



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AQUILES SILVA DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE DNAs PARA GASOLINA, DIESEL E ETANOL
BASEADOS EM MARCADORES FLUORESCENTES COM POTENCIAL
INDUSTRIAL**

Recife

2021

AQUILES SILVA DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE DNAs PARA GASOLINA, DIESEL E ETANOL
BASEADOS EM MARCADORES FLUORESCENTES COM POTENCIAL
INDUSTRIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.

Co orientadora: Profa. Dra. Elisa Soares Leite.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

N244d Nascimento, Aquiles Silva do.
Desenvolvimento de DNAs para gasolina, diesel e etanol baseados em marcadores fluorescentes com potencial industrial / Aquiles Silva do Nascimento. – 2021.
157 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.
Coorientadora: Profa. Dra. Elisa Soares Leite.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Combustíveis. 3. Marcadores. 4. Pontos quânticos. 5. Nanotecnologia. 6. Fluorescência. 7. Estudo cinético. I. Stragevitch, Luiz (Orientador). II. Leite, Elisa Soares (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-16

AQUILES SILVA DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE DNAs PARA GASOLINA, DIESEL E ETANOL
BASEADOS EM MARCADORES FLUORESCENTES COM POTENCIAL
INDUSTRIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 26 / 02 / 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Elisa Soares Leite (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao autor da existência, por ter me ensinado que a vida é o maior de todos os espetáculos, e por me fazer entender que pela renovação da mente adquirimos o direito de sermos livres e felizes. Ao que revela seus propósitos quando descobrimos quem somos e a quem pertencemos. Por nos mostrar seu amor através de um favor imerecido e irresistível, nos ensinando a viver para servir. Ao que tem sob seu controle todas as coisas, Deus.

À minha esposa e amiga Tássia Nascimento, por me ensinar a suportar, a batalhar quase sem forças, a correr em busca deste sonho, nossa conquista.

Aos meus pais Antônio e Arquiléa por todo amor, carinho, cuidado e dedicação, entusiastas dos meus sonhos. Aos meus irmãos Rainy e Anderson e meu primo Fagner, um verdadeiro irmão, incentivadores dessa caminhada. À minha sogra Regina, ao meu sogro Marconde e ao meu cunhado Kleberson por todas as palavras de conforto e sabedoria. Bem como o apoio de todos os familiares e amigos que entraram nesta fascinante jornada, a todos minha gratidão.

Ao professor Luiz Stragevitch, por toda confiança e apoio em prol do desenvolvimento desse projeto. À professora Elisa por toda paciência e dedicação, ensinando que o amadurecimento é fruto de muito esforço, planejamento e foco. Às professoras Beate e Adriana por contribuírem com sua experiência e atenção para o aprimoramento de todo trabalho, juntamente com os demais integrantes do Grupo NanoPEtro. A todos os professores e servidores da Pós-Graduação em Engenharia Química que auxiliaram diretamente e indiretamente. Aos amigos de jornada acadêmica André, Dayane, Nadson e Rafael que dividiram experiências e multiplicaram felicidade mesmo em momentos difíceis, mostrando que quando somamos forças atravessamos obstáculos que nunca conseguiríamos sozinhos.

Ao Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco (LAC-UFPE), vinculado ao Departamento de Engenharia Química pertencente ao Centro de Tecnologia e Geociências e integrado ao LITPEG (Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis), com o apoio de toda supervisão e técnicos, além de toda estrutura fornecida, bem como à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro neste projeto de inovação tecnológica e capacitação profissional.

RESUMO

Marcadores químicos são usados atualmente para detecção de fraudes e adulterações em combustíveis num âmbito internacional. No presente trabalho, foi avaliada a marcação de combustíveis de naturezas diferentes: o etanol hidratado combustível, o diesel S10 e a gasolina. Foram desenvolvidos três tipos distintos de marcadores e as técnicas de espectroscopia de absorção eletrônica e emissão ou fluorescência foram empregadas como métodos de detecção. Inicialmente, foi desenvolvido um marcador de formulação sigilosa totalmente atóxico e de custo mínimo para etanol combustível. Esse marcador proporcionou uma marcação invisível em concentrações de ppb. Também foi submetido a testes de remoção física e química por meio de adsorventes e por degradação em alta temperatura. Assim, desenvolveu-se um marcador nacional com tecnologia de marcação apropriada para ser transferida para alguma empresa distribuidora de combustíveis, dependendo desta distribuidora a realização de testes destes marcadores no transporte do etanol e armazenamento nos postos de combustíveis. Em seguida, foram desenvolvidos nanocristais fluorescentes semicondutores do tipo pontos quânticos de CdSe como uma nova classe de nanomarcadores de combustíveis. Os resultados para as novas metodologias de preparação de CdSe mostraram uma fluorescência brilhante e multicolorida, cobrindo quase todo o espectro visível quando excitado em um único comprimento de onda. Esta classe de nanomarcadores apresentou algumas vantagens em relação aos marcadores tradicionais constituídos por moléculas orgânicas, como alto potencial de detecção de forma barata, rápida e segura, emissão de fluorescência em comprimentos de onda multicoloridos, alta fotoestabilidade e facilidade de procedimentos de preparação. Assim, foi comprovado o potencial de marcação destes nanocristais nos combustíveis diesel S10 e gasolina. Além disso, foram utilizadas equações empíricas obtidas na literatura para determinação do diâmetro médio e da concentração desses pontos quânticos de CdSe, bem como da técnica de difração de raios-X para avaliação da sua morfologia. Foram também realizados estudos sobre a cinética de nucleação e crescimento destes nanocristais que contribuíram na compreensão de detalhes da síntese coloidal por automontagem (*self-assembly*) destes pontos quânticos. Outra nova classe de marcadores explorada foram os

pontos quânticos de carbono. Embora os estudos realizados tenham sido iniciais, estes apresentaram vantagens sobre os pontos quânticos tradicionais, como procedimento de preparação mais simples e de menor custo, serem livres de elementos tóxicos como o cádmio e terem propriedades ópticas semelhantes. Para fins tecnológicos, pelo menos um dos marcadores desenvolvidos no presente trabalho, aplicado em concentrações mínimas, mostrou-se competitivo no setor de combate à fraude e adulteração de combustível. Adicionalmente, o uso de nanocristais pontos quânticos como nanomarcadores de combustíveis foi um desenvolvimento tecnológico inédito no mundo.

Palavras-chave: combustíveis; marcadores; pontos quânticos; nanotecnologia; fluorescência; estudo cinético.

ABSTRACT

Chemical markers are currently used to detect fraud and adulteration on fuel internationally. In the present work, the marking of different kind of fuels was evaluated: hydrous ethanol fuel, S10 diesel and gasoline. Three distinct types of markers were developed and the spectroscopy techniques of electronic absorption and emission or fluorescence were employed as detection methods. Initially, a marker for ethanol fuel with secret formulation was developed, completely non-toxic and with minimal cost. This marker provided an invisible marking in ppb concentration. It also has been subjected to tests of physical and chemical removal by using adsorbents and by degradation at high temperature. Thus, a national marker with appropriate marking technology was developed to be transferred to a fuel distribution company, depending on this distributor to carry out tests of these markers in the transport of ethanol and storage at the gas stations. Then, fluorescent semiconductor nanocrystals of the CdSe quantum dot type were developed as a new class of fuel nanomarkers. The results for the new CdSe preparation methodology showed a bright and multicolored fluorescence, covering almost the entire visible spectrum when excited by a single wavelength. This class of nanomarkers showed some advantages over traditional markers consisting of organic molecules, such as high detection potential in a cheap, fast and safe way, fluorescence emission in multicolored wavelengths, high photostability and ease of preparation procedures. Thereby, the marking potential of these nanocrystals in diesel fuel and gasoline was proven. In addition, empirical equations obtained in the literature were used to determine the average diameter and concentration of these CdSe quantum dots. The X-ray diffraction technique was used to evaluate their morphology. Studies were also performed on the nucleation and growth kinetics of these nanocrystals that contributed to the understanding of details of the self-assembly colloidal synthesis of these quantum dots. Another new class of markers explored in this work was the carbon quantum dots. Although the studies carried out have been initial, they showed advantages over traditional quantum dots, as simpler synthetic procedure and less costly, being free of toxic elements like cadmium and having similar optical properties. For technological purposes, at least one of the markers developed in the present work, applied in minimum concentrations, proved to be competitive in the

sector of combating fuel fraud and adulteration. Additionally, the use of quantum dots as fuel nanomarkers was a new technological development in the world.

Keywords: fuels; markers; quantum dots; nanotechnology; fluorescence; kinetic study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cromatograma da Gasolina pré-evaporada (a) não marcada e (b) marcada com tetracosano, destacando o pico n-C ₂₄ do marcador.	30
Figura 2 – Espectro de massa dos combustíveis (a) gasolina, (b) querosene e (c) diesel. Esses combustíveis já continham moléculas derivadas de piridinas em destaque na figura que foram usadas como marcadores após serem tornadas polares.	32
Figura 3 – (a) Espectro de emissão em função da distribuição do tamanho do ponto quântico (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.	45
Figura 4 – Ilustração esquemática de um éxciton em um material semiconductor.	47
Figura 5 – Comprimentos de onda do espectro visível.	48
Figura 6 – Estrutura química dos pontos quânticos de carbono.....	50
Figura 7 – Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente, ou diagrama de Jablonski.....	52
Figura 8 – Transformação dos precursores em monômeros, dos monômeros em núcleos e dos núcleos em nanocristais à medida que a temperatura aumenta.	59
Figura 9 – (a) Espectros de absorção das diluições do marcador DNA-EHC em etanol hidratado combustível e (b) ampliação da escala para melhor visualização das concentrações mais diluídas.	75
Figura 10 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do marcador DNA-EHC na concentração 10 ⁻⁶ M em etanol hidratado combustível (EHC) com e sem o revelador em sigilo (R).	76
Figura 11 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do marcador DNA-EHC na concentração 10 ⁻⁴ M em etanol hidratado combustível antes e após o teste de estabilidade térmica.	78

Figura 12 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do marcador DNA-EHC na concentração 10^{-4} M em etanol hidratado combustível antes e após o teste em meios adsorventes.....	79
Figura 13 – Espectro de fluorescência dos PQs de CdSe após 30 e 120 min de síntese. O nanomarcador foi disperso em tolueno na proporção em volume de 1:100 (nanomarcador:tolueno). Foram utilizadas fendas de 15,0 e 2,5 nm e o comprimento de onda de excitação foi de 365 nm.....	81
Figura 14 – Três amostras de diferentes bateladas de produção do nanomarcador CdSe sob luz UV após (a) um e (b) dois anos de produção, mostrando sua longa validade em tolueno.	82
Figura 15 – Espectros típicos de absorção e emissão dos PQs de CdSe diluídos na proporção volumétrica de 1:100 (nanomarcador:tolueno). Foram utilizadas fendas de 15,0 e 2,5 nm e o comprimento de onda de excitação foi de 365 nm.	83
Figura 16 – Padrão de difração de raios X (DRX) dos pontos quânticos de CdSe. Inclusão de fotografias mostrando (a) a precipitação parcial dos PQs de CdSe após adição de etanol PA e (b) o porta-amostra preenchido com os nanocristais precipitados.....	84
Figura 17 – Fotografia de todas as alíquotas retiradas durante a síntese de nanocristais de CdSe a (210 ± 1) °C (a) sob a luz visível e (b) sob uma radiação UV de 365 nm. A variação de coloração emitida pelas amostras mostra a diferença do tamanho dos nanocristais sintetizados.....	88
Figura 18 – (a) Espectro de absorção dos pontos quânticos de CdSe em tempos de coleta diferentes durante a síntese à 210 °C e (b) uma curva de absorção característica destes pontos quânticos destacando o primeiro, o segundo e o terceiro máximo de absorção, λ_1 , λ_2 e λ_3 , respectivamente.	90
Figura 19 – Relação do diâmetro dos pontos quânticos de CdSe com o comprimento de onda do primeiro máximo de absorção obtido por equações empíricas propostas por Yu et al. (2003) e Jasieniak et al. (2009). Os valores de dispersão de diâmetros médios dos pontos quânticos para todos os tempos e temperaturas de síntese foram de 25% em média. Os valores foram estimados usando-se o half width at half	

maximum (HWHM) do primeiro máximo de absorção para cada tempo e temperatura.91

Figura 20 – Relação da absortividade molar dos pontos quânticos de CdSe com a energia referente ao primeiro máximo de absorção obtido por equações empíricas propostas por Yu et al. (2003) e Jasieniak et al. (2009). Os valores de dispersão de absortividade molar médios dos pontos quânticos para todos os tempos de síntese na temperatura de 210 °C, de acordo com a variação de tamanho, foram de 66% para Yu e 22% para Jasieniak em média. Os valores foram estimados usando-se o *half width at half maximum* (HWHM) do primeiro máximo de absorção para cada tempo na temperatura de 210 °C.93

Figura 21 – Parâmetros experimentais referentes aos diâmetros dos PQs de CdSe obtidos ao longo dos tempos de síntese para as cinco temperaturas estudadas.94

Figura 22 – Parâmetros experimentais da concentração de PQs de CdSe com relação ao tempo de síntese à 210 °C, referente à cinética de nucleação e crescimento de nanocristais.96

Figura 23 – Quantidade de número de átomos em um PQ ao longo do tempo de reação, referente à síntese realizada a 210 °C.99

Figura 24 – Comportamento do rendimento com a evolução do tempo de reação para as sínteses realizadas em todas as temperaturas estudadas.100

Figura 25 – Ajuste da curva de crescimento de cristais (*rp*) desenvolvida por Myers e Fanelli (2019) aos dados obtidos inicialmente pela equação empírica proposta por Jasieniak et al., (2009), aplicados para a síntese realizada a 210 °C.103

Figura 26 – Curva de destilação para a amostra de diesel utilizada neste trabalho comparada com Aburudyna et al. (2015).107

Figura 27 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da amostra de diesel combustível utilizada neste trabalho. Fendas de excitação e emissão: 10,0 e 2,5 nm, respectivamente.107

Figura 28 – Espectros de absorção de uma amostra de diesel S10 puro e de amostras de diesel S10 contendo o nanomarcador de CdSe. A linha pontilhada

destacou a eficiência da marcação para comprimentos de onda acima de 550 nm pela intensificação do sinal da absorbância.	108
Figura 29 – Espectro de fluorescência de uma amostra de diesel S10 pura e de outra amostra de diesel S10 contendo o nanomarcador de CdSe. Fendas de 10,0 nm e 2,5 nm e comprimento de onda de excitação de 365 nm. A linha pontilhada destacou a eficiência da marcação para comprimentos de onda acima de 550 nm pela intensificação da intensidade de fluorescência.	108
Figura 30 – Curva de destilação da amostra de gasolina utilizada neste estudo em comparação com Oliveira et al. (2004).	113
Figura 31 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da amostra de gasolina utilizada para estudo. Fendas de excitação e emissão: 15 e 5 nm, respectivamente.	113
Figura 32 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da gasolina marcada com quatro diferentes marcadores de fluorescência produzidos a 210 °C. Comprimento de onda de excitação de 365 nm. Fendas de excitação e emissão: 15 e 5 nm, respectivamente.	115
Figura 33. Espectro de (a) absorção e (b) fluorescência de uma combinação de três PQs de CdSe diferentes usados simultaneamente para marcar a gasolina. Os PQs utilizados foram obtidos em tempos de reação de 10, 30 e 120 min a 210 °C.	115
Figura 34 – Perfil espectral da absorção, excitação e emissão dos PQCs sintetizados. Inclusão de fotografias obtidas (a) sob luz visível e (b) sob radiação UV.	119
Figura 35 – Comportamento do perfil espectral de fluorescência dos PQCs sintetizados a partir da gelatina em pó comercial após excitados em comprimentos de onda diferentes (a) com variação de intensidade e (b) por curvas normalizadas. A proporção de PQC em água foi de 1:10 (v/v).	120
Figura 36 – Perfil espectral obtido pela técnica de absorção eletrônica dos PQC sintetizados em água destilada aplicados em etanol hidratado combustível (EHC). A linha pontilhada mostrou a eficiência da marcação para comprimentos de onda em torno de 324 nm pela intensificação do sinal da absorbância.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação das cores complementares no espectro visível.	51
Tabela 2 – Valores de parâmetros obtidos para o estudo cinético do crescimento de nanocristais de CdSe.	102
Tabela 3 – Caracterização do óleo diesel usado neste trabalho. ^a	106
Tabela 4 – Caracterização da gasolina usada neste trabalho. ^a	112

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Relação de Planck-Einstein	53
Equação 2 – Equação do cálculo da absorbância, lei de Beer-Lambert	54
Equação 3 – Equação empírica proposta por Yu <i>et al.</i> (2003) usada para o do cálculo do diâmetro da partícula.	55
Equação 4 – Equação empírica proposta por Jasieniak <i>et al.</i> (2009) usada para o do cálculo do diâmetro da partícula.	55
Equação 5 – Equação empírica proposta por Yu <i>et al.</i> (2003) usada para o cálculo da absortividade molar	56
Equação 6 – Equação empírica proposta por Jasieniak <i>et al.</i> (2009) usada para o do cálculo da absortividade molar	56
Equação 7 – Equação alternativa do cálculo da absorbância, lei de Beer-Lambert..	56
Equação 8 – Equação empírica proposta por Yu <i>et al.</i> (2003) usada para o cálculo da concentração.....	57
Equação 9 – Equação empírica proposta por Jasieniak <i>et al.</i> (2009) usada para o do cálculo da concentração.....	57
Equação 10 – Equação de Scherrer usada para o cálculo do diâmetro da partícula	58
Equação 11 – Equação proposta por Myers e Fanelli (2019), usada para o cálculo do raio da partícula no estudo cinético.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC	American Association of Textile Chemists and Colourist
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Banda de condução
BS	British Standards Institution
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
FWHM	Full width at half maximum
GLC	Gas-liquid chromatography
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPLC	High performance liquid chromatography
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infra-red (infravermelho)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MIMS	Membrane inlet mass spectrometry
MS	Mass spectrometry
NO _x	Compostos nitrogenados formados na combustão
PA	Pureza analítica
PCA	Principal Component Analysis
PLS-DA	Partial Least Squares - Discriminant Analysis
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilhão
PQ	Ponto quântico
PQC	Ponto quântico de carbono
QD	Quantum dot
SDC	Society of Dyers and Colourists

UV	Ultravioleta
v/v	Proporção em volume de diluído por volume de diluente
V-EASI	Venturi Easy Ambient Sonic-Spray Ionization
XRD	X-ray diffraction

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro cinético adimensional, Myers e Fanelli (2019)
A	Absorbância
$[A]$	Concentração de produtos, $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
A_c	Aresta do cubo, $[\text{nm}]$
b	Parâmetro cinético, Myers e Fanelli (2019), $[\text{m}^{-1}]$
c	Velocidade da luz, $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
c'	Fator adimensional característico do cristalito
C_n	Cadeia carbônica, sendo “n” igual ao número de carbonos presente
$[Cd]_{eq}$	Concentração de precursor de cádmio em equilíbrio, $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
$[Cd]_0$	Concentração inicial de precursor de cádmio, $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
d	Constante de difusão, $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
D	Diâmetro da partícula, $[\text{nm}]$
E_g	<i>Band gap</i> , $[\text{eV}]$
$f(r_{p0})$	Função do raio da partícula, Myers e Fanelli (2019)
G	Parâmetro cinético, $[\text{s}^{-1}]$
h	Constante de Planck, $[\text{J} \cdot \text{s}]$
I_0	Intensidade da luz incidente, $[\text{J}]$
I_1	Intensidade da luz transmitida, $[\text{J}]$
l	Caminho óptico, $[\text{cm}]$
m	Massa, $[\text{g}]$
MM_{CdSe}	Massa molar do CdSe, $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$
n	Número de mols, $[\text{mol}]$
N_{Av}	Número de Avogadro
$N_{\text{pares CdSe}}$	Número de pares de seleneto de cádmio
N_0	Densidade de partículas formadas de CdSe, $[\text{m}^{-3}]$
P	Pressão, $[\text{atm}]$
$[QD_{Cd_nSe_n}]$	Concentração de nanocristais de CdSe no solvente, $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
R	Rendimento, $[\%]$
r_m	Raio máximo, $[\text{nm}]$
r_p	Raio da partícula, Myers e Fanelli (2019), $[\text{nm}]$

$[Se]_{consumido}$	Concentração de selênio consumido, [mol·L ⁻¹]
$[Se]_i$	Concentração de selênio presente no início da reação, [mol·L ⁻¹]
$[Se]_{livre}$	Concentração de selênio livre, [mol·L ⁻¹]
T	Temperatura, [°C]
V	Volume, [m ³]
V_{GE}	Volume de gases de exaustão, [L]
V_m	Volume molar, [m ³ ·mol ⁻¹]
β	Alargamento da linha a metade da intensidade máxima do difratograma, [rad]
ΔE	Diferença de energia, [eV]
ΔE_{HWHM}	Fator de normalização, Jasieniak <i>et al.</i> (2009), [eV]
$\Delta E'_{HWHM}$	Média dos valores do parâmetro ΔE_{HWHM} para as amostras medidas, [eV]
$\Delta \lambda_{HWHM}$	Fator de normalização, Yu <i>et al.</i> (2003), [nm]
$\Delta \lambda'_{HWHM}$	Média dos valores do parâmetro $\Delta \lambda_{HWHM}$ para as amostras medidas, [nm]
ε	Absortividade molar ou coeficiente de extinção, [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
E_{1s}	Energia do primeiro máximo de absorção, [eV]
θ	ângulo de difração, [rad]
k	Constante de velocidade da reação na superfície da partícula, [m·s ⁻¹]
λ	Comprimento de onda do fóton, [nm]
λ_{RX}	Comprimento de onda usado na técnica de difração de raios-X, [nm]
ν	Frequência, [s ⁻¹]
ρ	Densidade da blenda de zinco, [g·cm ⁻³]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
2.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMBUSTÍVEIS.....	26
2.2	TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO E METODOLOGIAS DE MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS.....	28
2.3	CORANTES.....	43
2.4	NANOCRISTAIS PONTOS QUÂNTICOS.....	45
2.5	CORES.....	51
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	51
2.6.1	Caracterização Óptica.....	52
2.6.2	Caracterização Estrutural.....	57
2.7	CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS.....	58
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	66
3.1	ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS DO DIESEL S10 E DA GASOLINA.....	66
3.2	DESENVOLVIMENTO DO MARCADOR DNA-EHC CONFIDENCIAL E METODOLOGIA DE TESTES.....	67
3.3	METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe.....	69
3.4	METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe ADAPTADA PARA O ESTUDO CINÉTICO.....	70
3.5	METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO.....	71
3.6	DILUIÇÃO DOS MARCADORES.....	72
3.7	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS NANOMARCADORES.....	72
3.8	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS NANOMARCADORES...	73
4	RESULTADOS.....	74

4.1	MARCADOR DNA-EHC DE FORMULAÇÃO CONFIDENCIAL PARA ETANOL COMBUSTÍVEL.....	74
4.1.1	Aplicação do DNA-EHC como Marcador Invisível de Etanol Combustível.....	74
4.1.2	Avaliação do DNA-EHC em Testes de Estabilidade e Remoção..	77
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe.....	80
4.2.1	Preparação Inicial dos Pontos Quânticos de CdSe.....	80
4.2.2	Caracterização Inicial dos Pontos Quânticos de CdSe.....	82
4.2.3	Estudo Cinético da Preparação de Pontos Quânticos de CdSe..	86
4.2.3.1	Cinética Experimental da Preparação dos Pontos Quânticos de CdSe.....	86
4.2.3.2	Avaliação dos Parâmetros Espectrais dos Nanocristais de CdSe.....	89
4.2.3.3	Determinação e Avaliação dos Parâmetros Obtidos por Equações Empíricas.....	91
4.2.3.4	Determinação do Número de Átomos e Rendimento dos Pontos Quânticos de CdSe.....	98
4.2.3.5	Avaliação da constante cinética de reação na superfície (k) e de difusão (d).....	101
4.3	NANOMARCADOR TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe PARA DIESEL.....	105
4.3.1	Caracterização do Combustível Diesel S10.....	105
4.3.2	Aplicação e Detecção do Nanomarcador de CdSe em Combustível Diesel S10.....	107
4.4	NANOMARCADOR TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe PARA GASOLINA.....	111
4.4.1	Caracterização da Gasolina Tipo C.....	111
4.4.2	Aplicação e Detecção do Nanomarcador de CdSe no Combustível Gasolina Tipo C.....	114
4.4.2.1	Parâmetros Espectrais da Gasolina Marcada.....	114
4.4.2.2	Concentração de Pontos Quânticos Nanomarcadores em Gasolina (ppm).....	116

4.5	NANOMARCADOR ATÓXICO TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO.....	116
4.5.1	Considerações Ambientais sobre o Nanomarcador Contendo Cádmio.....	116
4.5.2	Síntese e Caracterização dos Pontos Quânticos de Carbono.....	118
4.5.3	Aplicação e Detecção do Nanomarcador de Pontos Quânticos de Carbono em Etanol Hidratado Combustível.....	121
4.5.4	Avaliação de Outras Rotas Sintéticas de Pontos Quânticos de Carbono.....	122
5	CONCLUSÃO.....	126
	REFERÊNCIAS.....	128
	APÊNDICE A – TABELAS CONTENDO OS PARÂMETROS OBTIDOS PELAS EQUAÇÕES EMPÍRICAS DE CINÉTICA QUÍMICA PARA OS NANOMARCADORES DE CDSE.....	135
	APÊNDICE B – CÁLCULO DO NÚMERO MÉDIO DE ÁTOMOS PRESENTES NOS PONTOS QUÂNTICOS DE CDSE.....	138
	APÊNDICE C – CÁLCULO DO RENDIMENTO DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CDSE.....	142
	APÊNDICE D – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO EM PPM DOS NANOMARCADORES DE CDSE EM GASOLINA.....	144
	APÊNDICE E – CÁLCULO DA QUANTIDADE DE CÁDMIO LANÇADO NO AMBIENTE DURANTE A COMBUSTÃO DE 1L DE GASOLINA CONTENDO NANOMARCADORES DE CDSE.....	146
	APÊNDICE F – ARTIGO PUBLICADO.....	150
	APÊNDICE G – MANUSCRITO PARA SUBMISSÃO EM REVISTA.....	156

1 INTRODUÇÃO

A prática de evasão fiscal no mercado dos combustíveis ainda é muito comum, mesmo havendo políticas de combate na fiscalização destes produtos por órgãos competentes (BRASIL, 2009). A redução de subsídios em alguns derivados de petróleo de menor valor agregado, o aumento na taxa de impostos sobre produtos de maior valor agregado, como a gasolina ou diesel, e a liberação destes produtos para importação e exportação, contribuíram para o crescimento das ocorrências de fraudes dessa natureza.

A identificação de adulteração nos combustíveis é uma tarefa complexa, principalmente quando se tem a adição extra de um hidrocarboneto da matriz combustível ou misturas destes. Em uma quantidade muito baixa de adulterante adicionada é praticamente impossível quantificar ou até mesmo qualificar o composto adicionado, visto que não existe um combustível padrão para comparação dos resultados (TAKESHITA *et al.*, 2008). Nesse sentido, cada região do mundo tem combustíveis com ligeiras diferenças nas suas composições. Esta semelhança na composição entre hidrocarbonetos e combustíveis torna o controle dos padrões de identificação uma tarefa analítica desafiadora, exigindo métodos analíticos seletivos e sensíveis (SPARRAPAN, EBERLIN e ALBERICI, 2011).

Por possuir um valor de mercado mais elevado, a gasolina comercial é alvo de fraudes por diversas formas, como por adição de álcool anidro em excesso, querosene, óleo diesel, solventes petroquímicos refinados mais baratos, entre estes, os diluentes de tinta, solvente de borracha, e outros componentes da própria matriz da gasolina (TAKESHITA *et al.*, 2008). É conhecido que tais práticas afetam de forma negativa o desempenho dos combustíveis nos motores, acarretando em menor durabilidade do motor, causando danos que são imperceptíveis e em muitos casos irreversíveis, aceleração da corrosão nos componentes automobilísticos, aumento dos riscos em impactos ambientais devido à emissão de vapores e gases tóxicos como os gases monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x) e ainda corroborando para a evasão fiscal provocando uma elevação dos preços dos combustíveis (SPARRAPAN, EBERLIN e ALBERICI, 2011). Outras práticas fraudulentas são a comercialização ilegal e roubos de combustíveis por dutos de

distribuição, devido a passagem de grandes volumes em um curto intervalo de tempo.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu em 2009 a obrigatoriedade de adição de marcador a determinados solventes e derivados de petróleo, de acordo com a Resolução ANP nº13 de 9.6.2009 – DOU 10.6.2009 (BRASIL, 2009). Entretanto, apenas empresas internacionais fornecem o produto marcador para a ANP e ainda não existe uma tecnologia brasileira competitiva como alternativa. De acordo com a ANP, o marcador deve ser uma substância identificável, qualitativa e quantitativamente, com concentração máxima de 1 ppm quando adicionada ao derivado de petróleo. Outro critério é que o marcador não pode interferir nas características físico-químicas, no grau de segurança para manuseio e, além disso, não pode ser facilmente mascarado ou removido do produto marcado.

O interesse principal da marcação de certas frações derivadas de petróleo é evitar a sonegação fiscal garantindo um produto de qualidade ao consumidor. A utilização de marcadores torna possível aos órgãos competentes a fiscalização de combustíveis como álcool combustível, diesel e gasolina. Outras razões para a marcação dos combustíveis são a prevenção contra roubo na sua distribuição e a localização de vazamentos. Nesses casos, são utilizados marcadores invisíveis para os combustíveis por questões de interesse comercial e de segurança, também conhecidos como “DNA combustível”. No presente trabalho, foram desenvolvidos um marcador químico confidencial chamado “DNA-EHC” e também nanopartículas tipo pontos quânticos aplicados como marcadores nos principais combustíveis automotivos comercializados no Brasil: etanol hidratado combustível, diesel S10 e gasolina.

Os marcadores e métodos de marcação usados neste trabalho foram invenções inéditas no mundo de acordo com nosso conhecimento, quando comparadas com resultados descritos em patentes de marcadores aplicados a combustíveis. Por meio de uma busca arbitrária, foram selecionadas dez patentes entre as mais relevantes e referentes ao tema marcador de combustível - “*Fuel Marker*”. Essa pesquisa foi realizada no banco de patentes google.com/patentes e foi obtido parte do material científico-tecnológico que serviu como comparação para

o desenvolvimento deste projeto (ORELUP, 1980; FRISWELL, HALLISY e HINTON, 1996; BANAVALI e STEPHENS, 2010; SMITH, 1997; GREEN e SWEDO, 2011, 2015; ASGAONKAR e DOSHI, 1999; NACKER, 1999; SMITH *et al.*, 1999; HO e CHEN, 2004). Tanto nestas quanto em outras patentes estudadas foram encontradas vantagens e limitações de algumas metodologias de marcação. De forma geral, o método proposto para detecção e caracterização dos marcadores desenvolvidos neste trabalho científico e tecnológico se baseou na espectroscopia de fluorescência. A técnica consiste na exposição do combustível marcado à luz ultravioleta e detecção da sua luminescência por um fluorímetro, equipamento bastante comum em laboratórios de química que gera resultados com rapidez e custos relativamente baixos, quando comparado a outras técnicas de análise, como por exemplo a cromatografia gasosa (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

O objetivo geral deste trabalho de pesquisa foi o desenvolvimento de marcadores ou “DNAs” de combustíveis que apresentassem tecnologia inovadora com potencial competitivo de comercialização. Os avanços nessa linha de pesquisa resultaram em duas patentes depositadas e um artigo publicado em revista com Qualis A1 indexada internacionalmente, além desses, conteúdo para o segundo artigo (FONTES *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2017, 2019).

De forma específica, este trabalho teve como objetivo inicial descobrir um marcador invisível comercializável servindo como DNA para combustíveis automotivos nacionais. Outro objetivo foi estudar nanomateriais como potenciais marcadores.

Foram realizados testes químicos com um marcador de formulação sigilosa desenvolvido neste trabalho, avaliando a estabilidade térmica e separação física do marcador quando submetido a um procedimento de destilação em um evaporador rotatório e a remoção do marcador do combustível por meio de materiais adsorventes como carvão ativado, argila ativada, alumina e sílica gel. O marcador foi detectado em combustível a partir de um revelador sigiloso e está pronto para ser comercializado.

Também foram desenvolvidos marcadores nanotecnológicos do tipo pontos quânticos de seleneto de cádmio (CdSe) e pontos quânticos de carbono. Eles foram caracterizados e resultaram em potenciais marcadores de combustíveis, com

potencial de comercialização, mas apresentando limitações na determinação de algumas propriedades óticas e estruturais e pela sua preparação não ser realizada em escala ampliada. Vale ressaltar que os novos marcadores de pontos quânticos de carbono foram escolhidos estrategicamente em uma proposta alternativa aos de CdSe por não possuírem cádmio em sua composição, um elemento tóxico que deve ser evitado em processos industriais. O estudo inicial desses nanomateriais de carbono em detrimento aos de CdSe apresentou um importante avanço para este projeto na linha da Química Verde.

Adicionalmente, foi realizado um estudo cinético a partir das sínteses de pontos quânticos de CdSe, avaliando os parâmetros encontrados para a formação de produtos que permitiram uma discussão inicial sobre a cinética de nucleação e crescimento destes nanocristais.

Em resumo, foram desenvolvidos três tipos de marcadores DNA de combustíveis, um marcador de formulação sigilosa denominado DNA-EHC, nanomarcadores pontos quânticos de CdSe e nanomarcadores pontos quânticos de carbono. O marcador sigiloso está pronto para ser comercializado. Já os nanomarcadores mostraram potencial de tornarem-se tecnologias inovadoras e nacionais, mas ainda são protótipos para novas tecnologias de marcação de combustíveis, derivados de petróleo entre outras matrizes de interesse.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nas próximas seções foram apresentados trabalhos que servem de fundamento para explorarmos a natureza dos combustíveis automotivos e sua marcação, desde a utilização de moléculas tradicionais a novos materiais, com destaque para as aplicações nanotecnológicas e as técnicas de marcação e detecção envolvidas.

2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMBUSTÍVEIS

O etanol hidratado combustível é o etanol comum comercializado nos postos de combustíveis automotivos. Já o etanol anidro é aquele misturado em pequena quantidade à gasolina antes de chegarem a estes postos. O que diferencia estes dois tipos de etanol combustível é a quantidade de água presente em cada um deles. O etanol hidratado combustível possui graduação alcoólica entre 95,1% e 96%, sendo o restante de água, enquanto o etanol anidro, também conhecido como etanol puro ou absoluto, possui pelo menos 99,6% de etanol em sua composição. Ambos seguem o mesmo processo de fabricação a partir da cana-de-açúcar, até ocorrer a fermentação, sendo proveniente desta etapa o etanol tecnicamente considerado como hidratado. Em seguida, uma certa quantidade de interesse desse produto passa por um processo de destilação fracionada, considerado um processo de desidratação pelo fato de a água ser retirada do etanol, resultando no que tecnicamente é chamado de etanol anidro. É comum encontrar a gasolina automotiva comercializada adulterada por apresentar em sua matriz uma concentração maior de etanol ou metanol, ou ainda por conter em sua fração de etanol um teor de água muito acima da especificação exigida. Para diferenciar os dois tipos de etanol combustível de forma prática, foi estabelecida por norma regulamentadora da ANP a obrigatoriedade da adição de um corante laranja no etanol anidro combustível. Este marcador visível é adicionado à gasolina para fins de monitoramento, visto que foi estimado que 38% da sonegação fiscal anual de impostos no Brasil relacionados a combustíveis resultou de fraudes utilizando o etanol combustível (ROMANINI, TRINDADE e ZANONI, 2009).

Combustíveis como a gasolina, o querosene e o diesel são compostos de alto valor agregado que são obtidos diretamente do processamento de refino do petróleo, sendo estes produtos misturas complexas de hidrocarbonetos. Há uma distribuição de hidrocarbonetos que compreende as faixas da matriz de cada derivado, com a gasolina contendo átomos de carbono em suas moléculas orgânicas de C4 a C12, o querosene de C8 a C18, e o diesel de C8 a C40 (HADDAD *et al.*, 2012).

Os hidrocarbonetos que compõem a matriz da gasolina e do diesel podem ser classificados em parafínicos (normal e ramificado), cicloparafínicos, olefínicos e aromáticos. Não há uma composição exata da gasolina pois a matriz final irá depender (i) da natureza da origem do petróleo, classificado pelo grau API e composição química; (ii) do processo pelo qual a gasolina é obtida, se por destilação ou hidrocrackeamento; (iii) da finalidade para qual está sendo produzida, sendo competições automobilísticas, testes de desempenho de motores, utilização em veículos comuns; (iv) e da legislação em vigor no local de produção e distribuição, pois cada território tem normas específicas discriminando o teor aceitável de compostos aromáticos, metais, etc. (TAKESHITA *et al.*, 2008). Por conta desta variabilidade na composição química da gasolina, a forma de especificar sua qualidade é sempre através de valores mínimos, máximos ou intervalos para propriedades específicas, com exceção para alguns casos que são fixos como, por exemplo, o teor de etanol combustível.

Outros fatores interferem na complexidade da matriz de combustíveis desta natureza, sendo provenientes do processamento como a adição de aditivos e agentes misturadores para melhorar o desempenho e estabilidade, como detergentes, corantes, agentes antioxidantes, inibidores de ferrugem, inibidores de congelamento, desativadores de metal e eliminadores de chumbo (SPARRAPAN, EBERLIN e ALBERICI, 2011).

O estudo por comparação de matrizes de combustíveis para determinação do local de origem de processamento ou de extração do petróleo bruto é uma tarefa complexa e atualmente não garante resultados totalmente conclusivos, em raros casos é possível fazer pequenas comparações. A mudança da composição química nativa desses materiais, acarretada devido à grande volatilidade de componentes

desta matriz por condições de tempos de estocagem, locais de armazenamento, pela forma de distribuição ou pelo próprio intemperismo, compromete bastante os padrões obtidos quando comparados com os resultados de análise (NEKHOROSHEV *et al.*, 2009).

2.2 TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO E METODOLOGIAS DE MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

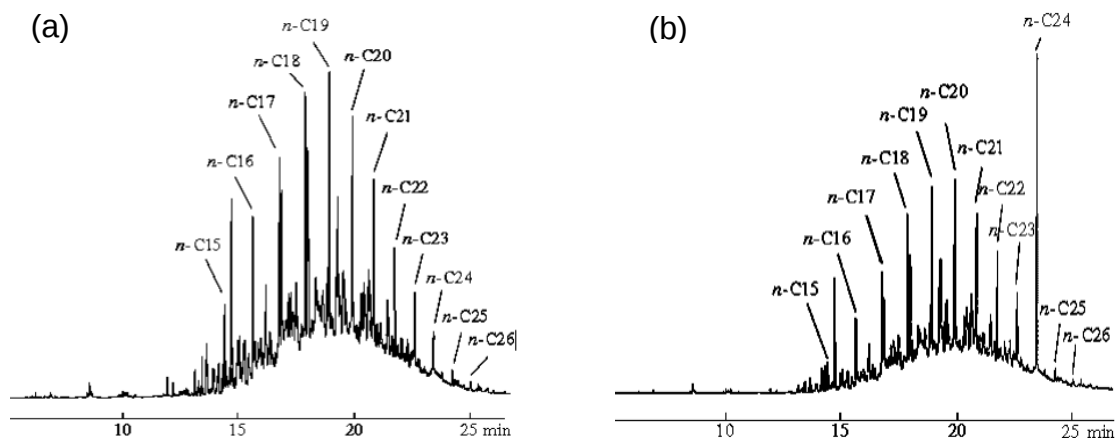
Devido à diferença tributária que incide sobre diferentes derivados de petróleo, se faz necessária a identificação destes materiais seja, por uma simples diferença de coloração, ou de forma mais sigilosa, por uma marcação invisível. Esse tipo de marcação também é conhecido pelo termo “marcação silenciosa”, sendo uma marcação química em pequenas concentrações e imperceptível ao olho humano, de modo que a concentração do marcador introduzido na matriz combustível seja detectável apenas por técnicas analíticas e equipamentos específicos com precisão.

Como exemplo de marcação da gasolina comum utilizada em motores, e também de outras frações de hidrocarbonetos de petróleo, Nekhoroshev *et al.* (2009) introduziu marcadores químicos baseados em alcanos de cadeia linear de elevado peso molecular nesta matriz combustível. Ou seja, o marcador escolhido foi uma fração derivada do petróleo. Assim, os produtos de petróleo considerados nativos tiveram sua composição de moléculas orgânicas modificada artificialmente pela adição dos marcadores químicos acarretando numa alteração da distribuição dos pesos moleculares dessa classe de substâncias no combustível. Essa variação da matriz permitiu a identificação dos derivados de petróleo marcados a partir da técnica de Cromatografia Gás-Líquido (GLC). A quantidade de marcador químico (alcanos) adicionado dependeu diretamente da concentração de parafina correspondente na amostra nativa, não marcada. O marcador químico pode variar, sendo escolhido como qualquer fração de alcano. Quanto menor a concentração de parafina (alcanos) da matriz do combustível idêntica ao marcador químico escolhido, menor a quantidade necessária de marcador a ser adicionada para a sua detecção (NEKHOROSHEV *et al.*, 2009).

Os resultados experimentais de Nekhoroshev *et al.* (2009) mostraram cromatogramas diferentes para os resultados da gasolina nativa com e sem um tratamento de pré-evaporação. A metodologia de marcação se mostrou mais apropriada em amostras de gasolina que foram pré-evaporadas. Nesse caso, a região da composição do combustível que carrega informações genéticas de n-parafinas pesadas (C_{15} a C_{28}) foi explorada de forma mais confiável, apresentando melhor resolução no cromatograma. A escolha do marcador químico compatível foi feita de forma que a adição deste alcano causou alteração apenas na região de interesse da matriz do combustível. Neste trabalho, foi preferível marcar a região espectral dos hidrocarbonetos de alto peso molecular, em que foi necessária uma menor quantidade de marcador químico para provocar mudanças no cromatograma, sendo facilmente comprovado que esses hidrocarbonetos mais pesados estavam em menor concentração que os leves. Mediante às observações aqui levantadas, o marcador escolhido foi o tetracosano ($C_{24}H_{50}$, ou n- C_{24}), que foi fixado numa região de elevada temperatura de ebulição e baixa concentração, facilitando a detecção do marcador pelo cromatograma, em destaque na Figura 1.

Neste trabalho também foi apresentada uma ideia importante de possível marcação com uma ou mais substâncias simultâneas permitindo a criação de um código ou padrão de marcação, caracterizando um “DNA combustível”. De forma geral, a gasolina marcada nesse estudo mostrou-se estável em simulações de diferentes situações tanto na evaporação decorrente de longos períodos de tempo de armazenamento ou intemperismo, como para a evaporação dessas frações mais leves por combustão devido a incêndios. Foi registrado no fim deste trabalho que, além de passar pelos critérios já apresentados, o marcador químico não pode causar alterações no desempenho do combustível. Entretanto, para a metodologia aqui apresentada, observou-se que não foi testado este marcador na gasolina nativa sem o pré-tratamento de evaporação. Esta evaporação comprometeria as características e desempenho deste combustível, visto que a sua octanagem seria diretamente afetada por estar entre as frações mais leves. Além disso o custo de se evaporar todo o combustível antes dele ser marcado tornaria este tipo de marcador inviável comercialmente por questões econômicas.

