meio reacional contendo todos os percussores em um único reator de 2 vias, conforme ilustrado na Figura 10. Este sistema reacional foi composto pelo solvente de coordenação hexadecano, e nele foram adicionados os percussores $\text{CdO}_{(s)}$ e $\text{Se}^0_{(s)}$ e o agente estabilizante ácido oleico. Os percussores foram

solubilizados em hexadecano em frascos separados, de forma que o frasco “A” continha 0,3080 g (2,4 mmol) do precursor óxido de cádmio em pó ($\text{CdO}_{(s)}$), previamente pesado em balança analítica, solubilizado em 30 mL do solvente de coordenação hexadecano e 1 mL (4,8 mmol) do agente estabilizante ácido oleico, já o frasco “B” continha 0,0950 g (1,2 mmol) do precursor selênio elementar ($\text{Se}^{\circ}_{(s)}$), previamente pesado em balança analítica, solubilizado em 20 mL do solvente de coordenação hexadecano. Os percussores, solvente de coordenação e agente estabilizante estavam em condições normais de temperatura e pressão no momento inicial da síntese. Após as homogeneizações iniciais as misturas contidas nos frascos “A” e “B” foram misturadas e iniciou-se a síntese com aquecimento e agitação. A temperatura de síntese foi atingida a partir de uma manta de aquecimento Fisatom, modelo 22M, com agitação magnética a 900 RPM para balões de fundo redondo de 250 mL acoplada a um balão volumétrico de 250 mL formando um sistema fechado por condensador Allihn de 500 mm, septos de borracha, e termômetro de mercúrio com faixa de temperatura de -10 a $+360$ °C. A síntese ocorreu sendo resfriada por um banho térmico de 20 ± 1 °C para que houvesse a condensação dos compostos voláteis. Uma foto do aparato experimental e o esquema da metodologia de síntese estão ilustrados nas Figuras 10 e 11.



Figura 10. Aparato experimental mostrando um único sistema fechado com septos, manta, termômetro e mangueiras do sistema de resfriamento.

Fonte: Autor

O sistema reacional foi aquecido e mantido sob agitação e aquecimento entre uma faixa de temperatura de 200 a 220 °C até que não se viam percussores de $\text{CdO}_{(s)}$ e $\text{Se}^{\circ}_{(s)}$ depositados nos fundos dos balões (tempo de aproximadamente 30 minutos, até estabilização da temperatura) formando assim uma mistura homogênea. Por fim o produto da síntese foi armazenado em frasco âmbar para evitar uma possível fotodegradação pela luz e mantido à temperatura ambiente.

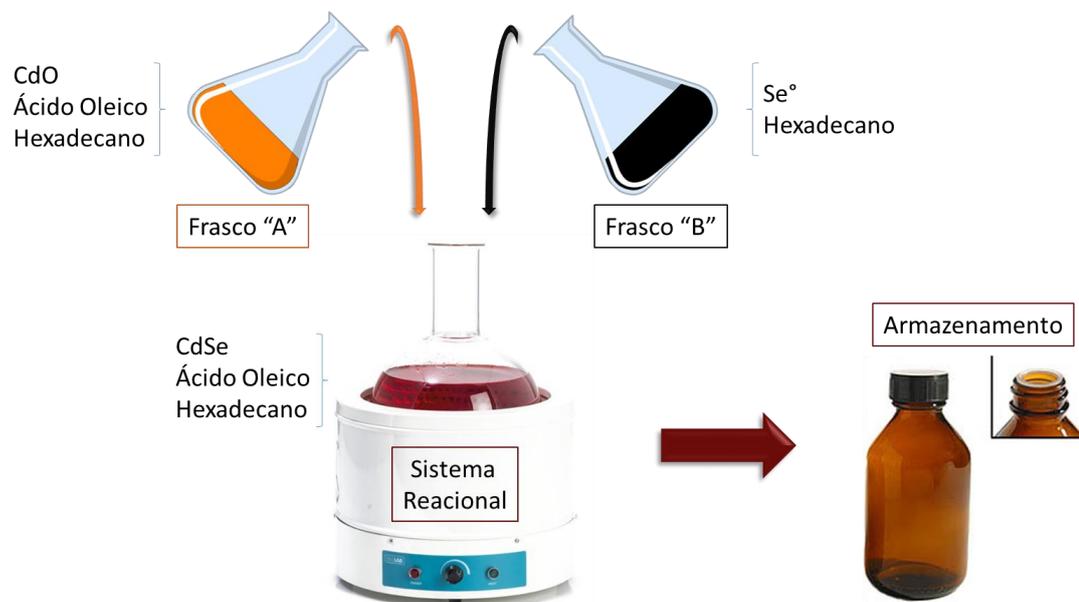


Figura 11. Esquema da metodologia de síntese de CdSe em um sistema com único reator.

Fonte: Autor

3.4 DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS

Quando um procedimento de síntese é concluído obtém-se uma amostra final que é armazenada para futuras análises, esta amostra neste trabalho foi denominada síntese mãe. A síntese mãe é a matriz de onde são retiradas alíquotas para a realização das diluições. As diluições que são feitas a partir desta matriz possuem uma proporção em volume de síntese mãe para outra proporção em volume de diluente como tolueno (T), gasolina (G), diesel (D) entre outros. Especificamente neste

trabalho as diluições são realizadas na maior parte dos casos em tolueno, pois não apresenta perfil de fluorescência para excitações na região do visível. Na realização das aplicações dos nanomarcadores em combustíveis estas diluições são feitas no próprio combustível. Também foi adotada uma nomenclatura para as diluições, assim, o termo “dl01” é referente à diluição de 1:10 (volume : volume), o termo “dl02” é referente à diluição de 1:100 (v:v), “dl03” é referente à diluição de 1:1000 (v:v), ou seja, a parte numérica representa o expoente da potência na base 10 como pode ser observado na Figura 12.



Figura 12. Representação dos procedimentos experimentais até a obtenção da diluição.
Fonte: Autor

3.5 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

A caracterização por espectrofotometria de absorção eletrônica no UV-Vis foi realizada no espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Evolution 300, com o objetivo de identificar inicialmente a presença de compostos fluorescentes e em que região do espectro absorve maior intensidade de luz, destacando-se o primeiro máximo de absorção. Na caracterização espectroscópica de emissão foi utilizado o espectrofluorímetro de bancada da marca PerkinElmer, modelo LS55, para identificar o perfil de fluorescência dos combustíveis puros e posteriormente dos combustíveis contendo o marcador com pontos quânticos. A varredura no espectrofluorímetro foi realizada aplicando-se o passo de 1 nm e o ajuste das fendas

foi realizado de acordo com a necessidade de cada caracterização. Como equipamento auxiliar também foi utilizado o fluorímetro portátil da marca Ocean Optics HR2000 para comparação dos perfis de fluorescência obtidos no equipamento portátil e de bancada. As cubetas utilizadas nas análises das amostras foram de quartzo.

3.6 COMBUSTÍVEIS E SOLVENTES UTILIZADOS NO TESTE COMPARATIVO DOS PERFÍS DE FLUORESCÊNCIA

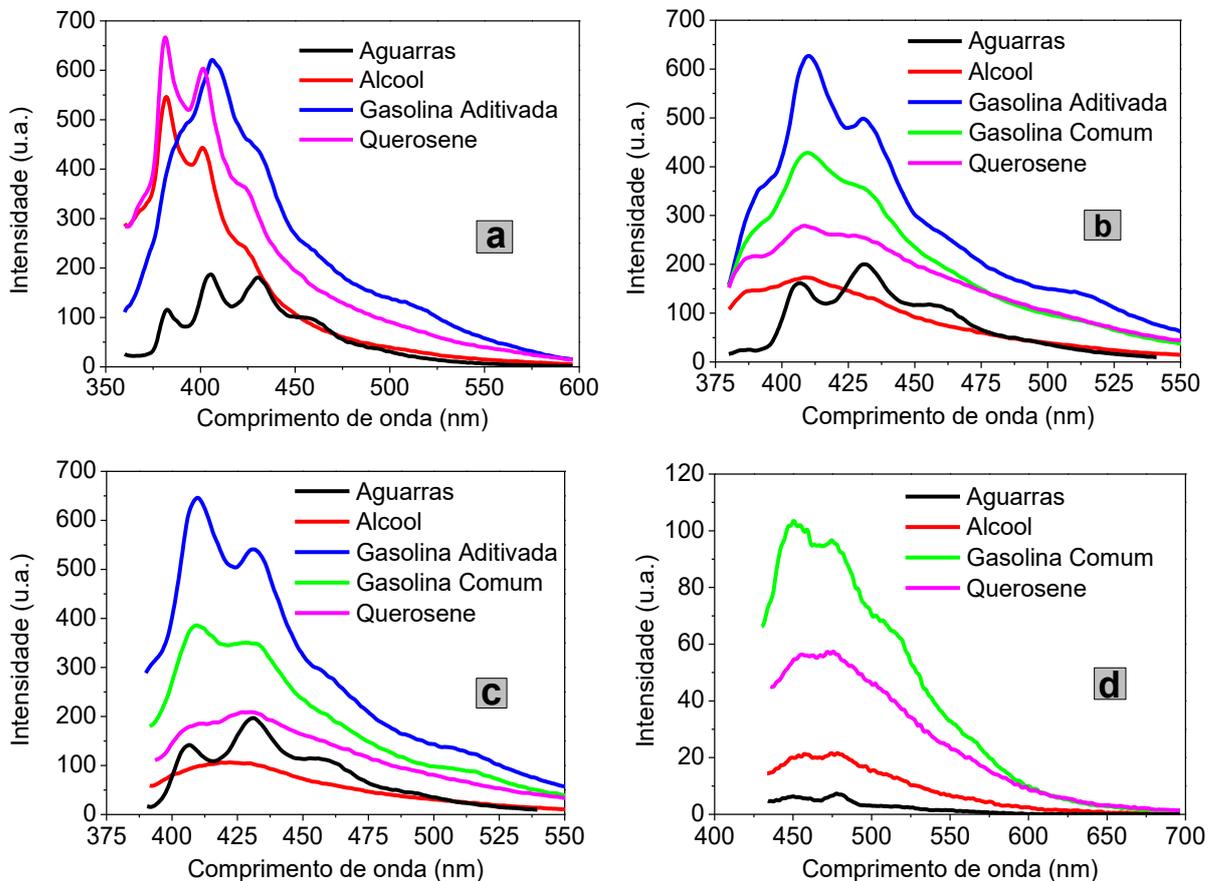
Os combustíveis e solventes derivados de petróleo adquiridos para comparação dos perfis de fluorescência foram: aguarrás (Coral); etanol; diesel S-10; gasolina aditivada; gasolina comum; querosene comercial; tolueno (Sigma Aldrich). Todos os combustíveis deste estudo foram adquiridos em Postos BR da Região Metropolitana do Recife. Estes solventes e combustíveis foram analisados individualmente a partir de amostras puras e também diluídas em tolueno nas concentrações de 1:10 e 1:100 (v:v). Os espectros de emissão de cada amostra pura e respectivas diluições foram obtidos no espectrofluorímetro usando-se comprimentos de onda de excitação de 350, 365, 380 e 420 nm, com fendas de entrada e saída de 10 e 4 nm, respectivamente.

4 RESULTADOS

4.1 COMPARAÇÃO DOS PERFÍS DE FLUORESCÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS

Os espectros obtidos para os solventes e combustíveis puros estão ilustrados na Figura 13. Determinados comprimentos de onda de excitação favoreceram uma maior fluorescência de determinados derivados de petróleo em detrimento de outros. O comprimento de onda de excitação mais utilizado para obtenção da fluorescência da gasolina segundo a literatura é de 365 nm (LITANI-BARZILAI et al., 1997).

No gráfico da excitação em 365 nm (Figura 13.b), observou-se a seguinte ordem crescente de intensidade de fluorescência: álcool < aguarrás < querosene < gasolina comum < gasolina aditivada. Esta ordem pode ser explicada pelo crescente número de moléculas fluorescentes presentes nestes solventes, que são misturas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e também contêm impurezas como compostos de enxofre e nitrogênio. Usando-se o comprimento de onda de excitação de 420 nm, a gasolina e os demais derivados apresentaram uma fluorescência baixa em relação aos gráficos anteriores, pelo fato dos seus grupos cromóforos não serem excitados neste comprimento de onda específico. Portanto, quando moléculas presentes nas frações destiladas do petróleo são excitadas em comprimentos de ondas diferentes, apresentam comportamentos espectrais também diferentes.



Código interno: 14.04.26.nA.EM.Combustíveis.Solventes.puros.f10-4.350.365.380.420

* O espectro da gasolina comum foi omitido da Figura 13.a por saturação do sinal.

