



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

(21) BR 102013022509-6 A2

(22) Data do Depósito: 03/09/2013

(43) Data da Publicação: 02/08/2016



* B R 1 0 2 0 1 3 0 2 2 5 0 9 A

(54) **Título:** MÉTODO DE MARCAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS LUMINESCENTES

(51) **Int. Cl.:** G01N 33/22; B82Y 30/00

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

(72) **Inventor(es):** ELISA SOARES LEITE, ADRIANA FONTES, ALUÍZIO GONÇALVES BRASIL JÚNIOR, BEATE SAEGESSER SANTOS, FLORIVAL RODRIGUES DE CARVALHO, GIOVANNIA ARAUJO DE LIMA PEREIRA, KILMARA HIGIA GOMES CARVALHO

(57) **Resumo:** MÉTODO DE MARCAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS LUMINESCENTES. A presente invenção descreve método de marcação e identificação de derivados de petróleo, e processo de produção de nanocristais de materiais semicondutores obtidos preferencialmente por metodologias de química coloidal, capazes de emitir luminescência em diversos comprimentos de onda da região do visível e possuindo alta fotoestabilidade. Outros nanoateriais fluorescentes também podem ser usados para o mesmo fim.

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

MÉTODO DE MARCAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS LUMINESCENTES

5 Campo da Invenção

A presente invenção descreve método de marcação e identificação de derivados de petróleo, e processo de produção de nanocristais de materiais semicondutores obtidos preferencialmente por metodologias de química coloidal, capazes de emitir luminescência em diversos comprimentos de onda da região do visível e possuindo alta fotoestabilidade. Outros nanomateriais fluorescentes também podem servir para o mesmo fim. A presente invenção se situa na área de química, engenharia química, engenharia de materiais.

Antecedentes da Invenção

15 Sendo caracterizada por ser uma área da ciência em que é exigido um conhecimento multidisciplinar e abrangendo uma diversidade de áreas estratégicas para a pesquisa, tais como a física, química, biologia, ciências da saúde e ciências dos materiais, a nanotecnologia tem como principal objetivo a manipulação da matéria em escala nanométrica e, algumas vezes, em escala atômica visando uma aplicação prática otimizada em relação à dimensão macro. Essa otimização é consequência da mudança do paradigma, em que as propriedades dos átomos passam a ser mais importantes do que a do material possui na escala macro (Andrade *et al*, 2011).

25 Diante disso, a nanotecnologia está presente atualmente nas mais diversas áreas possíveis do cotidiano da sociedade, entre as quais estão: calçados esportivos, telefones celulares, tecidos, cosméticos, automóveis e medicamentos. Também é muito ativa em vários setores, tais como: energia, agropecuária, tratamento e remediação da água, cerâmica e revestimentos, materiais compostos, plásticos e polímeros, cosméticos, aeroespacial, naval e automotivo, siderurgia, odontológico, têxtil, cimento e concreto, microeletrônica,

30

diagnóstico e prevenção de doenças e sistemas para direcionamento de medicamentos (Nanotecnologia, 2010).

Na indústria do petróleo não é diferente. Devido à necessidade crescente de materiais de maior qualidade e confiabilidade, a busca por esse tipo de material vem se intensificando e é encarada como a área de maior eficiência nos processos tecnológicos do parque petrolífero brasileiro. No setor de processamento de petróleo, as aplicações de materiais nanométricos estão focadas na área de catálise, aumentando o rendimento nas reações de quebra de moléculas grandes em menores. Outra área estratégica é o sensoriamento que inclui a possibilidade de criação de sensores ultrasensíveis para detecção de contaminantes, como os transportadores de enxofre e metais pesados que envenenam os catalisadores (Romero,2008).