Figura 1 – Cromatograma da Gasolina pré-evaporada (a) não marcada e (b) marcada com tetracosano, destacando o pico $n\text{-C}_{24}$ do marcador.



Fonte: Nekhoroshev *et al.* (2009)

Muitos compostos químicos utilizados como marcadores de derivados de petróleo apresentam baixa solubilidade em solventes de natureza apolar, especificamente em óleos, e também apresentam baixa estabilidade em óleos ou ainda em sistemas sujeitos a condições de armazenamento sob alta temperatura por tempo prolongado. Estudos recentes mostraram que alguns compostos com propriedades de fluorescência foram descobertos e aplicados como marcadores silenciosos, sendo imperceptíveis, invisíveis quando submetidos à luz ambiente, mas facilmente detectados por técnicas de fluorescência, como é o caso das ftalocianinas, naftocianinas e derivados cumarínicos. Estes compostos apresentaram maior estabilidade nos produtos petrolíferos e maior sensibilidade em relação aos métodos de detecção em comparação com os corantes, usualmente empregados como tecnologia de marcação (PUANGMALEE, PETSOM e THAMYONGKIT, 2009).

Como marcador de diesel, Puangmalee, Petsom e Thamyongkit (2009) desenvolveram um marcador fluorescente de porfirina a partir do cardanol, uma mistura de alquil fenóis naturais obtidos pelo processo de destilação a vácuo do líquido presente na casca da castanha do caju. A porfirina resultante, a meso-tetraquis (2-metoxi-4-pentadecilfenil) porfirina, mostrou alta solubilidade em combustível diesel e forte fluorescência com dois sinais característicos, funcionando como um marcador duplo. Através dessas duas bandas de fluorescência, com

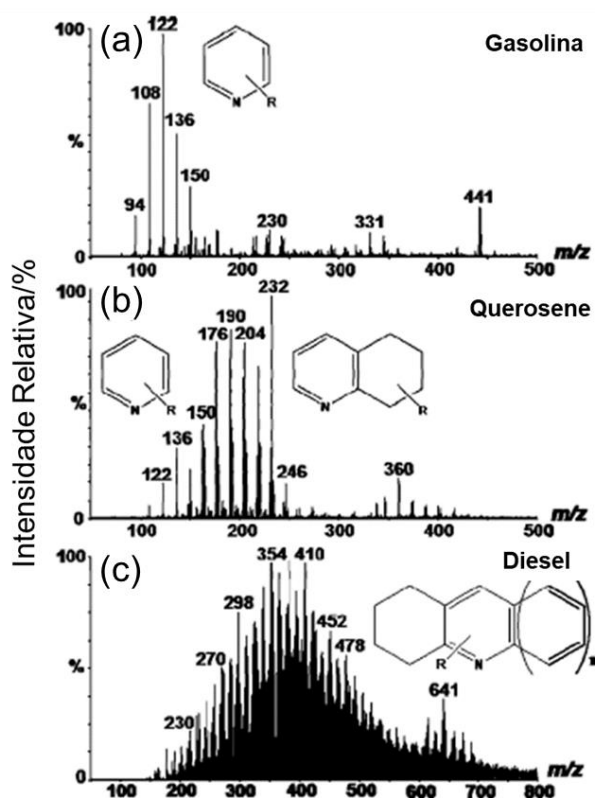
intensos picos de emissão em 652 nm e 719 nm e distintos das bandas de fluorescência das impurezas contidas no diesel, quantificou-se a porfirina em diesel pela intensidade de fluorescência. Foi construída uma curva de calibração padrão da porfirina em diesel para uma série de concentrações em graduações de 0 a 10 ppm, medindo-se sua intensidade de fluorescência em 652 nm e correlacionando-a com as concentrações. Nessas concentrações a cor da porfirina ficou invisível a olho nu. O marcador de porfirina apresentou estabilidade em diesel durante pelo menos 3 meses de acompanhamento. Para uma concentração de 2 ppm deste marcador não foi observada alteração significativa nas propriedades físicas do diesel (PUANGMALEE, PETSOM e THAMYONGKIT, 2009). Este trabalho usou a técnica de espectroscopia de fluorescência como ferramenta de detecção do marcador. Entretanto, a síntese deste marcador apresenta limitações, uma delas é a inviabilidade da obtenção dos compostos de interesse em escala comercial. Como já foi visto, esses compostos são extraídos de um alimento de alto valor nutricional, tornando esta tecnologia restrita a uma produção de marcador desta natureza apenas em pequena escala, sendo sua possível comercialização em larga escala inviável.

A cromatografia gasosa é uma técnica bastante utilizada na caracterização e controle de qualidade de misturas complexas de hidrocarbonetos como os combustíveis e outros óleos. Essa técnica apresenta vantagens como rapidez na geração de resultados, elevada sensibilidade para os detectores adequados e necessita de um volume muito pequeno da amostra para execução da análise. Entre as desvantagens encontramos o alto custo do gás de arraste, que é a fase móvel, e também a destruição da amostra analisada, por ser vaporizada logo após a injeção antes de passar pela coluna cromatográfica. Outra técnica comum na análise de óleos brutos de mistura altamente complexa é a espectrometria de massa (MS), e a importância dessa técnica está na sua utilização combinada à várias técnicas, entre elas a cromatografia gasosa.

A necessidade em caracterizar amostras cada vez mais complexas pela análise direta de destilados do petróleo favoreceu a combinação de inúmeras técnicas à espectroscopia de massa. Um caso específico apresentado por Haddad *et al.* (2012) foi a V-EASI (*Venturi Easy Ambient Sonic-Spray Ionization*), que é uma

técnica de ionização ambiental que permitiu a polarização de um conjunto de moléculas apolares derivadas de piridinas presentes na composição dos combustíveis. Essas moléculas de piridinas que se tornaram polares foram usadas como marcadores pela sua detecção por espectrometria de massa. Esta metodologia de caracterização rápida ajudou no controle de qualidade dos combustíveis gasolina, querosene e diesel (Figura 2).

Figura 2 – Espectro de massa dos combustíveis (a) gasolina, (b) querosene e (c) diesel. Esses combustíveis já continham moléculas derivadas de piridinas em destaque na figura que foram usadas como marcadores após serem tornadas polares.



Fonte: Haddad *et al.* (2012)

No estudo citado, a metodologia não usou pré-tratamento de amostras nem necessitou de etapas de pré-separação, mostrando ser eficiente quanto ao procedimento, permitindo ainda análises em campo por equipamentos portáteis. Essa metodologia também permitiu o monitoramento e a detecção de adulteração de gasolina pela adição de diesel ou querosene, ou por aditivos polares de composição similar e impurezas, além de ter sido usado amplamente e com sucesso em análises

de biodiesel. Com a detecção de aditivos, surgiu a possibilidade de sua utilização de forma alternativa como marcadores artificiais gerando um DNA de origem para as refinarias (HADDAD *et al.*, 2012).

Os perfis dos hidrocarbonetos estudados foram descritos como séries homólogas heteroaromáticas que quando detectadas em suas formas protonadas apresentaram padrões como um código característico, típicos de marcadores polares. Por exemplo, para a gasolina foram identificados padrões naturais de alquil piridinas, já para o querosene foi observada uma série típica de tetrahydroquinolinas alquiladas, e para o diesel foi encontrada uma distribuição gaussiana característica composta por uma série homóloga de compostos heteroaromáticos policíclicos, vista a complexidade desta matriz. É possível que esses padrões também funcionem como marcadores naturais para características importantes do petróleo como tipo, origem e biodegradação, e tais fatores deram origem a um segmento de pesquisa conhecido como espectrometria de massa petroleômica (HADDAD *et al.*, 2012). Isso porque a ciência dedicada à caracterização química do petróleo se denomina petroleômica. Sabe-se que o óleo cru, apesar de ser uma das misturas orgânicas mais complexas do mundo, possui um grande valor econômico e atualmente faz uso das técnicas associadas à espectrometria de massa de alta resolução para avaliar aspectos relacionados à toda cadeia de valor da indústria do petróleo, desde o tratamento inicial do óleo cru até o seu refino e distribuição.

O trabalho desenvolvido por Sparrapan, Eberlin e Alberici (2011) investigou a aplicação da técnica de espectrometria de massa por introdução de membrana (MIMS) na detecção de marcadores naturais e artificiais em gasolina. Pelo fato de apenas uma pequena parte de hidrocarbonetos da gasolina apresentar uma solubilidade relativamente alta em água, primeiramente foi utilizado apenas um extrato aquoso dessa matriz que reduziu a complexidade de análise permitindo que a técnica detectasse os marcadores naturais e artificiais nesse meio polar aquoso. Esta polaridade de apenas alguns hidrocarbonetos foi o primeiro critério de seletividade. A técnica apresentou um segundo critério de seletividade que detectou os hidrocarbonetos solúveis em água que atravessaram com facilidade uma membrana polimérica hidrofóbica de silicone, tendo sido seletiva para partículas relativamente pequenas e moléculas orgânicas apolares. A técnica já é bem

estabelecida para as análises de traços de compostos orgânicos voláteis ou semivoláteis em soluções aquosas. Essa técnica acoplada a um espectrômetro de massa portátil foi também utilizada na quantificação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos aquosos, apresentando bons limites de detecção para naftaleno e antraceno na faixa de ppb. O Éter metil terc-butilico (MTBE) é um aditivo conhecido por aumentar as propriedades antidetonantes da gasolina e foi usado como exemplo de marcador artificial e atendeu aos dois critérios seletivos de detecção da técnica. A técnica de espectrometria de massa por introdução de membrana para triagem da gasolina para rastreamento de adulteração ou para certificação de locais de origem de produção como refinarias, plantas petroquímicas ou até marcas, apresentou-se como um método de resultados confiáveis dentro das limitações da técnica. A extração e pré-concentração dos analitos pela membrana foi realizada rapidamente e simultaneamente apresentando assinaturas químicas simples e características para a gasolina estudada (SPARRAPAN, EBERLIN e ALBERICI, 2011).

A detecção da adulteração em derivados de petróleo por qualquer tipo de solvente desconhecido já é uma tarefa bastante difícil, que requer várias análises laboratoriais e esse processo de monitoramento agrega um custo bastante elevado. Quando a fraude envolve a adição de um hidrocarboneto ou suas misturas, em muitos casos até mesmo substâncias presentes na composição da gasolina, se essa quantidade de adulterante for mínima, nem mesmo as técnicas mais sofisticadas de cromatografia podem detectar com precisão. Não existe um padrão para todos os parâmetros da gasolina em que se possa fazer comparação de dados. As curvas de destilação, pressão de vapor e índice de octanas são propriedades que estão intimamente ligadas à composição do combustível e às características dos seus componentes. Neste estudo desenvolvido por Takeshita *et al.* (2008) foi realizada uma investigação sobre as curvas de destilação, densidade e pressão de vapor Reid da gasolina comercial após a adição de diferentes solventes em diferentes proporções baseando-se em limites indicados em especificação da ANP para a garantia da qualidade de gasolina (BRASIL, 2009, 2011). As interações entre o etanol misturado à gasolina e os hidrocarbonetos mostraram forte influência no comportamento das curvas de destilação e na localização do ponto de mudança brusca de temperatura, parecendo ser uma forma simples e possível de detectar

essas anormalidades, e até mesmo em alguns casos de determinar a quantidade de solvente adicionado, mas essa ainda sim é uma técnica com muitas limitações. Cada solvente escolhido apresentou um efeito sobre as propriedades químicas e físicas da gasolina de magnitude e comportamento específicos mesmo sem o conhecimento da composição exata do adulterante e da gasolina. Neste trabalho foram obtidos resultados conclusivos sobre a adulteração em processos específicos, embora de forma qualitativa (TAKESHITA *et al.*, 2008).

É comum encontrar gasolina no mercado brasileiro com todas as propriedades físicas e químicas de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP, mas com vestígios de solventes que divergem da matriz considerada padrão (MENDES e BARBEIRA, 2013). Na literatura científica as metodologias utilizadas para detecção de adulteração em gasolina, entre outros combustíveis, tornam-se mais completas quando combinam ferramentas quimiométricas com diferentes técnicas como cromatografia e espectroscopia, que são escolhidas de acordo com a natureza do material a ser analisado. A adição de solvente em quantidades significativas em gasolina pode alterar as propriedades de volatilidade e consequentemente as temperaturas de destilação conhecidas por ensaios de rotina. Isto fortalece a técnica de análise por curvas de destilação, pois permite o uso de resultados já obtidos que eliminam a necessidade do pré-tratamento da amostra (MENDES e BARBEIRA, 2013). O trabalho proposto por Mendes e Barbeira (2013), utilizou a técnica de curvas de destilação combinado com técnicas quimiométricas de classificação PCA (*Principal Component Analysis*) e PLS-DA (Análise Discriminante de Mínimos Quadrados Parciais) para identificar a adulteração de gasolina com solventes. Foram construídos modelos de calibração multivariada usando PLS com o objetivo de prever possíveis solventes adicionados à gasolina automotiva. Portanto, através dessa técnica foi possível fazer a identificação de amostras adulteradas e não adulteradas, bem como a distinção de amostras dopadas com solvente não adulterado, solvente de borracha, terebintina e querosene, com 97% de precisão ou mais. A presente técnica destacou como grande vantagem a aplicação dos resultados das curvas de destilação na análise de rotina, sem necessidade de mais testes, proporcionando grandes benefícios no auxílio do processo de supervisão e monitoramento da qualidade da gasolina

automotiva e baixo custo, mas ainda limitada por serem necessárias quantidades significativas desses adulterantes (MENDES e BARBEIRA, 2013).

A gasolina brasileira é uma mistura de gasolina padrão, produzida em refinaria e comumente chamada gasolina “tipo A”, e etanol anidro combustível com concentração que varia entre 20% e 26% (ROMANINI, TRINDADE e ZANONI, 2009). Sabe-se que atualmente em 2020 a gasolina brasileira apresenta um percentual máximo de 27% de etanol em sua composição. É comum encontrar em postos de combustíveis a venda de gasolina adulterada pela adição de uma maior concentração de etanol, ou pela utilização de um etanol com maior concentração de água, conhecido como “álcool molhado”. Corantes são aplicados em combustíveis para distinguir líquidos de propriedades químicas ou físicas semelhantes. Segundo Romanini, Trindade e Zanoni (2009), na procura de distinguir o etanol hidratado combustível do etanol anidro combustível, um corante com coloração laranja conhecido como corante Solvente Laranja (SO-7), pertencente à família dos corantes azo, é prescrito por lei pela ANP para ser adicionado ao etanol anidro combustível conforme a resolução ANP Nº 19 de 15.4.2015 - DOU 16.4.2015 (BRASIL, 2015).

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - *High performance liquid chromatography*) é um método bastante utilizado na quantificação de alguns corantes azo, mas estes métodos na maioria dos casos exigem longos tempos de análise e procedimento muito caro. Romanini, Trindade e Zanoni (2009) apresentaram um método eletroanalítico experimentalmente simples, baseado na oxidação do corante SO-7, solvente laranja 7, a partir de um eletrodo de carbono vítreo em uma mistura tampão Britton-Robinson (B-R) contendo 50% de N, N-dimetilformamida, monitorada por voltametria de onda quadrada (SWV). O método se baseou na comparação de perfis e intensidades de bandas bem definidas em torno de +0,70 (V vs. Ag/AgCl) para diferentes concentrações do corante laranja 7 em etanol combustível comercial, tendo apresentado boa sensibilidade. Mostrou-se uma técnica confiável e eficiente dentro da proposta do trabalho e como uma alternativa simples, rápida, sensível, de baixo custo e sem qualquer pré-tratamento para a análise do corante em amostras de etanol combustível fazendo uso da

aplicação direta da técnica de voltametria de onda quadrada (ROMANINI, TRINDADE e ZANONI, 2009).

Também é importante destacar nesta seção algumas técnicas interessantes que foram abordadas em patentes. Foi observado que há um vasto acervo em documentos patentários sobre marcadores de combustíveis e derivados de petróleo tratando de metodologias de marcação e técnicas de detecção que auxiliaram no início desta pesquisa. Embora o conteúdo abordasse em sua grande maioria moléculas orgânicas, as aplicações de viés tecnológico ajudaram a compreender o cenário dos marcadores ao longo dos últimos anos, desde patentes antigas às mais atuais.

Orelup (1980), em sua patente, desenvolveu um marcador para combustíveis de petróleo composto por grupos de moléculas orgânicas com estruturas similares. Entende-se o termo "combustível de petróleo" ou "combustível", conforme usado neste documento, como produtos derivados de petróleo como gasolinas, óleos diesel, óleos de aquecimento ou combustíveis, querosenes, combustíveis de aviação, naftas e semelhantes. Os compostos utilizados como marcadores químicos foram 1-(4-morfolino)-3-(α -naftilamino)-propano ou 1-(4-morfolino)-3-(β -naftilamino)-propano, contendo radicais que podem ser ligados ao hidrogênio ou a um radical alquila de um a vinte átomos de carbono. Esses compostos foram uma alternativa à quinizarina, que apresenta baixa solubilidade em gasolina, e ao furfural que se apresenta instável em condições de armazenamento. Normalmente, o marcador é adicionado ao combustível em uma concentração de cerca de 12 ppm, não conferindo cor ao combustível, o que impossibilita sua detecção a olho nu. A tecnologia utilizada na detecção do marcador iniciou com um método de separação de fases. Após a adição no combustível de um extrato aquoso ácido, que pode ser uma solução de ácido metanossulfônico, ácido clorídrico, álcool amílico ou solvente hexil cellosolve, o marcador foi removido e concentrado nesta fase. Em seguida, esse extrato foi removido por um solvente polar imiscível no combustível. Ao adicionar a essa mistura aquosa uma solução estabilizada de 2-cloro-4-nitroanilina diazotada foi possível observar uma cor rosa característica. Esta técnica revelou um marcador invisível permitindo a identificação do marcador basicamente por cores visíveis, mas como desvantagem os marcadores apresentaram solubilidade

moderada nos combustíveis tornando-se necessário a utilização de ácidos graxos ou solventes como agentes intermediários. Isso dificultaria sua aplicação comercial por ser necessário acrescentar solventes a sua composição.

A patente desenvolvida por Banavali e Stephens (2010) se refere de forma geral a marcadores químicos úteis para marcar produtos líquidos. Os produtos de interesse que foram listados nesta obra foram certos hidrocarbonetos de petróleo, biodiesel ou etanol combustível. Já os marcadores descritos foram compostos orgânicos contendo as seguintes características: eixo de simetria tripla, ou seja, eixo de rotação triplo; teor de nitrogênio, oxigênio, fósforo ou boro de pelo menos 3%; massa molar de pelo menos 240 g/mol; e ser presente em uma quantidade de pelo menos 0,01 ppm, visto que outras concentrações maiores foram avaliadas. O termo “hidrocarboneto de petróleo” referiu-se a produtos constituídos predominantemente por hidrocarbonetos, mas com pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou fósforo, incluindo também os óleos crus, produtos derivados de processos de refino de petróleo como o próprio petróleo bruto, óleo lubrificante, fluido hidráulico, fluido de freio, gasolina, óleo diesel, querosene, combustível de aviação e óleo para aquecimento. O composto marcador não foi detectável por meios visuais e não fazia parte da composição dos produtos de interesse de marcação. O conjunto de técnicas de detecção envolvidos neste estudo foi amplo e de forma simplificada foram utilizadas técnicas cromatográficas como: cromatografia gasosa, cromatografia líquida, cromatografia em camada fina, cromatografia de adsorção, cromatografia de afinidade, eletroforese capilar, troca iônica e cromatografia de exclusão molecular, seguidas de uma análise espectral de massa, ou espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ou detecção específica de boro, nitrogênio ou fósforo. Em alguns casos esses compostos marcadores formaram concentrados antes da análise, seja por destilação de alguns dos componentes mais voláteis da matriz em análise, ou por extração de compostos marcadores. Como desvantagens destacaram-se a variedade de técnicas de alto custo associado e a especificidade das análises para cada caso.

A proposta do invento de Green e Swedo (2011) foi aplicar como marcador químico de hidrocarbonetos líquidos, combustíveis e óleos, um composto orgânico formado por quatro anéis aromáticos com possibilidade de fazer várias combinações

com grupos substituintes, alquilo e alcóxi. Observou-se que a tecnologia utilizada na identificação do marcador foi semelhante à descrita na patente anterior e mostrou que os compostos de marcação foram detectados utilizando-se uma técnica cromatográfica específica acoplada a uma análise de espectro de massa e uma análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). O composto marcador não foi identificado a olho nu, não fazia parte da composição dos produtos de interesse de marcação e apresentou-se em concentrações mínimas de 0,01 ppm. A vantagem e novidade apresentada neste trabalho foi a abordagem da marcação múltipla, indicando a possibilidade de ser utilizado mais de um composto marcador por produto marcado, sendo ainda possível no mesmo sistema serem combinados outros tipos diferentes de marcadores compatíveis. Outra ideia trazida pelo trabalho foi a marcação alternativa utilizando um pacote de aditivos antidesgaste, detergentes e lubrificantes utilizados em combustíveis automotivos e que poderiam garantir uma maior estabilidade ao marcador na mistura. Porém, a metodologia de detecção também possuiu como desvantagem o fato de apresentar alto valor agregado.

A patente descrita por Smith (1997) apresentou 52 exemplos de estruturas orgânicas que geraram cor ou fluorescência em combustíveis como gasolina, óleo diesel, e querosene, além de métodos para a detecção e desenvolvimento destes compostos marcadores. Estes agentes modificadores, ou produtos marcadores, continham hidróxidos ou alcóxidos de amônio quaternário ou tetra-alquil-amônio, apresentando inúmeras possibilidades para a formação desta estrutura orgânica apenas por substituições dos radicais. De forma geral, os compostos de marcação foram misturados ao combustível, e poderiam também ser aplicados em outros produtos de petróleo, para detecção subsequente. A detecção foi feita por um agente de revelação através de teste físico ou químico no líquido marcado. Além da marcação de produtos de petróleo, o trabalho também se referiu a um método de clareamento da cor da amostra do combustível separada para análise. A coloração proveniente do marcador foi revertida pela adição de uma pequena quantidade de ácido carboxílico, um ácido compatível com o combustível, que retornou à aparência original da amostra analisada. Assim, esse combustível poderia ser reaproveitado, não sendo este um ensaio destrutivo, e não precisaria ser descartado no ambiente. Nesse estudo foi considerado que pequenas quantidades de amostras analisadas

contendo o agente revelador, após o clareamento, não geraram efeitos adversos nas propriedades de combustão. As vantagens encontradas nessa invenção foram o emprego de agentes reveladores e o uso da técnica de fluorescência, que é uma técnica analítica simples e barata.

A patente apresentada por Asgaonkar e Doshi (1999) foi direcionada à utilização de compostos de carbonila como marcadores silenciosos para combustíveis derivados do petróleo e outros líquidos. Compostos carbonílicos como cetonas, aldeídos, ésteres, amidas, anidridos e ácidos carboxílicos foram adicionados como marcadores a um líquido específico, e posteriormente identificados pela medida dos picos de absorção dos grupos carbonila na faixa do infravermelho médio. Esses compostos solúveis em solventes apolares e com baixa solubilidade em água, cerca de 0,2 g por 100 ml à 20 °C, foram adequados para marcar combustíveis derivados de petróleo. Moléculas orgânicas grandes normalmente têm absorbância na porção do espectro visível e absorvem e/ou fluorescem no infravermelho próximo, logo, marcadores dessa natureza são na maioria das vezes difíceis de serem obtidos experimentalmente e são caros. Os grupos carbonila exibem picos de alta absorbância nas regiões de infravermelho médio, particularmente na faixa de 1500 a 1900 cm^{-1} . Verificou-se que a maioria dos combustíveis de petróleo, como gasolina, óleo diesel, querosene, não absorvem significativamente nos comprimentos de onda de absorção dos picos desses grupos carbonila. Sistemas contendo dois ou mais compostos de carbonila funcionaram como marcadores de múltiplos sinais. Alguns critérios para a utilização desses marcadores simples baseados em grupos carbonila são: não serem reativos com o material no qual será introduzido; apresentar sinal expressivo e característico na região espectral de interesse; estarem em concentrações entre cerca de 0,25 e 100 ppm nos combustíveis de petróleo; serem invisíveis, ou incolores, embora um marcador levemente colorido possa ser mascarado por corantes adicionados ao combustível; e não serem facilmente removível da matriz do material marcado. Algumas vantagens observadas foram que muitos dos compostos de carbonila são relativamente baratos comparados a alguns corantes já comercializados, e que o marcador também poderia ser adicionado a um pacote de aditivos de combustível de petróleo e posteriormente introduzido no combustível como parte desse pacote.

O invento de Smith e Desai (1999) tratou de um produto marcador derivado de 1(3H)-isobenzofuranona com estrutura contendo radicais de grupos alquila, alcóxi entre outros átomos. A tecnologia de marcação foi baseada na formação de cor quando um composto revelador foi colocado em contato com os produtos marcados. O destaque desta técnica foi devido ao reagente de revelação, composto por uma base forte, tal como um hidróxido de metal alcalino, o hidróxido de amônio quaternário com pH entre 10 a 14, preferencialmente cerca de 11 a 13. A intensidade do marcador colorido permitiu fácil detecção visual, todavia, permitindo que a cor original do produto marcado fosse restaurada por adição de um clareador, um ácido miscível no combustível, preferencialmente, um ácido carboxílico orgânico, como o ácido oleico ou isoesteárico. As vantagens dessa metodologia foram o agente revelador, com propriedades que possibilitaram o descarte ou reaproveitamento da amostra, e a introdução do controle do pH, permitindo maior estabilidade e funcionalidade ao marcador. Outro ponto a ser destacado foi que além da determinação visual qualitativa da presença de marcadores na fase extraída, alternativamente, foi possível a detecção e quantificação pela técnica de espectrofotometria de absorção de luz visível. Uma desvantagem é que não se tratou de um marcador silencioso invisível.

Ho e Chen (2004) descreveram um método que consistiu na marcação de hidrocarbonetos de petróleo líquido com compostos de antraquinona para posterior identificação. Essa marcação foi feita pela adição de um corante selecionado do grupo das 1,4,5,8-antraquinonas tetra-substituídas e dímeros de antraquinona. O máximo de absorção dos corantes dessa natureza ficou compreendido na faixa de 710 a 850 nm. Foram utilizados corantes que quando aplicados no meio marcado apresentaram concentrações que variaram de 0,01 a 10 ppm e foram detectados em espectrofotômetro na região do UV-Visível. A relação sinal-ruído foi atenuada pela aplicação da análise quimiométrica do sinal por métodos de regressão linear múltipla. O método de detecção não envolveu muita manipulação química do hidrocarboneto marcado, portando a amostra poderia ser devolvida à sua fonte após a análise, eliminando a necessidade de manuseio e descarte de produtos químicos perigosos.

Embora haja um amplo interesse na marcação de combustíveis de petróleo, diversos outros materiais que enfrentam a mesma problemática da identificação e proteção contra adulteração estão aderindo esta tecnologia. Entre os potenciais produtos marcados encontram-se como exemplo os lubrificantes refrigerantes, produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentos, bebidas alcoólicas e refrigerantes, tintas, polímeros, produtos químicos agrícolas e a borracha, cada um com uma técnica de marcação e identificação intrínseca à sua natureza.

Vale ressaltar que todos os artigos e patentes trazidos nesta fundamentação teórica usou marcadores baseados em moléculas orgânicas tradicionais, e não em nanomateriais inorgânicos.

Grandes investimentos em nanociência e nanotecnologia tem levado pesquisadores ao desenvolvimento de vários novos materiais, e as novas propriedades apresentadas por eles são bastante promissoras para o ramo dos marcadores químicos, com destaque para os pontos quânticos. Como exemplo, existem nanosensores sintetizados para aplicações biológicas (FONTES e SANTOS, 2014; PEREIRA *et al.*, 2016), nanosensores ópticos de espécies químicas (SIRAJ *et al.*, 2016) e também nanodispositivos eletroeletrônicos que estão sendo bastante utilizados nos projetores de imagem de alta definição, como telas de celulares, monitores e televisores (KWAK *et al.*, 2015). Todos esses nanomateriais citados são exemplos de como os pontos quânticos vêm sendo cada vez mais explorados em diferentes áreas tecnológicas, estando presentes em diversos produtos de interesse do mercado consumidor atual.

De acordo com nosso conhecimento, os trabalhos pioneiros de nanomateriais usados como marcadores de combustíveis foram desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa. Entretanto, existem empresas especializadas no desenvolvimento e comercialização de novos materiais à base de carbono usados para rastreamento e combate a falsificações em plásticos, combustíveis, lubrificantes, produtos químicos, etc., como é o caso da empresa Dotz. Como já foi citado anteriormente, nosso grupo de pesquisa durante o período de desenvolvimento deste projeto publicou um artigo na revista *FUEL* (NASCIMENTO *et al.*, 2019), tendo como objetivo explorar a marcação do combustível diesel S10 através de nanopartículas fluorescentes do tipo pontos quânticos de seleneto de cádmio. Também já foram depositadas duas

patentes cujas invenções foram métodos de marcação e detecção para os nanomarcadores pontos quânticos desenvolvidos (FONTES *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2017). A etapa final deste trabalho faz parte do segundo artigo que trata da aplicação de nanomarcadores na matriz gasolina, com uma abordagem simplificada sobre a cinética de nucleação e crescimento desses nanocristais.

2.3 CORANTES

Desde os tempos mais remotos a humanidade tem feito o uso dos corantes e é complexo fazer qualquer datação específica deste período. Extraídos de fontes vegetais e animais, de natureza orgânica, ou de fontes minerais, normalmente de natureza inorgânica, eram utilizados na decoração de peles utilizadas como roupas, ou do próprio corpo e na comunicação por meio de pinturas em locais como cavernas (CHRISTIE, 2015). Existem diferenças particulares entre corantes e pigmentos. A principal forma de diferenciar é quanto à aplicação, pois os corantes são solúveis e os pigmentos insolúveis. O corante apenas proporciona o tingimento, sem qualquer cobertura, mantendo a transparência do objeto tingido. Já o pigmento promove a cobertura, a opacidade, o tingimento e a cor, tirando a transparência do material revestido.

Os corantes, são moléculas orgânicas, naturais ou sintéticas, complexas e com alta absorvidade, contendo centros cromóforos com grupo funcionais diversificados, por exemplo os grupos azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno e cumarino. Essas moléculas são utilizadas em diversas indústrias como a têxtil, farmacêutica, alimentícia, de couros, de cosméticos, de combustíveis, entre outras. A dificuldade em fixar os corantes em alguns materiais como fibras têxteis, couros e cabelos tem promovido a contaminação de efluentes, águas superficiais e águas utilizadas para hidratação do corpo, desencadeando problemas ambientais e à saúde pública, pois alguns corantes são genotóxicos, mesmo sendo utilizados em baixas concentrações (ZANONI e YAMANAKA, 2016). Esses corantes apresentam propriedades físico-químicas que são objeto de interesse para obtenção da sua fixação nos diferentes tipos de fibras naturais (algodão, seda, couro e cabelo) e sintéticas (poliamida, poliéster, acetato de

celulose). Existem várias classificações de corantes na literatura quanto ao tipo de aplicação e fixação, mas comercialmente podem ser classificados como reativos, diretos, ácidos, à cuba, sulfurosos, dispersos, pré-metalizados, branqueadores ópticos e outros (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

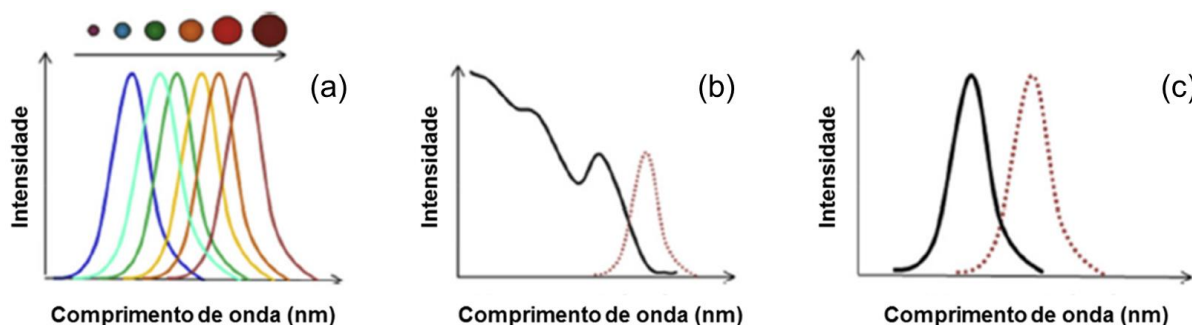
No meio tecnológico os corantes estão associados a um *Colour Index*, que consta em um banco de dados de referência mantido conjuntamente pela *Society of Dyers and Colourists* (SDC) e a *American Association of Textile Chemists and Colourist* (AATCC). Este banco de dados listou até 2016 mais de 34.500 corantes e pigmentos, que foram produzidos em larga escala e empregados para diversos setores tecnológicos, além de mais de 11 mil produtos catalogados pelo nome comercial (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

Comparado a países da Europa e aos Estados Unidos, o uso de corantes no Brasil para fins de marcação de combustíveis ainda é pouco explorado. Percebe-se essa prática no diesel S500, que é marcado com um corante vermelho para diferenciá-lo do diesel S10, cujos teores de enxofre são respectivamente 500 e 10 ppm. Além disso, no setor de biocombustível, observa-se o uso da mistura dos corantes Solventes Vermelho 19 ou 164, conhecidos como *Solvent Red* 19 ou 164, com os Solventes Amarelo 174 ou 175, conhecidos como *Solvent Yellow* 174 ou 175, indicados pela ANP para serem adicionados ao etanol anidro combustível, com combinação que produz uma coloração laranja para prevenir possíveis adulterações. Outro caso é do marcador universal Solvente Amarelo 124 “*Euromarker*” adotado pela Comunidade Europeia, com concentração após ser adicionado no combustível de 6 mg/L e que não é facilmente detectado por inspeção visual, podendo ser utilizado na forma pura ou em combinação. Muitos países adotam outros marcadores como a Quinizarina (Reino Unido), o Solvente Azul 35 (França, Suécia, Portugal e Itália), o Solvente Vermelho 19 (Alemanha e Portugal) e também o Solvente Vermelho 24 (Reino Unido e França). Nos Estados Unidos o Solvente Vermelho 26 e o Solvente Vermelho 164 são os marcadores utilizados para identificar o diesel com maior teor de enxofre (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

2.4 NANOCRISTAIS PONTOS QUÂNTICOS

Atualmente, tem-se observado a necessidade internacional de desenvolver inovação em nanotecnologia. Como investidores em pesquisa nesta área destacam-se os Estados Unidos, seguidos da Alemanha e Japão, enquanto que com investimentos moderados o Brasil integra o grupo de países menos desenvolvidos (PASCHOALINO *et al.*, 2010). O maior interesse em pesquisas em materiais de natureza nanotecnológica é proveniente das suas novas propriedades. Estes nanomateriais se comportam de maneira completamente diferente dos materiais de natureza macroscópica, cujas propriedades são conhecidas como de miolo ou *bulk*. Pequenas modificações nas variáveis da rota sintética geram estruturas com propriedades distintas. A questão não é apenas desenvolver novos materiais em escala nanométrica, mas também controlar as variáveis de síntese e caracterizar de forma que se obtenham resultados confiáveis, geralmente sendo necessárias técnicas mais modernas. Um fenômeno comum em síntese de nanopartícula do tipo ponto quântico é a variação da coloração destes materiais com o seu tamanho (PEREIRA *et al.*, 2016), como mostrado na Figura 3(a). Na Figura 3(b) e 3(c), observa-se o espectro de absorção e emissão característico de pontos quânticos e fluoróforos orgânicos, respectivamente.

Figura 3 – (a) Espectro de emissão em função da distribuição do tamanho do ponto quântico (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).

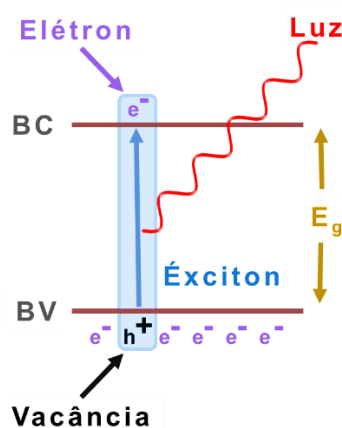
Os pontos quânticos (PQs), ou *quantum dots*, são partículas coloidais de materiais que ganham propriedades elétricas e ópticas tipo semicondutores quando apresentados em dimensões macroscópicas, mas tem dimensões entre 2 e 10 nm aproximadamente e, que obedecem a um regime de confinamento quântico nas três dimensões espaciais que garante propriedades fotofísicas diferentes dos mesmos materiais de tamanho macroscópico, *bulk* (PEREIRA *et al.*, 2016).

Um semicondutor é caracterizado por apresentar uma estrutura peculiar de níveis de energias internas para seus portadores de cargas explicada pela teoria quântica dos sólidos. Os átomos que formam o sólido disponibilizam seus elétrons de valência para serem distribuídos coletivamente, com os núcleos distribuídos em um arranjo espacialmente periódico. Para um sólido cristalino resultar numa estrutura estável, ou seja, com energia total mínima, ocorrerá qualitativamente uma configuração onde a maioria dos elétrons fica ligada aos respectivos núcleos iônicos. Entretanto, dependendo dos átomos, os elétrons de valência passam a pertencer ao sólido de modo deslocalizado. As energias que estes elétrons podem ter resultam de cálculos com equação de Schrödinger de muitos corpos de cargas negativas e centros iônicos pesados em redes cristalinas. As tais energias são distribuídas em faixa, ou bandas, de valores contínuos intercaladas por faixas completamente proibidas para serem ocupadas. Algo que generaliza os conceitos de estados ligantes e antiligantes em físico-química molecular. As bandas de energias que são ocupadas por elétrons são denominadas bandas de valência. Bandas permitidas, porém, desocupadas parcial ou totalmente, segundo o Princípio de Pauli, denominam-se bandas de condução. Isto porque elétrons nestas energias podem ser levados a conduzir eletricidade. Na banda de valência os elétrons não são passíveis de conduzir eletricidade por conta do impedimento de Fermi. Por ação térmica ou excitação externa, elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução em semicondutores (ALONSO e FINN, 1968). Uma diferença de energia, ou *band gap* (E_g), corresponde à diferença de energia entre as bandas de valência e condução. Vale observar que a literatura (LI e WANG, 2005; KITZYK, 2003), considera que mesmo agregados atômicos com dimensões nanoscópicas apresentam energias para seus elétrons com estrutura similar às bandas como se fossem materiais em *bulk*. Ademais, estados de energias

associados às superfícies das nanopartículas são significativos. Os detalhes destas estruturas de energias em nanopartículas serão abordados aqui com o vocabulário de admitir bandas de semicondutor para nanopartícula e enfatizando a discussão fenomenológica sobre transições intermediadas por radiação eletromagnética (ATKINS e JONES, 2012; ALONSO e FINN, 1968).

A transição eletrônica permitida entre estas bandas de semicondutores em *bulk*, também é manifestada pelos princípios de absorção eletrônica e fluorescência. De forma didática e simplificada, o elétron (e^-) que se encontra na banda de valência (BV) ao absorver um fóton, de energia suficiente para vencer a barreira energética do *band gap*, é excitado para a banda de condução (BC), gerando vacâncias (h^+) na banda de valência e formando pares elétron-buraco, denominados *éxciton*. Essa combinação eletrônica pode ser vista na Figura 4. A distância entre o elétron e a vacância é denominada raio de Bohr do *éxciton*. Portanto, quando uma partícula semicondutora possui todas as dimensões espaciais menores que o raio de Bohr do *éxciton* afirma-se que esta partícula está em regime de confinamento quântico, e por isso é chamada de ponto quântico.

Figura 4 – Ilustração esquemática de um éxciton em um material semicondutor.



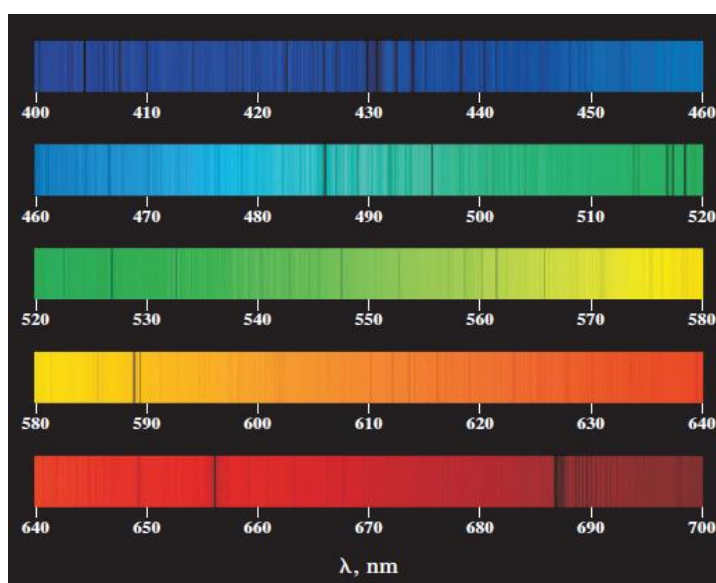
Fonte: O autor (2021).

Vale ressaltar que a diferença de energia e, portanto, o comprimento de onda de absorção de um ponto quântico, diminui com o aumento do tamanho da partícula. Segundo a mecânica quântica, um elétron “dentro” de um ponto quântico pode ser

considerado uma partícula presa numa caixa esférica de raio correspondente ao raio do ponto quântico. Resolvendo a Equação de Schrödinger, obtêm-se como resposta que os valores de energia possíveis para esse elétron são inversamente proporcionais ao raio ao quadrado ($E \propto 1/r^2$). Assim, quando o raio da parede esférica da caixa aumenta, ou seja, o raio do ponto quântico aumenta, a separação entre os níveis de energia diminui. Portanto, de acordo com a relação de Planck-Einstein ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) o comprimento de onda de absorção aumenta com o aumento do tamanho do ponto quântico (ATKINS e JONES, 2012).

A espectrometria e os métodos espectrométricos surgem do interesse em medir a intensidade da radiação através de diversos tipos de dispositivos eletrônicos. A radiação eletromagnética compreende a região dos raios γ , raios X, ultravioleta, visível, infravermelha, micro-ondas e radiofrequência (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). Nesta faixa extensa os raios gama apresentam maior energia e as ondas de rádio apresentam baixa energia. O espectro visível é apenas uma pequena região do espectro eletromagnético perceptível à ótica humana e fica compreendido entre a região do ultravioleta e a região do infravermelho, como será melhor explicado posteriormente. Cada comprimento de onda possui uma cor visível característica. A paleta de cores visíveis está ilustrada na Figura 5.

Figura 5 – Comprimentos de onda do espectro visível.



Fonte: Skoog *et al.* (2014).