** O espectro da gasolina aditivada foi omitido da Figura 13.d por não apresentar sinal.

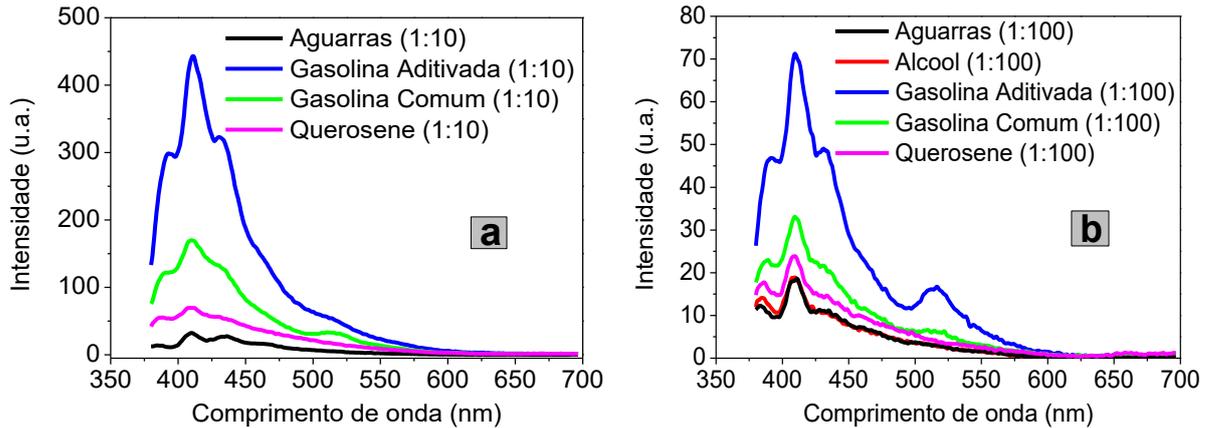
Figura 13. Espectros de emissão dos solventes puros utilizando-se o comprimento de onda de excitação de (a) 350 nm, (b) 365 nm, (c) 380 nm e (d) 420 nm.

Particularmente, comparando o espectro da gasolina comum da Figura 13.b excitada em 365 nm com o trabalho da literatura de Litani-Barzilai *et al.* (1997) que apresenta espectros de emissão de 22 amostras diferentes de gasolina excitadas em 355 nm, observou-se forte semelhança dos máximos de emissão de fluorescência nos comprimentos de onda, ambos em torno de 385, 405 e 430 nm.

Além disso, ao se comparar o espectro da gasolina comum na Figura 13.b com comprimentos de onda de fluorescência com valores em torno de 365, 400 e 425 nm com o espectro do antraceno na Figura 5, notou-se que o padrão das bandas de fluorescência do antraceno é muito similar ao da gasolina, com máximos de emissão em torno de 375, 397 e 422 nm. O antraceno apresenta 14 carbonos em sua constituição e está presente nas frações de nafta leve e nafta pesada que constituem a gasolina, além do querosene e diesel. Portanto, esta molécula muito provavelmente exerce forte influência na fluorescência desse combustível.

Houve omissão do espectro da gasolina comum da Figura 13.a porque ocorreu saturação do sinal para os parâmetros de análise escolhidos. Já o espectro da gasolina aditivada foi omitido da Figura 13.d por não apresentar sinal, não sendo um resultado coerente de acordo com todos os outros perfis espectrais obtidos.

A Figura 14 mostra os espectros de emissão dos combustíveis e solventes diluídos em tolueno nas proporções 1:10 e 1:100 de volume de solvente por volume de tolueno, excitados em 365 nm. O tolueno foi utilizado para realizar as diluições por se tratar de um líquido puro não fluorescente (CORGOZINHO, 2009). Como esperado o comportamento dos espectros para cada solvente diluído seguiu a mesma ordem crescente de quando puros, apenas tendo suas intensidades de fluorescência reduzidas a cada diluição. Por exemplo, para a gasolina comum, a intensidade máxima da banda de fluorescência da amostra pura foi de aproximadamente 400 unidades arbitrárias de fótons emitidos (u.a.) (Figura 13.b). Ao ser diluída em tolueno, a intensidade da fluorescência foi reduzida para 150 e 30 (u.a.), podendo ser observado nas Figuras 14.a e 14.b, respectivamente.

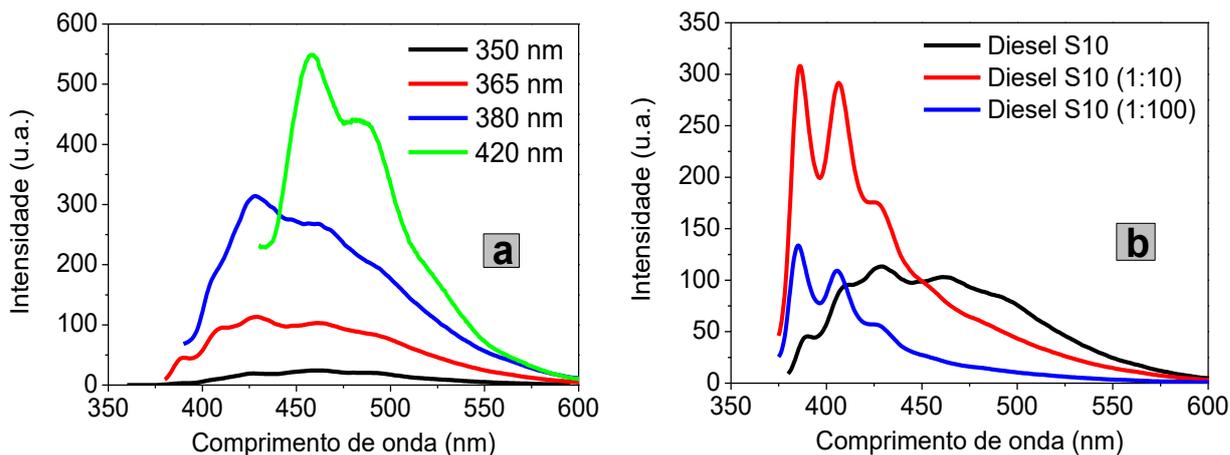


Código interno: 14.04.26.nA.EM.Combustíveis.Solventes.puros.dl01.02.f10-4.365

*O espectro do álcool foi omitido na Figura 12.a por apresentar fluorescência praticamente nula para esta resolução.

Figura 14. Espectros de emissão dos solventes e combustíveis diluídos na proporção de (a) 1:10 e (b) 1:100 de tolueno utilizando o comprimento de onda de excitação de 365 nm.

A fluorescência do diesel S-10 puro, com teor de enxofre reduzido, pode ser observada na Figura 15.a. As fendas usadas no fluorímetro foram modificadas de 10-4 para 5-2,5 (nm) para melhorar a visualização dos espectros, por isso foram analisados separadamente dos outros combustíveis. Notou-se que dependendo da excitação, seu espectro sofreu modificações. Também foi observado que na Figura 15.b o diesel apresentou comportamento diferente dos demais combustíveis e solventes ao ser diluído em tolueno, nesse caso uma intensidade de fluorescência maior que a observada para seu espectro quando puro. Este fenômeno pode ser explicado pela teoria da espectroscopia, decorrente de sua alta densidade ótica, ou alta concentração de nanocristais que proporciona uma absorvância elevada, o que faz a fluorescência gerada por um nanocristal ser rapidamente absorvida por outro nanocristal. Este fenômeno é denominado supressão de fluorescência ou “*fluorescence quenching*”. Assim, com uma absorvância elevada não se consegue excitar a amostra de forma apropriada, pois a luz incidente tem uma parte absorvida e outra desviada. Ainda pode ocorrer a reabsorção da própria luz emitida por partículas que compõem a amostra que não sofreram incidência direta da luz de excitação do fluorímetro e com isso a medida de sua fluorescência fica prejudicada. Assim, quanto maior a densidade ótica, menor a quantidade de luz que atravessa a amostra (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009) (SKOOG *et al.*, 2006).



Código interno: 14.04.26.nA.EM.diesel.dl01.02.f5-2,5.365.365.380.420

Figura 15. (a) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras para os comprimentos de onda de 350 nm, 365 nm, 380 nm e 420 nm. (b) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras e diluídas nas proporções de 1:10 e 1:100 excitadas em 365 nm.

Nos ensaios realizados foi observado aumento de intensidade de fluorescência dos derivados de petróleo mais leves para os mais pesados provenientes possivelmente pela presença de mais hidrocarbonetos aromáticos e maior complexidade da cadeia. Notou-se também que dependendo do comprimento de onda de excitação, os espectros sofreram modificações consideráveis, como esperado. Para o comprimento de onda de excitação de 365 nm, os dois tipos de gasolinas estudadas apresentaram fluorescência intensa, praticamente idêntica à da molécula de antraceno. No caso dos espectros das amostras diluídas, o comportamento para cada solvente seguiu o padrão inicial de quando puros, e em geral, quanto maior a diluição em tolueno, menor intensidade do máximo de emissão de fluorescência da banda dos solventes. Entretanto, se a concentração de moléculas aromáticas for muito intensa, como no caso do diesel, a fluorescência pode aumentar com sua diluição num solvente não fluorescente.

Portanto, a espectroscopia em solventes derivados de petróleo é complexa, especialmente pelo fato desses solventes serem misturas de diversos compostos orgânicos. Encontrar os melhores parâmetros para a realização de cada medida é fundamental para o sucesso do método em qualquer aplicação. Além disso, as técnicas espectroscópicas eletrônicas utilizando fluorímetro são rápidas, eficientes e

não degradam as amostras. Assim, diversas aplicações podem ser desenvolvidas com baixo custo utilizando-se fluorescência.

4.2 DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO NANOMARCADOR SINTETIZADO EM DIESEL

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos apenas para os nanomarcadores sintetizados no meio reacional diesel S10. Os objetivos principais são comparar os nanomarcadores desenvolvidos através dos equipamentos portátil e de bancada, testar a sensibilidade dos equipamentos, avaliar a estabilidade das propriedades óticas dos nanomarcadores quando submetidos a longos períodos de aquecimento e realizar cálculos teóricos e empíricos estimando a concentração dos nanomarcadores.

4.2.1 Desenvolvimento do Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Diesel em Sistema com Dois Reatores

O nanomarcador desenvolvido consiste em nanocristais de seleneto de cádmio (CdSe) em meio diesel sintetizados de forma convencional em sistema com dois reatores. A sua produção em escala laboratorial foi desenvolvida com sucesso. A propriedade de marcador ocorre por esses nanocristais apresentarem cor visível quando expostos a luz UV, ilustrado na Figura 16.

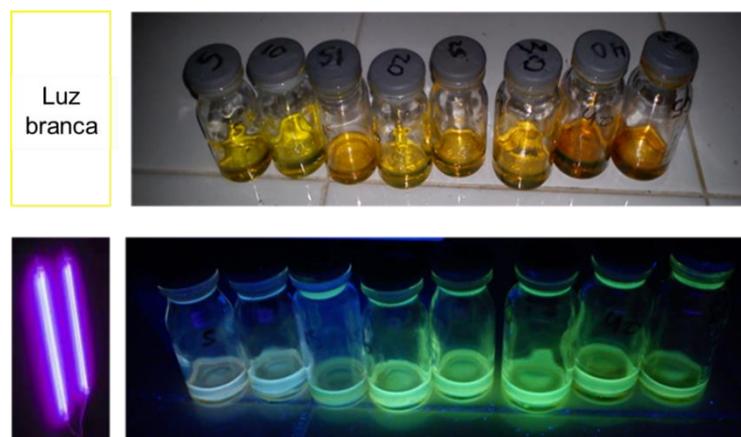


Figura 16. Nanopartículas fluorescentes de CdSe sintetizadas em diesel.

As sínteses realizadas do marcador de CdSe em diesel neste trabalho apresentaram fluorescência na região espectral da cor verde, em torno de 490 a 570 nm, visualmente perceptíveis quando submetidos a uma fonte de luz UV. Essas sínteses foram desenvolvidas sob as mesmas condições experimentais, em triplicata, garantindo a repetitividade da produção em escala laboratorial. A reprodutibilidade da síntese também foi avaliada, visto que outras sínteses realizadas do marcador de CdSe em diesel ocorreram em laboratórios diferentes com condições e instrumentos semelhantes e mantiveram o mesmo padrão nas propriedades óticas, como a predominância da cor verde, quando expostos a luz UV, e comprimentos de onda do máximo de emissão muito próximos e compreendidos nessa faixa espectral.

A química verde tem motivado vários pesquisadores a utilizar materiais de menor toxicidade em favor da redução do impacto ambiental. Tentou-se substituir o óxido de cádmio da síntese convencional em diesel S10 pelo óxido de zinco, na mesma proporção molar como indicado na metodologia de síntese da seção 3.2. Entretanto, a obtenção de pontos quânticos de ZnSe em diesel não foi possível, pois, não foi detectada fluorescência nas amostras preparadas.