Pontos quânticos ou *quantum dots* são nanopartículas semicondutoras tridimensionais que possuem dimensões na faixa de 1 a 10 nm. Estes materiais podem ser preparados por meio de técnicas de crescimento controlado dos nanocristais (*bottom up*) em meio coloidal ou por redução das dimensões (ablação) de um cristal pré-existente (*top down*). As dimensões reduzidas conferem alterações significativas nas propriedades físico-químicas, em comparação com o mesmo material em escala macroscópica. Alterações das propriedades ópticas destes sistemas nanoestruturados são realizadas por meio da manipulação do tamanho, estrutura e composição química (Santos, 2008).

A habilidade de alterar as propriedades ópticas destes materiais por meio da manipulação de tamanho se apresenta como fator decisivo em alguns campos de aplicação. Basicamente, por esta razão, pontos quânticos vêm sendo empregados na produção de células solares, diodos e lasers, detectores, em dispositivos de telecomunicação e mais recentemente como marcadores biológicos fluorescentes (Santos, 2008).

Os semicondutores nanocristalinos são originados normalmente com a formação de um nanocristal de um metal com um ametal ou semimetal e

podem ser divididos em diferentes grupos da tabela periódica, tais como II-VI, III-V e IV-VI.

Uma nanopartícula de semicondutor encontra-se em regime de confinamento quântico, quando suas dimensões são reduzidas a ponto de a
5 diferença entre os valores de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), sejam próximos ou menores do que as dimensões do raio de Bohr do seu éxciton (Chaves, 2006). Em um semicondutor, as bandas são separadas energeticamente pela região proibida (Energia de gap - E_g), em que nenhum elétron de valência pode transitar. Esta região refere-se ao valor mínimo
10 de energia que se deve fornecer para que um elétron situado na BV seja promovido a BC. Esta energia pode ser fornecida por processos que envolvam o aumento da temperatura do sistema, ou por meio de uma radiação incidente. Quando os processos anteriormente citados possuem uma quantidade de energia suficiente para ultrapassar a barreira energética (E_g), os elétrons
15 presentes nos últimos níveis energéticos da BV são promovidos para a BC. O processo possibilita a formação de pares elétron-buraco (vacância), gerando uma carga virtual (h^+) na BV. Este buraco virtual (h^+) possui carga idêntica a do elétron, entretanto apresenta sinal oposto. O conjunto elétron-buraco é chamado de éxciton, que possui existência vinculada às forças coulômbicas fracas,
20 formando um estado ligado (Schmid, 2004).

O éxciton formado possui um tempo de vida muito curto, cerca de alguns nanosegundos, acarretando em um processo de decaimento energético para a BV (recombinação excitônica). O excesso de energia pode ser dissipado de
25 dois modos: pela vibração da rede cristalina, por meio da emissão de fônons (decaimento não radiativo) e/ou pela emissão de fótons com energia inferior aos da radiação incidente (decaimento radiativo). Este último processo possibilita que os nanocristais de materiais semicondutores em regime de confinamento quântico apresentem fluorescência sintonizável com o tamanho (Shimid, 2004). Ou seja, a alteração das dimensões dos pontos quânticos
30 formados por um mesmo material permite que os sistemas nanoestruturados emitam fluorescência em diferentes comprimentos de onda do espectro

eletromagnético visível. Isto ocorre devido ao fato de que as diferenças entre os estados energéticos variam de acordo com o tamanho da nanopartícula. Deste modo, quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior será a diferença de energia entre as bandas (Eg). Por isso partículas menores tendem a
5 fluorescer em regiões mais energéticas (próximas ao azul), enquanto que as de dimensões maiores em geral exibem fluorescência nas regiões menos energéticas, próximas ao vermelho.

O uso de marcadores químicos e corantes adicionados aos combustíveis é uma prática importante das distribuidoras para o controle de qualidade de
10 seus produtos. A ANP requer que todas as distribuidoras apresentem um boletim de conformidade, para cada fornecimento, que ateste a qualidade do combustível entregue nos postos sob o seu domínio (Trindade, 2011).