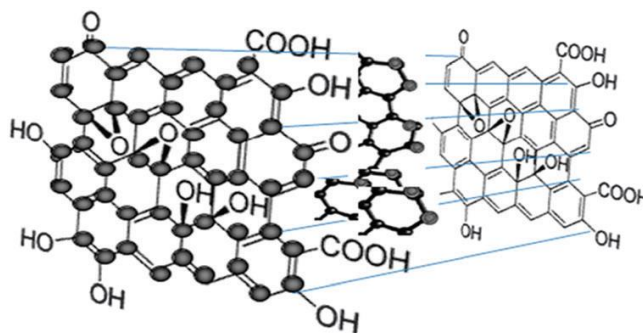
A classificação dos pontos quânticos está relacionada ao número e família química dos elementos que compõem sua estrutura. Em linhas gerais os pontos quânticos podem ser: (i) de um único elemento químico, normalmente constituído de elementos com propriedades de isolante ou semicondutor como carbono, silício, germânio e fósforo; (ii) podem ser binários, se organizando no tipo II-VI (grupos 12 e 16 da tabela periódica), com o zinco, cádmio ou mercúrio, ligados quimicamente a elementos como enxofre, selênio e telúrio (ZnS, CdSe e CdTe), III-V (grupos 13 e 15 da tabela periódica), com o alumínio, gálio e índio, ligados quimicamente a elementos como nitrogênio, fósforo, arsênio e antimônio (AsGa e InP) e, (iii) IV-VI (grupos 14 e 16 da tabela periódica), com o estanho e chumbo ligados quimicamente a elementos como enxofre, selênio e telúrio (PbS e PbSe); (iv) também podem apresentar composição ternária ou quaternária (CuInS₂ e perovskita), que podem atingir proporções muito maiores quando ocorre a hibridação com moléculas orgânicas. Os pontos quânticos semicondutores convencionais abordados nesse trabalho possuem classificação binária do tipo II-VI, são os nanocristais semicondutores de seleneto de cádmio (CdSe), desenvolvidos por dois métodos *bottom-up*, ou “de cima para baixo”, em fase líquida, um processo sol-gel e um processo de injeção a quente (ATKINS e JONES, 2012).

Um dos problemas encontrados no desenvolvimento de pontos quânticos semicondutores é a natureza tóxica devido aos metais pesados presentes em sua composição, mesmo que em pequenas concentrações. Uma alternativa tecnológica, que surgiu no século XXI para substituir estes pontos quânticos semicondutores, apresentando baixa toxicidade, biocompatibilidade, baixo custo e propriedades de fluorescência bastante similares, são os pontos quânticos de carbono (PQCs). A novidade surgiu da descoberta acidental de PQCs durante um procedimento de separação e purificação de nanotubos de carbono de parede única por Xu *et al.* (2004), sendo bem contextualizado por Lim, Shen e Gao (2014). Esse fato revolucionou as pesquisas desenvolvidas sobre nanomateriais, estimulando o desenvolvimento de uma nova classe de nanomateriais fluorescentes ambientalmente mais próximos dos princípios estabelecidos na química verde.

Os PQCs são tipicamente nanopartículas quase esféricas podendo apresentar núcleos amorfos a nanocristalinos de diferentes configurações de rede

de carbono (Figura 6). Dependendo da rota de síntese escolhida, que pode ser *bottom-up* ou *top-down*, “de baixo para cima”, assim como os pontos quânticos semicondutores, o percentual em peso de oxigênio nos PQCs oxidados varia de 5 a 50%. Grupos carboxílicos na superfície favorecem a solubilidade em água e geram grupos quimicamente mais reativos, sendo também possível amplificar as propriedades de fluorescência apenas com a passivação adequada da sua superfície. A funcionalização da superfície desses nanomateriais altera suas propriedades físicas, como a solubilidade em solventes aquosos e não aquosos, conferindo características importantes para marcação de diferentes combustíveis. Os PQCs apresentam grande potencial pela versatilidade, os tornando muito atrativos frente às inúmeras aplicações tecnológicas (LIM, SHEN e GAO, 2014; TUE RHONG, YANG e XUE-BO, 2017). Em comparação com os pontos quânticos semicondutores convencionais, aparecem vantagens como a composição química atóxica e a excelente estabilidade físico-química e fotoquímica, ou seja, não fotodegradável, além do baixo custo e facilidade de síntese. Existem algumas desvantagens quando se trata dos procedimentos para separação, purificação, funcionalização e caracterização dos PQCs. Além de ainda apresentarem geralmente baixos rendimentos quânticos, também apresentam certa complexidade na definição da sua geometria por técnicas de caracterização morfológica tradicionais. Portanto, as questões de composição e estrutura são alguns dos fatores que precisam ser avaliados e considerados antes de substituir os concorrentes pontos quânticos semicondutores convencionais (LIM, SHEN e GAO, 2014).

Figura 6 – Estrutura química dos pontos quânticos de carbono.



Fonte: Lim, Shen e Gao (2014)

2.5 CORES

A cor sensível aos nossos olhos é a luz visível compreendida numa faixa estreita da região do espectro eletromagnético, que corresponde à comprimentos de onda de aproximadamente 360 a 780 nm. Comprimentos de onda abaixo de 360 nm compreendem a região ultravioleta (UV) e acima de 780 nm a região do infravermelho (IR) (CHRISTIE, 2015). Moléculas que apresentam cores absorvem radiação eletromagnética em faixas de comprimentos de onda na região do visível, resultando em um comprimento de onda que é transmitido ou refletido, gerando uma cor complementar à absorvida e que é perceptível ao olho humano. A relação entre a faixa de comprimentos de onda, as cores do espectro visível e sua cor complementar, pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação das cores complementares no espectro visível.

Faixa de comprimento de onda (nm)	Cor	Cor complementar
400 - 435	Violeta	Amarelo esverdeado
435 - 480	Azul	Amarelo
480 - 490	Azul esverdeado	Laranja
490 - 500	Verde azulado	Vermelho
500 - 560	Verde	Roxo
560 - 580	Verde amarelado	Violeta
580 - 595	Amarelo	Azul
595 - 605	Laranja	Azul esverdeado
605 - 750	Vermelho	Verde azulado

Fonte: Adaptado de Christie (2015).

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

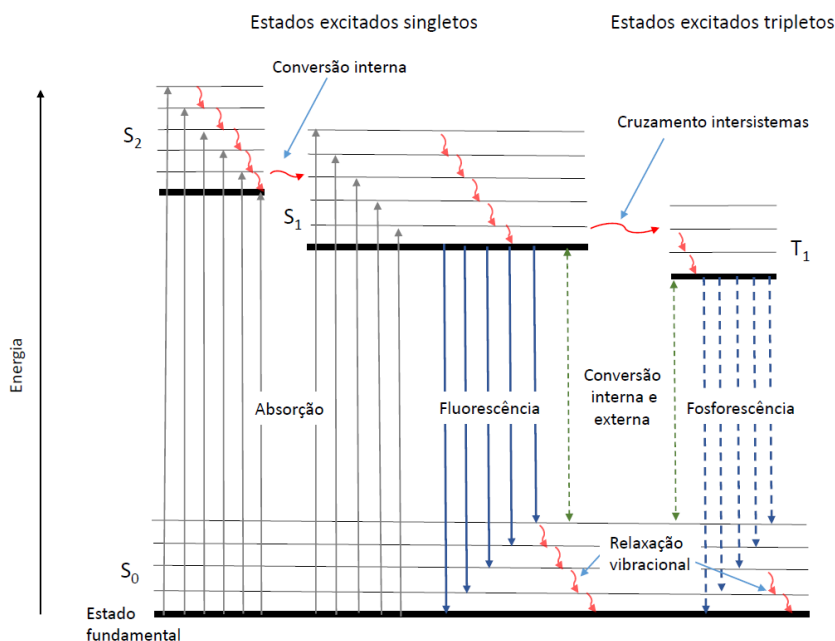
Nesta seção foram abordados conceitos e equações referentes à caracterização óptica e estrutural de materiais em escala nanométrica.

2.6.1 Caracterização Óptica

A espectroscopia de absorção eletrônica e de fluorescência permite a obtenção de informações importantes sobre corantes e nanomateriais, sendo chamadas de caracterização óptica (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

O diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente, conhecido como diagrama de Jablonski (Figura 7), ilustra os fenômenos de absorção, fluorescência e fosforescência que normalmente ocorrem em moléculas orgânicas coloridas em termos de níveis de energia dos orbitais moleculares.

Figura 7 – Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente, ou diagrama de Jablonski.



Fonte: Skoog, Holler e Crouch (2009).

É possível observar que existem diferenças entre os níveis de energia do estado fundamental e excitado, além de estados vibracionais. A absorção de fótons faz com que ocorra uma transição dos estados quânticos com os elétrons em níveis menores de energia (incluindo o estado fundamental) para estados excitados com energia maior. O sistema recebe, portanto, energia que pode ser advinda de radiação eletromagnética total ou parcialmente. Este é um processo muito rápido,

que ocorre em cerca de 10^{-14} a 10^{-15} s. Já a emissão de fluorescência em geral ocorre quando o estado eletrônico inicialmente numa configuração de maior energia decai para um estado de menor energia liberando fótons. O tempo médio de tais decaimentos é curto, normalmente em 10^{-5} a 10^{-10} s. A taxa média de uma transição de tripleto para singleto é menor que a de uma transição singleto para singleto correspondente. No caso da emissão por fosforescência, o decaimento requer aproximadamente de 10^{-4} a 10 s ou mais para retornar de um estado excitado para o fundamental, podendo ser perceptível ao olho humano (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

Uma molécula com cor visível absorve a energia correspondente à sua cor de forma seletiva. Essa absorção parcial da luz visível pela molécula corante promove elétrons do estado fundamental para o excitado, seguindo a equação de Planck da mecânica quântica, Equação 1, em que a radiação eletromagnética ou fóton está relacionada a uma quantidade de energia correspondente (ATKINS e JONES, 2012).

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

visto que ΔE representa a diferença de 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. Através desta equação, observa-se a relação inversa entre a diferença de energia e o comprimento de onda da luz absorvida ou emitida. Assim, cores mais próximas da região do UV possuem menores comprimentos de onda, logo apresentam maior energia que cores próximas ao IR que possuem maior comprimento de onda e, conseqüentemente, menor energia. Este princípio é visto na química orgânica básica, retratando que em moléculas corantes pode haver diversos tipos de transições eletrônicas devido aos grupos funcionais, ou grupos cromóforos, que dão cor visível às moléculas.

Aqui serão explorados alguns aspectos ópticos provenientes das técnicas de absorção, excitação e emissão que ocorrem para moléculas em transições que se manifestam em nanopartículas de semicondutor. Nestes casos as energias inicial e final dos processos estão distribuídas em bandas largas de energia implicando em

distribuições de linhas espectrais muito mais largas do que as dos diagramas de Jablonski. Os resultados obtidos na execução destas técnicas geram medidas espectrais que são apresentadas na forma de gráficos. Para se obter o espectro de absorção, utiliza-se uma fonte de radiação eletromagnética para estimular a amostra analisada, que promove transições eletrônicas do estado fundamental para os estados excitados, requerendo absorção desta energia. A medida da absorção é chamada absorbância (A) e é descrita pela Lei de Beer-Lambert mostrada na Equação 2, que relaciona a intensidade da luz da fonte incidente (I_0) com a intensidade transmitida (I_1) após esta luz atravessar a amostra. Esta detecção da intensidade que atravessa a amostra, contida numa cubeta de quartzo que não interfere nas propriedades do feixe de radiação eletromagnética da lâmpada, é registrada no mesmo sentido da irradiação incidente, ou seja, a 180° (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad (2)$$

Portanto, o gráfico do espectro de absorção é obtido pela leitura da quantidade de fótons absorvidos pela amostra, absorbância, que é feita por um detector que calcula a diferença logarítmica entre as intensidades incidente e transmitida, em função de cada comprimento de onda correspondente a esta energia que foi absorvida pela amostra. A absorbância é uma grandeza adimensional.

Já foi apresentada anteriormente a relação inversa entre a energia e o seu comprimento de onda correspondente. Assim, para a obtenção do espectro de emissão, irradia-se a amostra com uma energia que corresponde a um comprimento de onda de excitação fixo e detectam-se as várias intensidades de luz emitidas, numa faixa espectral pré-definida no início da análise. É bastante comum escolher o comprimento de onda de excitação ideal para registrar o espectro de emissão de um determinado composto fluorescente baseando-se na medida da absorbância. Quando a radiação eletromagnética proveniente da lâmpada que possui um comprimento de onda incidente associado à sua energia, passa através da amostra, promove a transição eletrônica dos elétrons da banda de valência para a banda de

condução. Em seguida, quando o elétron retorna à banda de valência, há emissão de luz em todas as direções da cubeta. Diferentemente da técnica de absorbância, na técnica de emissão um detector que se encontra perpendicular ao sentido da radiação incidente na amostra, formando um ângulo de 90°, ou seja, em ângulos retos ao feixe de excitação, irá registrar a radiação de interesse que será emitida. Este artifício de registrar a emissão em ângulo reto tem como principal objetivo não detectar a intensidade da luz restante da fonte de radiação que atravessará a cubeta sem ser absorvida pela amostra. Sendo assim, o gráfico do espectro de emissão é obtido pela leitura da intensidade de fótons emitidos em função de cada comprimento de onda correspondente (ATKINS e JONES, 2012; SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

O último caso é a obtenção do espectro de excitação, que faz uso do mesmo princípio espectroscópico do caso da emissão. A diferença é que se faz o registro de vários comprimentos de onda da luz incidente, enquanto o comprimento de onda emitido é mantido fixo. Portanto, o gráfico do espectro de excitação consiste no eixo x ser obtido pela leitura de diversos comprimentos de onda de fótons incidentes e no eixo y ser obtido por uma intensidade de emissão correspondente a cada comprimento de onda incidente.

A partir de resultados obtidos por estas técnicas de caracterização óptica é possível estimar algumas variáveis importantes. Sendo assim, para estimar o tamanho médio e a concentração de pontos quânticos de CdSe é comum utilizar equações empíricas já descritas na literatura. Para o cálculo do diâmetro dos pontos quânticos de CdSe foram propostas equações empíricas por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009), Equações 3 e 4, respectivamente, que utilizam como parâmetro o comprimento de onda do primeiro máximo de absorção, λ (nm).

$$D_{Yu}/(nm) = 1,6122 \times 10^{-9}(\lambda/nm)^4 - 2,6575 \times 10^{-6}(\lambda/nm)^3 + 1,6242 \times 10^{-3}(\lambda/nm)^2 - 0,4277 (\lambda/nm) + 41,57 \quad (3)$$

$$D_{Jas}/(nm) = 1,62974 \times 10^{-9}(\lambda/nm)^4 - 2,85743 \times 10^{-6}(\lambda/nm)^3 + 1,8873 \times 10^{-3}(\lambda/nm)^2 - 0,54736 (\lambda/nm) + 59,60816 \quad (4)$$

em que D (nm) corresponde ao diâmetro médio do ponto quântico. Estas equações propostas para a modelagem do comportamento do crescimento dos pontos quânticos são bastante semelhantes. Yu e colaboradores determinaram o tamanho médio dos nanocristais de CdSe por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de Raios-X (YU *et al.*, 2003). Jasieniak e colaboradores também realizaram MET associada a outras técnicas e aprimoraram o trabalho de Yu (JASIENIAK *et al.*, 2009) para determinação do tamanho médio destes nanocristais por uma equação empírica.

Outra variável que pode ser determinada por equações empíricas é a absorvidade molar, ou coeficiente de extinção (SKOOG *et al.*, 2014). São apresentados por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009) nas Equações 5 e 6, respectivamente.

$$\varepsilon_{Yu}/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}) = 5857(D/nm)^{2,65} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{Jas}/(M^{-1} \cdot cm^{-1}) = 155507 + 6,67054 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{E_{1s}/(eV)}{0,10551}\right) \quad (6)$$

sendo ε a absorvidade molar, D o diâmetro e E_{1s} a energia do primeiro máximo de absorção em elétron volts (eV).

A partir da determinação da absorvidade molar é possível calcular a concentração pela fórmula da lei de Beer-Lambert mostrada na Equação 7 (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

$$A = \varepsilon l [QD_{Cd_nSe_n}] \quad (7)$$

em que A é a absorbância correspondente ao comprimento de onda do primeiro máximo de absorção, l é o caminho óptico, e $[QD_{Cd_nSe_n}]$ é a concentração de nanocristais de CdSe no solvente.

Entretanto, observa-se nos trabalhos de Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009) que a distribuição de tamanho, resultante do processo de crescimento das

nanopartículas, precisa ser levada em consideração e corrigida, pois a aplicação da lei de Beer-Lambert acarreta em desvios dos resultados teóricos quando comparados com os experimentais. As equações empíricas propostas por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009), introduzindo esse fator de normalização, ajustam os resultados experimentais e estão descritas nas Equações 8 e 9 respectivamente.

$$[QD_{Cd_nSe_n}]_{Yu} = \frac{A}{l\varepsilon_{Yu}} \times \frac{\Delta\lambda_{HWHM}/(nm)}{\Delta\lambda'_{HWHM}/(nm)} \quad (8)$$

$$[QD_{Cd_nSe_n}]_{Jas} = \frac{A}{l\varepsilon_{Jas}} \times \frac{\Delta E_{HWHM}/(eV)}{\Delta E'_{HWHM}/(eV)} \quad (9)$$

O parâmetro $\Delta\lambda_{HWHM}$ do fator de normalização apresentado por Yu e colaboradores é o valor em nanômetros da “metade da largura da banda à meia altura” (HWHM - *half width at half-maximum*) e $\Delta\lambda'_{HWHM}$ é a “média dos valores do parâmetro $\Delta\lambda_{HWHM}$ para as amostras medidas”. De forma similar, O parâmetro ΔE_{HWHM} do fator de normalização apresentado por Jasieniak e colaboradores é o valor em elétron volts da “metade da largura da banda à meia altura” e $\Delta E'_{HWHM}$ é a “média dos valores do parâmetro ΔE_{HWHM} para as amostras medidas”.

2.6.2 Caracterização Estrutural

A caracterização morfológica de nanomateriais, envolve técnicas cada vez mais sofisticadas. Para o caso de nanopartículas pontos quânticos, com dimensões menores que 10 nm, é muito comum observar na literatura a utilização de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET), infravermelho (IR), RAMAN e difração de raios X (DRX) (WANG *et al.*, 2017; JADHAV, DHANWE e KHANNA, 2017).

No presente trabalho, devido a limitação técnica que surgiu durante a execução experimental desta etapa, por não haver equipamento de microscopia de transmissão eletrônica disponível, foi abordada apenas a técnica de DRX na

caracterização dos nanomateriais envolvendo o seleneto de cádmio (CdSe). A natureza nanocristalina dos pontos quânticos semicondutores convencionais favorece o espalhamento dos raios X incidentes na amostra sem que haja alteração do comprimento de onda correspondente à energia gerada pela fonte de radiação. O padrão de difração obtido informa tanto as posições quanto as intensidades provenientes dos efeitos de difração intrínsecos às propriedades físicas do nanomaterial, o que ajuda na identificação da estrutura como tamanho, forma e orientação espacial das células unitárias, que representam a menor estrutura que representa um cristal (MEHRJOO, MOLAEI e KARIMIPOUR, 2017; WANG *et al.*, 2017; JADHAV, DHANWE e KHANNA, 2017). Em resumo, incidindo-se um feixe de raios X a um ângulo de incidência específico sobre a amostra analisada haverá uma resposta em picos de intensidades correspondentes à radiação refletida pelos planos cristalinos. O resultado gráfico fornecido pela técnica é chamado difratograma, que é a intensidade do feixe incidente em função do ângulo de espalhamento 2θ , que é o ângulo de espalhamento entre a onda espalhada e a onda incidente.

O tamanho da partícula também pode ser estimado usando-se parâmetros obtidos na técnica de difração de raios X aplicados à equação de Scherrer (PATTERSON, 1939), mostrada na Equação 10.

$$D = \frac{c' \lambda_{XR}}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Em que D é o tamanho da partícula, c' é um fator adimensional característico do cristalito, λ_{XR} é o comprimento de onda do raio X, β é o alargamento da linha a metade da intensidade máxima do difratograma em radianos (Largura da banda a meia altura - FWHM do pico de difração) e θ é o ângulo de difração.

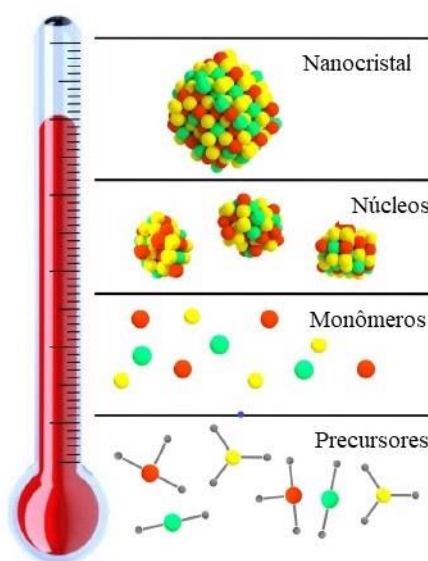
2.7 CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS

Generalizando os métodos de síntese de nanocristais, pode-se dizer que um material macroscópico ou *bulk* pode ser fragmentado ou desgastado até que se

atinja uma nanopartícula de tamanho desejado, técnica conhecida como de cima para baixo ou *top-down*. Já na técnica conhecida como de baixo para cima ou *bottom-up*, a nanopartícula de tamanho desejado é obtida pela agregação de espécies atômicas ou moleculares disponíveis e ativas, liberadas a partir da decomposição das moléculas dos precursores, normalmente, através do aquecimento do meio reacional em temperaturas elevadas, sendo estas espécies também chamadas monômeros. Atualmente, nanopartículas de dimensões menores que 10 nm são desenvolvidas apenas por métodos *bottom-up*. Para produzir nanomateriais de forma controlada fazendo o uso desta técnica é necessário entender (i) como os átomos se organizam até que haja o crescimento das nanopartículas; (ii) como interromper o crescimento das nanopartículas para um melhor controle do tamanho dos nanocristais; e (iii) como fazer as nanopartículas sintetizadas permanecerem estáveis após sintetizadas (ATKINS e JONES, 2012).

O mecanismo de formação de nanocristais ilustrado por Embden, Chesman e Jasieniak (2015), na Figura 8, mostra a evolução de uma síntese hipotética utilizando-se a técnica *bottom-up*, sem o uso da injeção a quente, ocorrendo apenas o aquecimento gradativo do sistema.

Figura 8 – Transformação dos precursores em monômeros, dos monômeros em núcleos e dos núcleos em nanocristais à medida que a temperatura aumenta.



Fonte: Embden, Chesman e Jasieniak (2015).

Nesta ilustração da Figura 8 é possível compreender que após um determinado tempo os precursores transformam-se em monômeros numa fase de pré-nucleação atingindo as condições ótimas para que se inicie a formação dos respectivos núcleos de cristalização e o posterior crescimento dos nanocristais, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de síntese desejada. Uma validação quantitativa da cinética de crescimento na formação de nanopartículas exige resultados precisos na evolução temporal do tamanho dos nanocristais em dispersão coloidal, independente dos procedimentos sintéticos adotados. Existe uma forte relação das propriedades ópticas dos pontos quânticos com o seu tamanho. Normalmente as posições dos máximos de absorção eletrônica e de fluorescência que correspondem à primeira transição excitônica, chamados também de primeiro máximo de absorção ou emissão, podem ser correlacionadas às estimativas de tamanho obtidas de vários ensaios experimentais, como vistos nos trabalhos desenvolvidos por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009).

A etapa de nucleação é dita termodinamicamente possível quando a concentração de monômeros livres no sistema ultrapassa o patamar de supersaturação, conhecido como concentração crítica de nucleação. Dessa forma, o monômero livre passa a ser rapidamente consumido durante a etapa de nucleação e, quando a concentração de monômero livre eventualmente cai abaixo da concentração crítica de nucleação, essa nucleação cessa e destacam-se os núcleos recém-formados. Simultaneamente, ocorre tanto a formação de novos núcleos, a partir de mais monômeros livres que estão sendo formados, como também ocorre a agregação dos monômeros livres nos núcleos já formados. A precipitação dos monômeros no sistema pode acarretar a formação de uma outra nova fase de nucleação de monômero dissolvido, chamada nucleação homogênea, em que os monômeros são depositados em núcleos formados por um mesmo material. Mas, se os monômeros dissolvidos aderirem a superfície de um material diferente existente no sistema, essa nucleação é chamada heterogênea (TANTRA, 2016). Um fato importante de se destacar é que a nucleação heterogênea não exige a formação de uma nova fase e ocorre de forma facilitada, por isso vários sistemas utilizam “sementes de cristalização” como facilitadores de nucleação (PICKETT, MASALA e HARRIS, 2011). As principais barreiras termodinâmicas observadas nos processos

de nucleação são o nível de supersaturação dos monômeros em relação à energia de superfície, a temperatura do sistema e a concentração de compostos estabilizantes adicionais (EMBDEN, CHESMAN e JASIENIAK, 2015).

A etapa de crescimento dos nanocristais se inicia com o desenvolvimento dos núcleos nascentes, por transferência de massa do monômero para a superfície da partícula, seguido pela agregação de monômero no volume do cristal que pode ser limitado pelas condições interfaciais de difusão ou pela reação química na superfície. O tamanho das partículas durante a etapa de crescimento é um parâmetro importante de ser monitorado, pois para raios acima do raio crítico as partículas tendem a crescer para diminuir a energia livre do sistema, enquanto partículas menores tendem a se redissolver no sistema. Já foi mencionado, o crescimento dos núcleos ocorre também durante a fase de nucleação, porém com uma taxa menor do que a da nucleação. Dessa forma, se o tempo de nucleação for muito longo, o crescimento durante a nucleação aumenta a dispersão de tamanhos dos PQs. O crescimento ainda pode continuar mesmo não havendo mais monômeros livres disponíveis, pois partículas com raios muito pequenos normalmente se dissolvem para favorecer o crescimento de partículas maiores. Esse típico alargamento da distribuição de tamanho e diminuição no número de partículas presentes é também conhecido como amadurecimento de Ostwald. Em um caso ideal, as partículas teriam o mesmo tempo de crescimento e amadurecimento se todas elas fossem formadas simultaneamente a partir do mesmo instante, implicando em partículas de mesmo tamanho. Uma forma de chegar perto dessa idealidade seria minimizando o tempo de nucleação, junto com o aumento de forma acelerada da concentração dos monômeros livres precursores. Existem diferentes abordagens na literatura sobre o regime de crescimento dos nanocristais ser controlado pela difusão ou ser limitado pela reação química na superfície (THANH, MACLEAN e MAHIDDINE, 2014; EMBDEN, CHESMAN e JASIENIAK, 2015; TANTRA, 2016).

Levando em consideração que esse processo de crescimento pode ocorrer indefinidamente, pois dessa forma o sistema busca minimizar sua energia livre de Gibbs, normalmente se faz necessária a estabilização do sistema por meio de ligantes que modificam as superfícies das partículas de modo a evitar sua interação

com outras partículas e precursores. Normalmente, quando se tem uma elevada viscosidade no meio reacional a difusão dos monômeros torna-se muito lenta quando comparada com as reações de superfície, sendo a difusão a etapa limitante neste caso. Esse comportamento foi observado em sínteses de PQs sintetizados em soluções de ácido oleico ou óleo de parafina (ALMEIDA, 2013). Já quando os processos cinéticos ocorrem apresentando elevados coeficientes de difusão dos monômeros, as pequenas taxas de reação dos processos de superfície, como nas sínteses aquosas, se tornam a etapa limitante do crescimento. Visto que durante os instantes iniciais da etapa de crescimento o raio das partículas é muito pequeno, e mesmo que em alguns casos haja uma tendência final desses sistemas serem regidos por processos de superfície, ainda sim o crescimento inicial é governado pela difusão dos monômeros (ALMEIDA, 2013).

Vários pesquisadores tentaram obter um modelo de equação empírica padrão para o mecanismo de crescimento de uma única partícula esférica em solução, partícula/núcleo/cristal ou pela reação desses íons na superfície dessa partícula estimando-se que este fosse governado pela difusão de íons precursores até a para crescimento da mesma. Ao longo dessas duas últimas décadas, foram publicados na literatura vários estudos sobre o crescimento controlado de nanopartículas. A seguir, foram listados alguns trabalhos que exploraram parâmetros obtidos a partir de mecanismos de nucleação e crescimento de partículas, com foco posterior na abordagem do crescimento envolvida na síntese de nanopartículas de seleneto de cádmio (CdSe).

Bullen e Mulvaney (2004) propuseram um modelo de crescimento de partículas controlado pela reação na superfície. O trabalho também mostrou a importância da temperatura de síntese e da influência do ácido oleico como estabilizante, a partir de observações em uma síntese de CdSe de 5 min de duração. Foi observado que em temperaturas maiores, a nucleação ocorreu de forma acelerada com a formação de muitos núcleos, enquanto que para maiores volumes de ácido oleico houve uma menor quantidade de núcleos formados. Nesse estudo foram mencionados os regimes de nucleação e crescimento e foram considerados distintos, descritos como uma explosão inicial de núcleos formados rapidamente logo após a interação dos precursores seguidos de uma fase de

crescimento puro (BULLEN e MULVANEY, 2004). Pan *et al.* (2006) utilizou um procedimento sintético e uma metodologia de cálculo bastante similar para avaliar seu experimento, também fundamentado em um modelo de crescimento de partículas governado pela reação na superfície, nesse caso, para uma síntese de 150 min de duração. Os resultados obtidos para a evolução temporal da concentração foram semelhantes aos resultados apresentados por Bullen e Mulvaney.

Chuang *et al.* (2008) avaliou os primeiros 5 min em sua síntese e afirmou que foi desenvolvido e aplicado um novo modelo de crescimento de nanocristais de CdSe controlado por difusão, diferente dos casos citados anteriormente, mas com detalhamento matemático bastante similar. Um avanço significativo sobre esta discussão foi apresentado por Su *et al.* (2010), em que foram demonstrados dois estágios diferentes de crescimento. O primeiro estágio compreendeu os instantes iniciais de síntese de cristais pontos quânticos de CdSe, controlado pela difusão e, o estágio posterior foi controlado tanto por difusão como pela reação na superfície. Esse novo modelo de crescimento proposto por Su *et al.* (2010), que envolve ambos os processos, difusão e reação na superfície, não compreendeu a etapa precedente ao crescimento, da nucleação, e nem a etapa posterior do amadurecimento de Ostwald.

As contribuições de Myers e Fanelli (2019) em seu trabalho apresentaram diversas inconsistências em alguns trabalhos publicados na literatura quanto ao uso e interpretação do modelo de crescimento de cristais esféricos em meio coloidal. Em seu estudo eles mostraram que alguns artigos conseguiram ajustar teoricamente a curva de tempo de síntese versus raio de partícula aos dados experimentais, mas fisicamente esses resultados teóricos não apresentaram resultados realísticos. Para a aplicação de seu modelo cinético, Myers e Fanelli (2019) propuseram várias condições que precisaram ser estabelecidas previamente para que os coeficientes cinéticos de difusão e reação na superfície fossem obtidos com precisão em modelos matemáticos consistentes. Uma condição foi que o modelo padrão de ajuste da curva de crescimento só atendeu a um período de tempo posterior aos instantes iniciais, em que não foi possível se distinguir entre regime de difusão ou reação na superfície. Outra condição foi que o sistema foi considerado diluído de

modo que os efeitos de interação e agregação entre as partículas foram desconsiderados. Outras condições foram que a difusão ocorreu em pseudo-estado estacionário para possibilitar simplificações matemáticas e foi considerada uma camada de difusão com espessura significativamente maior do que o tamanho da partícula. As duas últimas suposições são amplamente aceitas na literatura e geralmente são apresentadas independentemente do procedimento experimental, possibilitando a análise sem discussão de sua validade (MYERS e FANELLI, 2019).

Inúmeros artigos utilizaram uma equação de cinética química do tempo de síntese em função do raio da partícula para determinação das constantes cinéticas envolvidas na etapa de crescimento. Frequentemente é mencionado na literatura que não essa expressão pode ser invertida e expressa na ordem do raio da partícula em função do tempo. O detalhamento matemático a partir do balanço de massa desses sistemas já foi bastante explorado e está bem descrito nos artigos apresentados no fim dessa seção relacionado ao modelo de crescimento de partículas. Porém, Myers e Fanelli (2019) descobriram uma forma alternativa simplificada de resolver o problema considerando o raio da partícula em função do tempo, diminuindo a chance dos erros conceituais observados em outros artigos da literatura. A Equação 11, proposta por Myers e Fanelli (2019), demonstrou como é possível inverter a solução e obter uma forma simples de determinar o raio da partícula em função do tempo (r_p), com um erro pouco significativo associado a esta simplificação desta solução.

$$r_p = \frac{r_m}{2} \frac{\left[1 + 2f(r_{p0}) \exp\left(\frac{t-t_0}{G}\right) - \sqrt{-3 + 12f(r_{p0}) \exp\left(\frac{t-t_0}{G}\right)} \right]}{-1 + f(r_{p0}) \exp\left(\frac{t-t_0}{G}\right)} \quad (11)$$

com $f(r_{p0}) = (r_m^2 + r_m r_{p0} + r_{p0}^2)/(r_m - r_{p0})^2$, sendo r_m o raio da partícula quando o crescimento se encerra ou raio máximo, em que $r_m = a/b$. As constantes a e b dependem da concentração inicial de precursor ($[P]_0$), a concentração do precursor em equilíbrio ($[P]_{eq}$) e a densidade de partículas formadas (N_0), com $a^3 = V_m([P]_0 - [P]_{eq})$ e $b^3 = 4\pi N_0/3$. O parâmetro r_{p0} é o raio da partícula no instante inicial a fase de crescimento, t e t_0 são os instantes de tempo em que foram

registrados o raio inicial e final, respectivamente. O parâmetro G é um valor arbitrário para ajuste da curva aos dados experimentais. Por fim, os parâmetros cinéticos de controle foram associados ao valor arbitrário G e puderam ser determinados pela expressão $G = r_m / (3a^3k) = r_m^2 / 3a^3d$, sendo k a constante de velocidade da reação e d a constante de difusão. Ou seja, os últimos dois valores k e d são os valores obtidos do estudo cinético usando-se as equações acima.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta seção foi dividida em subtópicos para simplificar a compreensão das etapas envolvendo os ensaios experimentais desenvolvidos com os marcadores de combustíveis.

3.1 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL S10 E DA GASOLINA

Os combustíveis diesel S10 e gasolina tipo C comercializados no Brasil, foram adquiridos em um posto de combustível da região metropolitana do Recife-PE em atividade para que durante o desenvolvimento desse trabalho fossem marcados com os nanomarcadores de seleneto de cádmio. Os ensaios para determinação dos parâmetros físico-químicos foram realizados apenas para as amostras de diesel S10 e gasolina tipo C.

A amostra padrão de diesel S10 foi submetido a uma bateria de ensaios para determinação dos parâmetros: teor de água por titulação Karl Fischer (*Metrohm*, 831 Coulometer); cor ASTM usando um comparador de cores (*Orbeco-Hellige*, 600-DA); teor de biodiesel por espectros de absorção no infravermelho usando um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier - FTIR (*ABB Bomem*, FTLA-2000-154); curva de destilação ASTM usando um analisador de destilação automatizado (*PAC*, OptiDist); densidade a 20 °C usando um densímetro digital (*Anton Paar*, DMA-4500); ponto de fulgor usando um analisador de ponto de fulgor (*Herzog*, HFP-360); e teor de enxofre usando um analisador de enxofre UV (*Antec-PAC*, TM). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e de acordo com os métodos padrão de ensaio estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR), pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e pela *British Standards Institution* (BS), especificados na Tabela 3.

A amostra padrão de gasolina tipo C também foi submetida a uma bateria de ensaios para determinação dos parâmetros: aspecto e cor; teor de álcool etílico anidro por extração líquido-líquido; teor de metanol usando cromatografia gasosa (*PerkinElmer*, Clarus 580); teor de enxofre usando um analisador de enxofre UV

(Antec-PAC, TM); curva de destilação ASTM usando um analisador de destilação automatizado (PAC, OptiDist) e densidade a 20 °C usando um densímetro digital (Anton Paar, DMA-5000). Todos os experimentos foram realizados em triplicata e de acordo com os métodos padrão de ensaio estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR) e pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), especificados na Tabela 4.

3.2 DESENVOLVIMENTO DO MARCADOR DNA-EHC CONFIDENCIAL E METODOLOGIA DE TESTES

Após fazer o levantamento de algumas propriedades específicas do etanol hidratado combustível (EHC) durante a caracterização, foi desenvolvida uma metodologia de marcação usando um composto químico para ser aplicado como marcador para este fim. Esta metodologia não pode ser revelada neste trabalho por questões de sigilo e confidencialidade, visto que é um conteúdo patenteável. O composto químico marcador foi denominado DNA-EHC.

Após desenvolvido o marcador DNA-EHC, inicialmente pesou-se sua massa em uma balança analítica e posteriormente ele foi disperso no próprio etanol hidratado combustível contido em um béquer. O volume final do sistema foi de 600 mL e a concentração final obtida foi de 10^{-2} M, sendo esta a solução padrão inicial.

Para avaliar a qualidade do Marcador DNA-EHC foram realizados quatro testes em etanol hidratado combustível. Esses testes foram adaptações baseados em alguns procedimentos de um protocolo interno ao grupo de pesquisa, não certificado, para avaliação de desempenho de marcadores. O primeiro teste foi a avaliação do marcador DNA-EHC em cinco concentrações diferentes (10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} M) após adicionado ao combustível. O segundo teste compreendeu a estabilidade térmica e a separação física do marcador. O terceiro teste foi a tentativa de remoção do marcador do meio combustível por materiais de adsorção. Já o quarto teste foi a avaliação da estabilidade do marcador aplicado no combustível em presença de um composto revelador também de natureza sigilosa. Esse revelador ampliou as propriedades ópticas do marcador.

No teste da avaliação do marcador DNA-EHC em diferentes concentrações, foram realizadas diluições sucessivas na proporção em volume de 1:10 (marcador DNA-EHC:etanol hidratado combustível), a partir da solução padrão 10^{-2} M, até obter-se as concentrações de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} M. Frascos âmbar de 5 mL contendo o marcador DNA-EHC nas diferentes concentrações foram homogeneizados em banho ultrassônico (*Altsonic*, Clean 9iA) por 1 min. Em seguida estas amostras foram mantidas armazenadas nestes frascos âmbar à temperatura ambiente para posterior caracterização.

Para os demais testes o marcador DNA-EHC foi estudado na concentração de 10^{-4} M, pois após vários ensaios foi observado que esta foi a concentração adequada para avaliar os efeitos dos testes escolhidos. No teste de avaliação da estabilidade térmica do marcador DNA-EHC, foram adicionados 100 mL do etanol hidratado combustível marcado na concentração de 10^{-4} M em um balão de fundo redondo acoplado a um rotaevaporador (*Marconi*, MA – 120). Após um período de aquecimento até que não fosse observado mais etanol combustível no balão de vidro de origem, à temperatura de $(80 \pm 5) ^\circ\text{C}$, formou-se uma fase evaporada e uma fase residual seca. Esta fase residual seca foi recuperada, pois estava aderida às paredes do balão de fundo redondo, sendo necessário adicionar 50 mL de etanol para lavagem e posterior armazenamento da fase residual. O teste de estabilidade térmica também foi considerado um teste de separação física do marcador por destilação, pois foi possível identificar em que fase o marcador permaneceu. As amostras da fase evaporada e residual foram armazenadas em temperatura ambiente para posterior caracterização.

Para o teste de remoção do marcador DNA-EHC por materiais de adsorção utilizou-se adsorventes comerciais, não caracterizados, com eficiência de remoção garantida na compra. Pesou-se 1 g de cada adsorvente, sendo estes a alumina macerada, a sílica gel macerada, o carvão ativado pó e a argila ativada em pó, e em seguida armazenados em frascos âmbar. Posteriormente, foram adicionados 20 mL de etanol hidratado combustível marcado com o marcador DNA-EHC e agitou-se cada frasco por 1 min. Os sistemas permaneceram em repouso por 3 h para decantação dos adsorventes. Com uma micropipeta foram coletadas alíquotas de 5 mL do sobrenadante e armazenadas à temperatura ambiente para caracterização.

O teste da estabilidade do marcador DNA-EHC aplicado no combustível em presença de um composto revelador sigiloso foi realizado a partir da simples mistura do etanol hidratado combustível marcado com uma fração do revelador. Inicialmente, foram adicionados 50 mL de revelador em um frasco âmbar de 250 mL contendo 50 mL da mistura de etanol combustível marcado com concentração de 10^{-4} M. O frasco contendo a amostra preparada foi agitado por 15 min e em seguida mantido em repouso por 1 h. Após o tempo de repouso foram retiradas alíquotas da mistura contendo o marcador DNA-EHC e o revelador e armazenadas em frascos âmbar para análise posterior.

3.3 METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

A síntese de pontos quânticos de CdSe desenvolvida inicialmente foi baseada no procedimento descrito por Liu *et al.* (2008), juntamente com algumas adaptações. A primeira modificação do método foi a realização da síntese em uma única etapa, conhecida na literatura pela denominação “*one pot*” (YUAN *et al.*, 2010; PICKETT, MASALA e HARRIS, 2011). A síntese original foi realizada em duas etapas (LIU *et al.*, 2008). Os precursores, óxido de cádmio [CdO(s)] e selênio elementar [Se⁰(s)], foram misturados com o ácido oleico, que foi o agente estabilizante. O sistema foi aquecido até $(210 \pm 5) ^\circ\text{C}$ para que fossem iniciados a nucleação e crescimento dos nanocristais. Duas novidades deste procedimento sintético foram a utilização do hexadecano como meio reacional e a não utilização de sementes de cristalização.

Inicialmente os precursores foram solubilizados em hexadecano em béqueres separados e mantidos à temperatura ambiente e condições normais de pressão até o início da síntese. Em um béquer foram solubilizados $9,94 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) de CdO(s) em pó em uma solução de hexadecano contendo 3,2% de ácido oleico. Em outro béquer foram solubilizados $4,74 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) de Se⁰(s) em hexadecano. Depois da etapa de homogeneização dos precursores no solvente, ambos os sistemas foram misturados e a síntese foi iniciada sob uma agitação de 900 rpm. Todo o procedimento de síntese foi realizado em sistema fechado dispondo de um balão de fundo redondo de 250 mL acoplado a um condensador

Allihn de 500 mm resfriado por um banho térmico a $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$, para auxiliar na condensação dos vapores. A temperatura de síntese de $(210 \pm 5) ^\circ\text{C}$ foi atingida usando-se uma manta de aquecimento (*Fisatom*, 22M).

A mistura reagiu até que nenhum pó residual, quer de CdO ou Se^0 , pudesse ser observado. A solubilização completa foi obtida após aproximadamente 30 min, formando uma mistura homogênea. Então, a síntese dos PQs foi estendida entre 30 e 120 min extra para avaliar um possível crescimento dos nanocristais no meio coloidal. Finalmente, os produtos de síntese foram armazenados a $25 ^\circ\text{C}$, portanto o resfriamento se deu de forma gradual trocando calor com o ambiente. Todas as sínteses foram realizadas em triplicata.

3.4 METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe ADAPTADA PARA O ESTUDO CINÉTICO

A síntese de pontos quânticos de CdSe desenvolvida nesta etapa também foi baseada no procedimento de síntese descrito por Liu *et al.* (2008), ainda com algumas modificações. Para este caso, a metodologia em único recipiente (*one pot*) não pôde ser utilizada, pois isso inviabilizaria o estudo cinético. A reação foi monitorada a temperatura constante desde os instantes iniciais. Assim, foi utilizada a técnica de injeção a quente do precursor de cádmio no precursor de selênio para favorecer o estudo cinético.