4.2.2 Avaliação do Nanomarcador em Equipamento Portátil e de Bancada

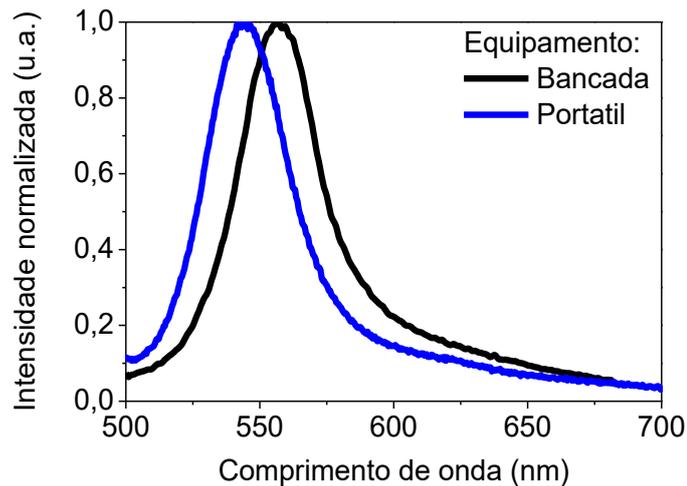
Pensando na aplicação do nanomarcador como um produto comercializável foram realizados dois testes com o marcador de CdSe sintetizado em diesel em sistema com dois reatores a partir de dois equipamentos diferentes para comparação dos resultados e avaliação dos resultados espectrais. Utilizou-se um equipamento portátil para realizar análises simples e imediatas que representaria uma análise em campo antes de levar a amostra a um laboratório para ser feita uma análise mais fina num equipamento de bancada de melhor resolução e mais completo. Este equipamento portátil é chamado Espectrômetro de Fibra Ótica HR2000. Funciona acoplado a um cabo de fibra ótica com LED na ponta, além de um notebook com sistema operacional compatível com software OOIBase32 (OCEAN OPTICS, 2016). O equipamento de bancada sugerido para leitura em laboratório consiste num

fluorímetro de marca PerkinElmer modelo LS55 e funciona acoplado a um computador com software FL WinLab™ (PERKINELMER, 2016).

A ideia é que o equipamento portátil seja usado nos postos de combustível como análise em campo, ou seja, análise em tempo real. Após esta triagem as análises indicando adulteração pela não conformidade dos padrões de marcador seriam levadas para o laboratório para comprovação de adulteração por releitura em equipamento de bancada.

Todos os espectros deste trabalho obtidos para o nanomarcador sintetizado em diesel pelo equipamento portátil foram realizados sob excitação de LED azul e os obtidos pelo equipamento de bancada foram realizados sob excitação em 490 nm. A escolha do comprimento de onda de excitação das amostras faz parte da calibração dos equipamentos e é fundamental para o sucesso do método proposto. Em alguns gráficos trabalhou-se com a intensidade de emissão normalizada, pois é uma medida arbitrária da intensidade no espectro de emissão e é bastante relativa divergindo entre as marcas de equipamento. Portanto, quando o interesse é apenas verificar o comprimento de onda que caracteriza o ponto quântico prefere-se adotar na maioria dos casos a intensidade normalizada para simplificar as comparações.

A leitura da fluorescência do nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel utilizando os equipamentos portátil e de bancada está representada na Figura 17. A capacidade de identificação do nanomarcador utilizando o equipamento portátil foi avaliada utilizando-se como fonte de excitação um LED azul com comprimento de onda máximo de excitação em torno de 465 nm. A amostra foi diluída em tolueno na proporção de 1:100 para que fosse possível a comparação do perfil de fluorescência com uma melhor resolução.



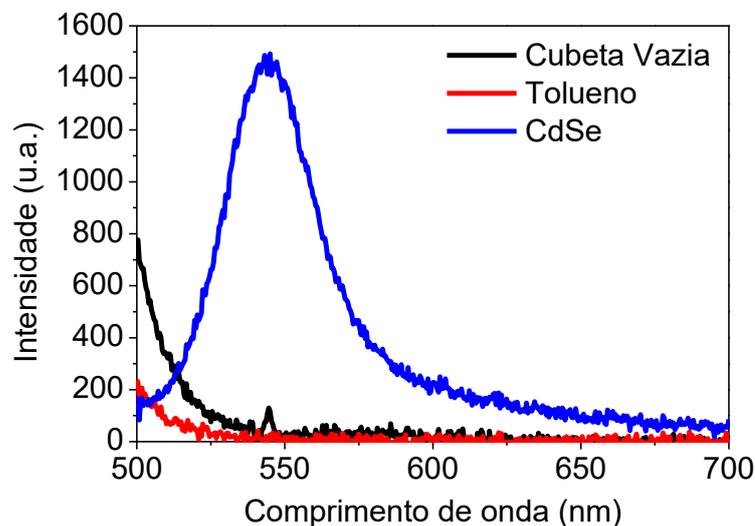
Código interno: 14.05.21.CdSe.nA.EM.pmcT.Mae.dl02.LEDazul.365

Figura 17. Espectro de fluorescência do nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel obtido sob mesmas condições no equipamento portátil e de bancada.

Percebe-se na Figura 17 que cada espectro gerado é representado por uma curva, chamada banda de fluorescência, que tem um máximo de emissão num comprimento de onda específico de luz visível e este se encontra compreendido na região espectral da cor verde que é definida de 490 a 570 nm. A pequena variação em torno de 20 nm de comprimento de onda entre os máximos de emissão de cada banda é proveniente da diferença de equipamentos, entretanto esta comparação é apenas de caráter qualitativo, com o objetivo apenas de garantir que os máximos de emissão estão numa mesma região espectral, nesse caso da cor verde. Notou-se que a diferença na sensibilidade dos equipamentos é diferente. O espectrofluorímetro portátil apresenta uma desvantagem com relação a sensibilidade. Existe um cabo de fibra ótica que possui um LED na extremidade, e esse LED é utilizado para excitar os componentes fluorescentes da amostra. O ajuste do LED em contato com a amostra contida na cubeta de quartzo é feito manualmente. A análise de campo é vista como vantagem apenas pelo fato de poder ser realizada em tempo real. Além disso, o método proposto é confiável, rápido, barato, não subjetivo, não destrói a amostra analisada e conseqüentemente não exige adição de reagente revelador. Ambos resultados mostraram a importância de trabalhar com os dois equipamentos.

4.2.3 Avaliação da Sensibilidade dos Equipamentos Portátil e de Bancada

A produção laboratorial do nanomarcador de CdSe em diesel gerou uma solução de nanocristais que foi denominada solução mãe. Entretanto, a solução mãe não apresentou fluorescência pela sua alta concentração de nanocristais, o que faz a fluorescência gerada por um nanocristal ser rapidamente absorvida por outro nanocristal. Este fenômeno já citado é denominado supressão de fluorescência. Ou seja, a solução mãe precisa ser diluída em algum solvente não fluorescente como tolueno para que sua fluorescência seja detectada. Na Figura 18 a banda com comprimento de onda de aproximadamente 550 nm corresponde ao nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel diluído em tolueno na proporção de 1:100. Analisando apenas a cubeta de quartzo vazia e a amostra contendo apenas tolueno, percebeu-se ausência de fluorescência no comprimento de onda avaliado.

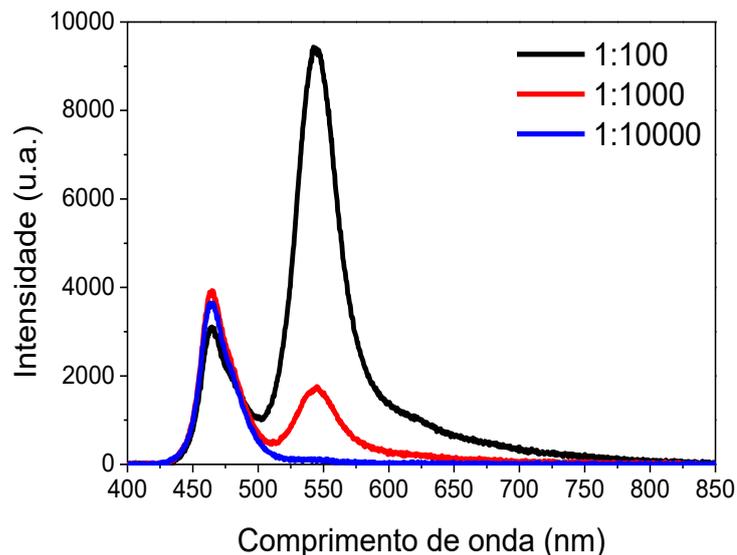


Código interno: 14.05.21.CdSe.nA.EM.pmcT.Cub.T.Mae.dl02.LEDazul_0,1s

Figura 18. Espectro de emissão da cubeta vazia, do tolueno puro e da solução de nanomarcadores de CdSe sintetizados em diesel diluídos em tolueno (1:100) obtidos a partir de uma excitação com LED azul utilizando o equipamento portátil.

A Figura 19 apresenta a fluorescência de três soluções diluídas em tolueno a partir da solução mãe, nas proporções 1:100, 1:1000, e 1:10000 (volume de solução mãe : volume de tolueno). A primeira banda dos espectros representa a fluorescência do LED do equipamento e não é informativa. Já a segunda banda representa a fluorescência do nanomarcador em diferentes concentrações. Percebe-se que a

amostra 1:100 apresentou maior fluorescência, a amostra 1:1000 ainda consegue ser detectada, mas a amostra 1:10000 não apresenta detecção. Portanto, a sensibilidade do aparelho não permite que sejam avaliadas amostras muito abaixo da concentração de 1:1000. Os resultados espectrais apresentados apenas para o equipamento portátil são suficientes e são semelhantes aos resultados obtidos para o equipamento de bancada, portanto, para evitar repetição de informação contida nas Figuras 18 e 19 não foram colocados aqui os outros resultados.



Código interno: 14.05.21.CdSe.nA.EM.pmcT.Mae_dI02.03.04_LEDazul_1s

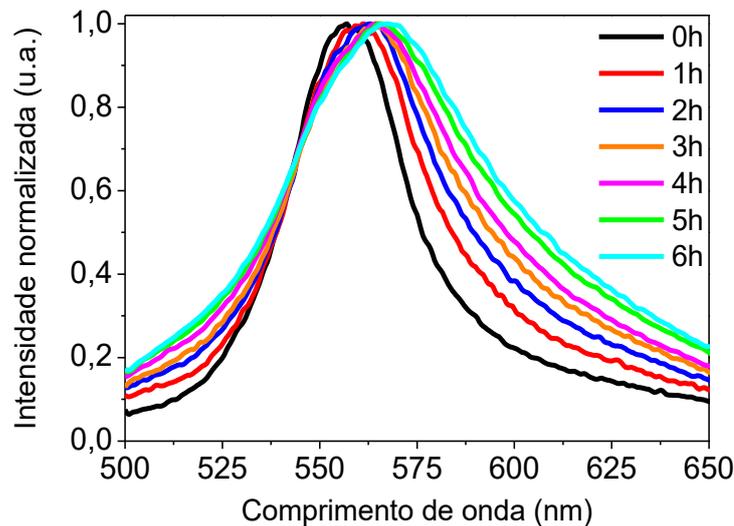
Figura 19. Espectro de fluorescência da solução mãe de CdSe sintetizada em diesel diluída em tolueno nas proporções 1:100, 1:1000, e 1:10000 obtidos a partir de excitação com LED azul utilizando o equipamento portátil.

4.2.4 Avaliação do Crescimento das Nanopartículas do Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Diesel em Sistema com Dois Reatores

Este teste foi realizado com o objetivo de avaliar se o tempo de síntese sugerido na patente sobre nanomarcadores pontos quânticos (FONTES *et al.*, 2013) é o mais indicado para a produção laboratorial do nanomarcador. Para isso, reservou-se uma síntese dos nanocristais de CdSe em diesel idêntica à da patente (chamada síntese mãe) e aqueceu-se esta amostra a 220 °C durante 6 horas, separando alíquotas a cada hora de aquecimento.

Sabe-se que o tamanho ou diâmetro dos nanocristais “esféricos” de CdSe tendem a aumentar na medida em que o tempo de síntese laboratorial aumenta, até um limite de tempo em que o aquecimento não comprometa as nanopartículas. Adicionalmente, quando o tamanho médio dos nanocristais varia, a banda de fluorescência se “desloca”. Ou seja, se o tamanho dos nanocristais aumenta, o comprimento de onda máximo da banda também aumenta (PEREIRA *et al.*, 2016). Após o cozimento, todas as alíquotas apresentaram alta viscosidade e concentração elevada de nanocristais de CdSe em diesel. Portanto, foram diluídas em tolueno na proporção de 1:100 (volume de síntese mãe : volume de tolueno) antes de se realizar os espectros.