O uso de marcadores também é relevante nos casos em que se observam diferenças de tratamentos fiscais a combustíveis e derivados de
15 petróleo com outras finalidades. Em alguns países, por exemplo, os derivados do petróleo, destinados a segmentos como pesca, mineração, geração de energia elétrica, aquecimento de residências, agricultura, transportes e lazer, podem ter subsídios importantes que, por sua vez, requerem diferenciação específica para o melhor controle da qualidade. Isto tem aumentado,
20 consideravelmente, o mercado de marcadores químicos e biológicos, traçantes e corantes (Trindade, 2011).

Na área de combustíveis, marcadores são definidos pela ANP como substâncias que, quando adicionadas a solventes ou a derivados do petróleo, não alteram suas características físico-químicas, como também não interfiram
25 no grau de segurança durante o manuseio e o uso dos mesmos e que possam ser identificados segundo métodos analíticos específicos.

De acordo com o Regulamento Técnico da ANP (Portaria n. 274, de 1/11/ 2001), é obrigatória a adição de um marcador em concentração não superior a $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (1,00 ppm) a solventes e derivados de petróleo
30 eventualmente indicados pela agência. Entretanto, nos dias atuais, a utilização de marcadores não é específica para esses produtos, sendo disseminada em

vários segmentos da indústria petrolífera. Estes marcadores são também chamados de “marcadores invisíveis” e usados como substâncias características de cada distribuidora.

Os produtos marcados pela distribuidora com estes marcadores invisíveis são também usados para identificação de solventes provenientes de diferentes frações do processamento do petróleo bruto, como frações de refinarias e/ou indústrias petroquímicas, de querosene comum, querosene de aviação, alguns tipos de gasolina e o óleo diesel comum. A ausência ou modificação da concentração do marcador de um solvente, por exemplo, indica que o combustível foi adulterado e sua utilização é indevida. A diluição do marcador na amostra pode coibir a adição de solventes inadequados e mais baratos à gasolina. Isto é um trabalho relevante de identificação, uma vez que estes solventes não alteram a composição química do combustível, o que dificulta sua percepção visual e, conseqüentemente, sua detecção por métodos instrumentais menos sofisticados (Trindade, 2011).

No dia 19 de dezembro de 2001 a Lei número 10.336 instituiu a Cide - Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico incidente sobre a importação e a comercialização de petróleo, gás natural e seus derivados e álcool etílico combustível, que veio em substituição da PPE, do PIS e do COFINS. Esse novo imposto institui que para as correntes que possuem corte próximo ao da gasolina, mas que são usados para outros fins, como no caso do mercado de solventes, esses não sofrem a mesma tributação. Para fazer a diferenciação, essas correntes com outros destinos são marcadas quimicamente conforme regulamentação da Portaria ANP nº274 de 01 de novembro de 2001. Assim, o controle pela ANP da comercialização de solventes no país e a utilização de marcadores químicos nestes solventes têm inibido de forma muito eficiente a venda de gasolina adulterada com esses derivados de petróleo.

Um desafio tecnológico atual é que esses marcadores químicos são importados, gerando um custo elevado para o Brasil, não existindo atualmente um produto com tecnologia nacional que figure como alternativa.

O artigo *Green chemistry for large-scale synthesis of semiconductor quantum dots* (Liu et al., 2008) descreve a síntese, em larga escala, de nanocristais semicondutores ou pontos quânticos obtendo concentração elevada e com elevado rendimento. Para tal, realiza-se o aumento da concentração de precursor que foi introduzido. Esta rota sintética realizada em diesel produziu pontos quânticos de CdSe. A reação foi conduzida em meio aberto e à temperatura relativamente baixa, de 190°C a 230°C, na ausência de solventes orgânicos caros, como fosfinas, aminas alifáticas e octadeceno. A síntese foi coletada inicialmente para caracterização espectroscópica em intervalos de tempo de segundo. Já na presente invenção, o tempo de coleta da síntese foi realizado em escala de minutos.

No âmbito patentário, foram localizados alguns documentos relevantes que serão descritos a seguir.