O procedimento sintético foi realizado nas mesmas condições experimentais para as cinco temperaturas diferentes escolhidas: $180 ^\circ\text{C}$, $195 ^\circ\text{C}$, $210 ^\circ\text{C}$, $225 ^\circ\text{C}$ e $240 ^\circ\text{C}$. Inicialmente foi montado em uma capela um sistema com uma manta de aquecimento (*Fisatom*, 22M) e um balão de fundo redondo de três vias acoplado a um condensador de serpentina, mantendo-se o sistema fechado por septos de borracha. Antes de iniciar a reação, foi necessário preparar um banho de gelo para auxiliar na interrupção da nucleação e crescimento dos nanocristais após a retirada das alíquotas durante a reação. Portanto, foi preparado um banho de gelo contendo 20% de álcool etílico e $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (sal de cozinha comercial). A temperatura do banho, com aproximadamente 1 L, foi mantida em $(8 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Em um béquer foram solubilizados $29,35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($4,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) de CdO(s) em pó em uma solução de

hexadecano contendo 4,8% de ácido oleico. Em um balão de fundo redondo foram solubilizados $2,37 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) de $\text{Se}^0(\text{s})$ em hexadecano. Este balão contendo o segundo sistema foi colocado na manta de aquecimento para redução do $\text{Se}^0(\text{s})$ em Se^{2-} , até que fosse atingida uma das cinco temperaturas de interesse. A partir do momento que o segundo sistema contendo o selênio atingiu a temperatura preestabelecida, o primeiro sistema contendo o CdO e o ácido oleico, após homogeneização, foi injetado no segundo sistema contendo o selênio através de uma seringa de vidro de 50 mL e, portanto, foi iniciada a reação.

A partir do momento em que a síntese foi iniciada, foram coletadas alíquotas de 1 mL e resfriadas no banho de gelo em intervalos de tempo escolhidos conforme registrado na Tabela A1 (Apêndice A). A temperatura ambiente observada durante as cinco sínteses foi de aproximadamente 23°C . Finalizadas as cinco sínteses em temperaturas diferentes, as amostras coletadas foram armazenadas em frascos âmbar de 5 mL e mantidas à temperatura ambiente até o momento da caracterização.

3.5 METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS NANOMARCADORES TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

A metodologia de síntese dos PQCs adotada neste trabalho foi baseada no procedimento sintético utilizado por Vaz *et al.* (2015). Portanto, como primeira etapa foram pesados em uma balança analítica (*Shimadzu*, AUY220) um cadinho de porcelana contendo 2,0 g de gelatina comercial incolor em pó e logo após aquecidos em um forno mufla (*Petrotest*, M110) para carbonização desse material a 280°C , durante um período de 120 min. Na segunda etapa, após resfriar à temperatura ambiente, o material foi macerado e colocado em um balão de vidro de 250 mL juntamente com 100 mL de água deionizada. Na terceira etapa, o sistema foi submetido a um banho ultrassônico (*Altsonic*, Clean 9iA) por 30 min, com o objetivo de otimizar o processo de extração das nanopartículas de PQC's do meio reacional. Na quarta etapa a mistura foi aquecida em uma manta aquecedora (*Fisatom*, 22M) à $100 \pm 1^\circ\text{C}$ (*Incoterm*), sob refluxo para condensação dos vapores e, durante um intervalo de tempo de 30 min. A etapa final foi concluída após o resfriamento do

sistema, realizando-se uma filtração à vácuo da dispersão coloidal e armazenando o filtrado em frasco âmbar para análise.

3.6 DILUIÇÃO DOS MARCADORES

As diluições foram fundamentais para a caracterização ótica apropriada dos marcadores e para saber qual a menor concentração em que os marcadores poderiam ser adicionados nos combustíveis.

Em relação a caracterização ótica apropriada dos marcadores, eles foram diluídos em solventes que não interferiram nas propriedades óticas de interesse. As diluições foram padronizadas informando-se a proporção em volume do marcador pelo volume do solvente (marcador:solvente, v/v). Vários solventes foram utilizados como: etanol como diluente de DNA-EHC; tolueno como diluente dos PQs de CdSe e água como diluente de PQCs. A água e o tolueno foram utilizados como solventes/diluentes por não apresentarem absorbância ou fluorescência na região do visível quando excitados, visto que esta é a região de detecção de interesse dos marcadores propostos.

Em relação a menor concentração em que os marcadores poderiam ser adicionados nos combustíveis, o próprio combustível foi usado como diluente para cada marcador. Para o Marcador DNA-EHC foi usado o etanol hidratado combustível. Para os PQs de CdSe foram realizadas diluições em diesel e gasolina. Para os PQCs foram utilizadas diluições volumétricas em etanol.

3.7 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS NANOMARCADORES

As técnicas utilizadas para a caracterização óptica das amostras obtidas neste trabalho foram a técnica de espectroscopia de absorção eletrônica, realizada em um espectrofotômetro de bancada tipo *PerkinElmer*, Lambda 650, e a técnica de espectroscopia de fluorescência, realizada em um espectrofluorímetro de bancada tipo *PerkinElmer*, LS55, para a obtenção dos espectros de excitação e emissão. As análises dos perfis de absorção e emissão foram utilizadas para estimar (i) a técnica de marcação, ou seja, se os marcadores DNA-EHC, PQs de CdSe e PQCs poderiam

ser identificados de forma apropriada nos combustíveis estudados; (ii) o tamanho médio dos PQs de CdSe com base nos espectros de absorção; (iii) a concentração dos PQs de CdSe nos meios de dispersão; (iv) o comportamento das propriedades ópticas após perturbações no sistema; e (v) o limite de detecção do Marcador DNA-EHC e dos nanomarcadores PQs de CdSe e PQCs. Foram realizados diversos espectros e para o caso da emissão foram utilizados comprimentos de onda de excitação, diluições e fendas apropriadas. Para simplificar a compreensão, esses valores foram colocados nas legendas dos espectros de emissão na Seção 4 contendo os resultados e discussão.

3.8 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS NANOMARCADORES

A caracterização estrutural foi realizada apenas para os PQs de CdSe. A técnica utilizada foi a difração de raios-X em difratômetro (*Shimadzu*, XRD-7000), utilizando-se o software PCXRD™ para busca e comparação dos resultados com o banco de dados PDF2™ (marca registrada da ICDD – *The International Centre for Diffraction Data*), com os seguintes parâmetros de análise: radiação Cu K α , cujo comprimento de onda foi $\lambda_{\text{Kr}} = 1,5406 \text{ \AA}$, temperatura ambiente de 20 °C, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de 0,02 °/s, tempo por passo de 1 s e faixa de varredura (ângulo de difração 2 θ) variando de 10 a 70 graus. A preparação da amostra para esta análise consistiu na indução da precipitação dos nanocristais com álcool etílico PA, na proporção em volume de 1:20 (nanocristais de CdSe:álcool etílico). O precipitado foi coletado com uma seringa e gotejado no porta-amostras do equipamento. A evaporação da fase líquida formou uma fina camada, semelhante a um filme polimérico, possibilitando a análise.

4 RESULTADOS

Nas próximas seções foram apresentados os resultados obtidos durante este trabalho assim como as discussões deste estudo envolvendo os marcadores de combustíveis.

4.1 MARCADOR DNA-EHC DE FORMULAÇÃO CONFIDENCIAL PARA ETANOL COMBUSTÍVEL

A aplicação do DNA-EHC foi subdividida nas duas seções a seguir.

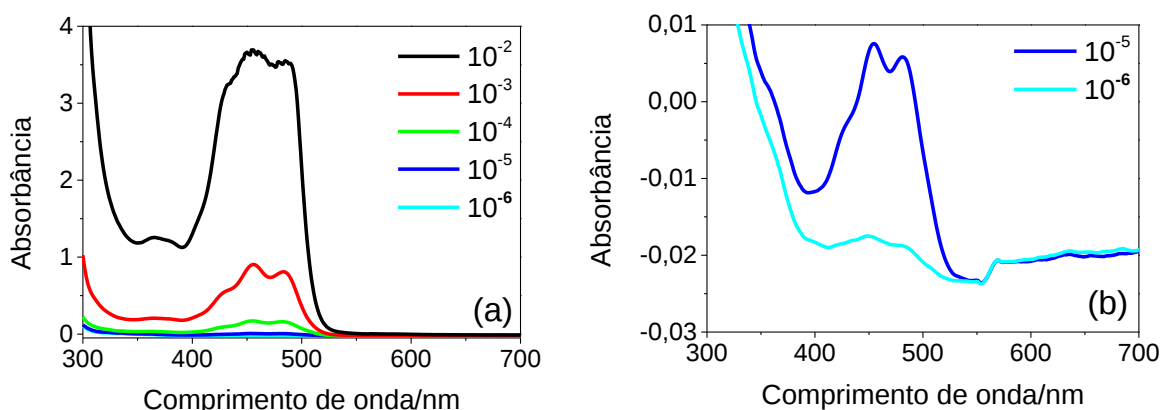
4.1.1 Aplicação do DNA-EHC como Marcador Invisível de Etanol Combustível

Os testes iniciais em matriz etanol hidratado combustível foram realizados a partir de um composto químico, denominado neste trabalho DNA-EHC, por questão de sigilo e confidencialidade, como descrito na Seção 3.2. Na Figura 9(a) foi possível verificar que quanto mais diluído o marcador no etanol hidratado combustível comercial, menor a intensidade das bandas de absorção na faixa de 400 a 500 nm, de acordo com o esperado. A concentração adotada como concentração de referência de marcador DNA-EHC diluído em etanol combustível hidratado foi de 10^{-4} M, que equivaleu a 42 ppm. Esta concentração de diluição foi escolhida como padrão por apresentar melhor definição do perfil espectral, ou seja, por apresentar intensidade de bandas bastante evidente na região espectral de interesse, abrangendo o ultravioleta próximo e o visível.

A intensidade do primeiro máximo de absorção foi diretamente relacionada com a concentração de marcador existente na matriz combustível pela lei de Beer-Lambert (SKOOG *et al.*, 2014). Segundo Skoog *et al.* (2014) a lei de Beer-Lambert é uma lei limite, pois descreve o comportamento da absorção apenas para soluções diluídas. Portanto, para concentrações superiores a $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em geral ocorre uma diminuição da distância média entre os íons ou moléculas da espécie que está absorvendo energia da fonte de radiação, afetando a distribuição de carga da espécie vizinha e comprometendo a extensão da absorção. A ocorrência desse

fenômeno causa desvios da relação linear entre a absorbância e a concentração, acarretando um afastamento da lei de Beer-Lambert. Foi destacado o perfil espectral das duas amostras mais diluídas, na Figura 9(b), e observou-se que a diminuição da concentração não comprometeu de forma qualitativa a identificação do sinal referente à banda de absorção característica do marcador DNA-EHC.

Figura 9 – (a) Espectros de absorção das diluições do marcador DNA-EHC em etanol hidratado combustível e (b) ampliação da escala para melhor visualização das concentrações mais diluídas.

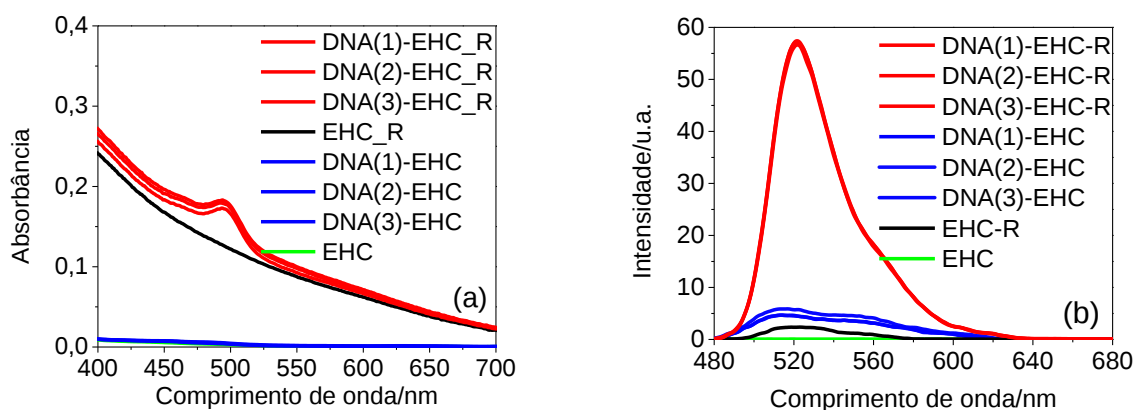


Fonte: O autor (2021).

Os resultados de absorção e fluorescência em triplicata da Figura 10 corresponderam à adição do revelador com formulação sigilosa no marcador DNA-EHC (10^{-6} M). Os resultados foram satisfatórios, não apresentando interferência na detecção qualitativa do sinal óptico característico do marcador DNA-EHC. A opção de escolher uma diluição de menor concentração para aplicar o marcador, nesse caso 10^{-6} M, foi para mostrar a importância da técnica de revelação. O fenômeno da amplificação do sinal de intensidade das bandas de absorbância e fluorescência em pelo menos 10 vezes foi o ponto de destaque desta aplicação tecnológica. Vale notar que embora o sistema contendo o combustível marcado tivesse sido diluído com a substância reveladora a intensidade do sinal foi amplificada. Esse foi um resultado bastante interessante, mostrando que é possível trabalhar com marcação invisível, ou silenciosa, pois para concentrações muito baixas do marcador foi possível fazer uma detecção qualitativa dos sinais espectrais dentro dos limites de detecção do equipamento. Inicialmente, na concentração de 10^{-6} M o marcador DNA-EHC ficou invisível no etanol hidratado combustível, não podendo dessa forma ser

detectado por espectroscopia de absorção ou emissão por fluorescência. Porém, quando se adicionou o revelador químico sigiloso ao etanol hidratado combustível marcado, o marcador DNA-EHC passou a ser detectado. Como já foi mencionado anteriormente, a fórmula do revelador e detalhes da técnica de revelação não puderam ser descritos nesta tese por uma questão de segredo industrial.

Figura 10 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do marcador DNA-EHC na concentração 10^{-6} M em etanol hidratado combustível (EHC) com e sem o revelador em sigilo (R).



Fonte: O autor (2021).

Vale ressaltar que o marcador DNA-EHC é totalmente atóxico para a natureza e o ser humano e que nosso grupo de pesquisa já domina a tecnologia para a produção do marcador e seu revelador em larga escala, sendo possível marcar todo o etanol comercializado no Brasil pelos postos de combustíveis. Algumas vantagens dessa tecnologia proposta é que ela se mostrou simples, qualquer operador não especialista treinado conseguiria avaliar se o marcador DNA-EHC estaria presente ou ausente na amostra de etanol hidratado combustível comercializado, é barata, não destruiria a amostra, pois apenas uma pequena alíquota é necessária para o teste com o revelador.

Adicionalmente, como verificou-se que o marcador DNA-EHC poderia permanecer diluído na concentração de 10^{-6} M ou 0,42 partes por milhão (ppm) em etanol hidratado combustível, isso manteria seu custo em torno de R\$ 0,0006 por litro de etanol hidratado combustível comercializado, indicando que o valor deste

combustível contendo o marcador DNA-EHC em sua composição não apresentaria um custo final significativo para o consumidor no posto de combustível.

4.1.2 Avaliação do DNA-EHC em Testes de Estabilidade e Remoção

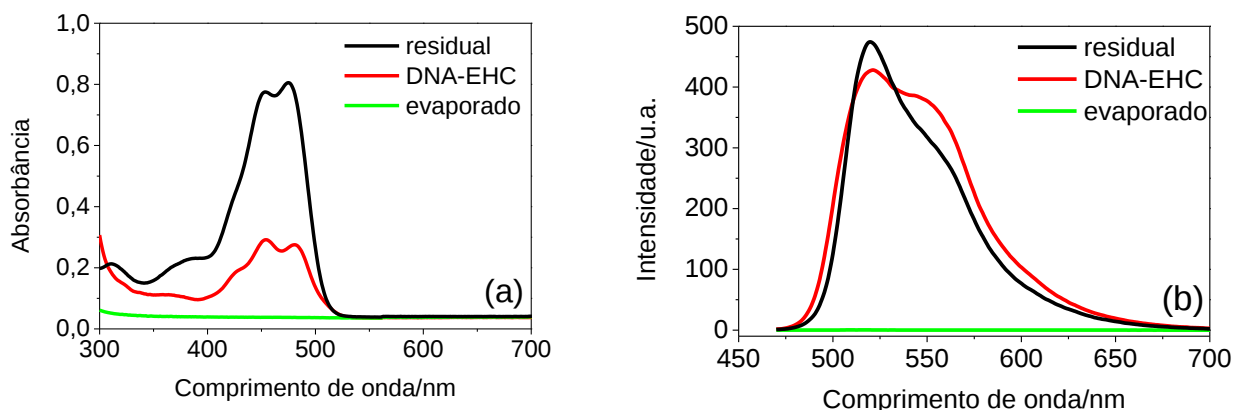
Os testes envolvendo a avaliação do marcador DNA-EHC em cinco concentrações diferentes (10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} M) foram realizados, mas a concentração adequada para os parâmetros de análise escolhidos foi a concentração de 10^{-4} M. Os resultados dos testes realizados em concentrações de marcador DNA-EHC diferentes de 10^{-4} M foram suprimidos, pois mesmo apresentando um perfil espectral semelhante, divergiram na intensidade de absorbância mostrando resolução inadequada para avaliação do máximo de absorção, tanto com saturação do sinal de absorbância para concentrações superiores como também difícil detecção para concentrações inferiores.

Os testes realizados com o marcador DNA-EHC aplicado ao etanol hidratado combustível foram baseados em alguns procedimentos de um protocolo interno ao grupo de pesquisa para avaliação de desempenho de marcadores. Estes procedimentos foram divididos em (i) teste da estabilidade térmica; (ii) teste da separação física do marcador por destilação, (iii) teste de remoção por meio de adsorventes; (iv) teste de condições de armazenamento; (v) teste da validade do marcador em meio combustível. Assim, foram identificadas possíveis práticas comuns em adulteração de combustíveis quando se deseja destruir, camuflar ou remover o marcador da matriz combustível com a intenção de obter lucro sobre a comercialização.

A partir da Figura 11 foi comprovada a estabilidade térmica do marcador DNA-EHC (10^{-4} M) durante a sua destilação em evaporador rotativo, em uma faixa de temperatura de (80 ± 5) °C. Durante o procedimento experimental o etanol hidratado combustível foi evaporado e condensado em outro compartimento, sendo obtido um combustível livre de marcador. Denominou-se esta fase do etanol de evaporado. O balão de vidro que continha o combustível marcado ficou completamente seco após o aquecimento, portanto este balão foi lavado com etanol combustível e observou-se, tanto pelos resultados de absorção eletrônica quanto de

fluorescência, que o marcador havia ficado impregnado nas paredes úmidas do balão de vidro e misturou-se com o etanol combustível adicionado para lavagem das paredes do balão. Denominou-se esta fase de residual. Foi concluído que o líquido evaporado não arrastou nenhuma fração do marcador DNA-EHC, pois o sinal óptico característico referente ao marcador visualizado na Figura 11 pertence apenas à fração residual. Não houve alteração significativa do perfil espectral, ou deslocamento de bandas, apenas uma elevação da intensidade de absorção da fração residual devido a um menor volume de etanol utilizado para lavagem, levando a uma concentração maior de marcador no combustível. Por este único teste, utilizando a técnica de destilação, foi possível comprovar que há uma estabilidade do marcador DNA-EHC mesmo em temperaturas elevadas e também ocorre a separação física do marcador. Entretanto, tratando-se de adulteração, a destilação seria uma técnica pouco viável porque exigiria um elevado custo com energia para se destilar grandes volumes de combustível.

Figura 11 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do marcador DNA-EHC na concentração 10^{-4} M em etanol hidratado combustível antes e após o teste de estabilidade térmica.

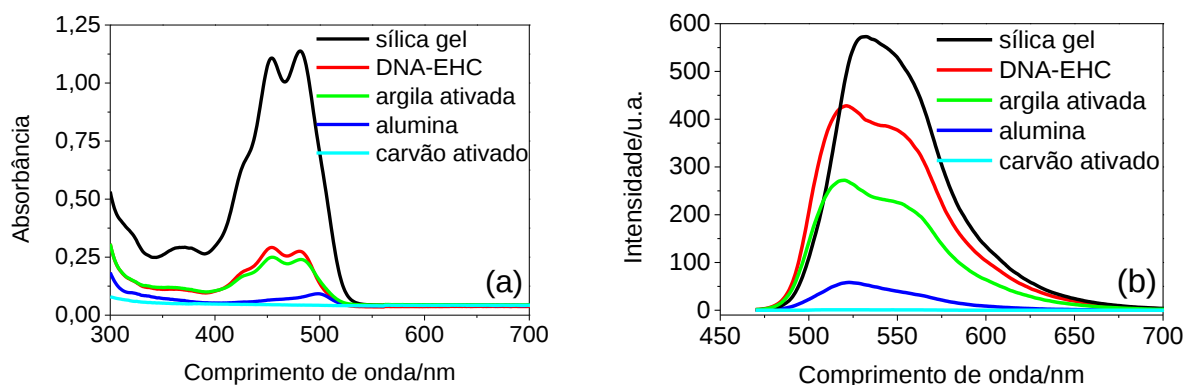


Fonte: O autor (2021).

Na Figura 12 foi possível observar os resultados antes e após a adição de quatro adsorventes diferentes, que atuaram como potenciais removedores do marcador da matriz combustível. Com o marcador DNA-EHC na diluição de 10^{-4} M apenas o carvão ativado conseguiu remover completamente esse marcador da matriz combustível. Para os testes com a sílica gel, a alumina e a argila ativada, o marcador não foi removido totalmente por adsorção pelos poros desses

adsorventes. É amplamente descrito na literatura (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006) que o carvão ativado tem uma área superficial muito grande devido ao seu elevado número de poros e é, portanto, um excelente adsorvente, sendo este um resultado esperado para o marcador DNA-EHC. Este resultado foi indesejado, pois mostrou que o marcador DNA-EHC poderia ser removido do combustível pela sua passagem por carvão ativado. A alumina também apresentou um potencial considerável de remoção, seguida de adsorventes causadores de menores interferências, a argila ativada e a sílica gel.

Figura 12 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do marcador DNA-EHC na concentração 10^{-4} M em etanol hidratado combustível antes e após o teste em meios adsorventes.



Fonte: O autor (2021).

Os testes de condições de armazenamento e validade do marcador em meio combustível foram realizados por meio de registro. Amostras de etanol combustível contendo o marcador DNA-EHC continuaram apresentando sinal de detecção mesmo quando analisadas após um ano, armazenadas em frascos âmbar fechados. Não há um consenso na literatura sobre a validade dos combustíveis, mas é do conhecimento técnico que a gasolina comum e o diesel S10 apresentam validade média de 2 a 3 meses, devido a sua oxidação quando em contato com o ar, acarretando mudanças nas propriedades destes combustíveis. Já o etanol combustível tem uma validade média de um ano, apesar de ser o menos eficiente entre esses combustíveis. Com a elevada rotatividade dos combustíveis armazenados nos tanques dos postos de comercialização de combustíveis e, também, no interior dos tanques automotivos, entende-se que o prazo de validade

do combustível contendo o marcador DNA-EHC é compatível com o praticado no mercado para os próprios combustíveis. O armazenamento em frascos âmbar devidamente fechados foi escolhido como forma representativa dos tanques de combustíveis subterrâneos, indicados para minimizar o perigo de incêndio devido à baixa interação com o oxigênio do ar que acessa o subsolo, além de prevenir contra possíveis alterações por condições climáticas.

Por todas estas considerações, concluiu-se que o marcador DNA-EHC não passaria em todos os testes da ANP (BRASIL, 2009), então não poderia concorrer na licitação da ANP para escolha de marcador para produto de marcação compulsória. Entretanto, o marcador DNA-EHC e a tecnologia de revelação, apresentados na Seção 4.1.1, apresentaram diversas características que possibilitariam a sua comercialização como “DNA” combustível de etanol hidratado combustível de alguma distribuidora como BR (Petrobrás), Raízen (Shell) ou Ipiranga. Entretanto, mais testes e certificações precisariam ser realizados antes da sua comercialização.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

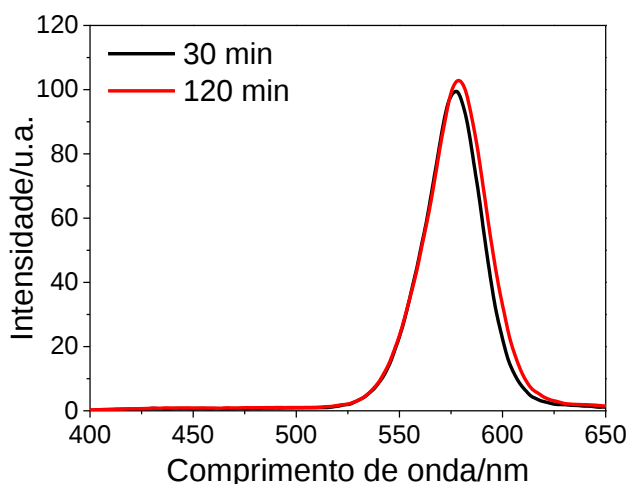
Nas próximas seções foram apresentados os resultados do desenvolvimento dos pontos quânticos de CdSe.

4.2.1 Preparação Inicial dos Pontos Quânticos de CdSe

A síntese do nanomarcador ponto quântico de CdSe foi baseada em métodos de preparo descritos na literatura (LIU *et al.*, 2008; PICKETT, MASALA e HARRIS, 2011) com adaptações. A principal novidade experimental foi a preparação dos nanocristais sem necessidade da adição de sementes de cristalização, que normalmente são utilizadas para iniciar o processo de nucleação dos nanocristais precedentes à etapa de crescimento. Esse novo procedimento consistiu em uma simplificação experimental em relação a outros procedimentos da literatura baseados em síntese coloidal que dependem necessariamente destas sementes

para a nucleação dos nanocristais. Outra novidade no procedimento de preparação foi a substituição dos meios reacionais convencionais pelo uso do hexadecano. Este solvente não polar favoreceu a obtenção de nanocristais com menor distribuição de tamanho em comparação a métodos de produção realizados em outros meios orgânicos e não orgânicos (LIU *et al.*, 2008), preservando a estabilidade das partículas coloidais. O hexadecano por já estar presente na matriz do combustível diesel S10 auxiliou, garantido maior estabilidade do marcador na mistura. O tempo experimental de reação foi estendido de 30 a 120 min a $(210 \pm 5)^\circ\text{C}$ e foi observado que não houve variação significativa entre os perfis de fluorescência dos nanomarcadores, conforme ilustrado na Figura 13. Neste intervalo de tempo outras alíquotas foram retiradas e todas apresentaram o mesmo comportamento tanto na intensidade quanto no perfil espectral.

Figura 13 – Espectro de fluorescência dos PQs de CdSe após 30 e 120 min de síntese. O nanomarcador foi disperso em tolueno na proporção em volume de 1:100 (nanomarcador:tolueno). Foram utilizadas fendas de 15,0 e 2,5 nm e o comprimento de onda de excitação foi de 365 nm.



Fonte: O autor (2021).

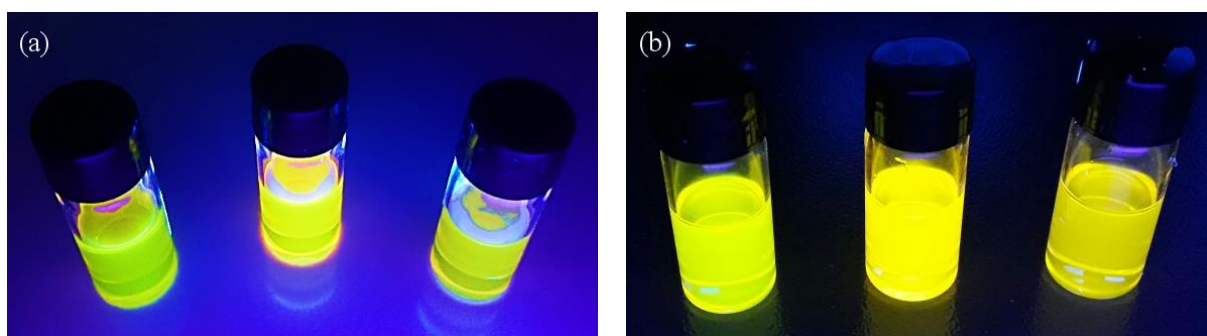
As nanopartículas de CdSe preparadas em hexadecano após resfriadas e mantidas à temperatura ambiente passaram por um processo de transição do estado coloidal sol para o gel, fazendo-se necessária a diluição deste sistema para realização das análises experimentais e avaliação de suas propriedades ópticas e estruturais. É possível que o estado coloidal sol, em que as nanopartículas sólidas de CdSe estavam dispersas no meio líquido hexadecano, passaram para o estado

coloidal gel, em que as nanopartículas foram imobilizadas em uma possível rede polimérica tridimensional formada após o período de aquecimento em que foi submetido o hexadecano durante a reação. O tolueno foi escolhido como diluente por não apresentar propriedades ópticas de absorção e fluorescência na região espectral de análise do diesel S10 e dos nanocristais de CdSe.

4.2.2 Caracterização Inicial dos Pontos Quânticos de CdSe

Após a preparação inicial dos pontos quânticos de CdSe, foi realizada a caracterização óptica a partir da síntese realizada em triplicata. Foi coletada uma amostra de cada uma das bateladas e foram mantidas sob radiação UV (365 nm) registrando-se uma fluorescência amarela intensa, observada nas fotografias da Figura 14.

Figura 14 – Três amostras de diferentes bateladas de produção do nanomarcador CdSe sob luz UV após (a) um e (b) dois anos de produção, mostrando sua longa validade em tolueno.

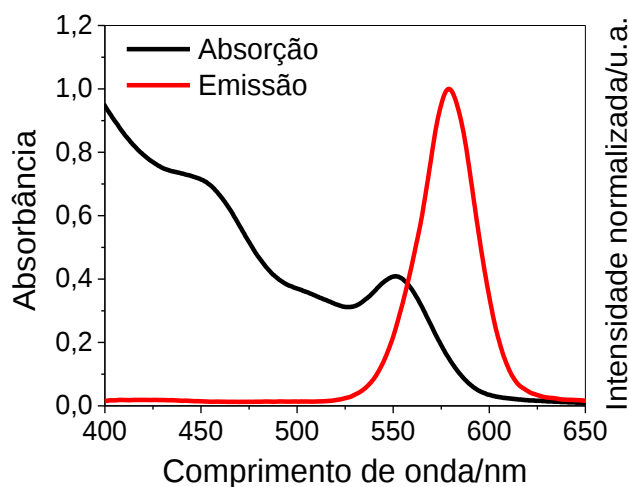


Fonte: O autor (2021).

Os espectros de absorção e fluorescência das três bateladas foram avaliados e apresentaram perfis muito semelhantes, sendo assim, os espectros ópticos típicos de PQs de CdSe dispersos em tolueno na proporção volumétrica de 1:100 (nanomarcador:tolueno) são mostrados na Figura 15. Apenas uma das curvas de absorção e emissão foram mostradas na figura. O perfil da banda de absorção mostra as típicas bandas de recombinação excitônica de PQs de CdSe, com máximos de absorção de comprimentos de onda iguais a (556 ± 4) nm e (460 ± 10) nm). Os desvios padrão obtidos na síntese em triplicata para os comprimentos de

onda destas bandas foram muito pequenos, no máximo de 5%, e asseguram a repetibilidade e a reprodutibilidade do experimento. O tamanho médio calculado dos PQs de CdSe para este sistema, baseado no primeiro máximo de absorção proposto por Yu *et al.* (2003), Equação 8, foi de $(3,2 \pm 0,1)$ nm. A banda de emissão (Figura 15) atribuída ao processo de recombinação de éxcitons dos pontos quânticos de CdSe correspondeu à emissão de cor amarela observada nas amostras da Figura 14, apresentando um máximo de fluorescência com comprimento de onda igual a (578 ± 1) nm. Esta faixa de emissão foi bastante estreita e apresentou largura da banda à meia altura, termo conhecido na literatura como *full width at half maximum* (FWHM), igual a 34 nm, permitindo o reconhecimento e detecção total do nanomarcador após a sua aplicação no óleo diesel.

Figura 15 – Espectros típicos de absorção e emissão dos PQs de CdSe diluídos na proporção volumétrica de 1:100 (nanomarcador:tolueno). Foram utilizadas fendas de 15,0 e 2,5 nm e o comprimento de onda de excitação foi de 365 nm.



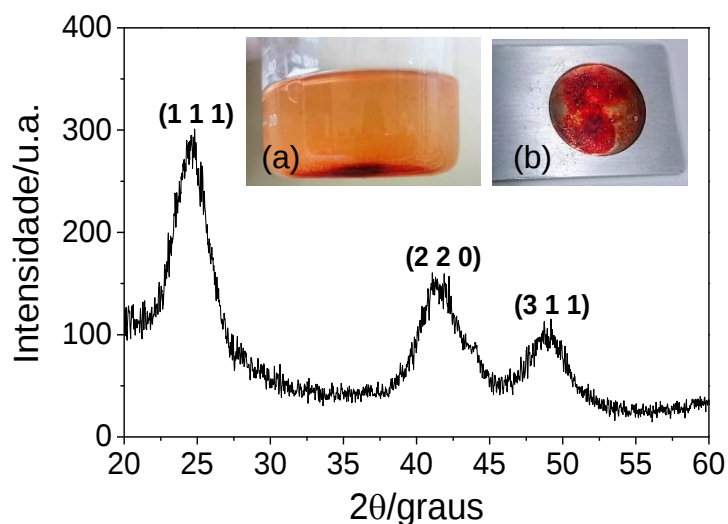
Fonte: O autor (2021).

Com relação à caracterização estrutural dos nanocristais de CdSe, a técnica utilizada foi a difração de raios-X (DRX) que exigiu a precipitação prévia dos nanocristais para que fosse realizada uma manipulação adequada destas nanopartículas no estado sólido. Inicialmente, os nanocristais de CdSe sintetizados em meio orgânico foram precipitados com etanol PA na proporção volumétrica de 1:20 (nanomarcador:etanol), podendo ser observada uma fotografia da precipitação parcial na Figura 16(a). Em seguida foi coletada uma parte do precipitado com uma

seringa e gotejado em um porta-amostra metálico para posterior análise no equipamento de difração de raios X. Logo após a evaporação do etanol formou-se um aglomerado de nanocristais semelhante a um filme fino, no fundo do compartimento circular do porta-amostra, como está ilustrado na fotografia da Figura 16(b).

Quando são realizadas caracterizações morfológicas de materiais por difração de raio X é bastante comum recorrer-se ao banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – *International Centre for Diffraction Data*), que dispõe de parâmetros de difração de diversas estruturas contendo cartas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), entre outras. Portanto, a estrutura nanocristalina do CdSe foi confirmada pelo padrão de difração de raios X obtido na análise de DRX, Figura 16, comparado com as cartas Cristalográficas dos bancos de dados JCPDS no. 19-0191 ou ICSD no. 88-2346.

Figura 16 – Padrão de difração de raios X (DRX) dos pontos quânticos de CdSe. Inclusão de fotografias mostrando (a) a precipitação parcial dos PQs de CdSe após adição de etanol PA e (b) o porta-amostra preenchido com os nanocristais precipitados.



Fonte: O autor (2021).

O resultado obtido pela comparação das cartas cristalográficas foi da estrutura cúbica do tipo blenda de zinco (MEHRJOO, MOLAEI e KARIMIPOUR, 2017; WANG *et al.*, 2017; JADHAV, DHANWE e KHANNA, 2017). Os picos de

radiação refletida pelos planos cristalográficos são também conhecidos como picos de Bragg. Dessa forma, cada um dos picos de difração relevantes em 2θ , em torno de $24,82^\circ$, $41,90^\circ$ e $49,40^\circ$, corresponderam aos planos cristalinos (1 1 1), (2 2 0) e (3 1 1), respectivamente.

O tamanho médio das partículas de CdSe foi determinado pela aplicação da equação de Scherrer (Equação 10) usando-se o FWHM do pico de intensidade máxima, de acordo com a Seção 3.8 dos Procedimentos Experimentais. Portanto, usando $\lambda_{RX} = 0,15406$ nm, $\beta = 3,3^\circ$ (medida da largura da banda a meia altura do pico de maior intensidade utilizando o software gráfico para análise de dados e estatística Origin), $k = 0,9$ (valor padrão para nanopartículas esféricas) e $2\theta = 24,82^\circ$, o tamanho médio de partícula obtido pela Equação 10 foi de 2,4 nm. Este tamanho foi comparável ao valor obtido em cálculos anteriores (YU *et al.*, 2003) pela estimativa empírica usando o primeiro pico de absorção.

A discrepância de tamanho médio de PQs de CdSe de 3,2 nm a 2,4 nm, obtida pela equação empírica de Yu *et al.* (2003), Equação 3, e pela equação de Scherrer, Equação 10, respectivamente, pôde ser explicada pelas limitações associadas a ambos os métodos. Esses métodos forneceram apenas valores aproximados, sendo assim, a estimativa do tamanho médio da nanopartícula obtida a partir da equação de Scherrer é confiável assim como a estimativa obtida pela equação empírica proposta por Yu *et al.* (2003), que correlaciona os comprimentos de onda de absorção máxima com o tamanho obtido por microscopia eletrônica de transmissão e acumula erros sistemáticos e aleatórios a cada etapa de caracterização. O comprimento de onda do primeiro máximo de absorção usado por Yu *et al.* (2003) ao propor a Equação 3 foi diretamente relacionado com o *band gap* do ponto quântico, que por sua vez se relacionou com o tamanho do núcleo do ponto quântico. Portanto, diferentes solventes e/ou surfactantes não influenciaram nesta avaliação. Solventes e/ou surfactantes influenciariam apenas nas propriedades ópticas de fluorescência dos nanocristais.

Vale destacar que o perfil estreito dos espectros de emissão indicou baixa dispersão de tamanho para os pontos quânticos sintetizados. Seria necessário realizar microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para se obter uma dispersão de tamanho experimental de forma visual, entretanto não foi possível realizar essa

medida durante a execução do trabalho por ausência de equipamento disponível. Para as outras incertezas das medidas obtidas desse trabalho, seria necessário realizar triplicata das sínteses e espectros, o que levaria à obtenção de centenas de espectros.

4.2.3 Estudo Cinético da Preparação de Pontos Quânticos de CdSe

Foram separados nos subtópicos a seguir os resultados obtidos no estudo cinético realizado com os pontos quânticos de CdSe.

4.2.3.1 Cinética Experimental da Preparação dos Pontos Quânticos de CdSe

Estudos envolvendo a formação de cristais macroscópicos vêm sendo desenvolvidos há décadas, o que permitiu a criação de um vasto acervo literário de teorias clássicas e inúmeros parâmetros experimentais importantes para as aplicações tecnológicas. Nesse estudo sobre a determinação de parâmetros espectrais de nanocristais de CdSe, observou-se a importância da natureza dos cristais em nanoescala. As propriedades de um cristal macroscópico não são iguais, em sua totalidade, às propriedades em escala nanométrica, pois as interações a nível atômico são diferentes, apesar de serem semelhantes nas formas como estão ordenados espacialmente os átomos ou moléculas em um padrão tridimensional de rede cristalina.

A compreensão das etapas de nucleação e crescimento na evolução cinética de uma reação de formação de nanocristais não tem sido uma tarefa trivial para os pesquisadores. São diversas as limitações tecnológicas, pois equipamentos que antes eram excelentes para caracterização de materiais em microescala agora precisam ser aprimorados para que sejam monitoradas interações em nanoescala. Portanto, nessa seção foram obtidos alguns parâmetros cinéticos referentes à cinética de formação de nanocristais de seleneto de cádmio. Estudos dessa natureza foram explorados na literatura de forma limitada, de acordo com nosso conhecimento (YOU e FANG, 2016; SLEJKO e LUGHI, 2019).

Para o desenvolvimento deste estudo foi necessário alterar alguns procedimentos experimentais da síntese de nanocristais de CdSe abordada na Seção 3.3, descritos na Seção 3.4. A metodologia passou de uma técnica de síntese em um único reator ou sistema, para uma metodologia similar à injeção a quente, havendo a mistura dos dois reatores para que fosse iniciado o estudo cinético. Essa mistura por “injeção parcial a quente” foi necessária para que o início da formação dos pontos quânticos de CdSe ocorresse em uma temperatura muito próxima à pré-estabelecida, estabilizando em poucos segundos. A técnica conhecida como método de injeção a quente foi popularizada pela primeira vez por Murray, Kagan e Bawendi (2000) com a síntese de nanocristais pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe, há mais de 20 anos, e trata sumariamente da mistura de dois sistemas quentes (EMBDEN, CHESMAN e JASIENIAK, 2015).

A primeira etapa deste procedimento foi a redução do selênio em pó que se encontrava na forma elementar. O selênio foi inicialmente reduzido à sua forma iônica em um balão acoplado a uma manta em aquecimento, juntamente com o meio reacional hexadecano, até atingir a temperatura de interesse. Durante os procedimentos experimentais foi observado que o cádmio quando submetido a aquecimento foi oxidado rapidamente comparado ao tempo de redução do selênio. Dessa forma, escolheu-se injetar no sistema contendo o selênio reduzido, e estabilizado à uma temperatura pré-estabelecida, o precursor cádmio juntamente com o agente estabilizante ácido oleico e uma pequena quantidade de solvente hexadecano, apenas para facilitar o arraste dos precursores sólidos.

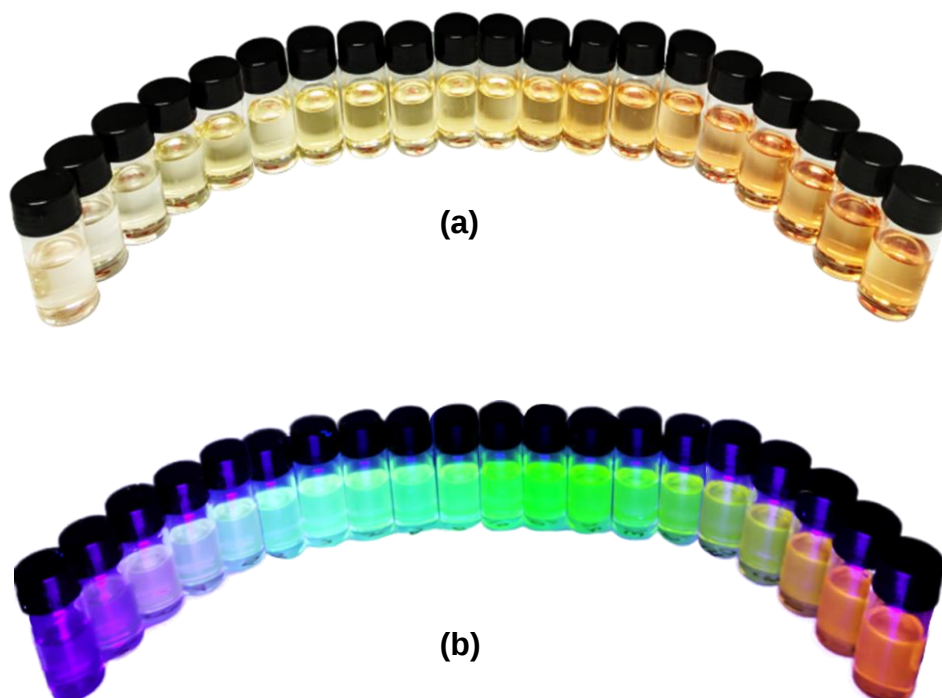
Baseado nos estudos de Murray, Kagan e Bawendi (2000), a faixa de temperatura de síntese para obtenção das nanopartículas de CdSe está compreendida entre 150 °C e 350 °C. Como descrito na metodologia para este estudo cinético, foram realizadas sínteses nas temperaturas de 180 °C, 195 °C, 210 °C, 225 °C e 240 °C. A síntese de 210 °C foi adotada como síntese de referência para apresentação da maioria dos resultados, pelo fato de apresentar resultados semelhantes ou mesma tendência que as demais temperaturas de síntese.