O perfil de fluorescência de cada alíquota apresentou um pequeno deslocamento do máximo de emissão considerando-se que a emissão de fluorescência destas amostras ainda ficou compreendida na faixa do espectro visível da cor verde, definido de 490 a 570 nm, Figura 20.



Código interno: 14.05.14.CdSe.nA.EM.pmcT.Mae.1.2.3.4.5.6h_dl02_490_f_7,5-2,5e3,0e4,0

Figura 20. Espectro de fluorescência para tempos diferentes de síntese em diesel do nanomarcador de CdSe usando-se equipamento de bancada.

É possível afirmar que caso a obtenção de nanomarcadores que emitam fluorescência na região espectral da cor verde seja o interesse, o tempo em torno de 2 horas para produção laboratorial do nanomarcador é suficiente, pois está

compreendido entre os limites de 490 e 570 nm. Outro resultado interessante é que sabendo que o marcador é sintetizado preferencialmente em 2 horas, caso este tempo fosse estendido acidentalmente em até 6 horas em uma suposta escala industrial, o nanomarcador ainda apresentaria propriedades óticas semelhantes, mantendo a emissão na cor verde.

4.2.5 Cálculos da Concentração do Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Diesel em Sistema com Dois Reatores

4.2.5.1 Cálculo convencional da concentração do nanomarcador

Segundo a Resolução ANP nº3 de 19.01.2011, o marcador deve ter concentração máxima de 1 ppm (1 mg.kg^{-1}) em PMC. A reação simplificada da produção laboratorial do nanomarcador está descrita pela Equação 2. Assumindo que a fórmula unitária de um cristal representa uma unidade de cada espécie contida neste cristal, segue a Equação 3.



$$1 \text{ fórmula unitária de CdSe} = 1 \text{ átomo de Cd} + 1 \text{ átomo de Se} \quad (3)$$

Inicialmente, admitiu-se para a síntese desenvolvida que 1,2 mmol de CdSe foram sintetizados em 50 mL de diesel, sendo 30 mL proveniente da solução de CdO mais 20 mL proveniente da solução de Se, o que resultou numa concentração de nanomarcador na solução mãe de $24 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mols de fórmula unitária de CdSe}}{\text{litro de diesel}} \right)$ para um rendimento ideal de 100%. O produto entre a concentração de nanomarcador e a massa molar média de CdSe de 191,37 $\left(\frac{\text{g de fórmula unitária de CdSe}}{\text{mol de fórmula unitária de CdSe}} \right)$ forneceu uma concentração final em gramas para a síntese mãe do nanomarcador de $4,6 \left(\frac{\text{gramas de fórmula unitária de CdSe}}{\text{litro de diesel}} \right)$. A Figura 21 indica que a diluição máxima da

síntese mãe em tolueno que ainda apresentou visualização a olho nu foi de $1:10^3$ (litro de síntese mãe : litro de tolueno). Isso equivale a $\frac{4,6}{1000} \left(\frac{\text{gramas de fórmula unitária de CdSe}}{\text{litro de tolueno}} \right)$.

Considerando para o óleo diesel uma densidade média de 853 g.L^{-1} , resulta em 4,6 g de fórmulas unitárias de CdSe para cada 853 g de molécula de diesel e equivale a 5400 ppm de fórmula unitária de solução mãe de nanomarcador em diesel. Considerando a densidade do tolueno de 867 g.L^{-1} , a diluição máxima equivale à concentração de 5,3 ppm de nanomarcador em PMC. O resultado não satisfaz o critério da ANP de que o marcador deve ter concentração máxima de 1 ppm depois de adicionado aos PMCs. Entretanto, é possível aprimorar a metodologia da síntese para obtenção de amostras que apresentem fluorescência detectável ao serem diluídas a 1 ppm ou menos.

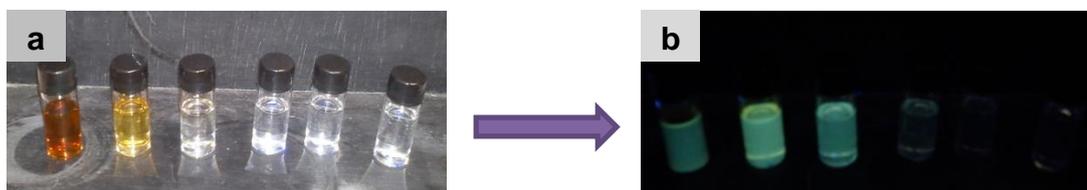


Figura 21. Fotos do nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel sob (a) luz branca e (b) luz UV para a solução mãe nas diluições em tolueno de $1:10$, $1:10^2$, $1:10^3$, $1:10^4$, $1:10^5$, $1:10^6$, respectivamente.

4.2.5.2 Cálculo teórico da concentração do nanomarcador de acordo com a literatura

Atkins e Jones (2012) apresentou um cálculo alternativo para determinação da concentração de nanocristais de $\text{CdSe}_{(s)}$ em dispersão coloidal. A compreensão deste cálculo exige princípios qualitativos do problema clássico da “Partícula na Caixa” da Mecânica Quântica.

Conforme apresentado na Figura 18 o comprimento de onda de emissão máximo dos nanocristais de CdSe foi de 550 nm, correspondente a cor verde no espectro de luz visível visto nas Figuras 16 e 21. Usou-se a equação da mecânica quântica de energia ($h\nu$) para uma partícula (um elétron) presa numa caixa esférica (um nanocristal esférico) apresentada na Equação 4 (ATKINS e JONES, 2012),

$$E_n = \frac{(n^2 h^2)}{8 m_e r^2} \quad (4)$$

“ E_n ” corresponde a Energia do elétron preso num poço tridimensional e esférico, “ n ” corresponde ao nível quântico, “ h ” é a constante de Planck, “ m_e ” é a massa do elétron e “ r ” é o raio médio da nanopartícula.

Através da Equação 4 obteve-se o diâmetro médio de 1,4 nm para os nanocristais que compõem o nanomarcador de CdSe. Para isso, levou-se em conta a aproximação de que a única transição responsável pela cor emitida pelo marcador ocorreu entre os dois níveis de energia mais baixos de um elétron na cavidade esférica. Um nanocristal esférico de CdSe de diâmetro 1,4 nm tem 155 fórmulas unitárias segundo Atkins e Jones (2012), considerando a distância média entre um átomo de cádmio e um átomo de selênio.

A razão entre a concentração de CdSe e o número de fórmulas unitárias resultou numa concentração de nanocristais de nanomarcador em diesel na síntese mãe de $1,55 \times 10^{-4} \left(\frac{\text{mols de nanocristal de CdSe}}{\text{litro de diesel}} \right)$. Usando a massa molar do CdSe, cada nanocristal possui em média $2,96 \times 10^4$ (g de CdSe), o que resulta numa concentração em massa de $4,6 \left(\frac{\text{gramas de nanocristal de CdSe}}{\text{litro de diesel}} \right)$, o que após a diluição em tolueno resulta em 5,3 ppm de marcador NAnoPEtro em PMC. Este resultado é idêntico ao obtido no cálculo da concentração da seção 4.2.5.1, conforme esperado.

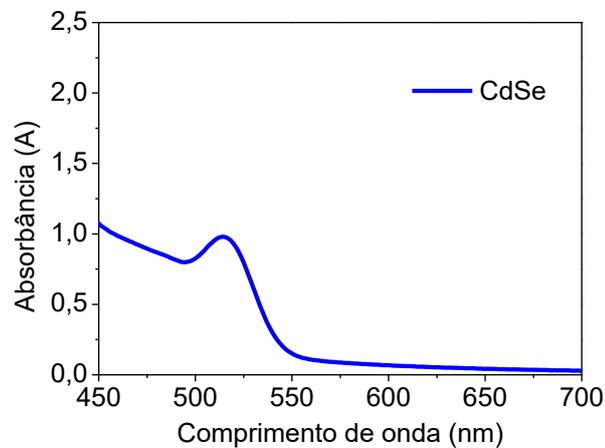
4.2.5.3 Cálculo experimental da concentração do nanomarcador de acordo com a literatura

O cálculo experimental da concentração através do primeiro máximo de absorção foi realizado utilizando-se como base o trabalho de YU *et al.* (2003). Esse artigo é frequentemente usado por diversos grupos de pesquisa para calcular concentração de nanocristais tipo pontos quânticos.

Segundo as equações empíricas fornecidas para nanocristais de CdSe por esta literatura, calculou-se o diâmetro médio da partícula (d) através da Equação 5. A partir da Equação 5 encontrou-se o diâmetro da partícula igual a 2,7 nm, admitindo o valor

de 520 nm para o comprimento de onda (λ) do primeiro máximo de absorção (Figura 22). Comparativamente, o resultado do cálculo do diâmetro pelo teste da seção 4.2.5.2 fundamentado em Atkins e Jones (2012) foi de 1,4 nm. O valor de 2,6 nm deve ser mais preciso, pois o cálculo da concentração da seção 4.2.5.2 usa diversas aproximações.

O coeficiente de extinção (ϵ) por mol de partículas foi obtido pela Equação 6, resultando em $7,1 \times 10^4 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ ao se utilizar o valor do diâmetro (d) de 2,6 nm. Finalmente, calculou-se a concentração (C) de nanocristais de CdSe em diesel pela Lei de Lambert Beer, de acordo com a equação 7. Considerou-se o valor experimental para a absorbância de 0,98 (A), referente ao primeiro máximo de absorção da amostra (Figura 22), e o caminho óptico (l) igual a 1 cm.



Código interno: 14.05.14.CdSe.nA.AB.pmcT.Mae.dl02

Figura 22. Espectro de absorção do nanomarcador de CdSe sintetizado em diesel diluído em tolueno na proporção de 1:100 apresentando absorbância 0,98 e primeiro máximo do comprimento de onda de absorção de 520 nm.

$$d = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - 0.4277\lambda + 41.57 \quad (5)$$

$$\epsilon = 5857(d)^{2.65} \quad (6)$$

$$A = \epsilon l C \quad (7)$$

Para a solução mãe foi obtida uma concentração final de nanomarcador de $1,40 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{mols de nanocristal de CdSe}}{\text{litro de diesel}} \right)$. O valor da concentração obtido pelo cálculo

da concentração da seção 4.2.5.1 foi de $1,55 \times 10^{-4} \left(\frac{\text{mols de nanocristal de CdSe}}{\text{litro de diesel}} \right)$. O valor obtido neste cálculo empírico corresponde a uma concentração menor que as obtidas nos cálculos das seções anteriores 4.2.5.1 e 4.2.5.2, pois correspondeu apenas a concentração dos nanocristais do produto final de síntese, sem considerar a quantidade de precursores $\text{CdO}_{(s)}$ e $\text{Se}_{(s)}$ que não reagiram, visto que para o cálculo utilizou-se o comprimento de onda do primeiro máximo de absorção que é um resultado do produto final. Dessa forma, o valor obtido pelas equações empíricas 5, 6 e 7 resultou numa concentração de 0,14 ppm de nanomarcador em PMC, se enquadrando na especificação exigida pela ANP de ser um marcador detectável quando aplicado em proporções abaixo de 1 ppm. Por ser uma primeira estimativa em apenas uma síntese este resultado não pode ser considerado definitivo, será necessário explorar melhor em trabalhos futuros aplicando o método em sínteses repetidas.

4.3 DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DOS NANOMARCADORES SINTETIZADOS EM HEXADECANO

4.3.1 Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Hexadecano em Sistema com Dois Reatores

O perfil de fluorescência dos óleos do tipo diesel, no caso específico deste trabalho o diesel S-10, são perfis de fluorescência complexos devido a mistura de hidrocarbonetos em sua matriz. Portanto, para não comprometer os resultados da análise espectral do nanomarcador buscou-se um solvente de coordenação alternativo para substituir o diesel S-10. A ideia principal era que este novo solvente apresentasse propriedades semelhantes ao diesel, mas que tivesse uma composição de hidrocarbonetos mais simples e que possivelmente não apresentasse fluorescência. Dessa forma, optou-se por utilizar o hexadecano como novo solvente de coordenação na tentativa de obter uma nova rota de síntese de pontos quânticos de CdSe, visto que o hexadecano, também conhecido como cetano, faz parte da matriz orgânica do diesel e tem papel importante quanto às propriedades ignitoras.

Já citada na seção 3.2, a metodologia de síntese convencional de CdSe em hexadecano apresentou novidades com relação aos dados espectrais. A Figura 23 apresenta a nova cor emitida pelos pontos quânticos do novo nanomarcador, sendo esta compreendida na região espectral correspondente a cor laranja, entre 600 e 640 nm aproximadamente.

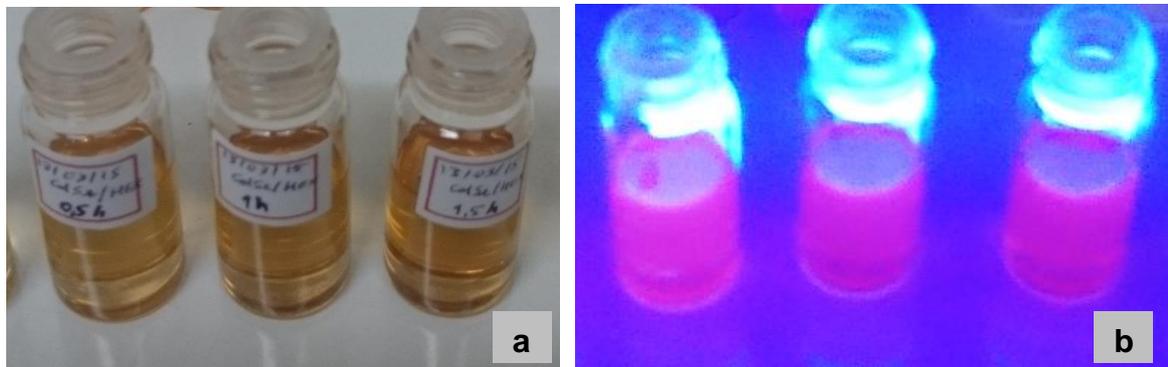
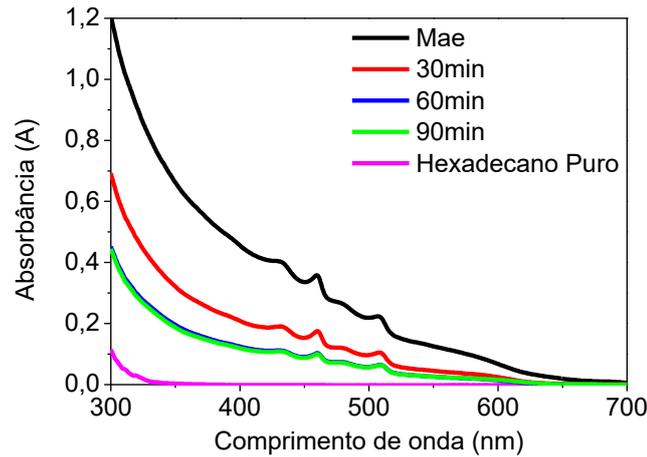


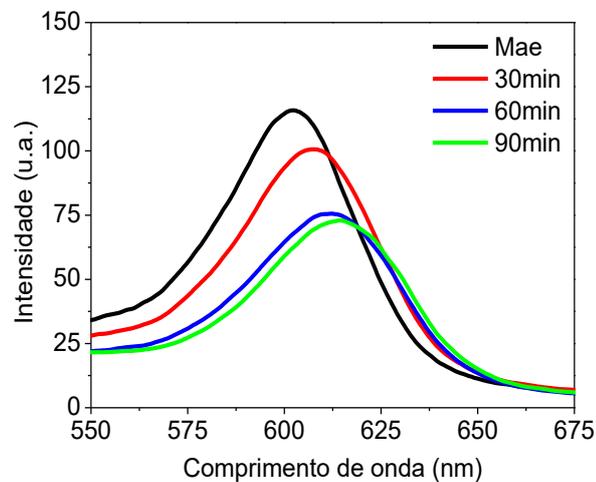
Figura 23: Nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados de forma convencional (a) sem e (b) com incidência da luz UV.

Na Figura 24 observa-se que submetendo a síntese mãe a um aquecimento de 220 °C durante um período de tempo de 90 minutos a absorvância diminui de intensidade, e sendo por definição diretamente proporcional a concentração pela lei de Beer Lambert (Equação 7) permite concluir que a concentração de nanopartículas tende a diminuir com o passar do tempo em aquecimento. Para este estudo foram utilizadas apenas diluições de 1:1000 (v:v). O hexadecano aparece puro e não apresentou absorvância, como esperado. Também foram agrupados os resultados do espectro de emissão de cada amostra da Figura 24, com exceção do hexadecano que não é fluorescente, na Figura 25. Observa-se que o comprimento de onda do máximo de fluorescência aumenta pouco, em torno de 10 nm aproximadamente, para os tempos de aquecimento listados, indicando um crescimento pouco significativo do tamanho da partícula da nanopartícula (PEREIRA *et al.*, 2016).



Código interno: 2015.06.02.CdSeHex.nA.AB.pmcT.dl03

Figura 24. Espectro de absorção da síntese convencional de CdSe em hexadecano submetida a tempos de aquecimento diferentes e espectro do hexadecano puro.



Código interno: 15.03.13.CdSeHex.nA.EM.pmcT.dl02.f15-5.365

Figura 25. Espectro de emissão da síntese de CdSe em hexadecano em sistema com dois reatores submetida a tempos de aquecimento diferentes.

Visto que a síntese em hexadecano apresentou resultados positivos, tentou-se mais uma vez substituir o óxido de cádmio da síntese em hexadecano pelo óxido de zinco, na mesma proporção molar como indicado na metodologia de síntese da seção 3.2 adaptada com o hexadecano. Novamente, a obtenção de pontos quânticos de ZnSe em diesel não foi possível, pelo fato de não ter sido detectada fluorescência nas amostras preparadas.

4.3.2 Nanomarcador de CdSe Sintetizado em Hexadecano em Sistema com Único Reator

Em busca de simplificar a metodologia de síntese de CdSe em hexadecano observou-se que muitas sínteses orgânicas são realizadas em um único recipiente, e em alguns casos com a ajuda de promotores, também chamados de sementes, para que haja o sucesso da síntese. Com esta motivação tentou-se realizar uma síntese de nanopartículas de CdSe em hexadecano em sistema com único reator ou recipiente, termo usado do inglês “*one-pot*”, sem a adição de promotores. Dessa forma, foram obtidos resultados inéditos com a mudança da rota de síntese.

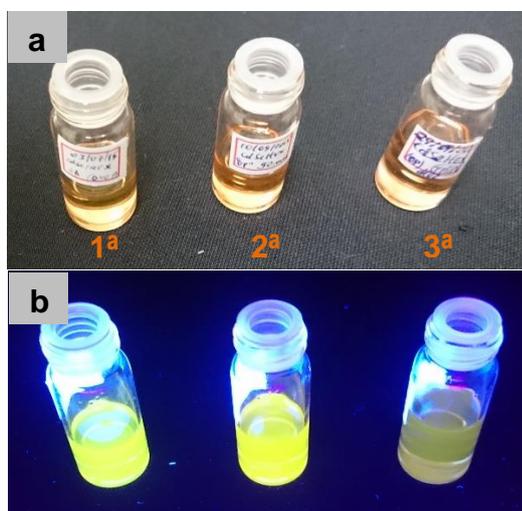
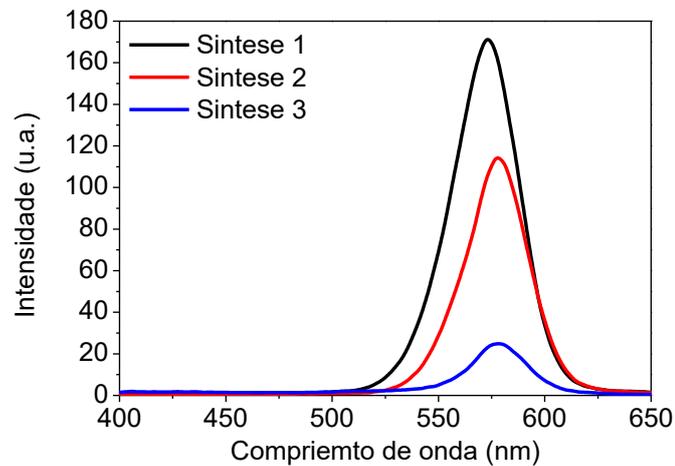


Figura 26. Resultado em triplicata de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator (a) sem e (b) com incidência da luz UV.

A primeira conclusão é visual, a predominância da cor amarela das amostras está compreendida na região espectral entre 570 a 600 nm aproximadamente. Neste caso, foram feitas 3 sínteses em dias diferentes com intervalos em média de um mês entre cada um. Observa-se que para a síntese mais recente (3^a) a intensidade de fluorescência ainda não é alta como as outras (Figura 26). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em outras sínteses, até mesmo com metodologias diferentes, que quanto mais antiga a síntese, as suas propriedades óticas ficam mais intensas. A mudança nas propriedades óticas pode ser observada no espectro de emissão representado na Figura 27. Assim, a intensidade de emissão da fluorescência

da terceira síntese é mais baixa devido ao fato de ser uma síntese recente e mais próxima ao dia que foi realizada sua análise no fluorímetro. Vale ressaltar que não há deslocamento do comprimento de onda referente ao máximo de emissão de fluorescência, mantendo-se a 575 nm em média. Esse é um resultado significativo, pois garante maior probabilidade de sucesso em questões de repetitividade e reprodutibilidade.



Código interno: 15.10.07.CdSeHex.nA.EM.pmcT.dl02.f15-2,5.365

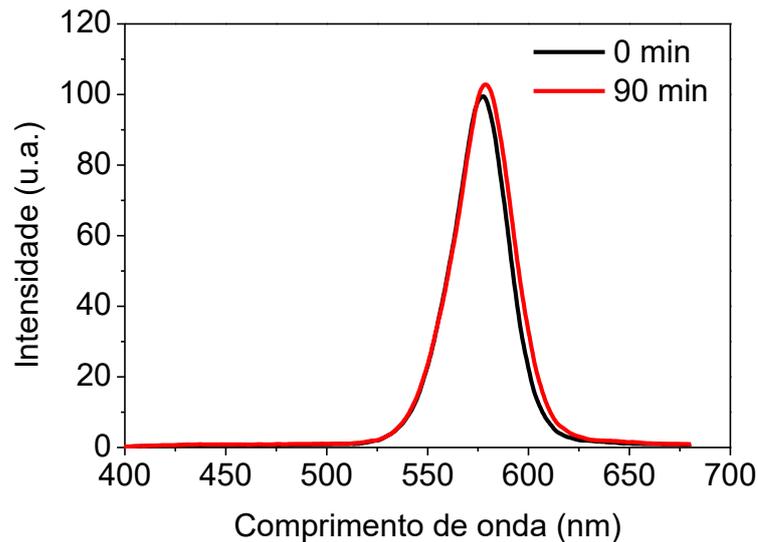
Figura 27. Espectro de emissão em triplicata dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator.

Em uma das triplicatas foi realizado um teste que corresponde ao teste de verificação do crescimento dos pontos quânticos e resistência à temperaturas elevadas, só que neste caso foram feitas coletas em intervalos iniciais de 3 minutos a partir do momento em que a temperatura da síntese, após aumentar gradativamente, estabilizou em 210 °C. As coletas nos 15 minutos iniciais foram em intervalos de 3 minutos, depois disso foram adotados intervalos maiores até o tempo final de 90 minutos para evitar o excesso de análise de amostras. Verificou-se com o teste que as amostras de nanomarcador de CdSe em hexadecano sintetizadas em um único reator apresentaram um mesmo padrão de cor fluorescente na região espectral da cor amarela, como pode-se observar na Figura 28.



Figura 28. Nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator (a) sem e (b) com incidência da luz UV.

O mesmo perfil de fluorescência da primeira amostra coletada se repetiu até a última amostra coletada aos 90 min (Figura 29). Portanto, conclui-se que as amostras não tiveram alteração no perfil de fluorescência durante os 90 minutos de aquecimento a 210 °C, mostrando-se resistente ao aquecimento, diferente das amostras analisadas nas sínteses realizadas em dois reatores, tanto em diesel quanto em hexadecano foram alteradas pelo aquecimento contínuo. Outro resultado interessante observado na Figura 29 é que as bandas se mantiveram bem definidas, com boa intensidade e estreitas que é um resultado importante quando se compara o espectro de emissão de fluorescência de um ponto quântico com o espectro de um corante. O espectro do ponto quântico apresenta uma banda de emissão de fluorescência mais estreita que a de um corante, a medida desse estreitamento é conhecida como largura da banda a meia altura (PEREIRA *et al.*, 2016). Na literatura existem várias técnicas de síntese focadas no controle do tamanho da partícula visando a estabilidade do produto de síntese com relação a intensidade e comprimento de onda característico do máximo de emissão destas nanopartículas. Essa preocupação é para evitar que ocorram alterações nas propriedades óticas e eletrônicas dos pontos quânticos (DAI *et al.*, 2015).