Outra etapa experimental importante foi o resfriamento de cada alíquota coletada. Para que houvesse a interrupção da síntese pela interrupção das etapas de nucleação ou crescimento no momento da coleta de cada amostra, foi preparado

um banho de gelo e mantido a aproximadamente 7 °C. As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de vidro e em seguida foram colocadas em contato com o banho de gelo. Os frascos de vidros suportaram o choque térmico e não trincaram, devido à pequena quantidade de 1 mL de amostra coletada. Portanto, em menos de 20 segundos foi observado o congelamento da amostra coletada e em seguida estas amostras foram colocadas à temperatura ambiente.

Foram numeradas 20 amostras coletadas em intervalos de tempos específicos até completar o tempo final de síntese de 150 min, mantendo-se uma temperatura estável de (210 ± 1) °C, conforme a Tabela A1 do Apêndice A. Essas amostras coletadas foram diluídas na proporção em volume de 1:2 de nanomarcador:tolueno e expostas à luz visível, segundo fotografia observada na Figura 17(a).

Figura 17 – Fotografia de todas as alíquotas retiradas durante a síntese de nanocristais de CdSe a (210 ± 1) °C (a) sob a luz visível e (b) sob uma radiação UV de 365 nm. A variação de coloração emitida pelas amostras mostra a diferença do tamanho dos nanocristais sintetizados.



Fonte: O autor (2021).

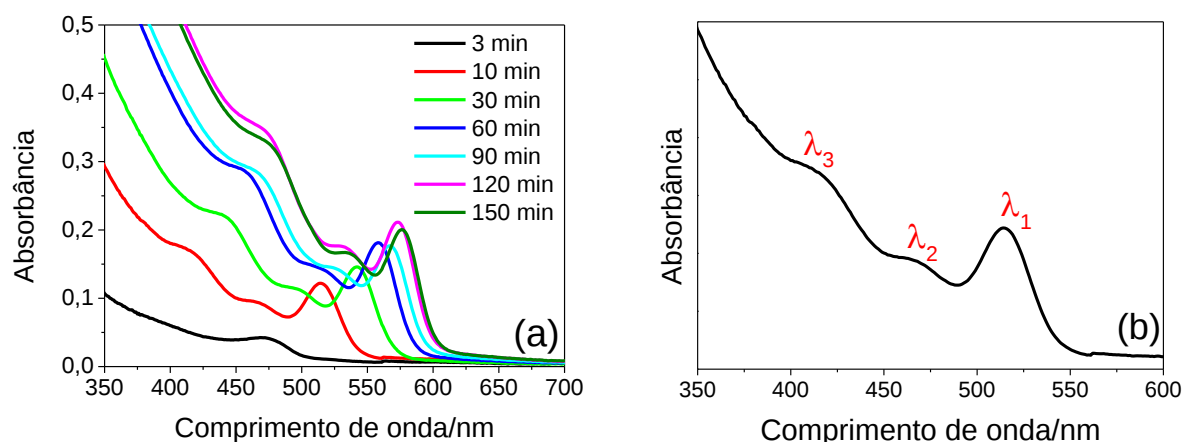
As mesmas amostras retiradas durante a síntese de pontos quânticos de CdSe foram diluídas na proporção em volume de 1:100 de nanomarcador:tolueno para melhor visualização da emissão de cor quando colocadas sob uma fonte de radiação UV de 365 nm, como ilustrado na Figura 17(b).

Na imagem da Figura 17 foi possível avaliar qualitativamente a formação de pontos quânticos de tamanhos diferentes pela simples visualização da variação gradual de cores na região do visível. Durante o crescimento destes nanocristais, o comprimento de onda de emissão foi deslocado de valores menores até valores maiores, mostrado na Figura 17(b) pela transição visível da cor verde para o laranja. Esta relação entre as cores e os comprimentos de onda é um fenômeno já muito bem compreendido e estabelecido na literatura (ATKINS e JONES, 2012). Como os PQs são semicondutores, existe uma diferença de energia entre seus níveis energéticos das bandas de valência e de condução (*band gap*). Quando ocorre o aumento de tamanho do nanocristal, essa diferença de energia diminui e o comprimento de onda aumenta, pois, a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Sendo assim, o comprimento de onda aumenta quando o diâmetro médio destes nanocristais aumenta, deslocando-se na direção da região do vermelho (*red shift*) (ATKINS e JONES, 2012).

4.2.3.2 Avaliação dos Parâmetros Espectrais dos Nanocristais de CdSe

Na Figura 18(a), foram escolhidas amostras de tempos de síntese diferentes, em ordem crescente, para avaliar a cinética de crescimento do tamanho das nanopartículas na síntese de PQs de CdSe à 210 °C. Esta temperatura foi selecionada por ser um valor intermediário. É importante esclarecer que em todos os cálculos relacionados aos tamanhos de nanopartículas envolvidos neste trabalho, a partir da técnica de absorção eletrônica, foi utilizado o primeiro máximo de absorção como parâmetro fundamental. Na Figura 18(b), foi destacada uma curva característica de absorção para exemplificar de forma gráfica a disposição das possíveis bandas que encontramos nesse sistema especificamente e seus respectivos máximos de absorção.

Figura 18 – (a) Espectro de absorção dos pontos quânticos de CdSe em tempos de coleta diferentes durante a síntese à 210 °C e (b) uma curva de absorção característica destes pontos quânticos destacando o primeiro, o segundo e o terceiro máximo de absorção, λ_1 , λ_2 e λ_3 , respectivamente.



Fonte: O autor (2021).

O λ_1 indicado na Figura 18(b), ou o primeiro máximo de absorção, correspondeu ao comprimento de onda relacionado aos fótons de absorção associados às primeiras transições discretas da banda de valência para a banda de condução, assim como já foi apresentado em sessões anteriores, e estão relacionados ao *band gap* e consequentemente ao tamanho dos PQs (SKOOG *et al.*, 2014). Os máximos de absorção referentes aos comprimentos de onda λ_2 e λ_3 corresponderam a outras formas de transição eletrônica que requerem maior energia e não foram estudados neste trabalho.

A formação da primeira banda de absorção, na Figura 18(a), só foi observada a partir dos 3 min de síntese, ainda não sendo possível visualizar o segundo e terceiro máximo de absorção característico dos nanocristais PQs de CdSe. Observou-se no gráfico que ao longo do tempo de síntese o primeiro máximo de absorção foi se deslocando para comprimentos de ondas maiores. Esta relação direta do aumento do comprimento de onda do primeiro máximo de absorção com o crescimento dos pontos quânticos já foi bastante explorada na literatura (MURRAY; KAGAN; BAWENDI, 2000; EMBDEN; CHESMAN; JASIENIAK, 2015; PEREIRA *et al.*, 2016). Os resultados aqui obtidos complementaram o resultado qualitativo apresentado na Figura 17(b), quando se observou a variação de cores do verde até

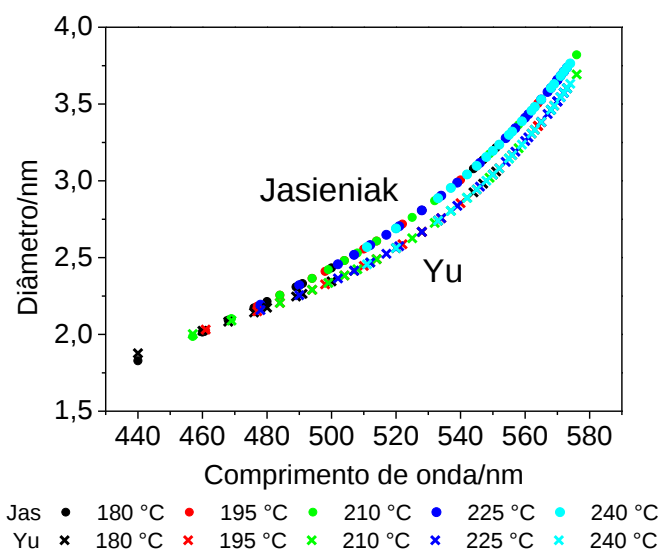
o laranja das amostras coletadas em tempos diferentes, pois cada cor do espectro visível está associada a um comprimento de onda específico (ATKINS e JONES, 2012).

4.2.3.3 Determinação e Avaliação dos Parâmetros Obtidos por Equações Empíricas

Os parâmetros estudados nessa seção e obtidos diretamente por equações empíricas foram o diâmetro, a absortividade molar e a concentração dos PQs de CdSe. Estes parâmetros foram fundamentais para o desenvolvimento teórico e obtenção dos parâmetros secundários importantes para esse estudo cinético.

O diâmetro dos pontos quânticos a cada tempo de síntese e a cada temperatura empregada foi calculado a partir de equações empíricas que utilizaram como parâmetro único o primeiro máximo de absorção. O gráfico da Figura 19 mostra a relação dos diâmetros dos pontos quânticos obtidos por equações empíricas propostas por dois artigos da literatura diferentes, Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009), Equações 3 e 4, respectivamente.

Figura 19 – Relação do diâmetro dos pontos quânticos de CdSe com o comprimento de onda do primeiro máximo de absorção obtido por equações empíricas propostas por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009). Os valores de dispersão de diâmetros médios dos pontos quânticos para todos os tempos e temperaturas de síntese foram de 25% em média. Os valores foram estimados usando-se o half width at half maximum (HWHM) do primeiro máximo de absorção para cada tempo e temperatura.



Fonte: O autor (2021).

As equações propostas para a modelagem do comportamento do crescimento dos pontos quânticos são bastante semelhantes entre os dois artigos. Yu e colaboradores determinaram o tamanho médio dos nanocristais de CdSe por microscopia eletrônica de transmissão (MET) seguida de uma equação empírica (YU *et al.*, 2003). Jasieniak e colaboradores também realizaram MET seguida de uma modelagem teórica pseudopotencial semiempírica atomística (MPSE), incluindo efeitos excitônicos (JASIENIAK *et al.*, 2009) para determinação do tamanho médio destes nanocristais, propondo uma pequena correção em relação ao trabalho de Yu (2003).

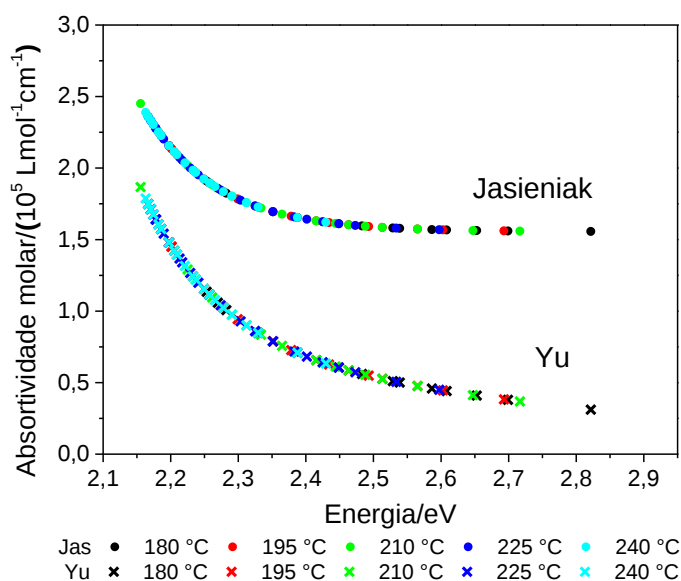
As Equações 3 e 4 apresentaram pequenas diferenças nos coeficientes das equações polinomiais de quarto grau, pois foram utilizadas técnicas semelhantes para determinação do diâmetro das nanopartículas. Dessa forma, observando a Figura 19, para os comprimentos de onda iniciais de 440 nm a 480 nm, os diâmetros dos pontos quânticos pelas duas equações empíricas apresentaram uma certa semelhança. Para comprimentos de onda menores observou-se que a diferença do tamanho dos pontos quânticos foi mínima, apresentando uma ligeira diferença para comprimentos de onda maiores. Os valores dos diâmetros, para as 5 temperaturas estudadas obtidos a partir de seus respectivos comprimentos de onda encontram-se na Tabela A1 do Apêndice A.

O segundo parâmetro obtido foi a absortividade molar. As equações empíricas propostas por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009) referentes a esse parâmetro, foram respectivamente as Equações 5 e 6. Para o cálculo da Equação 5 foi necessário como parâmetro único apenas o diâmetro da partícula calculado anteriormente. Já para o cálculo da Equação 6 foi necessário transformar o comprimento de onda do primeiro máximo de absorção em energia (elétron volts) através da relação de frequência-energia de Planck, Equação 1. Na Figura 20, ilustrou-se a relação da absortividade molar com a energia do primeiro máximo de absorção dos PQs de CdSe para cada temperatura.

Foi identificado que a absortividade molar aumentou com a diminuição da energia e que os dois artigos deram resultados bem distintos entre si. A absortividade molar de uma substância é a sua capacidade por mol em atenuar luz incidida em um dado comprimento de onda. Ou seja, representa o quanto um mol

dessa substância absorve radiação eletromagnética nesse comprimento de onda (SKOOG *et al.*, 2014).

Figura 20 – Relação da absortividade molar dos pontos quânticos de CdSe com a energia referente ao primeiro máximo de absorção obtido por equações empíricas propostas por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009). Os valores de dispersão de absortividade molar médios dos pontos quânticos para todos os tempos de síntese na temperatura de 210 °C, de acordo com a variação de tamanho, foram de 66% para Yu e 22% para Jasieniak em média. Os valores foram estimados usando-se o *half width at half maximum* (HWHM) do primeiro máximo de absorção para cada tempo na temperatura de 210 °C.

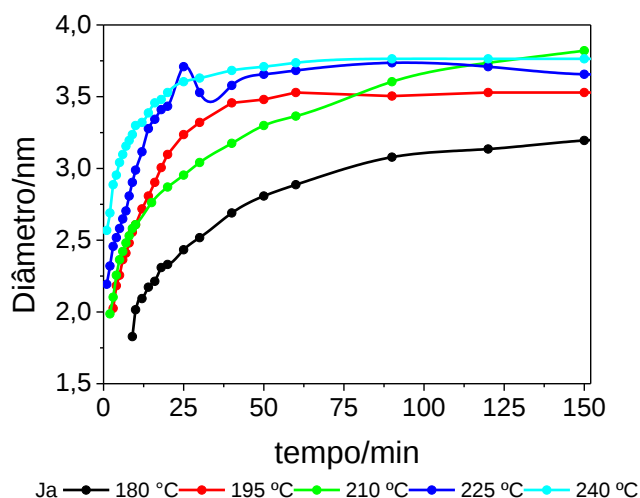


Fonte: O autor (2021).

Como na aplicação das Equações 3 e 4 os valores obtidos para os diâmetros dos nanocristais foram semelhantes, foi escolhido para este estudo da absortividade molar apenas os valores dos diâmetros obtidos pela equação de Jasieniak *et al.* (2009), para que não houvesse excesso de informação dos resultados gráficos.

Na Figura 21 foi obtido o gráfico do diâmetro das nanopartículas de CdSe em função do tempo de síntese para as 5 temperaturas estudadas descritas na metodologia. A geração destes gráficos envolveu inúmeras etapas experimentais como descrito na metodologia e a investigação de centenas de espectros.

Figura 21 – Parâmetros experimentais referentes aos diâmetros dos PQs de CdSe obtidos ao longo dos tempos de síntese para as cinco temperaturas estudadas.



Fonte: O autor (2021).

Os resultados para o diâmetro foram obtidos pelo comprimento de onda do primeiro máximo dos espectros de absorção em cada tempo de reação a partir da Equação 4, proposta por Jasieniak *et al.* (2009). Por essa representação gráfica não foi possível avaliar a transição entre as etapas de nucleação e crescimento, apenas observou-se o comportamento da evolução do tamanho das nanopartículas.

Na literatura um parâmetro amplamente abordado tratando-se de nucleação e crescimento de nanocristais em meio líquido é o raio crítico, ou seja, o raio mínimo necessário para a formação de uma nucleação estável (EMBDEN, CHESMAN e JASIENIAK, 2015). A partir do equilíbrio termodinâmico, todo sistema busca um estado de energia livre mínima, e há duas maneiras de diminuir essa energia para o caso em estudo. Em princípio, no caso dos nanocristais que apresentaram tamanhos de núcleos acima do raio crítico, sua formação e crescimento ocorreu, uma vez que a energia livre diminuiu com o aumento da deposição do monômero na superfície dos nanocristais. Por outro lado, para as partículas com tamanhos de núcleo abaixo desse raio crítico, a energia livre do sistema diminuiu com a dissolução total ou parcial desses núcleos no sistema.

A partir da Figura 21 pôde-se concluir que os diâmetros críticos dos PQs para as 5 temperaturas de síntese variaram em torno de (1,8 a 2,6) nm e, portanto, o raio

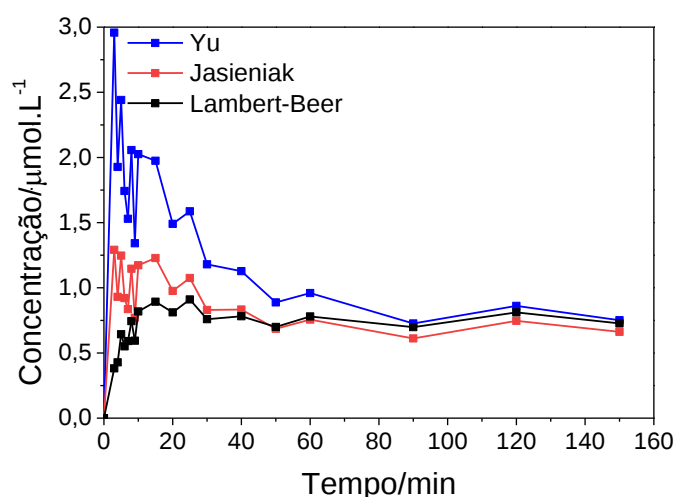
crítico variou em torno de (0,9 a 1,3) nm. Acima dos valores de raio crítico para cada temperatura, ocorreu o crescimento dos nanocristais. É importante destacar que o raio crítico não explica como ocorre a dispersão de tamanho durante o crescimento dos nanocristais, visto que esse crescimento é governado por outros fatores externos, como a transferência de massa por difusão, a reação química na superfície da partícula, e o amadurecimento de Ostwald. A distribuição do tamanho das nanopartículas depende de variáveis como tempo de reação, temperatura, difusão do precursor que geralmente segue um movimento browniano, e a utilização de agentes estabilizantes (THANH, MACLEAN e MAHIDDINE, 2014; EMBDEN, CHESMAN e JASIENIAK, 2015; TANTRA, 2016). Vale destacar que a inclinação das linhas tangentes traçadas para o diâmetro versus os primeiros minutos de tempo de reação na Figura 21 aumentou com a temperatura, tendo ficado menos expressiva para a curva a 180° C. Isso foi esperado, uma vez que temperaturas mais altas aumentam as taxas de reação e, conseqüentemente, a cinética de formação de PQs fica mais rápida. Durante os primeiros minutos de reação, os precursores óxido de cádmio [CdO(s)] e selênio elementar [Se⁰(s)] foram transformados em monômeros que deram origem aos primeiros núcleos durante a fase de nucleação. Os precursores primeiramente se desassociaram em monômeros e então formaram os núcleos nascentes, que foram aglomerados metaestáveis. Esses núcleos embrionários começaram a crescer à medida que os monômeros disponíveis se difundiam na interface solução-partícula, reagindo e se incorporando à estrutura nanocristalina dos PQs, formando núcleos estáveis por deposição de superfície monomérica. Posteriormente, a formação dos núcleos foi seguida pela fase de crescimento. Outra consideração é que o tamanho médio final dos PQs de CdSe obtidos para tempos de reação maiores ou iguais a 210 °C tendeu a um valor constante de aproximadamente 3,7 nm, e um diâmetro maior não pôde ser alcançado. A mesma consideração valeu para as outras temperaturas abaixo de 210 °C, pois apresentaram tendência semelhante para diâmetros estáveis menores.

Visto que foram obtidos os valores dos diâmetros e absorvidades molar, foi feita a aplicação direta da lei de Beer-Lambert, Equação 7, ou dos ajustes dessa lei estabelecidos por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009), Equações 8 e 9 respectivamente, para a determinação da concentração de nanocristais de CdSe.

No estudo experimental referente à dinâmica de nucleação e crescimento na síntese dos pontos quânticos de CdSe, observou-se que a etapa mais complexa a ser monitorada foi a que compreendeu os minutos iniciais de síntese. Em teoria a nucleação ocorreu rapidamente e logo em seguida iniciou-se a fase de crescimento, mas na transição entre estas etapas existiu um curto período de tempo onde houve uma simultaneidade destes eventos.

Na Figura 22 foram mostrados os resultados experimentais obtidos para a concentração de PQs de CdSe em função do tempo de síntese à temperatura de 210 °C.

Figura 22 – Parâmetros experimentais da concentração de PQs de CdSe com relação ao tempo de síntese à 210 °C, referente à cinética de nucleação e crescimento de nanocristais.



Fonte: O autor (2021).

De acordo com os resultados, na fase de nucleação a concentração de PQs aumentou e na fase de crescimento a concentração de núcleos diminuiu devido a agregação de partículas para formação de PQs maiores. Isso era esperado porque nanocristais menores têm mais defeitos de superfície e, portanto, maior potencial químico. Conforme o tamanho da partícula aumentou, seus defeitos superficiais foram reduzidos, gerando potenciais químicos de superfície menores. Isso significa que as Equações 8 e 9 foram adequadas para obter as concentrações de PQs de CdSe a partir de seus espectros de absorção. O mesmo fenômeno não pôde ser observado para a Equação 7. A partir de 30 min, a concentração média final de PQs

de CdSe em tolueno permaneceu aproximadamente constante em torno de $0,75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mostrando oscilações dentro das incertezas experimentais para ambas as equações. Os valores de concentração experimental mais consistentes foram os obtidos a partir da Equação 9, proposta por Jasieniak *et al.* (2009). Esses mostraram menor dispersão para os instantes iniciais de reação quando comparados com os resultados obtidos com base na Equação 8 de Yu *et al.* (2003). Como a etapa de nucleação ocorreu nos primeiros minutos de reação, quando as taxas de reação foram altas, esta etapa foi mais difícil de analisar e apresentou uma variação muito maior da concentração do que o observado para outras regiões de maior estabilidade.

A literatura descreve possíveis mecanismos de nucleação e crescimento de diferentes sínteses de nanopartículas por diferentes teorias (EMBDEN, CHESMAN e JASIENIAK, 2015, MURRAY, KAGAN e BAWENDI, 2000; VISWANATHA e SARMA, 2007; YOU e FANG, 2016). Com base nessas teorias, o comportamento experimental dos diâmetros e concentrações dos PQs de CdSe apresentados neste trabalho apresentou-se muito semelhante aos padrões dos resultados encontrados na literatura. Portanto, as Figuras 21 e 22 mostraram mais uma vez a nucleação experimental e os perfis de crescimento dos nanocristais de forma generalizada. Como pode ser observado, mesmo sendo obtido o comportamento das curvas medidas experimentalmente de acordo com os perfis teóricos apresentados na literatura, por essa representação gráfica ainda não foi possível mostrar de forma precisa a transição entre as fases de nucleação e crescimento. Porém, foi possível observar que a nucleação ocorreu nos primeiros instantes da reação, e rapidamente iniciou o processo de diminuição da concentração até chegar a um patamar de equilíbrio. Dessa forma, o maior período de tempo observado experimentalmente compreendeu a fase de crescimento.

Os valores para as concentrações apresentados na Figura 22 e os demais que serão apresentados até o fim desta seção também foram obtidos a partir das equações propostas por Jasieniak *et al.* (2009), pois seus resultados mostraram mais coerência com a idealidade, apresentaram maior uniformidade na tendência das curvas, além de menor dispersão dos resultados. Os resultados obtidos pelas equações propostas por Yu *et al.* (2003) apresentaram oscilações, comprometendo

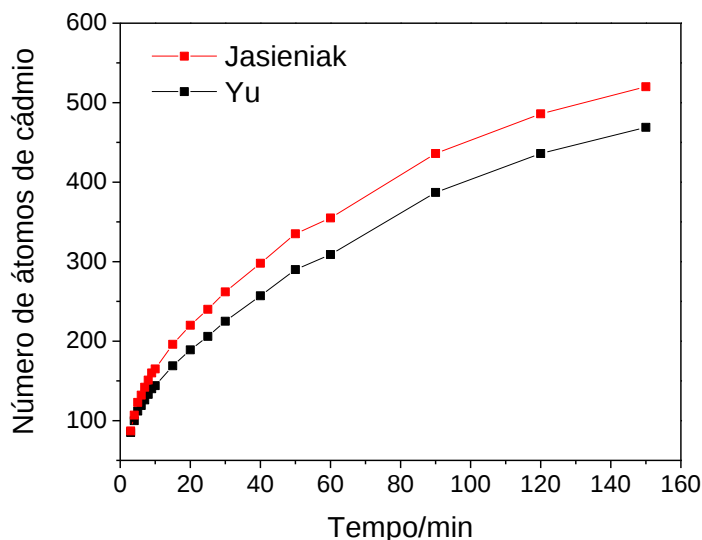
a avaliação dos perfis cinéticos principalmente para os primeiros instantes de reação.

4.2.3.4 Determinação do Número de Átomos e Rendimento dos Pontos Quânticos de CdSe

Foi calculado o número de átomos de cádmio e selênio contido em uma nanopartícula de CdSe para os diferentes tempos de síntese e temperaturas estudadas. Para isso, considerou-se o raio médio de cada partícula. Para esse estudo foram utilizados dois métodos de cálculo diferentes, mas com alguma semelhança. O primeiro método consistiu na razão entre o volume de uma nanopartícula considerada esférica, obtido a partir dos diâmetros calculados experimentalmente pelas equações empíricas propostas por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009), Equações 3 e 4 respectivamente, e o volume de uma célula unitária cúbica, sendo uma simplificação geométrica da estrutura cristalográfica da blenda de zinco, já definida na Seção 4.2.2 pelos padrões de DRX apresentados. O segundo método consistiu na razão entre a massa de uma única nanopartícula, obtida através do volume da nanopartícula esférica e a densidade de uma nanopartícula aproximada à densidade da blenda de zinco (SONI, ARORA e SAPRA, 2013; LIM, SCHLEIFE e SMITH, 2017; MOHAMED *et al.*, 2017), e a massa molar do CdSe. Os cálculos envolvidos nessa estimativa foram detalhados no Apêndice B, onde também foram listados os resultados do número de átomos obtidos para todas as amostras na Tabela B3. Foi construído apenas o gráfico da Figura 23 para mostrar a relação entre o número de átomos de cádmio com cada tempo de reação, pois foi observado um padrão único no comportamento das curvas referentes às 5 temperaturas estudadas.

Os valores calculados através das equações empíricas polinomiais propostas por Yu e Jasieniak para determinação do diâmetro apresentaram uma ligeira divergência entre si para tempos de síntese maiores. Consequentemente, o comportamento do número de átomos com relação à evolução do tempo apresentou o mesmo padrão.

Figura 23 – Quantidade de número de átomos em um PQ ao longo do tempo de reação, referente à síntese realizada a 210 °C.



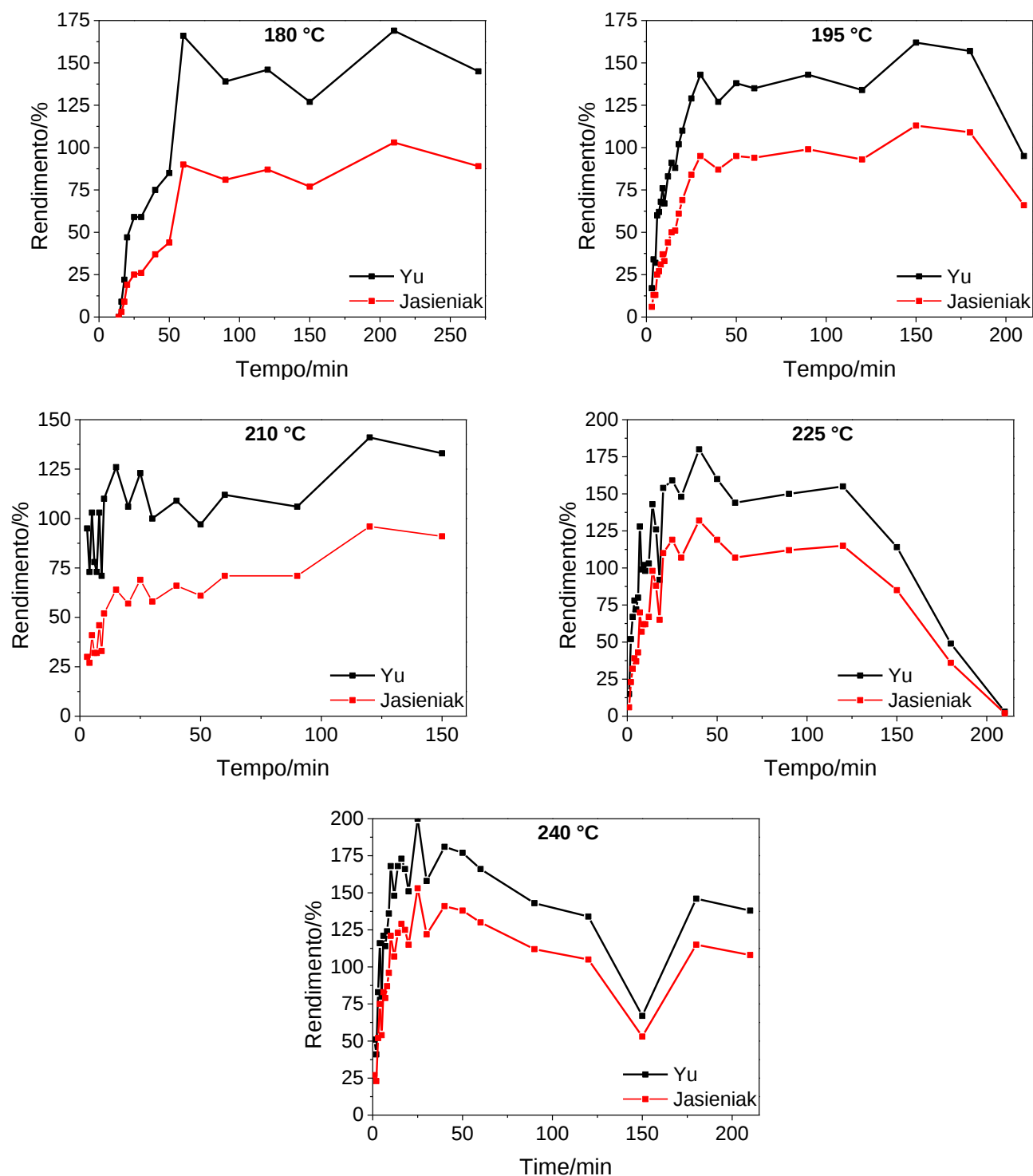
Fonte: O autor (2021).

Na Figura 24 foi apresentado o comportamento do rendimento das nanopartículas formadas a partir da evolução do tempo de reação. Esse rendimento foi calculado de acordo com o descrito no Apêndice C. Vale ressaltar que os rendimentos foram obtidos a partir das concentrações calculadas apenas pelas equações empíricas propostas por Yu e Jasieniak, Equações 8 e 9, respectivamente.

Os cálculos para obtenção dos parâmetros necessários à construção dos gráficos da Figura 24 foram desenvolvidos a partir das concentrações das nanopartículas de CdSe formadas. Para que os cálculos fossem possíveis, foi necessário estabelecer que a quantidade de selênio consumida foi equivalente à quantidade de selênio presente no início da reação menos a quantidade de selênio livre, ou seja, monômeros de Se^{2-} disponíveis para formação de produtos ao longo da reação. A partir desse parâmetro foi calculado de forma simples o rendimento de selênio consumido durante as diferentes reações estudadas.

O detalhamento matemático dos cálculos e as variáveis obtidas foram abordados no Apêndice C, juntamente com os rendimentos encontrados com valores listados na Tabela C1.

Figura 24 – Comportamento do rendimento com a evolução do tempo de reação para as sínteses realizadas em todas as temperaturas estudadas.



Fonte: O autor (2021).

Os resultados da Figura 24 para os rendimentos obtidos pelos parâmetros estabelecidos por Yu e colaboradores mostraram que não foi possível descrever a

realidade fenomenológica para esse estudo. Nesse caso, o consumo do reagente limitante apresentou valores superestimados, muito acima dos 100% esperados em um evento ideal. Portanto, esses resultados comprovaram o questionamento levantado por Jasieniak *et al.* (2009) em seu trabalho de pesquisa. Uma observação semelhante foi feita para os rendimentos obtidos a partir da aplicação fundamentada na equação alternativa da lei de Beer-Lambert mostrada na Equação 7. Para esse caso, foram observados valores muito menores que os resultados encontrados baseados na Equação 9, proposta por Jasieniak e colaboradores. Dessa forma, a eficácia das equações empíricas propostas por Jasieniak *et al.* (2009) foi comprovada para os sistemas estudados neste trabalho.

É importante destacar que em alguns casos foram identificados valores que ultrapassaram os 100% de rendimento, mesmo tendo sido utilizadas as equações apresentadas por Jasieniak e colaboradores, principalmente para os casos em que foram utilizadas temperaturas elevadas. Esses resultados indicaram que quanto maior a temperatura de reação escolhida, maior instabilidade haverá no sistema. Sendo assim, as temperaturas de síntese mais adequadas para o sistema estudado foram as mais baixas, 180, 195 e 210 °C, por ter apresentado melhor estabilidade na evolução temporal da reação. Outro ponto observado foi o consumo de forma mais gradual de precursor para a temperatura de 210 °C quando comparado com os demais comportamentos. Seriam necessários um planejamento estatístico para confirmar que a temperatura de 210 °C seria uma temperatura ótima de reação para nanopartículas de CdSe em hexadecano nas mesmas condições de síntese.

4.2.3.5 Avaliação da constante cinética de reação na superfície (k) e de difusão (d)

O objetivo principal deste estudo foi determinar os parâmetros chave para o controle de processo do crescimento dos nanocristais, os coeficientes (ou constantes) cinéticos de reação na superfície dos nanocristais (k) e de difusão de íons no meio coloidal até a superfície do cristal (d). Obter estes parâmetros é importante para a Engenharia Química, considerando-se uma possível otimização do processo de produção em escala ampliada dos nanocristais/nanopartículas de CdSe.

Os valores dos parâmetros obtidos nesse estudo, relacionados ao crescimento de nanocristais de CdSe, para as 5 temperaturas de síntese, foram listados na Tabela 2. Esses valores foram essenciais para o cálculo alternativo do raio da partícula (r_p) em cada tempo de síntese a partir da Equação 11, proposta por Myers e Fanelli (2019).

Tabela 2 – Valores de parâmetros obtidos para o estudo cinético do crescimento de nanocristais de CdSe.

T [°C]	180	195	210	225	240
N_0 [m ⁻³]	$3.7 \cdot 10^{22}$	$4.0 \cdot 10^{22}$	$2.5 \cdot 10^{22}$	$2.7 \cdot 10^{22}$	$1.5 \cdot 10^{22}$
$[Cd]_{eq}$ [mol·L ⁻¹]	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03
α^3 [1]	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$
b^3 [m ⁻³]	$1.5 \cdot 10^{23}$	$1.7 \cdot 10^{23}$	$1.1 \cdot 10^{23}$	$1.1 \cdot 10^{23}$	$6.4 \cdot 10^{22}$
r_m [m]	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$
$f(r_{p0})$	21	58	30	252	270
G [s ⁻¹]	1000	310	1250	500	340
k [m·s ⁻¹]	$8.5 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$4.3 \cdot 10^{-9}$
d [m ² ·s ⁻¹]	$1.4 \cdot 10^{-18}$	$3.7 \cdot 10^{-18}$	$1.3 \cdot 10^{-18}$	$3.3 \cdot 10^{-18}$	$8.1 \cdot 10^{-18}$

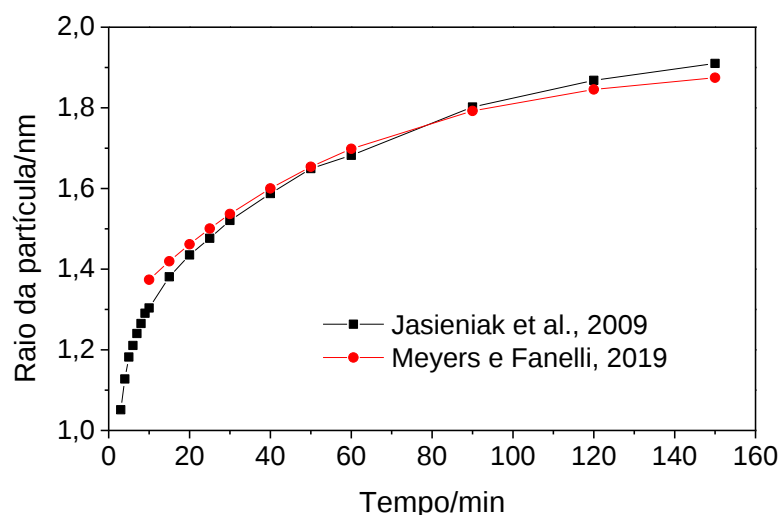
Fonte: O autor (2021).

As expressões matemáticas utilizadas para determinação dos parâmetros listados na Tabela 2 foram usadas na literatura e aplicadas com clareza no trabalho desenvolvido por Myers e Fanelli (2019), as quais foram mostradas na discussão a seguir apenas para fins didáticos. A densidade de partículas formadas de CdSe (N_0) foi obtida pelo produto entre a concentração final de nanopartículas formadas e a constante de Avogadro. A concentração de precursor em equilíbrio $[Cd]_{eq}$, foi a quantidade de precursor que não reagiu ao fim da reação, obtida a partir da diferença entre a quantidade de precursor introduzido no início da reação e a quantidade de precursor que formou nanopartículas. Esse cálculo foi semelhante ao descrito na Equação C1, do Apêndice C. Nesse caso, foi escolhido o precursor cádmio como base de cálculo. Uma observação importante a ser registrada foi que utilizando o precursor selênio ou cádmio como base de cálculo, o parâmetro α permaneceu inalterado, ou seja, não influenciou na determinação das variáveis

dependentes deste. A constante a foi obtida pela expressão $a^3 = V_m([Cd]_0 - [Cd]_{eq})$, com volume molar (V_m) de $3,384 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e concentração inicial de precursor ($[Cd]_0$) de $0,0412 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, que são valores constantes. A constante b foi obtida a partir da expressão $4\pi N_0/3$. O raio máximo foi obtido a partir da razão $r_m = a/b$.

O parâmetro G , definido como um parâmetro empírico, foi utilizado para ajustar a curva de crescimento obtida pelo método desenvolvido por Myers e Fanelli (2019) aos raios calculados empiricamente pela Equação 4 e, também para obtenção das constantes de velocidade da reação (k) e difusão (d). A correlação utilizada para esse cálculo foi $G = r_m/(3a^3k) = r_m^2/3a^3d$. A determinação do parâmetro $f(r_{p0})$ pela expressão $f(r_{p0}) = (r_m^2 + r_m r_{p0} + r_{p0}^2)/(r_m - r_{p0})^2$, foi realizada obtendo-se o raio da partícula no instante inicial da fase de crescimento (r_{p0}) pela Equação 11. Na síntese de 210°C , por exemplo, o valor de r_{p0} foi de aproximadamente $1,4 \text{ nm}$. Para este caso, foi construído o gráfico da Figura 25, onde foi possível observar que só a partir de 10 min que foi considerado o início da etapa de crescimento.

Figura 25 – Ajuste da curva de crescimento de cristais (r_p) desenvolvida por Myers e Fanelli (2019) aos dados obtidos inicialmente pela equação empírica proposta por Jasieniak *et al.*, (2009), aplicados para a síntese realizada a 210°C .



Fonte: O autor (2021).

Assumiu-se que os pontos iniciais pertencem ao estágio que precede a fase de crescimento, conforme descrito por Myers e Fanelli (2019). Seria necessário estabelecer dois mecanismos diferentes de ajuste para compreender toda a curva que registra o aumento do raio dos nanocristais de CdSe ao longo do tempo. Sendo, portanto, uma curva que se adequasse aos pontos iniciais, governado pela difusão, e outra ajustada aos pontos restantes governados pela difusão e reação na superfície.

Como foi visto que não é possível negligenciar durante a etapa de crescimento o controle tanto pela reação na superfície da partícula como pela difusão, que possui uma camada limite necessariamente maior que o raio da partícula, então a curva adequada para determinação das constantes cinéticas k e d foi a curva destacada em vermelho da Figura 25. Os valores obtidos para este caso especificamente, foram $k = 7,0 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e $d = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, com ajuste realizado visualmente pelo autor da tese, que juntamente com os resultados apresentados na Tabela 2 se enquadraram dentro da faixa em ordem de grandeza de valores esperados apresentados na literatura, com k entre 10^{-8} e 10^{-10} e d entre 10^{-16} e 10^{-18} (MYERS e FANELLI, 2019).

Entretanto, a Tabela 2 não mostrou certas relações esperadas, como por exemplo o aumento gradativo da constante de velocidade da reação com o aumento da temperatura de síntese. Como as temperaturas foram próximas entre si, esse pode ter sido o motivo da ausência desse tipo de relação. Embora existam erros associados às restrições matemáticas, que formaram as condições de contorno deste problema, a inversão da solução tradicional do tempo em função do raio da partícula, $t(r)$, amplamente utilizada na literatura para uma forma mais simples com o raio em função do tempo, $r(t)$, foi uma grande contribuição científica na determinação dos parâmetros cinéticos para um processo de crescimento controlado de nanopartículas e, um grande avanço tecnológico do ponto de vista da possível otimização da produção em larga escala de nanomateriais dessa natureza (pontos quânticos de CdSe).

4.3 NANOMARCADOR TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe PARA DIESEL

Nesta seção foram apresentados os resultados obtidos na aplicação dos pontos quânticos de CdSe como marcadores de diesel.

4.3.1 Caracterização do Combustível Diesel S10

O óleo diesel utilizado como objeto de estudo foi caracterizado para saber se estava dentro das especificações do diesel S10 comercializado no Brasil. Os resultados foram mostrados na Tabela 3.

Na Figura 26, foram apresentadas as curvas de destilação mostrando o perfil característico do diesel combustível utilizado no presente trabalho comparado com um perfil padrão de diesel descrito na literatura (ABURUDYNA *et al.*, 2015). Todos os valores obtidos nos ensaios foram realizados em duplicata e como resultado final foi calculado o valor médio, estando todos os valores dentro da especificação segundo as normas regulamentadoras apresentadas.

Foi também realizada uma caracterização do diesel combustível para avaliação de suas propriedades ópticas de absorção, mostradas na Figura 27(a) e, de emissão mostradas na Figura 27(b). O perfil espectral da emissão apresentou um padrão característico, com múltiplos máximos de emissão que variaram de 350 a 600 nm, relacionados ao teor de hidrocarbonetos fluorescentes na matriz do combustível (DIVYA e MISHRA, 2007). É interessante destacar que a intensidade de fluorescência da banda do diesel S10 para comprimentos de onda maiores que 550 nm apresentou valores mínimos, considerados desprezíveis para fins de detecção do marcador nesta seção. Portanto, um marcador para este tipo de combustível precisou apresentar propriedades ópticas mais intensas que as do diesel nesta região específica e em comprimentos de onda maiores que 550 nm, para que não houvesse interferência entre os sinais de emissão, comprometendo a detecção do sinal do marcador.

Tabela 3 – Caracterização do óleo diesel usado neste trabalho. ^a

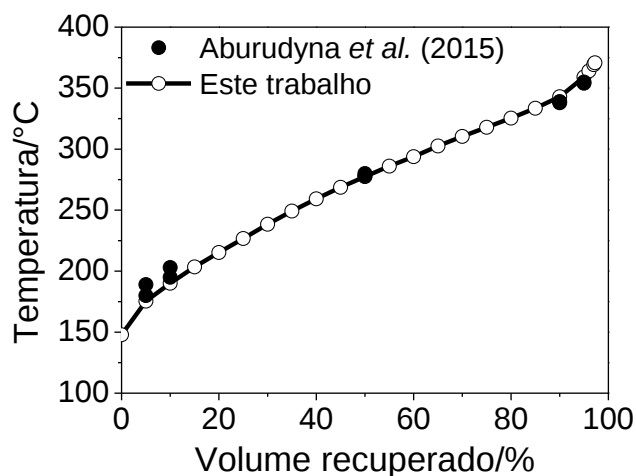
Propriedade	Ensaio ^b	Resultado ^c
Aparência	ASTM D 4176 ABNT NBR 14954	Claro, ausente de água livre e material particulado
Cor	ASTM D 4176 ABNT NBR 14954	Amarelo
Cor ASTM (C)	ASTM D 1500 ABNT NBR 14483	L 1,5
Teor de biodiesel (c_B)	BS EN 14078 (MID Infrared)	8,1%
Temperatura de destilação corrigidas para 101.3 kPa	ASTM D 86 ABNT NBR 9619	
10% volume recuperado (T_{10})		190,1 °C
50% volume recuperado (T_{50})		277,5 °C
85% volume recuperado (T_{85})		333,6 °C
90% volume recuperado (T_{90})		343,0 °C
Densidade a 20 °C (ρ)	ASTM D 4052 ABNT NBR 14065	832,7 kg/m ³
Ponto de fulgor vaso fechado Pensky-Martens (T_F)	ASTM D 93 ABNT NBR 14598	46,0 °C
Teor de enxofre (c_S)	ASTM D 5453	4,6 mg/kg
Teor de água por Karl Fisher (c_W)	ASTM D 6304 ABNT NBR 11348	80,6 mg/kg

^a As incertezas padrão são $u(C) = 0.30$, $u_r(c_B) = u(c_B)/c_B = 0.08$, $u(T_{10}) = 1.6$ °C, $u(T_{50}) = 1.1$ °C, $u(T_{85}) = 1.3$ °C, $u(T_{90}) = 1.4$ °C, $u(\rho) = 0.10$ kg/m³, $u(T_F) = 1.3$ °C, $u(c_S) = 0.45$ mg/kg and $u(c_W) = 1.5$ mg/kg.

^b Referência numérica da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR), *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e *British Standards Institution* (BS).

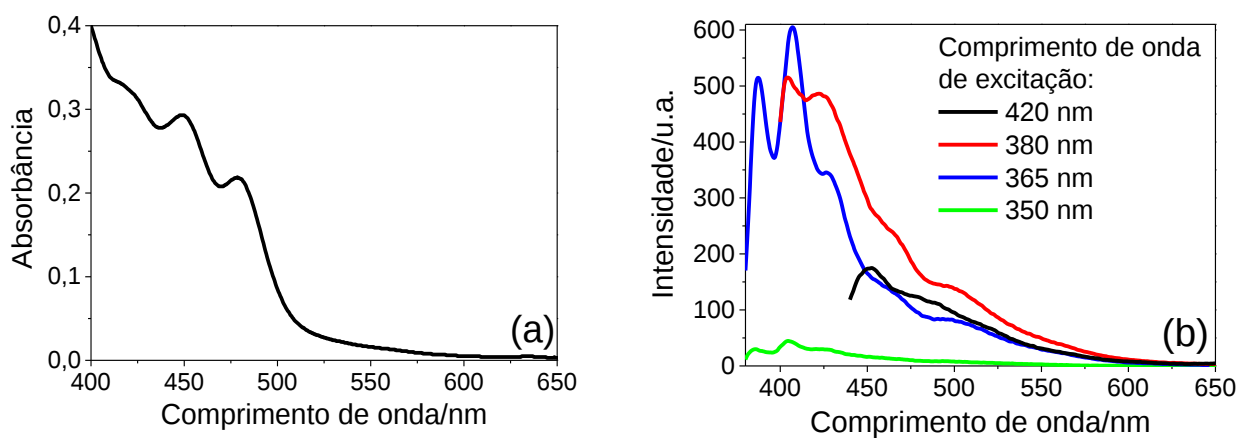
^c Os resultados são a média dos valores obtidos nos testes realizados em duplicatas.

Figura 26 – Curva de destilação para a amostra de diesel utilizada neste trabalho comparada com Aburudyna et al. (2015).



Fonte: O autor (2021).

Figura 27 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da amostra de diesel combustível utilizada neste trabalho. Fendas de excitação e emissão: 10,0 e 2,5 nm, respectivamente.



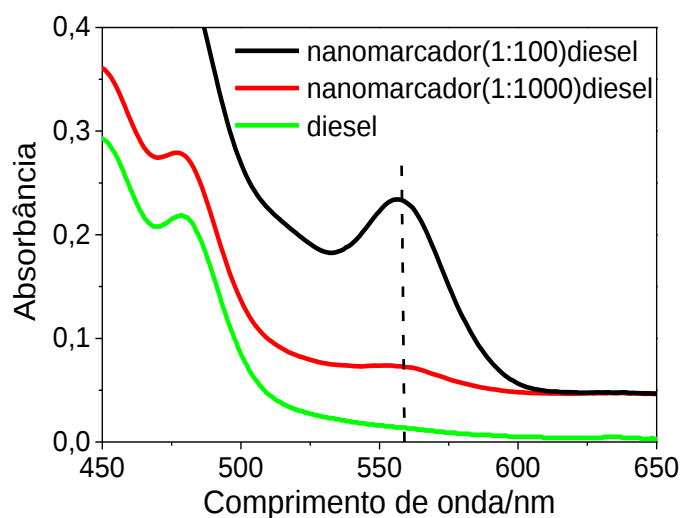
Fonte: O autor (2021).

4.3.2 Aplicação e Detecção do Nanomarcador de CdSe em Combustível Diesel S10

Os perfis espectrais de absorção para o diesel S10 contendo o nanomarcador de CdSe na proporção em volume de 1:100 e 1:1000 (nanomarcador:diesel) foram mostrados na Figura 28. O perfil de fluorescência do nanomarcador de CdSe na

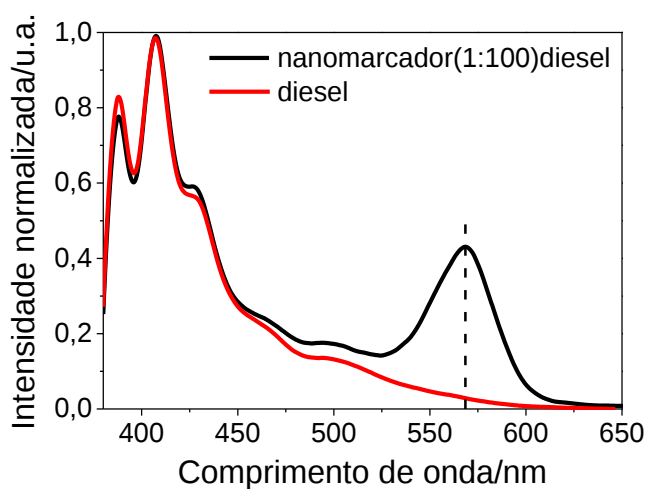
proporção em volume de 1:100 (nanomarcador:diesel) quando excitado em 365 nm foi apresentado na Figura 29. O perfil de fluorescência do nanomarcador de CdSe na proporção de 1:1000 (v/v) não apresentou uma banda de detecção visível e, portanto, não foi incluído este resultado.

Figura 28 – Espectros de absorção de uma amostra de diesel S10 puro e de amostras de diesel S10 contendo o nanomarcador de CdSe. A linha pontilhada destacou a eficiência da marcação para comprimentos de onda acima de 550 nm pela intensificação do sinal da absorbância.



Fonte: O autor (2021).

Figura 29 – Espectro de fluorescência de uma amostra de diesel S10 pura e de outra amostra de diesel S10 contendo o nanomarcador de CdSe. Fendas de 10,0 nm e 2,5 nm e comprimento de onda de excitação de 365 nm. A linha pontilhada destacou a eficiência da marcação para comprimentos de onda acima de 550 nm pela intensificação da intensidade de fluorescência.



Fonte: O autor (2021).

Ambos os espectros de absorção do nanomarcador de CdSe em diesel na Figura 28 mostraram primeiro máximo de absorção e perfil de banda semelhantes, não demonstrando alteração de tamanho da partícula ou agregação no solvente. Contudo, a banda de emissão do nanomarcador de CdSe no diesel na Figura 29 mostrou uma pequena variação para menores comprimentos de onda quando comparados aos espectros em tolueno na Figura 15, de (578 a 569) nm. Estes pequenos deslocamentos para comprimentos de onda maiores ou menores nas bandas de emissão foram relatados na literatura e foram principalmente relacionadas à interação superficial das partículas com o solvente (HODGSONN *et al.*, 2014; SCHNEIDER *et al.*, 2016).

Como observado nas Figuras 28 e 29, o nanomarcador foi detectado em meio diesel S10 tanto pela técnica de espectroscopia de absorção eletrônica como pela técnica de espectroscopia de fluorescência, funcionando como um marcador de combustível multidetectável. O FWHM da banda de emissão do diesel permaneceu inalterado mostrando que não houve interferência do solvente no mecanismo de emissão.

Um marcador ideal precisaria atender a vários requisitos técnicos para ser aceito comercialmente (BRASIL, 2009, 2011; EUROPA, 1995, 2002). Conforme legislação nacional do Brasil estabelecida pela ANP, o marcador deve ser uma substância quantitativamente identificável com concentração não superior a 1 mg/kg ou 1 ppm quando adicionado ao combustível (BRASIL, 2009, 2011). Este critério garante que o marcador não interfira nas características físico-químicas do combustível ou com o manuseio seguro do combustível.

A concentração do nanomarcador diluído em tolueno na proporção de 1:100 (v:v, nanomarcador:diesel) foi calculada aplicando-se a equação empírica descrita por Yu *et al.* (2003), Equação 8. A partir dos dados obtidos do espectro de absorção mostrado na Figura 19 ($A = 0,229$ a $\lambda = 552$ nm), a concentração estimada de PQs de CdSe foi de $1,98 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹, o que equivaleu a 0,46 mg/kg ou 0,46 ppm. Para estimar o limite de detecção, utilizou-se os valores do espectro de absorção eletrônica medido na proporção em volume de 1:1000, Figura 19 ($A = 0,074$ em $\lambda = 552$ nm). Nesta diluição máxima em que o nanomarcador pôde ser detectado em óleo diesel, a concentração de PQs foi de aproximadamente 0,15 mg/kg ou 0,15

ppm. Nesse caso, o custo do nanomarcador ficou inferior a R\$ 0,03 (três centavos de reais) por litro de óleo diesel. Acredita-se que esse custo pode ser reduzido ainda mais se o nanomarcador for produzido em escala industrial, devido à possibilidade de comprar reagentes em grande quantidade por menor preço. No Brasil, em fevereiro de 2021, o litro do diesel custou cerca de R\$ 4,00 e tornou a marcação economicamente viável. Na estimativa do custo não foi considerado o solvente hexadecano, que é caro devido a elevada pureza, com o litro custando nesse mesmo período de 2021, cerca de R\$ 1000,00 (Sigma-Aldrich). Apesar de ser o principal solvente na síntese, o hexadecano poderia ser extraído e reutilizado enquanto os pontos quânticos poderiam ser estabilizados em um solvente alternativo mais barato.

É importante notar que o nanomarcador proposto também apresentou desvantagens. Existe uma regulamentação federal dos EUA que estabelece um limite de concentração médio ponderado no tempo de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de cádmio permitido no ar do ambiente durante um dia de trabalho (EUA, 2004). Mesmo sendo mínima a concentração de nanomarcador de cádmio em diesel apresentada neste trabalho, seria importante estudar possíveis efeitos nocivos dos íons cádmio presentes nos nanomarcadores pontos quânticos de CdSe. Para este estudo inicial, não foi estudada nem as consequências relacionadas à combustão do nanomarcador no óleo diesel nem a potencial liberação de íons cádmio na atmosfera. O objetivo desta seção foi apenas demonstrar a viabilidade técnica do uso do nanomarcador. A investigação de pontos quânticos livres de cádmio como nanomarcadores pontos quânticos de carbono, serão apresentados na Seção 4.5.

Alguns aspectos adicionais sobre o nanomarcador foram considerados, como possíveis desvantagens do uso de um nanomaterial desta natureza. Os nanocristais sintetizados neste trabalho foram removidos do diesel por adsorventes como carvão ativado e argila ativada, embora adsorventes como sílica gel e alumina não tenham removido o nanomarcador do diesel. Outras rotas sintéticas poderiam produzir PQs de CdSe menores e/ou revestidos com diferentes agentes de passivação, que poderiam interagir de maneira diferente com o carvão ativado e a argila ativada, permitindo a permanência dos nanomarcadores após passarem por esses adsorventes. A técnica de silanização seria uma alternativa para este fim. O

nanomarcador também pôde ser removido do combustível marcado por precipitação usando um processo químico. Por exemplo, uma alta quantidade de solvente polar como o etanol precipitou o nanomarcador. Entretanto, incluir uma grande quantidade de outros solventes no combustível mudaria completamente suas propriedades. Outros solventes, como o tolueno, podem aumentar a intensidade de fluorescência do nanomarcador, um resultado interessante que pode ser melhor explorado para fins de marcação. Processos físicos como a temperatura não interferiram nas propriedades ópticas do nanomarcador.

A observação da estabilidade das propriedades físico-químicas do nanomarcador ao longo do tempo foi um fator determinante para se avaliar a possibilidade de sua comercialização. Os Pontos quânticos de CdSe permaneceram estáveis em diesel em mais de um ano em concentrações acima de 10 ppm. Testes preliminares mostraram que em concentrações mais baixas, o nanomarcador permaneceu estável durante pelo menos três meses, ou seja, um tempo máximo de armazenamento em tanques de postos de combustível. Também foi realizada a detecção do nanomarcador de CdSe na presença de outros marcadores orgânicos estudados pelo grupo de pesquisa, que também não podem ser revelados por questão de segredo industrial em possíveis submissões de patentes. Neste caso específico não foram observadas interferências significativas, uma vez que ambas as bandas de fluorescência de cada marcador foram detectadas.

4.4 NANOMARCADOR TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe PARA GASOLINA

Nesta seção foram apresentados os resultados obtidos na aplicação dos pontos quânticos de CdSe como marcadores de gasolina.

4.4.1 Caracterização da Gasolina Tipo C

Na Tabela 4 foram listados os resultados obtidos para a caracterização de uma amostra de gasolina comercial tipo C.

Tabela 4 – Caracterização da gasolina usada neste trabalho. ^a

Propriedade	Ensaio ^b	Resultado ^c
Aparência	ASTM D 4176 ABNT NBR 14954	Claro, ausente de água livre e material particulado
Cor	ASTM D 4176 ABNT NBR 14954	Amarelo
Teor de etanol anidro (c_{EA})	ABNT NBR 13992	28,0 ± 1%
Teor de metanol (c_M)	ABNT NBR 16041	0 mg/kg
Teor de enxofre (c_S)	ASTM D 5453	31 mg/kg
Temperatura de destilação corrigidas para 101.3 kPa	ASTM D 86 ABNT NBR 9619	
10% volume recuperado (T_{10})		51,7 °C
50% volume recuperado (T_{50})		67,9 °C
90% volume recuperado (T_{90})		137,2 °C
Ponto de bolha final (T_F)		167,9 °C
Densidade a 20 °C (ρ)	ASTM D 4052 ABNT NBR 14065	732,8 kg/m ³

^a Standard uncertainties are $u(C) = 0.30$, $u_r(c_B) = u(c_B)/c_B = 0.08$, $u(T_{10}) = 1.6$ °C, $u(T_{50}) = 1.1$ °C, $u(T_{85}) = 1.3$ °C, $u(T_{90}) = 1.4$ °C, $u(\rho) = 0.10$ kg/m³, $u(T_F) = 1.3$ °C, $u(c_S) = 0.45$ mg/kg and $u(c_W) = 1.5$ mg/kg.

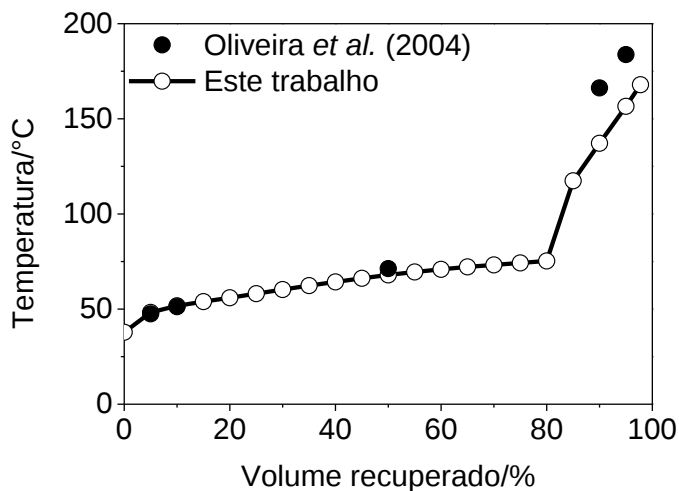
^b Referência numérica da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR) e *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

^c Os resultados são a média dos valores obtidos nos testes realizados em triplicatas.

Fonte: O autor (2021).

A gasolina comercial tipo C provém de uma mistura típica com 28% de etanol como aditivo antidetonante. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo registrada apenas a média aritmética destes valores como resultado final. Foram apresentadas na Figura 30 curvas de destilação do perfil característico desse combustível analisado no presente trabalho em comparação com um perfil de gasolina padrão descrito na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Todos os valores permaneceram dentro das especificações e de acordo com as normas regulamentares especificadas.

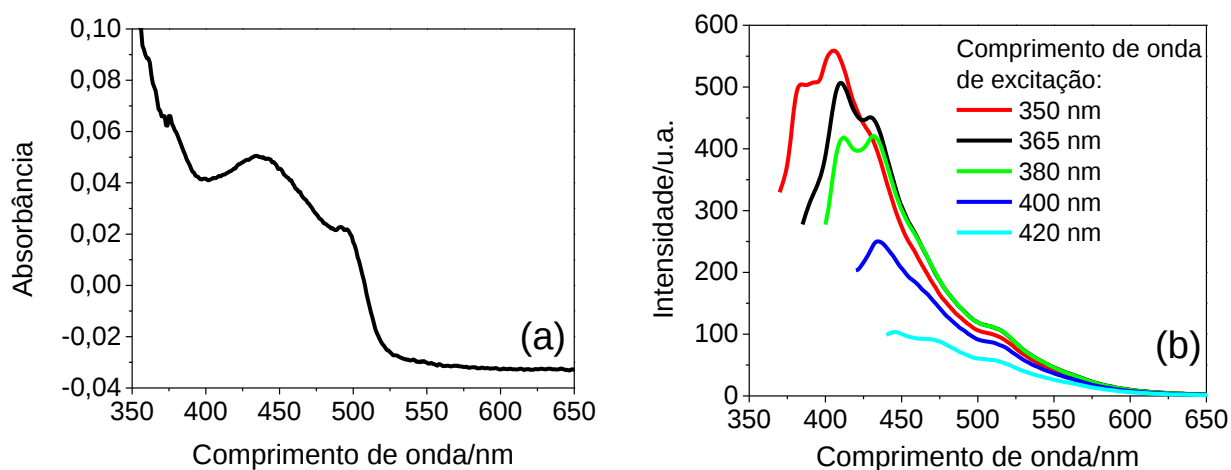
Figura 30 – Curva de destilação da amostra de gasolina utilizada neste estudo em comparação com Oliveira et al. (2004).



Fonte: O autor (2021).

Também foi realizada uma caracterização da gasolina comercial estudada para que fossem avaliadas as características ópticas de absorção e fluorescência, assim mostradas na Figura 31.

Figura 31 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da amostra de gasolina utilizada para estudo. Fendas de excitação e emissão: 15 e 5 nm, respectivamente.



Fonte: O autor (2021).

O espectro de fluorescência apresentou um perfil característico de emissão, com limites dos máximos de emissão variando de (380 a 550) nm, referentes ao

percentual de hidrocarbonetos fluorescentes na matriz da gasolina (PASHAYEVA *et al.*, 2015). É importante notar que a intensidade de fluorescência da gasolina em comprimentos de onda maiores que 550 nm é praticamente desprezível. Portanto, marcadores desenvolvidos para este tipo de combustível que apresentarem um sinal de fluorescência em comprimentos de onda maiores que 550 nm não terão interferência no sinal de detecção.

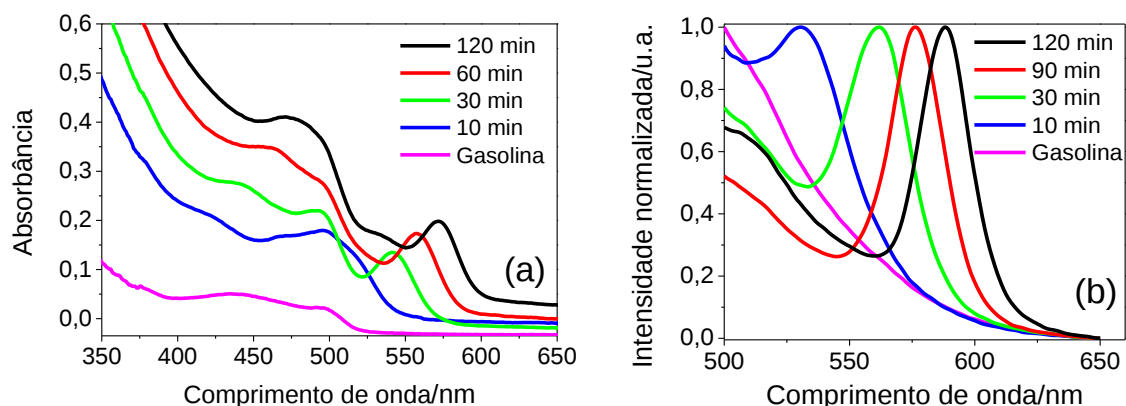
4.4.2 Aplicação e Detecção do Nanomarcador de CdSe no Combustível Gasolina Tipo C

Nas duas seções a seguir foram apresentados pontos específicos importantes para a aplicação dos pontos quânticos de CdSe como marcadores de gasolina.

4.4.2.1 Parâmetros Espectrais da Gasolina Marcada

Foram mostrados na Figura 32 os espectros de absorção e fluorescência dos PQs de CdSe aplicados como nanomarcador na gasolina. A partir de 4 tempos de reação diferentes: 10, 30, 60 e 120 min, todos na temperatura de 210 °C, os marcadores foram submetidos a uma diluição de 1:100 (volume:volume) (PQs de CdSe:gasolina). A marcação da gasolina foi realizada de forma que a banda do nanomarcador em ambos os espectros, absorção e fluorescência, fosse detectada. Para essa configuração escolhida, cada nanomarcador apresentou uma curva característica com definição clara dos primeiros máximos correspondentes aos comprimentos de onda de absorção e emissão de fluorescência. Os espectros de absorção e fluorescência referentes ao marcador de gasolina mostraram que para tempos de reação mais longos ocorreu um deslocamento para o vermelho tanto na Figura 32 (a), como na Figura 32 (b), devido ao crescimento dos nanocristais com a evolução do tempo de reação.

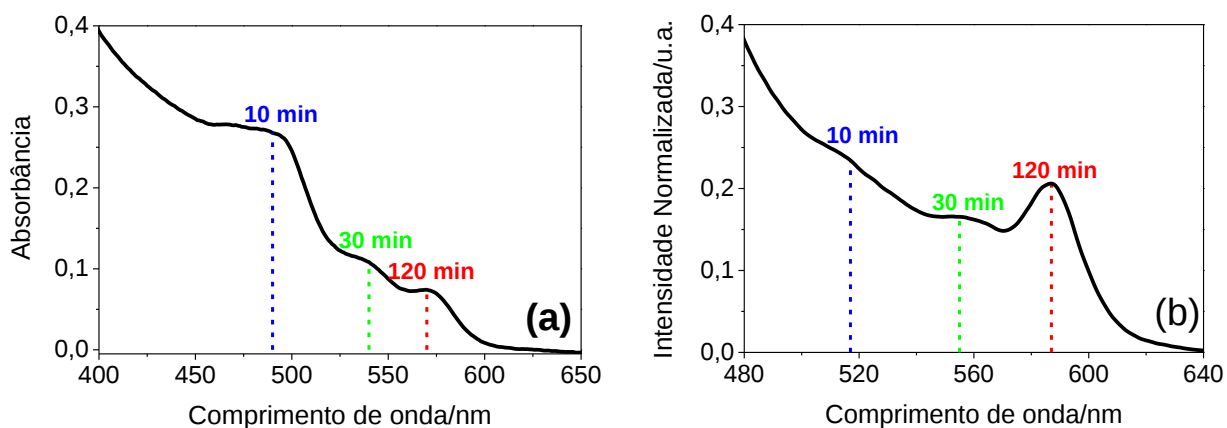
Figura 32 – Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da gasolina marcada com quatro diferentes marcadores de fluorescência produzidos a 210 °C. Comprimento de onda de excitação de 365 nm. Fendas de excitação e emissão: 15 e 5 nm, respectivamente.



Fonte: O autor (2021).

Com apenas essas informações, pode-se imaginar um número suficiente de possibilidades de combinar simultaneamente diferentes nanomarcadores PQs com diâmetros diferentes para formar padrões de marcação multicolorida. Para fins de ilustração, foi criado um padrão espectral de marcação com uma mistura de nanomarcadores produzidos em três tempos de reação: 10, 30 e 120 min, podendo ser detectado tanto pela técnica de absorção eletrônica como por emissão de fluorescência, visto na Figura 33.

Figura 33 – Espectro de (a) absorção e (b) fluorescência de uma combinação de três PQs de CdSe diferentes usados simultaneamente para marcar a gasolina. Os PQs utilizados foram obtidos em tempos de reação de 10, 30 e 120 min a 210 °C.



Fonte: O autor (2021).

Esse novo padrão obtido, foi escolhido de modo que não houvesse interferência de bandas, demonstrando a flexibilidade dos PQs como marcadores de combustível se combinados de forma adequada.

4.4.2.2 Concentração de Pontos Quânticos Nanomarcadores em Gasolina (ppm)

O procedimento experimental para a determinação da concentração de nanomarcador em gasolina exigiria que todas as dezenas de amostras dos marcadores desenvolvidos em 5 temperaturas para todos os tempos de síntese fossem aplicadas e caracterizadas no combustível. Portanto, estrategicamente foi escolhida apenas uma amostra representativa da reação desenvolvida na temperatura de 210 °C. A amostra de 30 min representou nanomarcadores com comprimentos de onda mais deslocados para a região do verde. Para se obter uma relação massa/massa da concentração, de modo que pudesse ser expressa em ppm, cálculos detalhados foram desenvolvidos no Apêndice D. A concentração de 5,62 mg·L⁻¹ do nanomarcador na gasolina em uma diluição de (1:1000) (v:v) (síntese original do PQs de CdSe:gasolina) correspondeu à menor concentração de cádmio para ser utilizado de forma ambientalmente viável como marcador para a amostra de 30 min. Isso foi equivalente a aproximadamente 8 mg·kg⁻¹ ou 8 ppm. Portanto, o marcador adicionado numa concentração baixa produziria uma marcação satisfatória.

4.5 NANOMARCADOR ATÓXICO TIPO PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

Nas próximas seções foram apresentados alguns resultados e discussões relevantes sobre diferentes rotas de síntese e aplicação dos pontos quânticos de carbono como nanomarcadores atóxicos para o etanol hidratado combustível.

4.5.1 Considerações Ambientais sobre o Nanomarcador Contendo Cádmio

Em uma simplificação do cálculo da quantidade de cádmio liberada no meio ambiente durante a combustão de 1L de gasolina marcada, foi utilizada apenas a concentração definida como viável na Seção 4.4.2.2. Essa concentração escolhida

correspondeu ao limite de detecção observado nos espectros de absorção, ou seja, a menor quantidade de nanomarcador PQs de CdSe que poderia ser distinguida do perfil óptico da gasolina pela técnica de absorção eletrônica. Na estimativa realizada foi considerada apenas a quantidade de cádmio liberada no meio ambiente. Não foi estudado em que forma o cádmio deveria ser liberado durante essa combustão. A composição aproximada do ar adotada foi de 79% N₂(g) e 21% O₂(g). Outra simplificação importante foi considerar que a gasolina seria composta em sua totalidade por isooctano, composto responsável pela ignição quando em contato com o ar na presença de uma centelha (FLAGAN, 1988). O cálculo simplificado consistiu também na determinação do volume dos gases de exaustão liberados na reação de combustão de 1 L de gasolina. Foi adicionado ao cálculo um excesso de ar de 20% para a combustão devido ao fato de os veículos normalmente trabalharem com a chamada “combustão econômica”, proporcionando uma redução significativa no consumo de gasolina pela queima eficiente. Portanto, o resultado do cálculo foi que uma gasolina marcada com nanocristais de CdSe numa concentração de 8 ppm apresentou uma liberação de massa de cádmio nos gases de escapamento igual a 300 µg·m⁻³ (massa de cádmio:volume dos gases de escapamento). Essa estimativa foi detalhada nos cálculos apresentados no Apêndice E. O Limite de Exposição Permissível diário (*Permissible Exposure Limit - PEL*) regulamentado pela Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (*Occupational Safety and Health Administration - OSHA*) para todos os compostos de cádmio, poeira e vapores em um local de trabalho é uma concentração média ponderada no tempo de 5 µg·m⁻³ (EUA, 2004). Em um ambiente ao ar livre, os níveis comuns de cádmio medidos pela *European Union* (EUROPA, 2001) são ainda mais baixos, com valor de (0,1 - 0,4) x 10⁻³ µg·m⁻³ em áreas rurais, (0,2 - 2,5) x 10⁻³ µg·m⁻³ em áreas urbanas e (2 - 20) x 10⁻³ µg·m⁻³ em locais industriais. Isso significa que os níveis de exposição de cádmio ao ar livre na Europa são mais de mil vezes menores do que os permitidos em um local de trabalho fechado nos EUA. Portanto, a quantidade de cádmio liberado juntamente com os gases de exaustão durante a combustão de 1 L de gasolina marcada indicou que a concentração foi em torno de 10⁵ vezes maior do que o nível máximo medido na Europa em área urbana. Entretanto, vale notar que o cádmio seria espalhado no ar quando liberado do veículo, ou seja, sua concentração seria muito menor após a dispersão na

atmosfera. Outra possibilidade de minimizar a contaminação do ambiente seria equipar o veículo com um catalisador no compartimento de exaustão que pudesse reter o cádmio liberado como produto de combustão indesejado. Porém, considerando a Química Verde e a Indústria Verde, a melhor opção como perspectiva seria produzir um PQ livre de cádmio mais adequado como nanomarcador.

4.5.2 Síntese e Caracterização dos Pontos Quânticos de Carbono

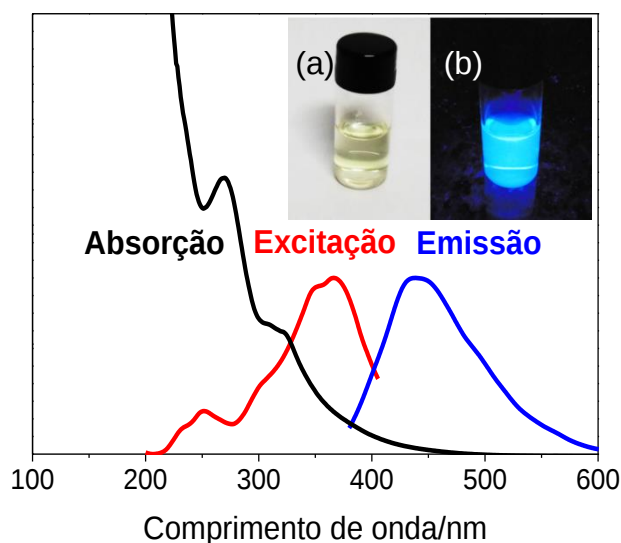
Uma alternativa aos marcadores de combustíveis já apresentados até o presente momento foram os pontos quânticos de carbono (PQCs). A metodologia de síntese de PQCs utilizada neste trabalho foi baseada em procedimentos experimentais descritos na literatura a partir da gelatina em pó comercial como precursor (VAZ *et al.*, 2015). Poucas adaptações foram realizadas pois a síntese já é bastante simplificada e o objetivo maior nesta seção não é mostrar uma rota sintética inovadora para pontos quânticos de carbono, mas propor uma metodologia possível de produção de um nanomarcador alternativo em larga escala.

Para a otimização da rota sintética visando a simplificação de um processo de produção em larga escala com baixo custo energético foi substituída a água deionizada pela água destilada como meio reacional, pois para a obtenção da água deionizada a água passaria por um tratamento de purificação que aumentaria consideravelmente o custo operacional. Outra alteração foi a substituição da etapa de centrifugação por uma filtração à vácuo. Nesta etapa foi utilizado um papel de filtro quantitativo, suficiente para separação dos resíduos sólidos macroscópicos da fonte de carbono presente na dispersão coloidal de PQCs.

Partindo da síntese de PQCs descrita na metodologia deste trabalho foi preparada uma amostra na proporção em volume de 1:10 de PQCs em água destilada. O espectro de absorção, excitação e emissão dos PQCs obtidos foram ilustrados na Figura 34, com valores de 324 e 270 nm para o primeiro e o segundo máximo de absorção, respectivamente, 365 nm para o máximo de excitação e 435 nm para o máximo de emissão. Estes resultados são semelhantes aos encontrados na literatura de Liang *et al.* (2013). Na Figura 34(a) foi possível visualizar a coloração

levemente amarelada da dispersão coloidal contendo PQC's sob luz visível e, na Figura 34(b) a coloração azul intensa dos PQC's quando submetidos à uma fonte de radiação UV de comprimento de onda de excitação de 365 nm. Segundo resultados encontrados na literatura, estimou-se que PQC's com essa coloração normalmente apresentam tamanho médio de partícula menor que 5 nm (LIANG *et al.*, 2013).

Figura 34 – Perfil espectral da absorção, excitação e emissão dos PQC's sintetizados. Inclusão de fotografias obtidas (a) sob luz visível e (b) sob radiação UV.



Fonte: O autor (2021).

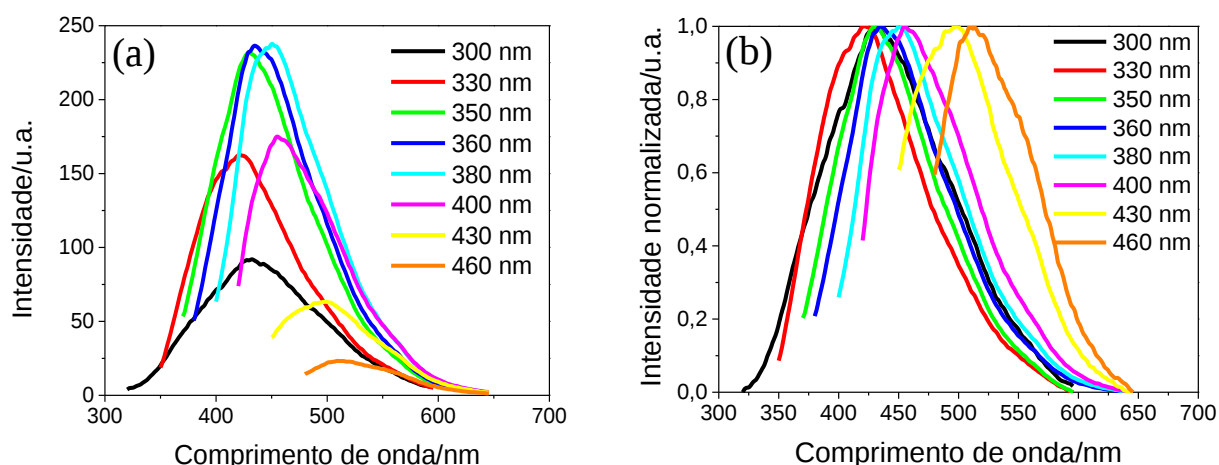
Para as sínteses de PQC's da literatura que apresentaram diferentes tamanhos médios de partícula observou-se emissão de fluorescência em diferentes comprimentos de onda, evidenciados pela emissão de luz em cores diferentes (ROY *et al.*, 2015).

Quanto às propriedades fotoluminescentes intrínsecas à natureza dos PQC's obtidos, observou-se que quando a dispersão coloidal foi excitada em comprimentos de onda diferentes, o comprimento de onda correspondente à intensidade máxima de emissão respondeu de forma sensível a este estímulo, como visualizado na Figura 35.

As intensidades de emissão variaram de acordo com o comprimento de onda de excitação escolhido, assim como reportado na Figura 35(a). Dessa forma, essa representação nos permitiu destacar que para este sistema a maior intensidade de

fluorescência que se pode obter é quando o comprimento de onda de excitação está compreendido entre 360 e 380 nm. A partir dessa observação, foi escolhido como padrão de excitação para as análises seguintes o comprimento de onda de 365 nm, sendo facilmente verificado no espectro de excitação da Figura 34.

Figura 35 – Comportamento do perfil espectral de fluorescência dos PQC's sintetizados a partir da gelatina em pó comercial após excitados em comprimentos de onda diferentes (a) com variação de intensidade e (b) por curvas normalizadas. A proporção de PQC's em água foi de 1:10 (v/v).



Fonte: O autor (2021).

As curvas normalizadas da Figura 35(b) permitiram identificar como a variação na fonte de excitação afetou o deslocamento de cada comprimento de onda de fluorescência. Foi observada uma tendência no deslocamento para maiores comprimentos de onda de emissão quando excitados em comprimentos de onda também maiores.

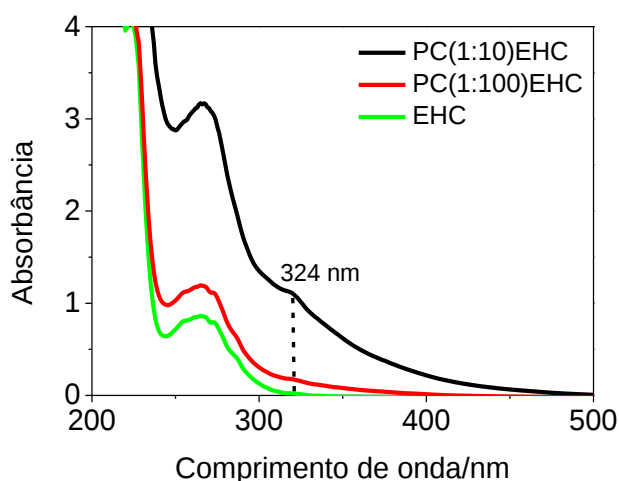
Vale ressaltar que na literatura, na maioria dos casos encontrados, também foi visualizada uma dependência intrínseca entre os máximos de emissão e excitação, assim como os resultados obtidos neste trabalho (LIU *et al.*, 2018; MENG *et al.*, 2017). Entretanto, existem outros trabalhos descritos na literatura que não mostraram desvio significativo na emissão quando utilizados diferentes comprimentos de onda de excitação (HOU, 2015). Esse fenômeno de independência entre as intensidades de emissão e excitação foram reportados na literatura com menor frequência e estas teorias ainda estão sendo compreendidas e algumas inferências foram baseadas apenas em hipóteses sobre essas propriedades

fatoluminescentes, em alguns casos atribuído a rotas sintéticas específicas (HOU, 2015).

4.5.3 Aplicação e Detecção do Nanomarcador de Pontos Quânticos de Carbono em Etanol Hidratado Combustível

As nanopartículas de PQCs sintetizadas neste trabalho apresentaram comportamento hidrofílico, resultado obtido devido à rápida dispersão dessas nanopartículas em meio aquoso ou polar. Portanto, a técnica de marcação para este caso foi a simples aplicação do nanomarcador de PQCs no combustível etanol hidratado combustível (EHC). Os resultados desta marcação puderam ser observados na Figura 36 para a diluição na proporção de 1:10 (v/v) (PQC:EHC), onde foi identificada a presença do nanomarcador no combustível pelo sinal discreto característico do primeiro máximo de absorção, em 324 nm.

Figura 36 – Perfil espectral obtido pela técnica de absorção eletrônica dos PQC's sintetizados em água destilada aplicados em etanol hidratado combustível (EHC). A linha pontilhada mostrou a eficiência da marcação para comprimentos de onda em torno de 324 nm pela intensificação do sinal da absorbância.



Fonte: O autor (2021).

É importante destacar que como o sinal de detecção para a diluição de 1:10 (v/v) (PQC:EHC) ficou bastante discreto e situou-se em uma região de baixo comprimentos de onda, além das questões relacionadas à sua polaridade, seria inviável utilizar este tipo de marcador em combustíveis como diesel S10 ou gasolina,

devido a um possível mascaramento do sinal de detecção deste marcador pela autofluorescência desses combustíveis. No caso específico da diluição de 1:100 (v/v) (PQCs:EHC) o primeiro máximo de absorção característico não foi observado por essa técnica. As técnicas de espectroscopia de excitação e emissão também não apresentaram resultados significativos para que fosse possível detectar este nanomarcador de PQCs em etanol combustível. A quantidade de PQCs para detecção apropriada deveria ser maior. O motivo provável é que as sínteses de PQCs realizadas resultaram em nanopartículas com menor rendimento quântico em relação aos PQs de semicondutores.

4.5.4 Avaliação de Outras Rotas Sintéticas de Pontos Quânticos de Carbono

O crescimento acelerado do número de publicações em revistas científicas envolvendo pontos quânticos de carbono tem despertado o interesse de vários pesquisadores que trabalham com nanotecnologia. Apesar de já existir bastante conteúdo nesta linha, as abordagens ainda são específicas e os resultados são condicionados a cada metodologia de estudo empregada, embora já exista pesquisa de ponta sendo desenvolvida no meio acadêmico e tecnológico. Diversas referências serão citadas em seguida.

É importante ressaltar que nesse trabalho de pesquisa também foram sintetizados PQCs por adaptações da rota da gelatina comercial (VAZ *et al.*, 2015). Todas as rotas sintéticas descritas abaixo foram realizadas por nosso grupo de pesquisa nesta tese. Inicialmente foi feita a substituição da água destilada, que é utilizada como meio reacional nesta metodologia, pelo próprio etanol hidratado combustível, também diminuindo a temperatura de síntese para $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$ para que não houvesse evaporação do etanol combustível, obtendo-se resultados para os espectros de absorção e emissão semelhantes aos apresentados neste trabalho. Os perfis espectrais variaram pouco com relação aos da água destilada, porém as absorbâncias e as intensidades de emissão foram afetadas pelo tempo que a síntese passou sob aquecimento quando sintetizados em etanol, não apresentando uma tendência lógica e comprometendo a estabilidade dos resultados, provavelmente devido à volatilidade do etanol hidratado combustível, ocorrendo

variação da concentração dos PQC's dispersos no meio. Ainda na mesma rota sintética (VAZ *et al.*, 2015) foram exploradas alternativas baseadas em princípios da química verde, apenas substituindo a fonte de carbono gelatina por cascas de frutas e legumes, como maracujá, melão e batata, ou ainda utilizando fontes de carbono como cristais de açúcar ou carvão mineral macerado, mas nestes casos os resultados obtidos não foram significativos quando comparados com o resultado da gelatina como precursor.