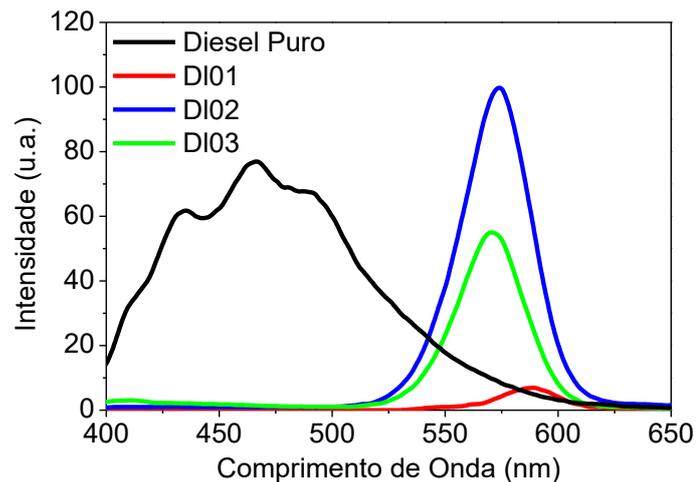
Código interno: 15.09.10.CdSeHex.nA.EM.pmcT.dl02.f15-2,5.365

Figura 29. Espectro de emissão dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator e sob aquecimento a 210 °C.

4.3.3 Aplicação dos Nanomarcadores de CdSe Sintetizados em Hexadecano em Sistema com Único Reator em Combustíveis

4.3.3.1 Aplicação do Nanomarcador em Diesel

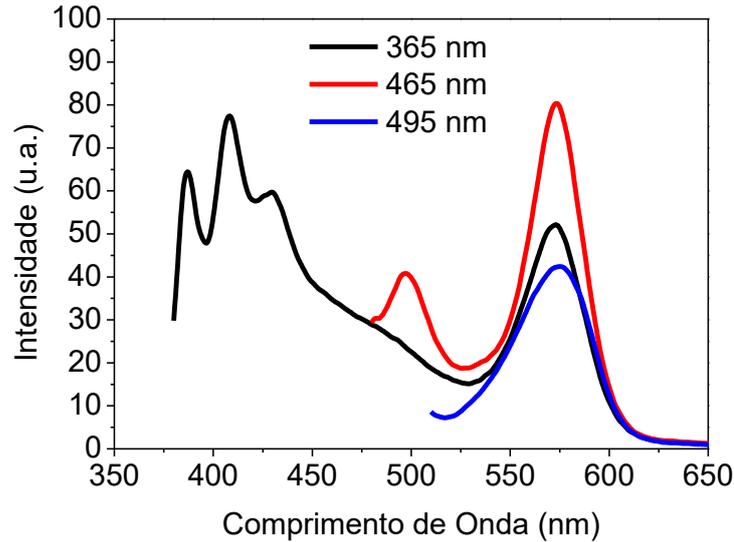
Antes de iniciar o teste do nanomarcador no combustível diesel S-10 foram feitos espectros de emissão separados comparando uma síntese de CdSe em hexadecano em sistema com único reator diluída em tolueno em 3 proporções diferentes excitando com comprimento de onda de 365 nm. Foi também verificado o perfil de fluorescência do diesel puro para futuras comparações, excitado também em 365 nm. Os resultados da Figura 30 eram esperados, contudo a diluição dl01 (1:100) apresentou uma intensidade baixa devido ao fato de estar muito concentrada, ocorrendo então o mesmo fenômeno de supressão de fluorescência que já foi relatado para o diesel.



Código interno: 15.10.07.CdSeHex.Diesel.nA.EM.pmcT.dl01.02.03.f15-2,5.365

Figura 30. Espectro de emissão de uma síntese de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator diluída em proporções diferentes de tolueno acompanhado do espectro de emissão do diesel S-10 puro.

Dispondo do perfil de cada amostra separadamente foi realizado um teste para verificar a interação entre uma mistura de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator, diesel S-10 e tolueno. O espectro de emissão que se encontra na Figura 31 mostra o comportamento do perfil de fluorescência desta mistura quando se varia o comprimento de onda de excitação. A proporção fixada de cada componente na mistura foi de 1 da síntese de CdSe, para 10 de diesel e 100 de tolueno, ou ainda, 1:10:100 de CdSe, diesel e tolueno, respectivamente. Analisando esta mistura de proporção fixa compreende-se que quando a excitação ocorre em comprimentos de onda mais próximos da região do ultravioleta, como por exemplo 365 nm, boa parte das moléculas que compõem a matriz do diesel que absorvem energia são excitadas e competem com a absorção das nanopartículas que originam o nanomarcador. Dessa forma, quanto mais longe da região do ultravioleta ocorrer a excitação, mais definido ficará o sinal da banda de emissão do nanomarcador.

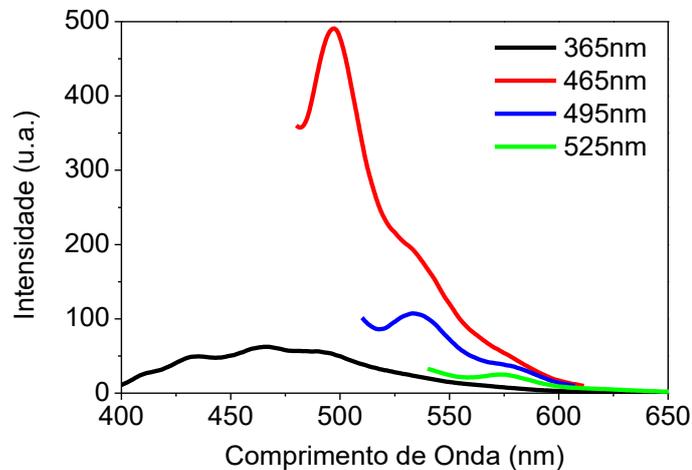


Código interno: 15.10.07.CdSeHex.D.T.nA.EM.pmcDeT.dl01:10:100.f15-2,5

Figura 31. Espectro de emissão da mistura de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator, diesel e tolueno nas proporções 1:10:100, respectivamente.

Em consequência dos resultados anteriores optou-se por realizar um teste para avaliar o poder de marcação do nanomarcador diretamente na matriz pura do diesel. A diluição foi do nanomarcador de CdSe sintetizado em hexadecano diluído em diesel puro na proporção de 1:1000.

Este teste que se encontra na Figura 32 foi feito variando os comprimentos de onda de excitação.

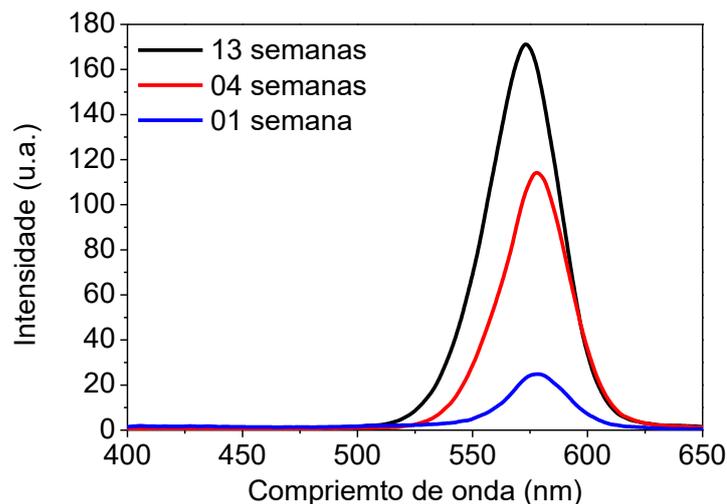


Código interno: 15.10.07.CdSeHex.nA.EM.pmcD.dl03.f15-2,5

Figura 32. Espectro de emissão do nanomarcador de CdSe em diesel na proporção de 1:1000, respectivamente.

Conclui-se pela Figura 32 que a proporção de diesel é 1000 vezes maior que a proporção de nanopartículas e, portanto, as excitações em comprimentos de onda mais baixos favorecem o diesel, como o comprimento de emissão do nanomarcador já é conhecido, em torno de 575 nm, pode-se observar que a excitação em 525 nm favorece a este nanomarcador.

Considerando que ao excitar o nanomarcador com comprimento de onda de 525 nm é possível obter uma definição mais precisa no sinal da fluorescência do nanomarcador, definiu-se as condições ideais de diluição e comprimento de onda de excitação realizando um teste comparativo final das 3 sínteses obtidas dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator diluídas em diesel. A melhor diluição foi a dl02 vista na Figura 29. Já o melhor comprimento de onda de excitação foi o de 525 nm indicado na Figura 32. Desse modo, foram obtidos os perfis de fluorescência na Figura 33 das três sínteses do novo nanomarcador obtido por uma síntese inédita em hexadecano aplicado no combustível diesel S-10 e fornecendo um sinal de fluorescência definido, característico da presença de um nanomarcador.

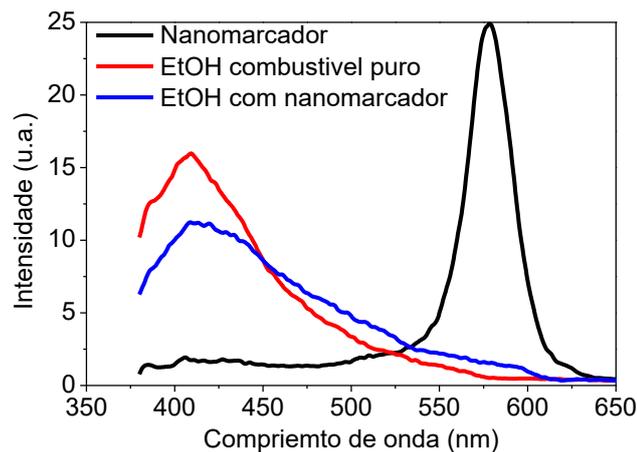


Código interno: 15.10.07.CdSeHex.nA.EM.pmcT.dl02.f15-2,5.525

Figura 33. Espectro de emissão comparando a síntese em triplicata dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator diluídas em diesel.

4.3.3.2 Aplicação do Nanomarcador em Etanol

O etanol combustível (EtOH) apresentou um resultado interessante quando misturado ao nanomarcador de CdSe sintetizado em hexadecano num único recipiente. Observa-se na Figura 34 que o perfil de fluorescência do etanol puro é modificado com a adição do nanomarcador e uma aparente destruição do nanomarcador ocorre. É possível observar tal fenômeno nas imagens da Figura 35, pois ocorre uma precipitação de material particulado no fundo do recipiente da amostra, como se o etanol afetasse a camada estabilizante do ponto quântico alterando suas cargas e acarretando na precipitação de material, não fluorescendo quando submetido a luz ultravioleta. Portanto, o nanomarcador perde suas propriedades estruturais e, conseqüentemente, óticas no etanol combustível. Esse fenômeno foi apenas registrado neste trabalho, novos estudos precisam ser realizados para explicar melhor a natureza deste fenômeno e o comportamento dos marcadores frente a combustíveis que possuem etanol em sua composição como é o caso da gasolina.



Código interno: 15.09.10.CdSeHex.E.nA.EM.pmcE.dl02.f15-2,5.365

Figura 34. Espectro de emissão do nanomarcador de CdSe sintetizado em hexadecano em único recipiente diluído em etanol combustível (EtOH).



Figura 35. Precipitação de material quando adicionado o nanomarcador de CdSe ao etanol combustível com pequenas agitações entre cada fase.

4.4 MERCADO POTENCIAL

O aumento de escala ou escalonamento, também conhecido pelo termo inglês “*scale up*”, é uma ferramenta bastante utilizada em cálculos de aumento de produção de determinado lote em linha de produção, redimensionamento de equipamentos, ou até mesmo para otimização de processos gerando mais lucros a custos reduzidos. No caso deste trabalho o aumento de escala está relacionado à ampliação da planta de produção de nanomarcador de CdSe, na transição da escala piloto laboratorial de desenvolvimento para a escala industrial de produção. Este conceito de ampliação aplicado à nanotecnologia já está sendo introduzido nas literaturas atuais (YUAN *et al.*, 2010) (PICKETT, MASALA e HARRIS, 2011).

O combustível óleo diesel foi destacado no Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015) como o combustível mais vendido dentre os derivados de petróleo nos últimos anos.