Além da rota da gelatina foi realizada experimentalmente uma segunda rota sintética a partir de óleos de frituras descartados e foram reaproveitados como fonte de carbono (HU *et al.*, 2014), utilizando ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico como agente desidratante. Foi observado durante a realização das sínteses que a cor variava com a alteração de pH no sistema reacional, portanto, as misturas ficavam escuras para sistemas com pH menor e claras e turvas para pH maior. O que foi observado na literatura sobre o pH em sínteses de PQC's foi que existia uma relação entre o pH e o tamanho dos nanocristais, implicando em diferentes propriedades ópticas (LIU *et al.*, 2018). O procedimento sintético foi iniciado com uma filtração para remoção dos sólidos residuais presentes do óleo de fritura descartado. Em seguida, o óleo filtrado foi aquecido até estabilizar a temperatura em torno de 100 °C e logo após 1 mL do agente desidratante ($\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ e $\text{HCl}(\text{aq})$) foi gotejado sobre o óleo aquecido e mantido sob agitação branda e constante por 5 min. Durante esse procedimento experimental o sistema foi mantido com pH neutro (pH ~ 7) e a cor final do sistema permaneceu escura, característica da desidratação ocorrida. Para descobrir a afinidade das nanopartículas obtidas foram adicionados 30 mL de água destilada para que fosse possível fazer uma separação entre a fase orgânica e a fase aquosa, tendo sido o pH corrigido para aproximadamente 7. Por fim, a fase aquosa foi separada da fase orgânica através de um funil de separação, usando-se 40 mL de hexano. Foram necessárias duas lavagens sequenciadas com 20 mL, para facilitar essa separação de fases. Foi observado que os nanocristais de carbono apresentaram comportamento hidrofóbico permanecendo na fase orgânica, fase que na etapa final apresentou maior intensidade de fluorescência quando submetidas à radiação UV. Portanto, estes PQC's obtidos seriam mais indicados para a aplicação em combustíveis como diesel S10 e gasolina que são misturas

orgânicas, entretanto, seria necessário deslocar o sinal referente ao máximo de emissão de fluorescência dos PQC's para comprimentos de onda maiores, distante da região do azul, região característica destes combustíveis citados devido ao elevado número de compostos fluorescentes destas misturas. Outro problema encontrado neste procedimento foi que o hexano saturou os espectros e interferiu na caracterização pelas técnicas espectroscópicas, impossibilitando a comparação com os resultados obtidos para a gelatina. Pretende-se como perspectiva usar o tolueno no lugar do hexano para avaliar se este procedimento de síntese pode ser aproveitado.

A terceira rota desenvolvida foi uma rota simples baseada na metodologia de Han *et al.* (2017). Foram misturados 1,0 g de fonte de carbono macerada com 20 mL de acetona em um recipiente com tampa e manteve-se o sistema em repouso por 24 h. Após o período de repouso foi coletada uma alíquota do sobrenadante para caracterização. Foram utilizadas duas fontes de carbono, o carvão mineral comercial macerado e a gelatina comercial em pó. Não foram detectadas propriedades ópticas pelas técnicas espectroscópicas para o carvão mineral comercial. Já para a gelatina comercial esta metodologia apresentou resultados de espectros similares aos já apresentados para a gelatina obtidos pela adaptação de Vaz *et al.* (2015).

A última rota realizada foi a rota sintética adaptada de Liu *et al.* (2018), utilizando a glicerina como meio reacional e a sacarose como fonte de carbono para a formação dos nanocristais de carbono. Foram aquecidos 20 mL de glicerina P.A. até estabilização da temperatura a 237 °C e em seguida foram adicionados 10 g de cristais de açúcar macerados, mantendo-se o sistema sob agitação branda e contínua por 5 min, apresentando uma coloração marrom escuro, indicado a formação dos nanocristais após a carbonização. Devido à viscosidade do sistema final foram adicionados 50 mL de água destilada. Os resultados espectrais obtidos para este sistema foram significativos, mas não mais expressivos que os resultados obtidos para a gelatina.

Para as quatro rotas alternativas apresentadas nesta seção foram encontrados fatores limitantes para o desenvolvimento de PQC's estáveis, pois eles praticamente não apresentaram fluorescência mais expressiva que a da síntese original. Os resultados obtidos foram insatisfatórios e por isso não foram apresentados nesse

trabalho. As metodologias de síntese precisam ser melhor exploradas, sendo indispensável a realização de novos testes para que se possa compreender os mecanismos envolvidos e venha a se realizar a aplicação destes novos produtos como nanomarcadores de combustível. Diversas outras rotas com precursores de carbono diferentes foram também testadas neste trabalho, porém com resultados inconclusivos e por isso não reportadas. São vários os desafios que a pesquisa científica tem enfrentado na manipulação de pontos quânticos de carbono, mas o potencial tecnológico desses tipos de novos materiais em desenvolvimento é consideravelmente promissor e alvo de grandes investimentos.

5 CONCLUSÃO

Em virtude de todos os resultados apresentados neste trabalho, foi comprovado o potencial dos materiais desenvolvidos como marcadores ou DNA para combustíveis. Mostrou-se também que eles são imprescindíveis no combate às fraudes e adulterações criminais no setor de combustíveis no Brasil. Assim, obteve-se um marcador de formulação sigilosa com tecnologia de ponta e pronto para ser comercializado e dois marcadores promissores nanotecnológicos do tipo pontos quânticos.

O marcador sigiloso aplicado em etanol hidratado combustível em concentrações mínimas foi denominado DNA-EHC e foi detectado por espectroscopia de absorção e fluorescência através da amplificação do seu sinal óptico característico mediante um revelador apropriado. Esses aspectos favoreceram a criação de um produto de baixo custo, atóxico, seguro, estável e de fácil manipulação. Ele também já pode ser obtido em larga escala, tendo capacidade de marcar todo o etanol hidratado combustível comercializado no Brasil anualmente.

Os nanomarcadores de CdSe também foram aplicados em combustíveis, especificamente diesel e gasolina, tendo, vários desafios tecnológicos superados. As propriedades ópticas de absorção e fluorescência dessas nanopartículas foram usadas para: (i) a determinação do tamanho médio das nanopartículas; (ii) a estimativa da concentração das nanopartículas em meio dispersante; (iii) o cálculo do número médio de átomos de cádmio e selênio das nanopartículas; (iv) o estudo cinético da preparação das nano partículas; (v) a avaliação do rendimento da preparação ou síntese das nanopartículas e; (vi) uma compreensão simplificada de possíveis impactos ambientais dessas nanopartículas usadas como nanomarcadores em combustível. Já a caracterização estrutural pela técnica de DRX das nanopartículas de CdSe permitiu sua avaliação morfológica. Assim, determinou-se que os pontos quânticos de CdSe com diâmetros de 3 a 4 nm, quando dispersos em óleo diesel e gasolina, foram satisfatoriamente detectadas em concentrações em torno de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em combustível, ou 8 ppm. Idealmente imagens de MET poderiam corroborar esses resultados.

O último marcador desenvolvido foi o de pontos quânticos de carbono como nanomarcador de etanol hidratado combustível. Sua principal vantagem foi ambiental, considerando que é livre de cádmio. Os nanomateriais de carbono possuem uma grande versatilidade de métodos de obtenção descritos na literatura que foram inicialmente explorados como perspectiva deste trabalho. Exemplificando, muitos avanços científicos e tecnológicos no mundo vêm envolvendo nanopartículas de carbono, folhas de grafeno e fibras de carbono. Esse nanomarcador também apresentou características ópticas que poderiam ser aprimoradas e controladas com a continuação desta pesquisa para a obtenção de sínteses mais viáveis.

O uso de técnicas envolvendo espectroscopias de absorção e fluorescência combinadas aos marcadores se mostraram apropriadas. São simples de executar, e com custos operacionais mais baixos do que outras técnicas analíticas comuns. A técnica de DRX significou uma alternativa complementar no controle de parâmetros morfológicos de natureza estrutural e tamanho. Análises de microscopia eletrônica de transmissão não puderam ser realizadas durante este estudo, mas seriam importantes para o desenvolvimento tecnológico em questão.

Todos os marcadores apresentados mostraram como vantagem a marcação do combustível numa região espectral que não comprometeu a análise por evitar a interferência da autofluorescência das moléculas orgânicas presentes na matriz dos combustíveis derivados de petróleo ou etanol hidratado combustível.

Por todos esses resultados, a proposta de apresentar marcadores inéditos e originais, buscando o desenvolvimento de tecnologia diferentes das já conhecidas na literatura acadêmica e no acervo de patentes mundiais foi atendida. Portanto, esse projeto poderá resultar numa tecnologia nacional competitiva brasileira com relevância para a área de desenvolvimento de DNAs combustíveis no país.

REFERÊNCIAS

ABURUDYNA, A.; KARONIS, D.; ZANNIKOS, F.; LOIS EVRIPIDIS. Impact of Biodiesel Addition on Distillation Characteristics and Cetane Index of Diesel Fuels. **J Energy Eng**, v. 141, n. 2, p. 1-9, 2015.

ALMEIDA, D.B. **Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores: Sínteses, Caracterizações e Aplicações**. Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 2013.

ALONSO, M; FINN, E.J. **Fundamental University Physics, Vol. 3: Quantum and Statistical Physics**. Addison-Wesley Publishing Company, 1968. 598p.

ASGAONKAR, S.A.; DOSHI, H. **Use of carbonyl compounds as markers**. US5984983-A, 16 nov. 1999.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª ed. Bookman, 2012. 1048p.

BANAVALI, R.M.; STEPHENS, R.W. **Chemical Markers**. US7858373-B2. 28 dez. 2010.

BRASIL. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)**. Resolução ANP Nº 13, DE 9.6.2009 - DOU 10.6.2009.

BRASIL. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)**. Resolução ANP Nº 3, DE 19.1.2011 - DOU 20.1.2011.

BRASIL. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)**. Resolução ANP Nº 19, de 15.4.2015 - DOU 16.4.2015 - republicada DOU 17.4.2015 - republicada DOU 20.4.2015.

BULLEN, C.R.; MULVANEY, P. Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene. **Nano Letters**, v.4, n. 12, p. 2303-2307, 2004.

CHRISTIE, R.M. **Colour Chemistry**. 2. Ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. 333p.

CHUANG, X.; HONGXUN, H.; WEI, C.; JINGKANG, W. Crystallization kinetics of CdSe nanocrystals synthesized via the TOP–TOPO–HDA route. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 3504– 3507, 2008.

DIVYA, O.; MISHRA, A.K. Multivariate Methods on the Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopic Data of Diesel–Kerosene Mixtures: A Comparative Study. **Anal Chim Acta**, v. 592, p. 82–90, 2007.

EMBDEN, J.V.; CHESMAN, A.S.R.; JASIENIAK, J.J. The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. **Chemistry of Material**, v. 27, p. 2246–2285, 2015.

EUA. **Occupational Safety and Health (OSHA). Cadmium**, <https://www.osha.gov/Publications/osha3136.pdf>; 2004 [accessed 11.10.18]. 2004.

EUROPA. Council Directive 95/60/EC of 27 November 1995 on fiscal marking of gas oils and kerosene. (1995). **Official Journal of the European Communities**, L291, p. 46-47, 1995.

EUROPA. European Union. European Communities. **Ambient Air pollution by As, Cd and Ni Compounds**, https://ec.europa.eu/environment/archives/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf; 2001 [accessed 23.12.19]. 2001.

EUROPA. The Hydrocarbon Oil (Marking) Regulations 2002. **Customs and Excise**, N° 1773, 2002.

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**. BR1020130225096A2. 02 ago. 2016.

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

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. **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.

HADDAD, R.; REGIANI, T.; KLITZKE, C.F.; SANVIDO, G.B.; CORILO, Y.E.; AUGUSTI, D.V.; PASA, V.M.D.; PEREIRA, R.C.C.; ROMÃO, W.; VAZ, B.G.; AUGUSTI, R.; EBERLIN, M.N. Gasoline, Kerosene, and Diesel Fingerprinting via Polar Markers. **Energy Fuels**, v. 26, p. 3542–3547, 2012.

HAN, B.; YU, M.; PEN, T.; LI, Y.; HU, X.; XIANG, R.; HOU, X.; HE, G. One-Step extraction of highly fluorescent carbon quantum dots by physical method from carbon black. **New J. Chem**, v. 41, p. 5267-5270, 2017.

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

HODGSONN, S.D.; BROOKS, W.S.M.; CLAYTON, A.J.; KARTOPU, G.; BARRIOZ, V.; IRVINE, S.J.C. The Impact of Quantum Dot Concentration on the Optical Properties of QD/PMMA Luminescent Down-Shifting Films Applied to CdTe Photovoltaic Devices. **Nano Energy**, v. 4, p. 1–6, 2014.

HOU, J.; WANG, L.; ZHANG, P.; XU, Y.; DING, L. Facile synthesis of carbon dots in

an immiscible system with excitation-independent emission and thermally activated delayed fluorescence. **Chem. Commun.**, v. 51, p. 17768-17771, 2015.

HU Y.; YANG, J.; TIAN, J.; JIA, L.; YU, J-S. Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence. **Carbon**, v. 77, p. 775-782, 2014.

JADHAV, A.A.; DHANWE, V.P.; KHANNA, P.K. Synthesis of Novel Zn(II) and Cd(II) Complexes of Semicarbazones and their Utility as Precursors for Respective Metal Selenide Quantum Dots. **Polyhedron**, v. 123, p. 99–110, 2017.

JASIENIAK, J.; SMITH, L.; EMBDEN, J.V.; MULVANEY, P. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry**, v.113, p. 19468-19474, 2009.

KITYK, I.V. Specific features of band structure in large-sized $\text{Si}_{2-x}\text{C}_x$ ($1.04 < x < 1.10$) nanocrystallites. **Semiconductor Sci. Technol.** V. 18, p. 1001-1009, 2003.

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.

LI, J.; WANG, L-W. Band-structure-corrected local density approximation study of semiconductor quantum dots and wires. **Phys Rev B**, v. 72, n. 12, 125325, p. 1-15, 2005.

LIANG, Q.; MA, W.; SHI, Y.; LI, Z.; YANG, X. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. **Carbon**, v. 60, p. 421-428, 2013.

LIM, S.J.; SCHLEIFE, A.; SMITH, A.M. Optical determination of crystal phase in semiconductor nanocrystals. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2017.
 LIM, S.Y.; SHEN W.; GAO Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 362-381, 2014.

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, p. 5241-5244, 2008.

LIU, X.; YANG, C.; ZHENG, B; DAI, J.; YAN, L.; ZHUANG, Z.; DU, J.; GUO, Y.; XIAO, D. Green anhydrous synthesis of hydrophilic carbon dots on large-scale and their application of broad fluorescent pH sensing. **Sensors and actuators B: Chemical**, p. 572-579, 2018.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1^a ed. Editora Elsevier Science & Technology Books, 2006. 536 p.

MEHRJOO, M.; MOLAEI, M.; KARIMIPOUR, M. A Novel Process for Synthesis of CdSe/ZnS Core-Shell QDs and their Application for the Methyl Orange (MO) Degradation. **Mater Chem Phys.**, v. 201, p. 165-169, 2017.

MENDES, G.; BARBEIRA, P.J.S. Detection and quantification of adulterants in gasoline using distillation curves and multivariate methods. **Fuel**, v. 112, p. 163–171, 2013.

MENG, X.; CHANG, Q.; XUE, C.; YANGAB, J.; HU, S. Full-colour carbon dots: from energy-efficient synthesis to concentration-dependent photoluminescence properties. **Chem. Commun.**, v. 53, p. 3074-3077, 2017.

MYERS, T.G.; FANELLI, C. On the incorrect use and interpretation of the model for colloidal, spherical crystal growth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 536, p. 98–104, 2019.

MOHAMED, M.B.; TONTI, D.; AL-SALMAN, A.; CHEMSEDDINE, A.; CHERGUI, M. Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 21, p. 10533-10537, 2005.

MURRAY, C.B.; KAGAN, C.R.; BAWENDI, M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual Review of Materials Science**. v. 30, p. 545-610, 2000.

NACKER, W.E. **Polymerizable dyes as taggants**. US6007744-A, 28 dez. 1999.
NASCIMENTO, A.S.; CABRAL FILHO, P.E.; FONTES, A.; SANTOS, B.S.; CARVALHO, F.R.; STRAGEVITCH, L.; LEITE, E.S. CdSe quantum dots as fluorescent nanomarkers for diesel oil. **Fuel**, v. 239, p. 1055-1060, 2019.

NASCIMENTO, A.S.; PEREIRA, M.G.C.; FONTES, A.; LEITE, E.S.; STRAGEVITCH, L.; CARVALHO, F.R.; SANTOS, B.S. **Pontos Quânticos de CdSe Marcadores de Diesel**. BR102016024510A2. 08 ago. 2017.

NEKHOROSHEV, S.V.; TUROV, Y.P.; NEKHOROSHEV, V.P.; GOLOVKO, A.K. Identification of Gasolines with Hydrocarbon Markers. **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, v. 64, n. 10, p. 1035–1039, 2009.

OLIVEIRA, F.S.; TEIXEIRA, L.S.G.; ARAUJO, M.C.U.; KORN, M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. **Fuel**, v. 83, n. 7-8, p. 917-923, 2004.

ORELUP, R.B. **Marker for Petroleum Fuels**. US4209302A. 24 jun. 1980.
PAN, B.; HE, R.; GAO, F.; CUI, D.; ZHANG, Y. Study on growth kinetics of CdSe nanocrystals in oleic acid/dodecylamine. **Journal of Crystal Growth**, v. 286, p. 318–323, 2006.

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.

PASHAYEVA, A.; TAGIYEV, B.; ALLAHVERDIYEV, K.; MUSAYEV, A.; SADIKHOV, I. LIDAR for remote sensing of contaminations on water and earth surfaces taking place during oil-gas production. International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers XII. **Proc. SPIE**, v. 9810, n. 981018, p. 1-7, 2015.

PATTERSON, A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Phys Rev.**, v. 56, p. 978-982, 1939.

PEREIRA, M.G.C.; LEITE, E.S.; PEREIRA, G.A.L.; FONTES, A.; SANTOS, B.S. Nanocolloids - A Meeting Point for Scientists and Technologists. Elsevier, p. 131–158, 2016.

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

PUANGMALEE, S.; PETSOM, A.; THAMYONGKIT, P. A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. **Dyes and Pigments**, v. 82, p. 26–30, 2009.

ROMANINI, D.C.; TRINDADE, M.A.G.; ZANONI, M.V.B. A simple electroanalytical method for the analysis of the dye solvent orange 7 in fuel ethanol. **Fuel**, v. 88, p. 105–109, 2009.

ROY, P.; CHEN, P.; PERIASAMY, A.P.; CHEN, Y.; CHANG, H. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications. **Materials Today**, v. 18, p. 447-458, 2015.

SCHNEIDER, R.; WEIGERT, F.; LESNYAK, V.; LEUBNER, S.; LORENZ, T.; BEHNKE, T.; DUBAVIK, A.; JOSWIG, J-O.; RESCH-GENGER, U.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A. pH and Concentration Dependence of the Optical Properties of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals in Water and D2O. **Phys Chem Chem Phys**, v. 18, p. 19083-19092, 2016.

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. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9ª ed. Editora Cengage Learning, 2014.1072p.

SLEJKO, E.A.; LUGHI, V. Size Control at Maximum Yield and Growth Kinetics of Colloidal II-VI Semiconductor Nanocrystals. **American Chemical Society: The Journal Physical Chemistry**, v.123, p. 1421-8, 2019.

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

SMITH, M.J.; DESAI, B. **Colorless Petroleum Markers.** US6002056A. 14 dez. 1999.

SONI, U.; ARORA, V.; SAPRA, S. Wurtzite or zinc blende? Surface decides the crystal structure of nanocrystals. **CrystEngComm**, v. 15, n. 27, p. 5458-5463, 2013.
SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M.N.; ALBERICI, R.M. Natural and artificial markers of gasoline detected by membrane introduction mass spectrometry. **Anal. Methods**, v. 3, p. 751-754, 2011.

SU, H.; DIXON, J.D.; WANG, A.Y.; LOW, J.; XU, J.; WANG, J. Study on Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals with a New Model. **Nanoscale Res Lett**, v. 5, p. 823-828, 2010.

TAKESHITA, E.V.; REZENDE, R.V.P.; SOUZA, S. M.A.G.U.; SOUZA, A.A.U. Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Fuel**, v. 87, p. 2168-2177, 2008.

TANTRA, R. **Nanomaterial Characterization: An Introduction.** Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016. 320p.

THANH, N.T.K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610-30, 2014.

TUERHONG, M.; YANG, X.; XUE-BO, Y. Review on Carbon Dots and Their Applications. **Chin J Anal Chem**, v. 45, n. 1, p. 139-150, 2017.

VAZ, R.; VIEIRA, K.O.; MACHADO, C.E.; FERRARI, J.L. e SCHIAVON, M.A. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Quim. Nova**, v. 38, n. 10, p. 1366-1373, 2015.

WANG, J.; WANG, X.; TANG, H.; GAO, Z.; HE, S.; KE, D.; ZHENG, Y.; HAN, S. Facile Synthesis and Properties of CdSe Quantum Dots in a Novel Two-Phase Liquid/Liquid System. **Opt Mater**, v. 72, p. 737-742, 2017.

XU, X.Y.; RAY, R.; GU, Y.L.; PLOEHN, H.J.; GEARHEART, L.; RAKER, K.; SCRIVENS, W.A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 12736-12737. 2004.

YOU, H.; FANG, J. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve. **Nano Today**, v. 11, n. 2, p.145-67. 2016.

YU, W.W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, 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. **J Nanosci Nanotechnol.**, v. 10, n. 9, p. 6041-6045, 2010.

ZANONI, M.V.B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 344p.

**APÊNDICE A – TABELAS CONTENDO OS PARÂMETROS OBTIDOS PELAS
EQUAÇÕES EMPÍRICAS DE CINÉTICA QUÍMICA PARA OS
NANOMARCADORES DE CDSE**

Tabela A1 – Valores dos diâmetros médios dos pontos quânticos de CdSe em função do tempo de reação, obtidos sob temperatura constante, calculados pela equação empírica de Jasieniak *et al.* (2009), Equação 4.

	180 °C	195 °C	210 °C	225 °C	240 °C
Tempo (minutos)	Diâmetro (nm)	Diâmetro (nm)	Diâmetro (nm)	Diâmetro (nm)	Diâmetro (nm)
1	-	-	-	2,2	2,6
2	-	-	-	2,3	2,7
3	-	2,0	2,1	2,5	2,9
4	-	2,2	2,3	2,5	3,0
5	-	2,3	2,4	2,6	3,0
6	-	2,4	2,4	2,6	3,1
7	-	2,4	2,5	2,7	3,2
8	-	2,5	2,5	2,8	3,2
9	-	2,6	2,6	2,9	3,2
10	-	2,6	2,6	3,0	3,3
12	-	2,7	-	3,1	3,3
14	2,2	2,8	-	3,3	3,4
15	-	-	2,8	-	-
16	2,2	2,9	-	3,3	3,5
18	2,3	3,0	-	3,4	3,5
20	2,3	3,1	2,9	3,4	3,5
25	2,4	3,2	3,0	3,7	3,6
30	2,5	3,3	3,0	3,5	3,6
40	2,7	3,5	3,2	3,6	3,7
50	2,8	3,5	3,3	3,7	3,7
60	2,9	3,5	3,4	3,7	3,7
90	3,1	3,5	3,6	3,7	3,8
120	3,1	3,5	3,7	3,7	3,8
150	3,2	3,5	3,8	3,7	3,8
180	-	3,5	-	3,7	3,8
210	3,2	3,5	-	3,6	3,8
270	3,2	3,5	-	3,7	-

Observação: Os valores que estão faltando (-) não puderam ser calculados pelo motivo de não terem sido coletadas amostras para o tempo de síntese especificado ou por não apresentarem absorbância para tempos de síntese menores. Os valores de dispersão de diâmetros médios dos pontos quânticos para todos os tempos e temperaturas de síntese foram de 25% em média. Os valores foram estimados usando-se o *half width at half maximum* (HWHM) do primeiro máximo de absorção para cada tempo e temperatura.

Fonte: O autor (2021).

Tabela A2 – Concentrações dos pontos quânticos de CdSe em função do tempo de reação a 210 °C obtidos a partir das equações empíricas de Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009) pelas Equações 8 e 9, respectivamente, e lei de Lambert-Beer pela Equação 7.

Tempo (minutos)	Yu Concentração ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Jasieniak Concentração ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Lambert-Beer Concentração ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	0	0	0
3	3,0	1,3	0,4
4	1,9	0,9	0,4
5	2,4	1,2	0,6
6	1,7	0,9	0,6
7	1,5	0,8	0,6
8	2,1	1,1	0,7
9	1,3	0,8	0,6
10	2,0	1,2	0,8
15	2,0	1,2	0,9
20	1,5	1,0	0,8
25	1,6	1,1	0,9
30	1,2	0,8	0,8
40	1,1	0,8	0,8
50	0,9	0,7	0,7
60	1,0	0,8	0,8
90	0,7	0,6	0,7
120	0,9	0,7	0,8
150	0,8	0,7	0,7

Fonte: O autor (2021).

REFERÊNCIAS

JASIENIAK, J.; SMITH, L.; EMBDEN, J.V.; MULVANEY, P. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry**, v.113, p. 19468-19474, 2009.

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

APÊNDICE B – CÁLCULO DO NÚMERO MÉDIO DE ÁTOMOS PRESENTES NOS PONTOS QUÂNTICOS DE CDSE

O número de átomos de cádmio e selênio foi calculado de duas maneiras distintas para um sistema contendo nanopartículas de CdSe dispersas em hexadecano.

O primeiro método consistiu na razão entre o volume da nanopartícula ($V_{\text{nanopartícula esférica}}$) e o volume de uma célula unitária ($V_{\text{célula unitária cúbica}}$). O volume da nanopartícula foi aproximado ao volume de uma esfera e o volume de uma célula unitária foi aproximado ao volume de um cubo. O volume médio da nanopartícula considerada esférica foi calculado a partir do diâmetro médio obtido para cada síntese pela Equação B1. O diâmetro foi calculado a partir das equações empíricas propostas por Yu *et al.* (2003) e Jasieniak *et al.* (2009), Equações 3 e 4 respectivamente. O volume do cubo, foi associado à célula unitária da estrutura cristalográfica da blenda de zinco, pois em 300 K possui uma aresta (A_c) de valor 0,608 nm (HUANG e CHING, 1993; ISSHIKI e WANG, 2017), e foi calculado como descrito na Equação B2.

$$V_{\text{nanopartícula esférica}} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \times \left(\frac{D}{2}\right)^3 \quad (\text{B1})$$

$$V_{\text{célula unitária cúbica}} = A_c^3 \quad (\text{B2})$$

Portanto, a razão entre o volume de uma nanopartícula esférica e o volume de uma célula unitária com estrutura de blenda de zinco resultou no número de células unitárias contidas nesta nanopartícula. Como a célula unitária para a estrutura da blenda de zinco tem 4 átomos de Cd^{2+} e 4 átomos de Se^{2-} em sua composição (CHEN *et al.*, 2015), concluímos que para cada nanopartícula havia uma quantidade igual de átomos de cádmio e átomos de selênio. A quantidade de átomos de cada elemento consistiu em quatro vezes a quantidade de células unitárias contidas em cada nanopartícula.

O segundo método para determinar o número de átomos foi baseado na massa de uma única nanopartícula ($m_{1 \text{ nanopartícula}}$), calculada a partir da densidade da estrutura da blenda de zinco ($\rho_{\text{blenda de zinco}}$), com um valor de $5,655 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

(ISSHIKI e WANG, 2017), e o volume da nanopartícula esférica ($V_{nanopartícula\ esférica}$) calculado na Equação B1, conforme mostrado na Equação B3.

$$m_1\ nanopartícula = \rho_{blenda\ de\ zinco} \times V_{nanopartícula\ esférica} \quad (B3)$$

Portanto, o número de pares CdSe ($N_{pares\ CdSe}$) presentes em um único nanocristal foi calculado usando-se a massa molar do CdSe (MM_{CdSe}) de 191,37 g·mol⁻¹, e o número de Avogadro (N_{Av}), 6,022×10²³ pares de CdSe por mol, de acordo com a expressão da Equação B4.

$$N_{pares\ CdSe} = \frac{m_1\ nanopartícula}{MM_{CdSe}} \times N_{Av} \quad (B4)$$

O resultado para os pares de CdSe seguiu a razão molar (1 Cd²⁺:1 Se²⁻:1 CdSe). Assim, para cada nanopartícula há também um total de átomos de cádmio igual ao total dos átomos de selênio e ao total do número de pares de CdSe.

Ambos os métodos apresentados foram consistentes entre si, com resultados idênticos. Na Tabela B1, observamos de forma geral o número de átomos de cádmio e/ou átomos de selênio, calculado para cada diâmetro médio em cada tempo de reação em minutos, obtido experimentalmente pelas equações empíricas propostas por Yu e Jasieniak.

Tabela B1 – Número de átomos de cádmio ou selênio versus tempo em minutos para as sínteses nas 5 temperaturas estudadas, usando os parâmetros calculados pelas equações propostas por Yu e Jasieniak (Jas).

Tempo (minutos)	Número de átomos									
	180 °C		195 °C		210 °C		225 °C		240 °C	
	Yu	Jas	Yu	Jas	Yu	Jas	Yu	Jas	Yu	Jas
1	-	-	-	-	-	-	94	98	138	158
2	-	-	-	-	-	-	107	116	157	181
3	-	-	78	77	85	87	123	138	192	224
4	-	-	93	97	100	107	131	149	206	240
5	-	-	100	107	112	123	140	160	225	262
6	-	-	112	123	119	132	150	173	238	277
7	-	-	117	130	126	142	159	184	252	293
8	-	-	126	142	133	151	177	206	262	304
9	-	-	136	156	140	160	195	228	273	316
10	-	-	144	165	144	165	213	249	290	335
12	-	-	161	187	-	-	242	282	296	341
14	92	96	177	206	-	-	284	328	316	362
15	-	-	-	-	169	196	-	-	-	-
16	96	101	195	228	-	-	302	348	337	385
18	106	115	217	253	-	-	323	370	345	393
20	108	118	238	277	189	220	330	377	361	410
25	120	134	273	316	206	240	425	476	387	436
30	131	149	296	341	225	262	361	410	396	446
40	157	181	337	385	257	298	378	427	415	465
50	177	206	345	393	290	335	405	455	425	476
60	192	224	361	410	309	355	415	465	436	486
90	233	272	353	401	387	436	436	486	447	497
120	247	287	361	410	436	486	425	476	447	497
150	262	304	361	410	469	520	405	455	447	497
180	-	-	361	410	-	-	405	455	447	497
210	262	304	361	410	-	-	387	436	447	497
270	267	310	-	-	-	-	-	-	-	-

Observação: Os valores que estão faltando (-) não puderam ser calculados pelo motivo de não terem sido coletadas amostras para o tempo de síntese especificado ou por não apresentarem absorbância em tempos de síntese menores.

Fonte: O autor (2021).

REFERÊNCIAS

CHEN, D.; GAO, Y.; CHEN, Y.; REN, Y.; PENG, X. Structure Identification of Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Atomic Flat Basal Planes. **NanoLetters**, v. 15, n. 7, p. 4477-4482, 2015.

HUANG, M.; CHING, W.Y. Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. I. Electronic structure and linear response. **Physical Review B**, v. 47, n. 15, p. 9449-9463, 1993.

ISSHIKI M, WANG J. II-IV Semiconductors for Optoelectronics: CdS, CdSe, CdTe. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**, p. 367-381, 2017.

JASIENIAK, J.; SMITH, L.; EMBDEN, J.V.; MULVANEY, P. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry**, v.113, p. 19468-19474, 2009.

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

APÊNDICE C – CÁLCULO DO RENDIMENTO DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CDSE

O cálculo do reagente limitante da reação foi realizado a partir da massa de selênio utilizada no procedimento experimental, 0,618 g. A quantidade de cádmio utilizada foi adicionada em excesso no sistema. Dividindo a massa de selênio pela massa molar de selênio, 78,96 g·mol⁻¹, foram obtidos 0,00241 moles de selênio ($n_{Se^{2-}}$). Como o volume total da solução foi de 0,101 L, a concentração de selênio no momento da inicial da reação foi de 0,0239 mol·L⁻¹.

Para que o cálculo da concentração de selênio livre ($[Se]_{livre}$) durante a reação fosse possível, a quantidade de selênio livre disponível foi aproximada à quantidade de selênio presente no início da reação ($[Se]_i$) menos o que foi consumido, ou seja, menos a concentração de nanopartículas de CdSe formadas. Visto que o selênio foi o reagente limitante, com essa aproximação, seu consumo correspondeu diretamente à quantidade de nanopartículas de CdSe formadas, conforme mostrado na Equação C1. Para esse estudo foi necessário obter a concentração experimental de nanopartículas ($[QD_{Cd_nSe_n}]$), obtidas a partir das Equações 7, 8 ou 9 da Seção 2.5.1 e o volume molar (V_m), calculado pela razão entre a massa molar de CdSe (MM_{CdSe}) e a densidade da estrutura da blenda de zinco ($\rho_{blenda\ de\ zinco}$).

$$[Se]_{livre} = [Se]_i - [QD_{Cd_nSe_n}]N_{Av} \frac{V_{nanopartícula\ esférica}}{V_m} \quad (C1)$$

O cálculo do rendimento da concentração de selênio consumido ($[Se]_{consumido}$) durante a reação foi obtido a partir da Equação C2.

$$[Se]_{consumido} = \frac{[Se]_i - [Se]_{livre}}{[Se]_i} \times 100\% \quad (C2)$$

Na Tabela C1, a seguir, foram registrados todos os resultados do rendimento das nanopartículas formadas em relação à variação do tempo de reação. Vale ressaltar que os rendimentos foram obtidos a partir das concentrações calculadas apenas pelas equações empíricas propostas por Yu e Jasieniak, Equações 8 e 9, respectivamente.

Tabela C1 – Rendimentos para cada tempo de reação obtidos para todas as temperaturas estudadas.

Tempo (minutos)	Rendimento%									
	180 °C		195 °C		210 °C		225 °C		240 °C	
	Yu	Jas	Yu	Jas	Yu	Jas	Yu	Jas	Yu	Jas
1	-	-	-	-	-	-	15	6	51	27
2	-	-	-	-	-	-	52	23	41	23
3	-	-	17	6	95	30	67	32	83	52
4	-	-	34	13	73	27	78	39	116	75
5	-	-	32	13	103	41	72	37	80	54
6	-	-	60	25	78	32	80	43	121	83
7	-	-	62	27	73	32	128	70	114	79
8	-	-	68	31	103	46	99	57	124	87
9	-	-	76	37	71	33	102	62	136	96
10	-	-	67	33	110	52	98	62	168	121
12	-	-	83	44	-	-	103	67	148	107
14	0	0	91	50	-	-	143	98	168	123
15	-	-	-	-	126	64	-	-	-	-
16	9	3	88	51	-	-	126	88	173	129
18	22	9	102	61	-	-	92	65	166	125
20	47	19	110	69	106	57	154	110	151	115
25	59	25	129	84	123	69	159	119	200	153
30	59	26	143	95	100	58	148	107	158	122
40	75	37	127	87	109	66	180	132	181	141
50	85	44	138	95	97	61	160	119	177	138
60	166	90	135	94	112	71	144	107	166	130
90	139	81	143	99	106	71	150	112	143	112
120	146	87	134	93	141	96	155	115	134	105
150	127	77	162	113	133	91	114	85	67	53
180	-	-	157	109	-	-	49	36	146	115
210	169	103	95	66	-	-	3	2	138	108
270	145	89	-	-	-	-	-	-	-	-

Observação: Os valores que estão faltando (-) não puderam ser calculados pelo motivo de não terem sido coletadas amostras para o tempo de síntese especificado ou por não apresentarem absorbância em tempos de síntese menores.

Fonte: O autor (2021).

APÊNDICE D – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO EM PPM DOS NANOMARCADORES DE CDSE EM GASOLINA

Sínteses de 30 e 120 minutos foram escolhidas estrategicamente para serem utilizadas como referência no cálculo da concentração em ppm, partes por milhão, e posterior aplicação dessas nanopartículas de CdSe na gasolina a partir de uma diluição na proporção de 1:1000 (v:v). O procedimento de cálculos para a determinação da concentração foi desenvolvido internamente pelo grupo de pesquisa e não segue uma norma regulamentadora padrão. O critério adotado na escolha destas duas amostras foi a obtenção de um valor de comprimento de onda representativo. Primariamente, abrangendo comprimentos de onda mais deslocados para a região do verde, e em segundo caso, abrangendo comprimentos de onda mais deslocados para a região do vermelho. A relação da massa de nanopartículas por volume de solução, que consiste na densidade, pode ser obtida através do produto entre a concentração experimental de nanopartículas ($[QD_{Cd_nSe_n}]$), a massa molar de CdSe ($MM_{CdSe} = 191,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e a proporção molar do número de átomos de Cd ou Se, “n” ($n \text{ Cd}^{2+} : n \text{ Se}^{2-} : n \text{ CdSe}$) contido em cada nanopartícula, conforme Equação D1. Portanto, a expressão final utilizada para estes cálculos foi descrita na Equação D2.



$$d_{Cd_nSe_n} = [QD_{Cd_nSe_n}] \frac{\text{mol}_{Cd_nSe_n}}{L} \times MM_{CdSe} \frac{g_{CdSe}}{\text{mol}_{CdSe}} \times \frac{n \text{ mols}_{CdSe}}{1 \text{ mol}_{Cd_nSe_n}} \quad (\text{D2})$$

As densidades obtidas, definidas pela relação massa/volume de nanopartículas de CdSe na gasolina quando diluídas na proporção de 1:1000 (v:v), foram apresentadas na Tabela D1.

Entretanto, em busca de uma relação massa/massa foi necessário considerar nos cálculos a densidade da gasolina ($d_{Gas} = 0,733 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$, Tabela 4 da Seção 4.4.1) e também do hexadecano ($d_{Hex} = 0,773 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fonte: Sigma Aldrich), além de seus respectivos volumes experimentais ($V_{Gas} = 2,97 \text{ mL}$ e $V_{Hex} = 0,03 \text{ mL}$). Para este cálculo mais elaborado foi utilizada a Equação D3.

$$\frac{m_{Cd_nSe_n}}{m_{Gas} + m_{Hex}} = \frac{d_{Cd_nSe_n} \times (V_{Gas} + V_{Hex})}{(d_{Gas} \times V_{Gas}) + (d_{Hex} \times V_{Hex})} \quad (D3)$$

Tabela D1 – Concentração em ppm.

Tempo (minutos)	Concentração ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Número de átomos	Densidade ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ppm
30	0,11	262	5,62	7,67
120	0,08	486	7,51	10,24

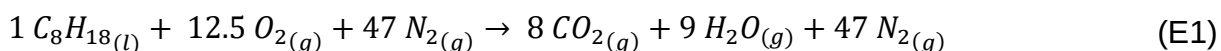
Fonte: O autor (2021).

Nesse estudo de caso, a amostra que apresentou a menor quantidade de cádmio para aplicação como nanomarcador de gasolina foi a amostra de 30 min de tempo de reação, com $5,62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o que equivale a aproximadamente $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ou 8 ppm.

APÊNDICE E – CÁLCULO DA QUANTIDADE DE CÁDMIO LANÇADO NO AMBIENTE DURANTE A COMBUSTÃO DE 1L DE GASOLINA CONTENDO NANOMARCADORES DE CDSE

Os cálculos foram realizados sem levar em consideração o pequeno volume de hexadecano, meio dispersante contendo os pontos quânticos.

A octanagem, ou número de octanas, é uma medida da resistência de um combustível para não entrar em autoignição quando misturado com ar, sob condições de alta pressão e temperatura na câmara de combustão de um motor. Quanto maior for a octanagem do combustível, maior será a sua resistência à detonação sem a presença da faísca gerada pela vela no sistema de ignição. Na gasolina, esse índice equivale à resistência da mistura Isooctano (87%) e n-heptano (13%). Para simplificação dos cálculos, não foi considerado o volume de n-heptano, sendo consequentemente adotado que 100% do combustível seria composto por isooctano. Características importantes do isooctano (C_8H_{18} , ou 2,2,4-trimetilpentano) são sua massa molar de $114,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e sua densidade de $690 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Fonte: Sigma Aldrich). A composição de ar escolhida para o desenvolvimento dos cálculos foi de 79% N_2 e 21% O_2 . Um mecanismo de reação de combustão de gasolina típico (FLAGAN, 1988) foi apresentado na Equação E1. Outras equações muito semelhantes foram encontradas na literatura (IODICE, LANGELLA E AMORESANO, 2018; WU *et al.*, 2004).



A partir das considerações iniciais estabelecidas, foi calculado o número de moles de isooctano envolvidos em uma combustão deste tipo para um litro de gasolina, fazendo uma aproximação da queima do combustível ao consumo de isooctano (C_8H_{18}) durante a reação, como descrito na Equação E2.

$$1 \text{ L} \times 690 \frac{\text{g}_{C_8H_{18}}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{114,22 \text{ g}_{C_8H_{18}}} = 6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \quad (E2)$$

Vale ressaltar que cálculos não ideais de reações de combustão completa da gasolina consideram o excesso de ar, pois normalmente os veículos trabalham com a chamada “mistura econômica”, aumentando a eficiência durante a combustão.

Portanto, devido à estequiometria da reação e considerando um valor hipotético de 20% de excesso de ar (DENG et al., 2019), obtivemos as Tabelas E1 e E2. O coeficiente de excesso de ar é o parâmetro que indica com que mistura estequiométrica ar/combustível o motor trabalha durante a combustão. Um coeficiente de excesso de ar de 1,2, ou 20% de excesso, corresponde a 120% da mistura estequiométrica ar/combustível.

Tabela E1 - Gases de combustão envolvidos na queima da gasolina.

Gases de combustão	Número de moles
$O_{2,consumido}$	$6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \times \frac{12,5 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \times 100\% = 75,5 \text{ moles}$
$O_{2,em \text{ excesso}}$	$6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \times \frac{12,5 \text{ moles } O_{2,excesso}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \times 120\% = 90,6 \text{ moles}$
$N_{2,em \text{ excesso}}$	$6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \times \frac{47 \text{ moles } N_{2,excesso}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \times 120\% = 340,7 \text{ moles}$

Fonte: O autor (2021).

Tabela E2 – Gases de escape envolvidos na queima da gasolina.

Gases de exaustão	Número de moles
$O_{2,liberado}$	$6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \times \frac{12,5 \text{ moles } O_{2,excesso}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \times (120 - 100)\% = 15,1 \text{ moles}$
$N_{2,liberado}$	$6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \times \frac{47 \text{ moles } N_{2,excesso}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \times 120\% = 340,7 \text{ moles}$
CO_2	$6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \times \frac{8 \text{ moles } CO_2}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} = 48,3 \text{ moles}$
H_2O	$6,04 \text{ moles } C_8H_{18} \times \frac{9 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} = 54,4 \text{ moles}$
Total	458,4 moles de gases de exaustão

Fonte: O autor (2021).