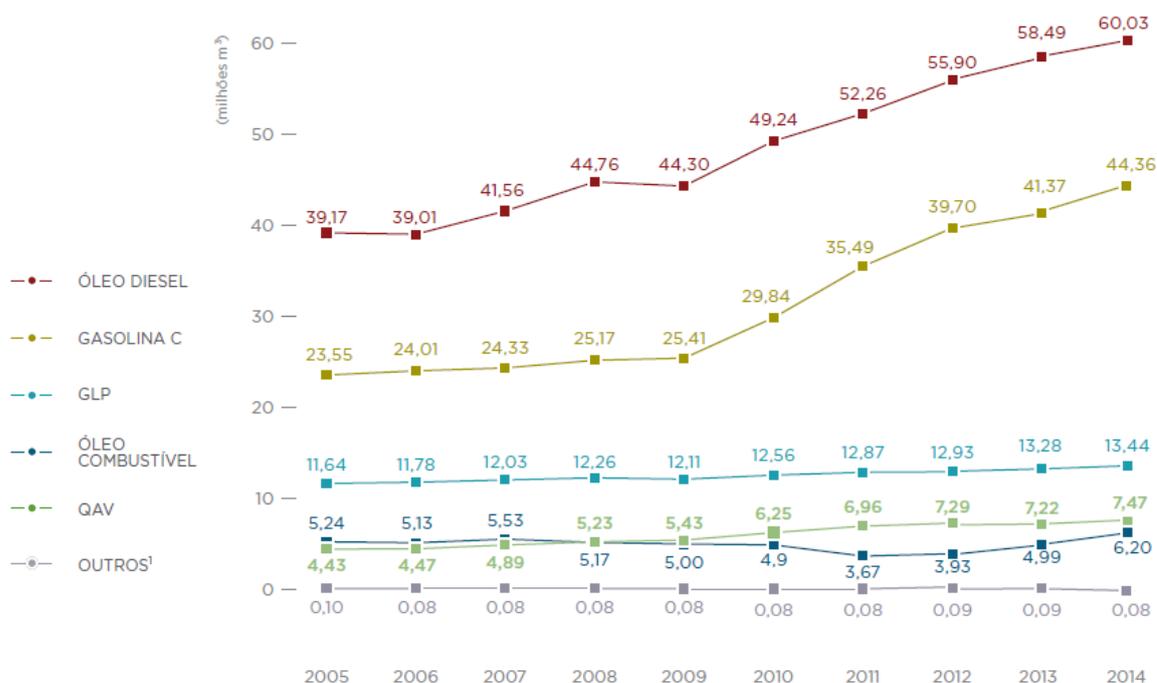


Figura 36. Evolução das vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados de petróleo – 2005-2014.

Fonte: (ANP, 2015)

Em dados quantitativos o volume comercializado do óleo diesel no ano de 2014 em todo território brasileiro foi de 60,032 milhões de m^3 . Como base de cálculo estimou-se marcar todo o diesel vendido no Estado de Pernambuco durante um ano, tomando como referência o valor destacado em vermelho na Tabela 1, sendo, portanto, 1,767 milhões de m^3 .

Considerando que a concentração de marcador em PMC (solvente) ou outros derivados de petróleo (combustíveis) exigida pela ANP deve ser de no máximo 1 ppm, o que equivale a 1 mg.kg^{-1} ou 1 mg.L^{-1} , calculou-se que para marcar todo o diesel comercializado no Brasil durante um ano, seriam necessários 1747 kg.ano^{-1} , que correspondem a aproximadamente $9,235 \text{ kmol.ano}^{-1}$ de nanomarcador de CdSe. São produzidos 1.2 mmol de CdSe considerando uma síntese laboratorial de rendimento 100%, portanto o fator de ampliação de escala é fixado em aproximadamente $7,7 \times 10^6$, podendo-se utilizar este valor para estimar a demanda em escala industrial dos materiais necessários para a produção. Com isso, a Tabela 2 foi construída partindo dos valores preestabelecidos para a síntese laboratorial de geração de nanopartículas de CdSe contendo precursores de selênio elementar e óxido de cádmio em presença

de ácido oleico e hexadecano, considerando em todo caso um rendimento de 100% para a síntese e também para a produção das nanopartículas.

Tabela 1. Vendas de óleo diesel, pelas distribuidoras, por grandes regiões e unidades da federação – 2015-2014

GRANDES REGIÕES E UNIDADES DA FEDERAÇÃO	VENDAS DE ÓLEO DIESEL PELAS DISTRIBUIDORAS (MIL M ³)										14/13 %
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
BRASIL	39.167	39.008	41.558	44.764	44.298	49.239	52.264	55.900	58.572	60.032	2,49
Região Nordeste	5.700	5.818	6.214	7.089	6.928	7.720	8.231	9.134	9.592	10.200	6,33
Maranhão	702	715	780	908	899	992	1.074	1.203	1.214	1.289	6,17
Piauí	319	324	335	397	388	440	444	519	550	594	7,93
Ceará	565	614	661	765	742	848	907	1.029	1.118	1.164	4,16
Rio Grande do Norte	339	359	358	377	388	409	437	518	563	631	12,19
Paraíba	334	336	354	368	368	404	429	467	483	502	4,03
Pernambuco	829	861	918	1.024	1.056	1.209	1.299	1.471	1.549	1.767	14,07
Alagoas	309	314	315	326	327	361	399	405	402	421	4,80
Sergipe	245	237	287	305	295	327	337	356	365	383	5,03
Bahia	2.059	2.060	2.206	2.619	2.465	2.729	2.905	3.166	3.349	3.447	2,94

Fonte: (ANP, 2015)

Tabela 2. Aplicação do fator de escala na transição da síntese laboratorial para o processo industrial

Síntese laboratorial	Fator de escala (Scale-up)		Processo Industrial anual	
Reagentes				
CdO	2,4 mmol	$7,7 \times 10^6$	18,5 kmol	2.373,0 kg
Se	1,2 mmol	$7,7 \times 10^6$	9,2 kmol	729,6 kg
Hexadecano	50 mL	$7,7 \times 10^6$	385×10^6 mL	385,0 m ³
Ácido Oleico	4,8 mmol	$7,7 \times 10^6$	37,0 kmol	10.439,8 kg
Produto Principal				
CdSe	1,2 mmol	$7,7 \times 10^6$	9,2 kmol	1.768,0 kg.ano ⁻¹

Portanto, o cálculo simplificado de ampliação do processo de produção (*scale up*) de nanopartículas, nos permite observar que é possível estimar os parâmetros de produção em larga escala na marcação de combustíveis ou qualquer outro solvente orgânico com propriedades similares ao diesel com conceitos básicos aplicando a casos de interesse econômico do próprio país.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento de pontos quânticos de CdSe em diesel e hexadecano trouxeram resultados importantes no ramo dos nanomarcadores fluorescentes. As sínteses realizadas em dois reatores mostraram que os nanomarcadores obtidos apresentam características óticas específicas de acordo com a metodologia de síntese escolhida. Foram obtidos nanomarcadores em diesel S10 que emitem fluorescência na região espectral da cor verde enquanto que os nanomarcadores sintetizados em hexadecano emitem fluorescência na cor laranja. As nanopartículas de CdSe sintetizadas através da metodologia de dois reatores são menos estáveis quando submetidos a tempos prolongados de aquecimento, permitindo alterações das propriedades óticas com o tempo.

A caracterização em equipamento portátil, fluorímetro da Ocean Optics, e em equipamento de bancada, espectrofluorímetro da PerkinElmer, apresentou bons resultados quanto a sensibilidade de detecção, sendo capaz de identificar as nanopartículas em diluições de até 1:1000 de volume de nanomarcador por volume de diluente. Os cálculos teóricos e empíricos da concentração dos nanomarcadores serviram como parâmetro semiquantitativo para destacar as variáveis de controle mais relevantes para a manipulação das sínteses de pontos quânticos. Foi através do modelo de cálculo empírico que foi possível obter concentrações abaixo de 1 ppm, como estabelecido pela ANP. Por ser uma primeira estimativa, a concentração obtida abaixo de 1 ppm por apenas uma síntese não pode ser considerada um resultado definitivo, será necessário explorar de forma mais estratégica a aplicação deste método em diversas sínteses repetidas.

A utilização de técnicas simples de caracterização envolvendo técnicas espectroscópicas de absorção e emissão por fluorescência diminuem os custos operacionais mostrando vantagens sobre outras técnicas de alto valor operacional, como a cromatografia. Além disso o método de análise proposto é confiável, rápido, barato, não subjetivo, não destrói a amostra analisada e conseqüentemente não exige adição de reagente revelador.

O estudo dos pontos quânticos de CdSe sintetizados por nova rota de síntese com hexadecano em um único reator apresentaram resultados bastante interessantes

como produto marcador. Foram descobertas nanopartículas que puderam ser sintetizadas com tempo síntese reduzido, sendo preparadas em até 30 minutos, resultado bastante otimizado em relação a síntese em dois reatores que apresenta tempo de maturação de 2 horas. Estas novas nanopartículas de CdSe apresentam emissão de fluorescência da região espectral do amarelo e são mais resistentes quando submetidas a aquecimentos com altas temperaturas em tempos prolongados, garantindo maior estabilidade das propriedades óticas mantendo-as praticamente inalteradas e apresentando perfis de fluorescência melhor definidos devido ao aparecimento de bandas de emissão mais estreitas, característica que garante a maior aplicabilidade dos pontos quânticos em relação aos corantes. Tais características são indicadores importantes para a marcação de solventes e derivados de petróleo. A aplicação de pontos quânticos como marcadores de combustíveis, especificamente do diesel S10, apresentaram resultados positivos, evidenciando a marcação do diesel por perfis espectrais de emissão de fluorescência característicos. Os testes de marcação realizados em etanol combustível não foram conclusivos e são necessários mais estudos sobre os fenômenos que foram observados neste trabalho.

Propõe-se para trabalhos futuros o desenvolvimento de uma técnica de medição que funcione como método quantitativo ou semiquantitativo para estimação da concentração dos nanomarcadores. Buscar novas rotas que garantam intensidades de fluorescência mais definidas, ou seja, com bandas de emissão mais estreitas para facilitar a comparação com corantes convencionais, avaliando se não existem moléculas orgânicas menos tóxicas para serem empregadas como marcadores de meios orgânicos. Desenvolver marcadores que possam ser aplicados em etanol combustível e líquidos similares. Escolher uma síntese específica para desenvolver estudos cinéticos e realizar planejamento estatístico para controlar os parâmetros de síntese de forma a otimizar o processo. Aplicar os nanomarcadores já desenvolvidos em diferentes matrizes de derivados de petróleo e caracterizar por técnicas diferentes da espectroscopia de fluorescência como difração de raio X, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, infravermelho, entre outras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2015. ISSN 1983-5884. Rio de Janeiro. 2015.
- ASGAONKAR, A. S. **Colorless petroleum marker dyes**. US20020038064-A1, 28 mar. 2002.
- ASGAONKAR, S. A.; DOSHI, H. **Use of carbonyl compounds as markers**. US5984983-A, 16 nov. 1999.
- ASHER, W. E.; CLARKE, R. H.; FARAHAT, M. S. **Apparatus for marking and identifying liquids**. US006881381-B1, 19 abr. 2005.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª. ed. Bookman, 2012. 1048p.
- BAE, W. K.; PARK, Y. S.; LIM, J.; LEE, D.; PADILHA, L. A.; MCDANIEL, H.; ROBEL, I.; LEE, C.; PIETRYGA, J. M.; KLIMOV, V. I. Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes. **Nature Communications**, v. 4, n. 2661, p. 1-8, 2013.
- BAI, M.; HUANG, S.; XU, S.; HU, G.; WANG, L. Fluorescent Nanosensors via Photoinduced Polymerization of Hydrophobic Inorganic Quantum Dots for the Sensitive and Selective Detection of Nitroaromatics. **Analytical Chemistry**. v. 87, p. 2383-2388. 2015.
- BANAVALI, R. M.; STEPHENS, R. W. **Chemical markers**. US7858373-B2, 28 dez. 2010.
- BÖHM, M. L.; JELICOE, T. C.; TABACHNYK, M.; DAVIS, N. J. L. K.; RIVAROLA, F. W. R.; DUCATI, C.; EHRLER, B.; BAKULIN, A. A.; GREENHAM, N. C. Lead Telluride Quantum Dot Solar Cells Displaying External Quantum Efficiencies Exceeding 120%. **Nano Letters**. v. 15, n. 12, p. 7987-7993. 2015.
- BRAGAGNOLO, G. M.; MAZZOCHIN, L. F.; GUEDES, C. L. B.; SCARMÍNIO, I. S. **Intemperismo fotoquímico de petróleo colombiano: análise por fluorescência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS)**. Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, 2002.
- BRAHMACHARI, S.; DEBNATH, S.; DUTTA, S.; DAS, P. K. Pyridinium based amphiphilic hydrogelators as potential antibacterial agents. Beilstein J. **Org. Chem.**, v. 6, p. 859-868, 2010.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP Nº 3, DE 19.1.2011 - DOU 20.1.2011. Disponível em:

<nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/janeiro/ranp_3_2011.xml>. Acesso em: 12 jan. 2016, 2011.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP Nº 13, DE 9.6.2009 - DOU 10.6.2009. Disponível em: <nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/junho/ranp_13_2009.xml>. Acesso em: 12 jan. 2016, 2009.

CAO, Y.; IRWIN, P. C.; YOUNSI, K. The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 11, n. 5, p. 797-807, 2004.

CHAN, P.-Y.; GOGNA, M.; SUAREZ, E.; AL-AMOODY, F.; KARMAKAR, S.; MILLER, B.I.; HELLER, E.K.; AYERS, J.E.; JAIN, F.C. Fabrication and Simulation of an Indium Gallium Arsenide Quantum-Dot-Gate Field-Effect Transistor (QDG-FET) with ZnMgS as a Tunnel Gate Insulator. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, n. 11, p. 3259-3266, 2013.

CHEN, M.; FENG, Y.; WANG, L.; ZHANG L.; ZHANG J. Study of palladium nanoparticles prepared from water-in-oil microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, Shanghai, v. 281, p. 119-124, 2006.

CONDE, J.P. Nanomateriais. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 2, n.97, p.57-59, 2005.

CORGOZINHO, C. N. C. **Utilização de Técnicas Espectrofluorimétricas e Quimiométricas na Análise de Biodiesel e de suas Misturas com Óleo Diesel**. Tese de Doutorado em Ciências. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. O. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. **Quím. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2026-2033, 2009.

DAI, J.; YANG, X.; HAMONB, M.; KONG, L. Particle size controlled synthesis of CdS nanoparticles on a microfluidic chip. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 385-390, 2015.

DESMONTS, L. B., REINHOUDT, D. N., CALAMA, M. C. Design of fluorescent materials for chemical sensing. **Chemical Society Reviews**, v. 36, p. 993-1017. 2007.

DIVYA, O.; MISHRA, A. K. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: A comparative study. **Analytica Chimica Acta**, India, v. 592, p. 82-90, 2007.

DUTTA, D.; THAKUR, D.; BAHADUR, D. SnO₂ quantum dots decorated silica nanoparticles for fast removal of cationic dye (methylene blue) from wastewater. **Chemical Engineering Journal**. v. 281, p. 482-490, 2015.

ELIÁŠ, Z.; LUNÁK JR., S.; VYNUCHAL, J.; LYCKA, A.; PADELKOVÁ, Z.; HRDINA, R. Structure, absorption and fluorescence of (bi)thiophene substituted methylenedipyrrolinones. **Journal of Molecular Structure**, v. 1043, p. 43-51, 2013.

EARLY K. T.; NESBITT, D. J. Ultrafast Laser Studies of Two-Photon Excited Fluorescence Intermittency in Single CdSe/ZnS Quantum Dots. **Nano Letters**. v. 15, p. 7781-7787. 2015.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Introdução ao refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 480p.

FANETTI, S.; CITRONI, M.; BINI, R. Pressure-Induced Fluorescence of Pyridine. **J. Phys. Chem. B**, v. 115, p. 12051-12058, 2011.

FLUOROPHORES. Fluorophores.Org: Database of Fluorescent Dyes, Properties and Applications. Disponível em: <<http://www.fluorophores.tugraz.at/>>. Banco de dados aberto. Acesso em: 15/01/2016.

FONTES, A.; BRASIL JUNIOR, A. G.; SANTOS, B. S.; LEITE, E. S.; PEREIRA, G. A. L.; CARVALHO, K. H. G. **Método de Marcação e Identificação de Derivados de Petróleo e Processo de Produção de Nanocristais Luminescentes**. BR10201302250, 03 set. 2013.

FONTES, A.; SANTOS, B. S. **Quantum Dots: Applications in Biology**. 2. ed. New York: Humana Press, 2014. v. 1, 2014. 258p.

FREDERICO, J. J.; DOSHL, H. A. **Method for detecting acid- and base-extractable markers**. US005962330-A, 05 out. 1999.

FRISWELL, M. R. **Method of preparing and utilizing petroleum fuel markers**. EP0803563-A1, 29 out. 1997.

FRISWELL, M. R.; HALLISY, M. J.; HINTON, M. P. **Acid extractable petroleum fuel markers**. US5490872-A, 13 fev. 1996.

GREEN, G. D.; SWEDO, R. J.; BUTTERICK, R. **Bisphenol a compounds useful as markers for liquid hydrocarbons and other fuels and oils**. US20140179955-A1, 26 jun. 2014.

GREEN, G. D.; SWEDO, R. J. **Marker compounds for liquid hydrocarbons and other fuels and oils**. EP2390304-B1, 30 nov. 2011.

GREEN, G. D.; SWEDO, R. J. **Ortho-phenylphenol compounds as markers for liquid hydrocarbons and other fuels and oils**. US8961624-B2, 24 fev. 2015.

GUIMARÃES, J. R.; AMAZONAS, J. G.; JUNIOR, C. A. B. S.; MELO, C. P.; LAKS, B.; NERO, J. D. On the fluorescence of pyrrole derivative oligomer. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, p. 1076-1081, 2008.

HIRAOKA, K.; HAMILL, W. H. Luminescence Emission and Excitation Spectra of Benzene and Alkane Thin Films under Slow Electron Impact at 77°K. **J. Phys. Chem.**, v. 77, n. 13, p. 1616-1620, 1973.

HO, K. S.; CHEN, Y. M. **Method for marking hydrocarbons with anthraquinones**. US6811575-B2, 02 nov. 2004.

HOOGLAND, S.; SUKHOVATKIN, V.; HOWARD, I.; CAUCHI, S.; LEVINA, L.; SARGENT, E. H. A solution-processed 1.53 μm quantum dot laser with temperature-invariant emission wavelength. **Optics Express**, v. 14, n. 8, p. 3273-3281, 2006.

KWAK, J.; LIM, J.; PARK, M.; LEE, S.; CHAR, K.; LEE, C. High-Power Genuine Ultraviolet Light-Emitting Diodes Based On Colloidal Nanocrystal Quantum Dots. **Nano Letters**. v. 15, p. 3793-3799. 2015.

LECHEL, T., BRÜDGAM, I.; REISSIG, H. U. Preparation of pyridine-3,4-diols, their crystal packing and their use as precursors for palladium-catalyzed cross-coupling reactions. **Beilstein J. Org. Chem**, v. 6, n. 42, p. 1-6, 2010.

LITANI-BARZILAI, I.; SELAB, I.; BULATOVA, V.; ZILBERMANB, I.; SCHECHTERA, I. On-line remote prediction of gasoline properties by combined optical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 339, n. 1-2, p. 193-199, 1997.

LIU, J. H.; FAN, J. B.; GU, Z.; CUI, J.; XU, X. B.; LIANG, Z. W.; LUO, S. L.; ZHU, M. Q. Green Chemistry for Large-Scale Synthesis of Semiconductor Quantum Dots. **Langmuir**, v. 24, n. 10, p. 5241-5244, 2008.

MAGRI, R.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Comportamento fotofísico do antraceno em sistemas micro-heterogêneos argilasurfactantes-íons metálicos. **Eclet. Quím.**, v. 34, n. 4, p. 1-13, 2009.

MARTINS, T. D. **Fotofísica de Hidrocarbonetos Aromáticos Condensados em Matrizes Poliméricas Vinílicas – Mecanismo de Alargamento Espectral**. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2001.

MUTAI, T.; CHEON, J. D.; TSUCHIYA, G.; ARAKI, K. 6-Amino-2,2':6',2"-terpyridines as highly fluorescent compounds-effect of the number of pyridine rings on fluorescence properties. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, p. 862-865, 2002.

NACKER, W. E. **Polymerizable dyes as taggants**. US6007744-A, 28 dez. 1999.

NOWAK, A. V. **Analyzing marker dyes in liquid hydrocarbon fuels**. US 4918020 A, 17 abr. 1990.

NOWAK, A. V. **Method for detecting a marker dye in aged petroleum distillate fuels**. US5304493-A, 19 abr. 1994.

NOWAK, A. V. **Method for determining adulteration of gasolines**. US005358873-A, 25 out. 1994.

NOZIK, A.J. Quantum dot solar cells, **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 14, n. 1-2, p. 115-120. 2002.

OCEAN OPTICS. Ocean Optics, Inc. 1989 - 2016. Disponível em: <http://oceanoptics.com/product-category/hr-series/>>. Acesso em: 19/01/2016.

OLIVEIRA, D.; BABA, K.; TEIZER, W.; KASAI, H.; OIKAWA, H.; NAKANISHI, H. Stopped-Flow Studies of the Formation of Organic Nanocrystals in the Reprecipitation Method. **Nanocrystal**, p. 165-184, 2011.

OLIVEIRA, T. S.; MANTOVANI, G. L.; WEBER, M. B.; MELO, C. V. P.; CASTRO, E. V. R. **Determinação de enxofre em diesel por fluorescência na região do ultravioleta e verificação da viabilidade na determinação em petróleo**. LABPETRO, Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

ORELUP, R. B. **Marker for Petroleum Fuels**. US4209302-A, 24 jun. 1980.

PANORAMA DA NANOTECNOLOGIA NO BRASIL E NO MUNDO. Série Cadernos da Indústria ABDI, Volume XIX. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), Brasília, 2010.

PANTOJA, A. P. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino**. Tese de doutorado. São Paulo, SP. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

PARKERS, J.; PARKERS, M. **Improved fuel markers**. EP2738154-A1, 04 jun. 2014.

PASCHOALINO, M.P.; MARCONE, G.P. S.; JARDIM, W.F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.

PEREIRA, M. G. C.; LEITE, E. S.; PEREIRA, G. A. L.; FONTES, A.; SANTOS, B. S. **Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists**. 1ª ed. Editora Elsevier. 2016. 514p.

PERKINELMER. PerkinElmer, Inc. 1998-2015. Disponível em: <www.perkinelmer.com/catalog/product/id/I2250107>. Acesso 19/01/2016.

PICKETT, N. L.; MASALA, O.; HARRIS, J. Commercial Volumes of Quantum Dots: Controlled Nanoscale Synthesis and Micron-Scale Applications. **Material Matters**, v.3, n.1, p. 1-7. 2011.

SCHWARZ, F. P.; WASIK, S. P. Fluorescence Measurements of Benzene, Naphthalene, Anthracene, Pyrene, Fluoranthene, and Benzo[e]pyrene in Water. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 524–528, 1976.

SHEN, H.; CAO, W.; SHEWMON, N. T.; YANG, C.; LI, L. S.; XUE, J. High-Efficiency, Low Turn-on Voltage Blue-Violet Quantum-Dot-Based Light-Emitting Diodes. **Nano Letters**. v. 15, n. 2, p. 1211-1216. 2015.

SIRAJ, N.; EL-ZAHAB, B.; HAMDAN, S.; KARAM, T. E.; HABER, L. H.; LI, M.; FAKAYODE, S. O.; DAS, S.; VALLE, B.; STRONGIN, R. M.; PATONAY, G.; SINTIM, H. O.; BAKER, G. A.; POWE, A.; LOWRY, M.; KAROLIN, J. O.; GEDDES, C. D.; WARNER, I. M. Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p.170-202, 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.1056p.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª ed. Editora Thomson, 2006.1124p.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9ª ed. Editora Cengage Learning, 2014.1072p.

SMITH, M. J. **Developer system for base reactable petroleum fuel markers**. US5672182-A, 30 set. 1997.

SMITH, M. J.; DESAI, B. **Colorless petroleum markers**. US6002056-A, 14 dez. 1999.

TALAPIN, D. P.; LEE, J. S.; KOVALENKO, M. V.; SHEVCHENKO, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 1, p. 389-458. 2010.

TSAI, M. L.; TU, W. C.; TANG, L.; WEI, T. C.; WEI, W. R.; LAU, S. P.; CHEN, L. J.; HE, J. H. Efficiency Enhancement of Silicon Heterojunction Solar Cells via Photon Management Using Graphene Quantum Dot as Downconverters. **Nano Letters**. v. 16, n. 1, p. 309-313. 2016.

VIEIRA, K. D. O.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Preparação e caracterização de nanomateriais contendo pontos quânticos de CdTe e nanotubos de carbono para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. **Revista Vozes dos Vales: Publicações Acadêmicas**, p. 1-19. ISSN: 2238-6424. 2014.

WILKINSON, T. G.; DORLAND, E. **Marking fuel for authentication using quantitative and binary markers**. US8592213-B2 , 26 nov. 2013.

YAMAGUCHI, H.; HIGASHI, M. Anomalous fluorescence spectrum of azuleno[1,2-b]pyrrole. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 46, n. 12, p. 1719-1720, 1990.

YU, W. W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chem. Mater.** v. 15, n.14, p. 2854-2860, 2003.

YUAN, Y.; RIEHLE, F. S.; GU, H.; THOMANN, R.; URBAN, G.; KRÜGER, M. Critical Parameters for the Scale-Up Synthesis of Quantum Dots. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 9, p. 6041-6045, 2010.

ZHAO, S.; WOO, S. Y.; BUGNET, M.; LIU, X.; KANG, J.; BOTTON, G. A.; MI, Z. Three-Dimensional Quantum Confinement of Charge Carriers in Self-Organized AlGaIn Nanowires: A Viable Route to Electrically Injected Deep Ultraviolet Lasers. **Nano Letters**. v. 15, n. 12, p. 7801-7807. 2015.