A partir da lei dos gases ideais apresentada na Equação E3, encontrou-se o volume de 11216,3 L ou 11,2 m³ para os gases de exaustão (V_{GE}) considerando as condições normais de pressão (P) e temperatura (T) e utilizando o número total de moles (n) obtido na Tabela E2.

$$V_{GE} = \frac{nRT}{P} = \frac{458,4 \text{ moles} \times 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \quad (\text{E3})$$

Outro cálculo foi realizado considerando a gasolina marcada com nanopartículas de CdSe na diluição de 1:1000 (volume do nanomarcador para uma síntese realizada em 30 min:volume da gasolina comum). Na Equação E4, o produto entre a concentração de nanomarcador na gasolina ($[QD_{Cd_nSe_n}]$), da Tabela D1, a massa molar de cádmio ($MM_{Cd} = 112,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e a proporção molar do número de átomos de cádmio, “ n ” ($n \text{ Cd}^{2+} : n \text{ Se}^{2-} : n \text{ CdSe}$) contido em cada nanopartícula, resulta na densidade de cádmio nesse sistema.

$$d_{Cd, gasolina} = [QD_{Cd_nSe_n}] \frac{\text{mol}_{Cd_nSe_n}}{L_{gasolina}} \times MM_{Cd} \frac{g_{Cd}}{\text{mol}_{Cd}} \times \frac{n \text{ mols}_{Cd}}{1 \text{ mol}_{Cd_nSe_n}} \quad (\text{E4})$$

Portanto, o valor encontrado da liberação de cádmio com a queima da gasolina no ambiente para a síntese de 30 minutos foi de 3303 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Assim, para cada litro de gasolina ($\sim C_8H_{18}$) existiriam aproximadamente 3300 μg de cádmio que seriam liberados no meio ambiente junto com os gases de exaustão dessa combustão. Por fim, a quantidade de cádmio (m_{Cd}) liberada com o gás de exaustão (V_{GE}), após a combustão de um litro de gasolina contendo o nanomarcador de CdSe seria de aproximadamente 300 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

REFERÊNCIAS

DENG, B.; LI, Q.; CHEN, Y.; LI, M.; LIU, A.; RAN, J.; XU, Y.; LIU, X.; FU, J.; FENG, R. The effect of air/fuel ratio on the CO and NO_x emissions for a twin-spark motorcycle gasoline engine under wide range of operating conditions. **Energy**, v. 169, p. 1202-1213, 2019.

FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. **Fundamental of air pollution Engineering**. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1988. 542p.

IODICE, P.; LANGELLA, G.; AMORESANO, A. Ethanol in gasoline fuel blends: Effect on fuel consumption and engine out emissions of SI engines in cold operating conditions. **Applied Thermal Engineering**, v.130, p. 1081-1089, 2018.

APÊNDICE F – ARTIGO PUBLICADO

Fuel 239 (2019) 1055–1060



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

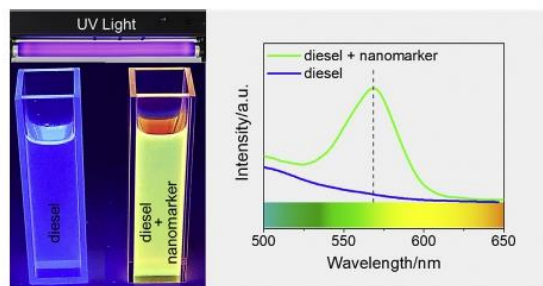
Full Length Article

CdSe quantum dots as fluorescent nanomarkers for diesel oil

Aquiles Silva do Nascimento^a, Paulo Euzébio Cabral Filho^b, Adriana Fontes^b,
Beate Saegesser Santos^c, Florival Rodrigues de Carvalho^a, Luiz Stragevitch^a, Elisa Soares Leite^{a,*}

^a Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Arthur de Sá, s/n, Cidade Universitária, 50740-521 Recife, PE, Brazil^b Department of Biophysics and Radiobiology, Federal University of Pernambuco, Av. da Engenharia, s/n, Cidade Universitária, 50670-901 Recife, PE, Brazil^c Department of Pharmaceutical Sciences, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Arthur de Sá, s/n, Cidade Universitária, 50740-120 Recife, PE, Brazil

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Nanocrystal
Fuel
Label
Fluorescence
Marker
Quantum dot

ABSTRACT

Markers are regularly used to detect fraud and adulteration in fuel as well as to track products in a distribution chain. Herein, we tested the use of CdSe semiconductor fluorescent nanocrystals, quantum dots, as a new class of fuel markers. Quantum dots show bright fluorescence and they can be excited by light sources covering a broad spectral range, from ultraviolet up to the near infrared region. This class of markers presents great advantages over conventional ones, such as high detectability potential, fluorescence emission in multicolor wavelengths, high photostability, and easy preparation procedures. In this work, we prepared CdSe quantum dots by colloidal controlled growth in an organic medium to be used for evaluation of diesel oil. The detection method was either by electronic absorption or fluorescence spectroscopies. The nanomarkers could be detected down to 1 mg/kg level in diesel fuel. The overall results indicated that CdSe quantum dots have the potential for use as a new class of fuel nanomarkers.

1. Introduction

The fuel market has been subjected to numerous frauds, such as adulterated composition and fiscal evasion. Producers can prevent these frauds by introducing a marker into the fuel, which guarantees origin and quality to the end users. The marker usually consists of a molecule added to the fuel that can be detected by some analytical method. The

most common types of markers developed are aromatic and halogenated organic molecules. There are thousands of studies on the subject protected by patents [1–6] or published as article papers [7–12].

Technological and scientific applications using fluorescent semiconductor nanocrystals, the quantum dots (QDs), are currently being developed. Nanoscale applications encompass various interests such as for biology [13,14], chemical sensors [15], detectors [16], and LED

* Corresponding author.

E-mail address: elisa.sleite@ufpe.br (E. Soares Leite).<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.043>Received 17 August 2018; Received in revised form 24 October 2018; Accepted 7 November 2018
0016-2361/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Table 1
Specification of the materials used.

Chemical name	Source	Mole fraction purity
CdO(s)	Aldrich	≥0.9999
Se ⁰ (s)	Aldrich	0.9950
Hexadecane	Aldrich	0.996
Oleic acid	Aldrich	0.998 ^a
Toluene	Dinâmica	0.998
Ethanol	Dinâmica	0.9965

^a Based on titration by NaOH.

screens [17]. In this work we report on the use of QDs as fuel nanomarkers, which has also been described in two patents deposited by our research group [18,19].

In this work, a diesel marker was prepared from cadmium selenide (CdSe) QDs synthesized in an organic medium. This marker has the property of emitting fluorescence in different colors. It can be excited by a broad spectral range, thus avoiding, when necessary, the interference of autofluorescence in the blue region of the fuel organic molecules, which can arise under UV excitation. The CdSe nanocrystals marker was synthesized following a novel methodology proposed in this work based on modifications of methods described in the literature. The optical properties of the nanomarker produced were evaluated by electronic absorption and fluorescence spectroscopies. The thermal stability of the nanomarker at different synthesis temperatures was also evaluated. Finally, the CdSe QDs were used as diesel nanomarkers and could be satisfactorily detected by the fluorescence signal.

2. Materials and methods

The chemicals used are summarized in Table 1. They were used as supplied, without a further purification step. The diesel fuel sample was supplied by a local retailer. The diesel oil was characterized by standard test methods and by acquiring absorption and emission spectra. The emission spectra were obtained at different excitation wavelengths to show that the excitation is fundamental for the fluorescence profile.

The CdSe QDs synthesis was based on a classical method of preparation [20] with modifications. The first modification was that its production was carried out in one stage (one pot) [21,22]. The precursors, cadmium oxide CdO(s) and elemental selenium Se⁰(s), were mixed with oleic acid, the stabilizing agent. The system was heated up to (210 ± 5) °C for the crystal nucleation and growth. Two additional novelties were that the synthetic procedure was carried out in hexadecane solvent medium and without the addition of crystallization seeds.

Precursors were solubilized in hexadecane in separate vessels. The first one contained 9.94 g L⁻¹ (2.4 mmol L⁻¹) of CdO(s) powder solubilized in a 3.3% oleic acid solution in hexadecane. The second reactor contained 4.75 g L⁻¹ (1.2 mmol L⁻¹) of Se⁰(s) solubilized in pure hexadecane. The precursors, coordination solvent, and stabilizing agent were kept under room temperature and normal pressure conditions until the beginning of the synthesis.

After the homogenization of the precursors in the solvent, the solutions contained in the two vessels were mixed together and the synthesis was started. A closed system composed of a 250 mL round bottom flask coupled to a 250 mL volumetric flask by a 500 mm Allihn condenser was used. The synthesis temperature of (210 ± 5) °C was reached using a Fisatom heating mantle (model 22M) and was controlled by a circulating thermostat. A stirring speed of 900 rpm was adopted. The condenser was cooled by a thermal bath at (20 ± 1) °C to allow condensation of the vapors.

The mixture was allowed to react until no residual powder (either from CdO or Se⁰) could be observed. Complete solubilization was attained after approximately 30 min, thus forming a homogeneous mixture. Then, the synthesis of the QDs was extended by between 30 and

120 min extra to allow the growth of the nanocrystals in the colloidal medium. Finally, the synthesis products were stored at 25 °C. All the syntheses were carried out in triplicate.

The characterization of the QDs used as nanomarkers was carried out using samples diluted to volume ratios of 1:100 nanomarker:toluene. Toluene was chosen as the dilution media because it does not present fluorescence in the visible region under UV light excitation. The volume ratios of 1:100 and 1:1000 nanomarker:diesel were applied in the fuel detection tests. The characterization of the electronic absorption of the samples from (200 to 900) nm was carried out using a spectrophotometer (Thermo Scientific, Evolution 300). The excitation and emission profiles of the samples (1:100 nanomarker:diesel v/v dilution) and also of the diesel fuel were carried out in a spectrofluorometer (PerkinElmer, LS55), applying a 1 nm step, different slits and excitation at 365 nm. This excitation value was chosen as appropriate for increasing and defining the absorption and fluorescence bands of the QDs. The overall analyses of the absorption and emission profiles were used to estimate (i) the average size of the QDs based on the absorption spectra; (ii) the concentration of the QDs in the dispersion media; and (iii) the detection limit of the QDs used as nanomarker.

The estimate of the average size and concentration of CdSe QDs in hexadecane solvent was obtained based on the empirical equations described by [23],

$$D/\text{nm} = 1.6122 \times 10^{-9}(\lambda/\text{nm})^4 - 2.6575 \times 10^{-6}(\lambda/\text{nm})^3 + 1.6242 \times 10^{-3}(\lambda/\text{nm})^2 - 0.4277\lambda/\text{nm} + 41.57 \quad (1)$$

$$\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 5857(D/\text{nm})^{2.65} \quad (2)$$

and the Beer-Lambert law,

$$A = \epsilon lc \quad (3)$$

where D is the average diameter of the nanocrystals, λ is the first maximum wavelength of the absorption spectrum for the nanocrystals, ϵ is the molar extinction coefficient, A is the absorbance corresponding to the first maximum absorption wavelength, l is the optical length, and c is the concentration of CdSe nanocrystals in the solvent. To evaluate the maximum dilution in which the QD could be detected, the nanocrystals were diluted in diesel from volume ratios of 1:10 up to 1:10000 (nanomarker:diesel v/v dilution). The absorption and fluorescence spectra were acquired for all these dilutions. The lower concentration at which the characteristic QD signal was detected corresponded to the 1:1000 dilution.

The following physicochemical characteristics of the diesel sample were evaluated: water content by Karl Fischer titration (Metrohm, 831 Coulometer); ASTM color using a color comparator (Orbeco-Hellige, 600-DA); biodiesel content by infrared absorption spectra using a Fourier transform infrared spectrometer – FTIR (ABB Bomem, FTLA-2000-154); ASTM distillation curve using an automated distillation analyzer (PAC, OptiDist); density at 20 °C using a digital densimeter (Anton Paar, DMA-4500); flash point using a flash point analyzer (Herzog, HFP-360); and sulfur content using a UV sulfur analyzer (Antec-PAC, TM). All the experiments were carried out in duplicate and in accordance with the standard test methods established by the Brazilian Standards Association (ABNT NBR), American Society for Testing and Materials (ASTM) and British Standards Institution (BS).

The structural characterization of the CdSe QDs was performed by X-ray diffraction in a diffractometer (Shimadzu XRD, 7000) with the following parameters: Cu K α radiation, wavelength λ_{XRD} of 0.15406 nm, 20 °C, tension of 40 kV, current of 30 mA, step of 0.02°/s, time step of 1 s and scanning range from (10 to 70) degrees. The preparation of the samples consisted of inducing the phase separation of the nanocrystals with ethanol, applying a volume ratio of 1:20 (nanocrystals:ethanol), and dripping the slurry in the sample holder of the instrument. The evaporation of the liquid phase formed a fine powder layer that was analyzed. The particle size was estimated using the X-ray diffraction data and the Scherrer equation [24],

Table 2
Characterization of the diesel fuel used in this work. ^a.

Property	Test method ^b	Result ^c
Appearance	ASTM D 4176 ABNT NBR 14954	Clear, absent of free water and particulate material
Color	ASTM D 4176 ABNT NBR 14954	Yellow
ASTM color (°)	ASTM D 1500 ABNT NBR 14483	L 1.5
Biodiesel level (c _B)	BS EN 14078 (MID Infrared)	8.1%
Distillation temperatures corrected to 101.3 kPa	ASTM D 86 ABNT NBR 9619	
10% volume recovered (T ₁₀)		190.1 °C
50% volume recovered (T ₅₀)		277.5 °C
85% volume recovered (T ₈₅)		333.6 °C
90% volume recovered (T ₉₀)		343.0 °C
Density at 20 °C (ρ)	ASTM D 4052 ABNT NBR 14065	832.7 kg/m ³
Pensky-Martens closed cup flash point (T _F)	ASTM D 93 ABNT NBR 14598	46.0 °C
Sulfur level (c _S)	ASTM D 5453	4.6 mg/kg
Water level by Karl Fisher (c _W)	ASTM D 6304 ABNT NBR 11348	80.6 mg/kg

^a Standard uncertainties are $u(\%) = 0.30$, $u_r(c_B) = u(c_B)/c_B = 0.08$, $u(T_{10}) = 1.6$ °C, $u(T_{50}) = 1.1$ °C, $u(T_{85}) = 1.3$ °C, $u(T_{90}) = 1.4$ °C, $u(\rho) = 0.10$ kg/m³, $u(T_F) = 1.3$ °C, $u(c_S) = 0.45$ mg/kg and $u(c_W) = 1.5$ mg/kg.

^b Brazilian Standards Association (ABNT NBR), American Society for Testing and Materials (ASTM) and British Standards Institution (BS) numbers.

^c The result values are the average of runs carried out in duplicates.

$$D = \frac{k\lambda_{XR}}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

where D is the particle size, k is a dimensionless factor characteristic of the crystallite, λ_{XR} is the wavelength of the X-ray, β is the line broadening at half the maximum intensity of the diffractogram in radians (FWHM of the diffraction peak) and θ is the diffraction angle.

3. Results and discussion

3.1. Diesel fuel characterization

The diesel sample characterization results are shown in Table 2. The distillation curve is presented in Fig. 1, showing a typical shape for

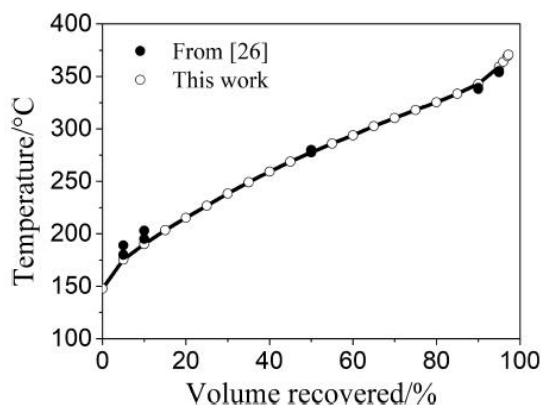


Fig. 1. Distillation curve for the diesel sample used in this work compared to [26].

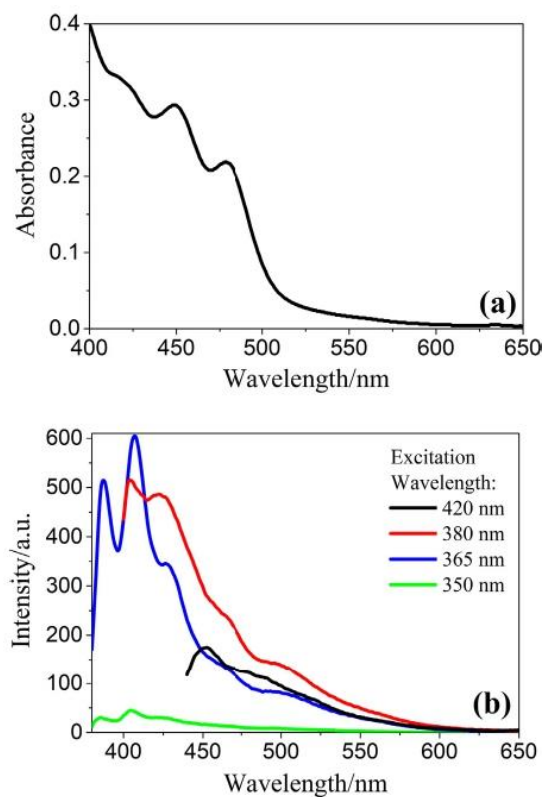


Fig. 2. Absorption (a) and emission (b) spectra for the diesel fuel sample used. Excitation and emission slits: 10.0 and 2.5 nm, respectively.

diesel fuel. The absorption and emission spectra are shown in Fig. 2. The emission spectra show a very characteristic profile, with multiple bands ranging from (350 to 600) nm, related to the hydrocarbon content [25]. The band intensity at a wavelength greater than 550 nm was negligible.

3.2. Synthesis of the nanomarker

As described in the methodology section, the synthesis of the CdSe nanomarker was based on previous methods described elsewhere [20–22] with some fundamental modifications. The preparation of the nanocrystals was carried out without addition of seeds to initiate their growth process. This is a fundamental modification of the primary procedure, and represents a great simplification relative to other procedures based on colloidal synthesis. Another novelty in the preparation procedure was the use of hexadecane as the reaction medium instead of other solvents. This nonpolar solvent resulted in a smaller particle size distribution than in production methods carried out in other organic and non-organic media [20] while preserving stability of the colloidal particles. Extending the reaction time from between 30 and 120 min at (210 ± 5) °C did not significantly affect the fluorescence profiles of the nanomarkers, as illustrated in Fig. 3.

3.3. Optical characterization of the nanomarker

The CdSe nanoparticles were diluted in toluene to evaluate their optical properties. Under UV radiation (365 nm) they showed an intense yellow fluorescence (Fig. 4). The optical spectra of the CdSe QDs diluted to a volume ratio of 1:100 nanomarker:toluene are shown in Fig. 5.

The absorption and emission spectra of three batches were evaluated and presented very similar profiles. The absorption spectrum in

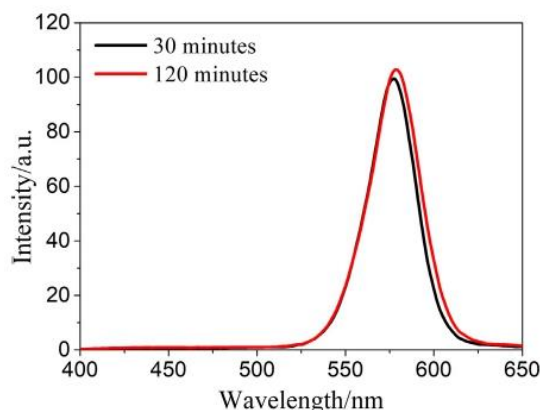


Fig. 3. Emission fluorescence spectra of the CdSe QDs after 30 min and after 120 min of synthesis. The nanomarker was dispersed in toluene in the 1:100 nanomarker:toluene volume ratio. Slits of 15.0 and 2.5 nm and an excitation wavelength of 365 nm were applied.

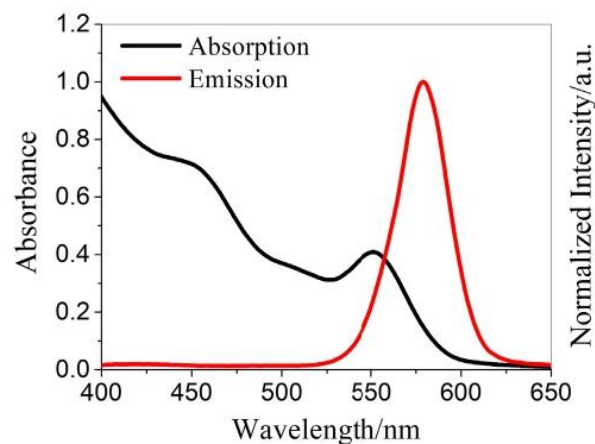


Fig. 5. Typical absorption and emission spectra of the CdSe QDs diluted to a volume ratio of 1:100 nanomarker:toluene. Excitation at 365 nm with excitation and emission slits at 15.0 and 2.5 nm, respectively.

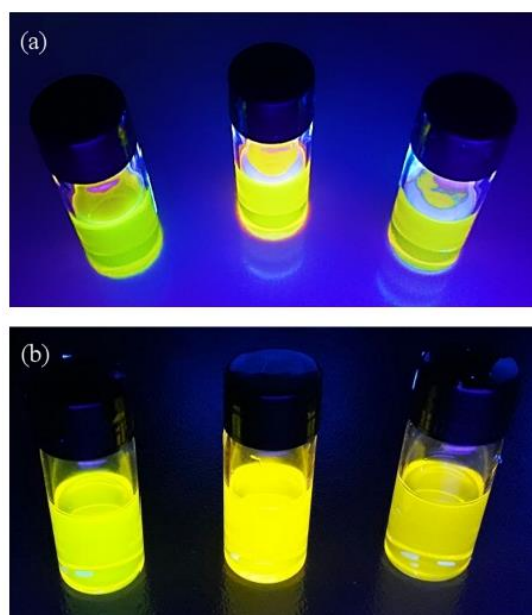


Fig. 4. Three samples from different production batches of the CdSe nanomarker under UV light after one (a) and two (b) years of production.

Fig. 5 shows the typical QD spectral profile for the CdSe nanomarker dispersed in toluene. The absorption band profile shows the typical excitonic recombination bands, peaking at $\lambda = (556 \pm 4)$ nm and $\lambda = (460 \pm 10)$ nm. The small standard deviations for the wavelengths of the bands obtained in triplicate suggest the likelihood of the repeatability and reproducibility of the synthesis. The calculated average size of the QDs, based on the first maximum of the absorption spectrum, was (3.2 ± 0.1) nm [23].

The emission band (Fig. 5) can be ascribed to the exciton recombination process of the CdSe QDs. It corresponds to the yellow emission observed for the samples, showing a spectral maximum at $\lambda = (578 \pm 1)$ nm. The emission band is very narrow (full width at half maximum, FWHM of the fluorescence band = 34 nm) allowing its recognition and full detection after its incorporation into the diesel oil.

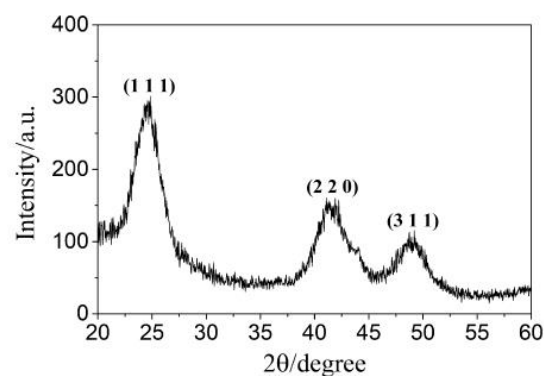


Fig. 6. X-ray diffraction (XRD) pattern of the CdSe QDs.

3.4. Structural characterization of the nanomarker

The nanocrystalline structure of the CdSe nanomarkers was confirmed by the X-ray diffraction pattern shown in Fig. 6. The relevant diffraction peaks, with values of 2θ at 24.82° , 41.90° and 49.40° , can be ascribed to the diffraction of the (1 1 1), (2 2 0) and (3 1 1) crystalline planes, respectively. According to charts of the databank JCPDS no. 19-0191 and ICSD no. 88-2346, CdSe has a cubic crystallographic structure of the zinc blend type [27–29].

The average size of the CdSe particles was determined by applying Scherrer equation (Eq. (4)) using the FWHM of the peak of maximum intensity. Therefore, using $\lambda_{\text{XRD}} = 0.15406$ nm, $\beta = 3.3^\circ$, $k = 0.9$ (standard value for spherical nanoparticles) and $2\theta = 24.82^\circ$, the average particle size obtained was 2.4 nm. This size is comparable to the aforementioned value obtained by the empirical estimate using the first absorption peak.

The QD average size discrepancy from 3.2 nm to 2.4 nm, obtained by the empirical Eq. (1) and X-ray diffraction Scherrer Eq. (4), could be explained by the limitations associated with both methods. These methods give only approximate values, but probably the Scherrer's equation should be more reliable to estimate the average size since Yu et al. [23] proposed the empirical Eq. (1) by correlating the maxima absorption wavelengths with the size obtained by transmission electron microscopy.

The maximum absorption wavelength that it was used by Yu et al. [23] to propose Eq. (1) is directly related to the QD bandgap which in turn is related to the QD core size, so different solvents and/or

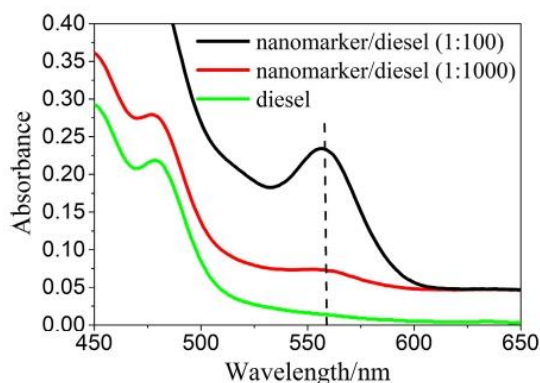


Fig. 7. Absorption spectra of the diesel oil sample and of the CdSe nanomarker in diesel oil.

surfactants will not influence in this evaluation. These substances can have some influence only in emission properties.

3.5. Detectability evaluation of the nanomarker in diesel

The absorption spectra profiles of the diesel containing the CdSe nanomarker at the volume ratios of 1:100 and 1:1000 nanomarker:diesel are shown in Fig. 7. The fluorescence profile of the CdSe nanomarker:diesel at the volume ratio of 1:100 at the excitation wavelength of 365 nm is depicted in Fig. 8. The fluorescence profile for the volume ratio of 1:1000 did not show a visible detection band and therefore it is not included. Both absorption spectra of the CdSe nanomarker in diesel in Fig. 7 showed similar first maxima and band profile, demonstrating no size change or aggregation in the solvent. On the other hand, the emission band of the CdSe nanomarker in the diesel in Fig. 8 showed a small blue shift with respect to the CdSe spectra in toluene in Fig. 5, from (578 to 569) nm. Either small blue or red shifts in the emission bands have been reported in the literature for these systems and are mainly related to the surface interaction of the particles with the solvent [30,31].

As it can be seen in Figs. 7 and 8, the nanomarker could be detected in the diesel medium by absorption spectroscopy as well as by fluorescence spectroscopy, functioning as a multidetectable fuel marker. The FWHM of the emission band in diesel remained unchanged showing no interference of the solvent on the emission mechanism.

An ideal marker needs to meet several technical requirements to be commercially accepted [32–34]. According to the literature, the marker should be a quantitatively identifiable substance with concentration no greater than 1 mg/kg when added to the fuel [32]. This criterion

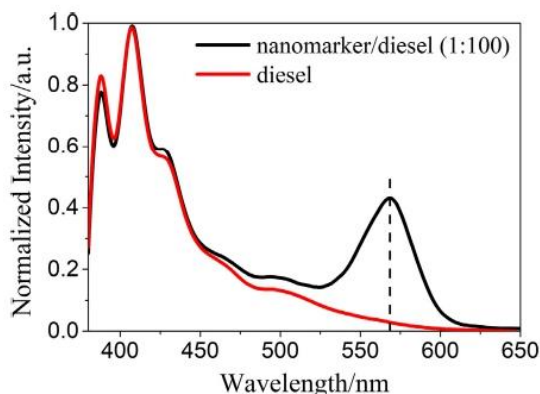


Fig. 8. Fluorescence spectra of the diesel oil and of the CdSe nanomarker in diesel. Slits of 10.0 nm and 2.5 nm and excitation wavelength at 365 nm.

guarantees that the marker does not interfere with the physicochemical characteristics of the fuel or with the safe handling of the fuel.

The concentration of the nanomarker in the colloidal system for the 1:100 nanomarker:diesel dilution was calculated by applying the empirical equations described by [23]. Taking the data from the absorption spectrum shown in Fig. 7 ($A = 0.229$ at $\lambda = 552$ nm), the estimated concentration of the CdSe QDs was $1.98 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$, which is equivalent to 0.46 mg/kg. To estimate the detection limit, the electronic absorption spectrum measured at the volume ratio of 1:1000 (Fig. 7) was used ($A = 0.074$ at $\lambda = 552$ nm). At this maximum dilution in which the nanomarker could be detected in diesel oil, the QD concentration is approximately 0.15 mg/kg. At this level, the cost of the nanomarker is less than USD 0.01 per liter of diesel oil without considering the hexadecane solvent in the calculation. This cost can be further reduced if the nanomarker is produced on an industrial scale.

It is important to note that the nanomarker proposed also has disadvantages. The U.S. federal regulations set a legal limit of $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cadmium in air averaged over an 8-hour work day [35] and the concentration of cadmium nanomarker presented in this work in diesel was minimal. But, it would be important to study possible hazardous effects of the cadmium ions presented in the CdSe quantum dot nanomarker. We did not study either the consequences related to the combustion of the nanomarker in the diesel fuel or the potential releasing of cadmium ions in the atmosphere. The objective of this work was to demonstrate the technical viability of the use of the nanomarker. Investigation of cadmium-free quantum dots as nanomarkers, such as carbon dots, are in progress.

Some additional aspects about the nanomarker should be considered, as some disadvantages of using a nanomaterial as marker. The nanocrystals synthesized in this work were removed from the diesel by activated charcoal and activated clay adsorbents, although the silica gel and alumina adsorbents did not remove the nanomarker from diesel. Other synthetic routes could produce smaller QDs and/or coated with different passivation agents, which could interact in a different way with the activated charcoal and activated clay, allowing the resilience of the nanomarkers after passing by these adsorbents.

The nanomarker could also be removed from the marked fuel by decomposition using a chemical process. For example, a high amount of a polar solvent as ethanol could precipitate the nanomarker. But including a great amount of other solvents to the fuel would completely change its properties. Other solvents like toluene increased the fluorescence intensity of the nanomarker, which was an interesting result. Physical processes as the temperature did not interfere in the resilience of the nanomarker.

The stability of the nanomarker over time is a very important issue to commercialization. The QDs remained stable in diesel by more than one year at concentrations above of 10 ppm. Preliminary tests showed that at lower concentrations, the nanomarker were stable at least during the usual time of the fuel station storage.

We also performed the detection of the nanomarker in the presence of the already employed traditional organic markers to evaluate interferences prescribed, for example, by a national legislation. We obtained a positive result since both fluorescence bands were detected.

4. Conclusions

This work describes the use of QDs, prepared by a new synthetic procedure, as fuel nanomarkers to detect fraud and also for traceability purposes in the distribution chain. When diluted in diesel fuel, the nanomarkers particles of about 3 nm were satisfactorily detected by absorption and fluorescence spectra at concentrations lower than 1 mg/kg. This nanomarker is an example of a type of semiconductor nanoparticle that could be used, alone or with others, not only for traceability purposes of diesel but also to monitor distribution chains for different applications. One advantage of this nanomarker is the large absorption spectrum, thus allowing the excitation of their fluorescence in a very

broad range. This property avoids interference of the autofluorescence in the blue region of the organic molecules that compose the fuel. Finally, the use of techniques involving absorption and fluorescence spectroscopies combined with QDs is simpler and presents lower operating costs than other common analytical techniques.

Acknowledgements

This work was supported by Brazilian Human Resources Program for the Oil and Gas Sector (PRH), Brazil; Brazilian Federal Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), Brazil; Brazilian Institute for Oil, Gas and Biofuels (IBP), Brazil; National Institute of Photonics (INCT-INFO), Brazil; Pernambuco Foundation for Science and Technology Support (FACEPE), Brazil; and Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Brazil. We would like to acknowledge Dr. Maxime Montoya for the X-ray analysis.

References

- [1] Orelup RB. inventor; Morton-Norwich Products Inc., assignee. Marker for Petroleum Fuels. United States patent US 4209302A. June 24; 1980.
- [2] Smith MJ, Newtown PA, Desai B, Ringwood NL. inventors; United color Manufacturing Inc., assignee. Colorless Petroleum Markers. United States patent US 6002056A, December 14; 1999.
- [3] Banavali RM, Stephens RW. inventors; Rohm and Haas Company, assignee. Chemical Markers. United States patent US 7858373B2; 2010 December 28.
- [4] Parkes J, Parkes M. inventors; Inter-Euro Technology Limited, assignee. Improved Fuel Markers. European patent EP 2738154A1; 2014 June 04.
- [5] Green GD, Swedo RJ, Buttrick R. inventors; Rohm and Haas Company, Dow Global Technologies LLC, assignees. Bisphenol A Compounds Useful as Markers for Liquid Hydrocarbons and Other Fuels and Oils. United States patent US 9335316B2; 2016 May 10.
- [6] Green GD, Swedo RJ. inventors; Dow Global Technologies LLC, assignee. Orthophenylphenol Compounds as Markers for Liquid Hydrocarbons and Other Fuels and Oils. United States patent US 8961624B2; 2015 February 24.
- [7] Croud VB, Marchant CA, Maltas P, Hecht L, Douglas R. Criminal removal of fuel markers by distillation. *Fuel Process Technol* 2016;144:341–7.
- [8] Nekhoroshev SV, Turov YP, Nekhoroshev VP, Golovko AK. Identification of gasolines with hydrocarbon markers. *J Anal Chem* 2009;64(10):1007–11.
- [9] Puangmalee S, Petsom A, Thamyongkit P. A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. *Dyes Pigm* 2009;82:26–30.
- [10] Sparrapan R, Eberlin MN, Alberici RM. Natural and artificial markers of gasoline detected by membrane introduction mass spectrometry. *Anal Methods* 2011;3:751–4.
- [11] Romanini DC, Trindade MAG, Zanoni MVB. A simple electroanalytical method for the analysis of the dye solvent orange 7 in fuel ethanol. *Fuel* 2009;88:105–9.
- [12] Haddad R, Regiani T, Klitzke CF, Sanvido GB, Corilo YE, Augusti DV, et al. Gasoline, Kerosene, and diesel fingerprinting via polar markers. *Energy Fuels* 2012;26:3542–7.
- [13] Fontes A, Santos BS. Quantum Dots: Applications in Biology. 2nd ed. New York: Humana Press; 2014. p. 258.
- [14] Pereira MGC, Leite ES, Pereira GAL, Fontes A, Santos BS. Nanocolloids – a meeting point for scientists and technologists. *Elsevier* 2016:131–58.
- [15] Siraj N, El-Zahab B, Hamdan S, Karam TE, Haber LH, Li M, et al. Fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence. *Anal Chem* 2016;88:170–202.
- [16] 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. *Anal Chem* 2015;87:2383–8.
- [17] 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 Lett* 2015;15:3793–9.
- [18] Fontes A, Brasil Junior AG, Santos BS, Leite ES, Pereira GAL, Carvalho KHG, inventors. Método de Marcação e Identificação de Derivados de Petróleo e Processo de Produção de Nanocristais Luminescentes. Brazilian patent BR 1020130225096A2; 2016 August 2.
- [19] Nascimento AS, Pereira MGC, Fontes A, Leite ES, Stragevitch L, Carvalho FR, Santos BS, inventors. Pontos Quânticos de CdSe Marcadores de Diesel. Brazilian patent BR 102016024510A2; 2017 August 8.
- [20] Liu JH, Fan JB, Gu Z, Cui J, Xu XB, Liang ZW, et al. Green chemistry for large-scale synthesis of semiconductor quantum dots. *Langmuir* 2008;24:5241–4.
- [21] Yuan Y, Riehle FS, Gu H, Thomann R, Urban G, Krüger M. Critical parameters for the scale-up synthesis of quantum dots. *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10(9):6041–5.
- [22] Pickett NL, Masala O, Harris J. Commercial volumes of quantum dots: controlled nanoscale synthesis and micron-scale applications. *Mater Mater* 2011;3(1):1–7.
- [23] Yu WW, Qu L, Guo W, Peng X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem Mater* 2003;15(14):2854–60.
- [24] Patterson AL. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys Rev* 1939;56:978–82.
- [25] Divya O, Mishra AK. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: a comparative study. *Anal Chim Acta* 2007;592:82–90.
- [26] Aburudyna A, Karonis D, Zannikos F, Evripidis Lo. Impact of biodiesel addition on distillation characteristics and cetane index of diesel fuels. *J Energy Eng* 2015;141(2):1–9.
- [27] Mehrjoo M, Molaei M, Karimpour M. A novel process for synthesis of CdSe/ZnS core-shell QDs and their application for the methyl orange (MO) degradation. *Mater Chem Phys* 2017;201:165–9.
- [28] Wang J, Wang X, Tang H, Gao Z, He S, Ke D, et al. Facile synthesis and properties of CdSe quantum dots in a novel two-phase liquid/liquid system. *Opt Mater* 2017;72:737–42.
- [29] Jadhav AA, Dhanwe VP, Khanna PK. Synthesis of novel Zn(II) and Cd(II) complexes of semicarbazones and their utility as precursors for respective metal selenide quantum dots. *Polyhedron* 2017;123:99–110.
- [30] Hodgson SD, Brooks WSM, Clayton AJ, Kartopu G, Barrios V, Irvine SJC. The impact of quantum dot concentration on the optical properties of QD/PMMA luminescent down-shifting films applied to CdTe photovoltaic devices. *Nano Energy* 2014;4:1–6.
- [31] Schneider R, Weigert F, Lesnyak V, Leubner S, Lorenz T, Behnke T, et al. pH and concentration dependence of the optical properties of thiol-capped CdTe nanocrystals in water and D₂O. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18:19083–92.
- [32] Brazilian Federal Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). Resolution N° 3; 2011.
- [33] The Hydrocarbon Oil (Marking) Regulations 2002. Customs and Excise, N° 1773; 2002.
- [34] Council Directive 95/60/EC of 27 November 1995 on fiscal marking of gas oils and kerosene. (1995). Official Journal of the European Communities, L291, p. 46–7.
- [35] Occupational Safety and Health (OSHA). Cadmium, <https://www.osha.gov/Publications/osa3136.pdf>; 2004 (accessed 11.10.18).

APÊNDICE G – Manuscrito para Submissão em Revista

Kinetics of nucleation and growth of CdSe quantum dots and their application as gasoline nanomarkers

Aquiles Silva do Nascimento ^a, Nadson Humberto da Costa Ferrer ^a, Adriana Fontes ^b, Beate Saegesser Santos ^c, Luiz Stragevitch ^a, Elisa Soares Leite ^{a,*}

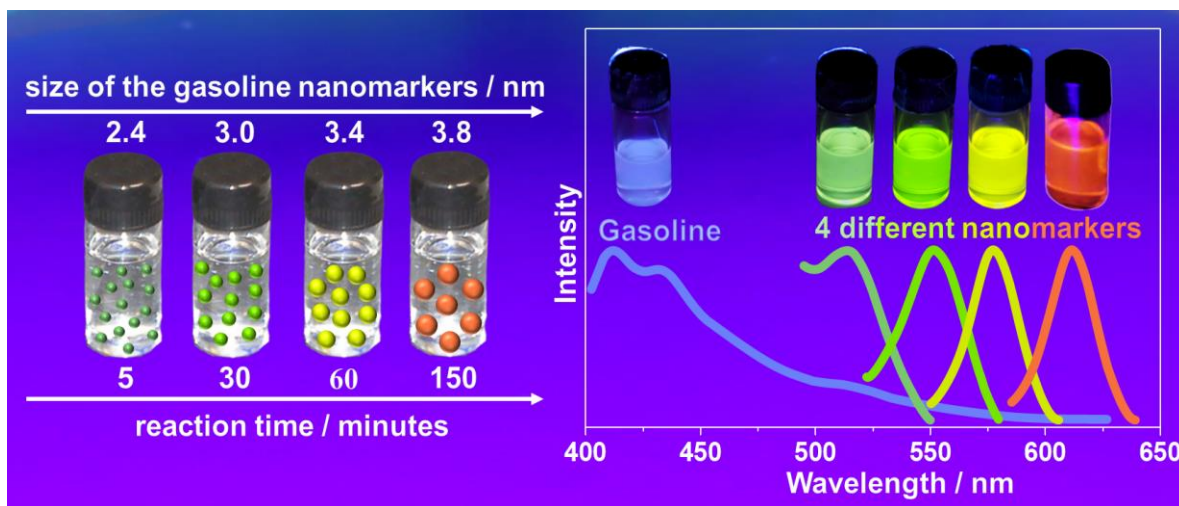
^a Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Arthur de Sá, s/n, Cidade Universitária, 50740-521, Recife, PE, Brazil.

^b Department of Biophysics and Radiobiology, Federal University of Pernambuco, Av. da Engenharia, s/n, 50670-901, Recife, PE, Brazil.

^c Department of Pharmaceutical Sciences, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Arthur de Sá, s/n, 50740-120, Recife, PE, Brazil.

* Corresponding author; E-mail address: elisasleite@gmail.com (E. S. Leite)

Graphical abstract



Highlights

1. CdSe nanomarkers produced by partial hot injection colloidal growth.
2. Nucleation and growth phases were observed in the production.
3. CdSe quantum dots applied as fuel nanomarkers for gasoline.
4. Detection by electronic absorption or fluorescence spectroscopies up to 11 mg/kg

Abstract

In this work, the kinetics of CdSe quantum dots (QDs) semiconductor fluorescent nanocrystals production has been studied and the QDs were applied as gasoline nanomarkers. A chemical kinetics study related to a novel synthesis of CdSe colloidal inorganic nanocrystals was performed to improve the quality of these nanotechnology products as gasoline markers. The kinetics helped in understanding the nucleation and growth stages by self-assembling QDs organization. With the kinetic treatment of synthesis, it was possible to obtain several different types of nanomarker products, each with different average diameter, and therefore different luminescent properties, which is expected for this class of nanomaterials. The detection methods of the nanomarkers used were electron absorption and fluorescence spectroscopies. That is, the kinetic study of synthesis yielded QDs nanomarkers with the appropriate optical properties, good reproducibility and bright multicolored fluorescence, covering almost the entire visible spectrum when excited at a single wavelength. Empirical equations described in the literature were used to determine the diameter of nanomarkers and their concentrations in gasoline. Nanomarkers were detected at minimum concentrations of 11 mg/kg. The development of different types of nanomarkers would enable their use in different gasoline matrices, for example, to differentiate among regular gasoline and gasoline with additives and also among gasolines produced in different states subjected to different taxation. This class of nanomarkers obtained by the kinetic study presented advantages over the markers based on traditional organic molecules, such as reasonable detection sensitivity, high photostability, simple production process and fluorescence emission in multicolored wavelengths.

Keywords

quantum dot; nanocrystal; fluorescence; fuel; marker; chemical kinetics.