O documento CN101724402 descreve método de preparação de pontos quânticos de CdSe/SiO₂ sendo compósitos de nanopartículas fluorescentes, o qual compreende as etapas de: síntese de pontos quânticos de CdSe em solução aquosa a temperatura ambiente utilizando EDTA como agente estabilizador e utilizando método de irradiação de feixe de elétrons, e então, preparando uma casca-núcleo do tipo nanopartículas fluorescente pelas quais pontos quânticos de CdSe são cobertos, na superfície, por dióxido de silicone com grupamentos amino usando o método de microemulsão água-óleo e usando a cohidrólise de 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS) e tetraetoxisilano (TEOS). Nanopartículas preparadas são uniformemente esféricas, possuem diâmetro de 200 +/- 8 nm, possuem boa monodispersão e leve estabilidade e não causam derramamento de moléculas fluorescentes facilmente. Os compósitos de nanopartículas de pontos quânticos podem ser facilmente absorvidos por estímulos de células neurais de um rato, fortes sinais fluorescentes são detectados em células, e uma imagem fluorescente é obtida.

O documento CN101332979 descreve método de partículas nanométricas como pontos quânticos de preparação de CdSe e ZnSe. Pó de alumínio e uma solução de base forte são adotados para a redução do pó de selênio e ácido

sulfúrico é adicionado para gerar seleneto de hidrogênio, o dito seleneto de hidrogênio é extraído por fluxo de nitrogênio altamente puro e dissolvido em óleo de aminas para obtenção do composto óleo de amina de seleneto de hidrogênio, o dito composto óleo de amina de seleneto de hidrogênio o qual é
5 colocado como um novo precursor de selênio, junto com estearato de cádmio e/ou estearato de zinco, é usado para preparar as partículas nanométricas de pontos quânticos de CdSe e ZnSe em altas temperaturas, as partículas nanométricas de pontos quânticos preparadas possuem espectro controlável e excelente desempenho e podem ser aplicadas para campos como marcadores
10 fluorescentes biológicos, materiais óptico eletrônicos, etc. Além disso, o método de preparação de partículas nanométricas de pontos quânticos pode evitar a adoção de óxido de trioctilfosfina (TOP) o qual possui alta toxicidade e alto preço, o método de preparação possui baixo preço e é adequado a aplicação industrial.

15 O documento CN101864316 descreve materiais nanocompósitos nanotubos/pontos quânticos de seleneto de cádmio e um método de preparação para estes. No material nanocompósito nanotubos/pontos quânticos de seleneto de cádmio, nanotubos de carbono são usados como estruturas e a superfície dos nanotubos de carbono é coberta com pontos
20 quânticos de seleneto de cádmio. O método de preparação compreende: (1) Misturar nanotubos de carbono multi-paredes com solução precursora de Se a qual é aquecida 200 °C a 240°C, agitando a mistura e mantendo a temperatura para a ocorrência de reação por 15 min. a 90 min., onde a quantidade de nanotubos de carbono multi-parede em relação à quantidade de Se é 60-90
25 g/mol, (2) adicionando solução precursora de CdO, mantendo a temperatura e continuamente agitando a solução por 10min. a 30 min., onde a razão molar de Se para de CdO é 1:0,95/1,05, e (3) resfriando a solução causando a ocorrência da precipitação por álcool. O método de precipitação é simples em
30 operação a adequada à produção industrial e possui um pequeno risco para o ambiente e o corpo humano; e permite a obtenção de materiais

nanocompósitos que possuem uma boa dispersão em solventes como etanol e clorofórmio e alta fluorescência.

5 O documento CN101585517 descreve método de síntese de pó de pontos quânticos de seleneto de cádmio capazes de emitir luz azul, pertencendo ao campo do processamento de materiais semicondutores inorgânicos nanométricos. Com acetato de cádmio dihidratado e seleneto de sódio como matéria-prima, etilenodiaminotetracetato disódico como agente quelante e solução aquosa fracamente alcalina, pontos quânticos de seleneto de cádmio são sintetizados por radiação de feixes de elétrons. O pó de pontos
10 quânticos de seleneto de cádmio é obtido após a separação do produto sintetizado. O preparado de pó de seleneto de cádmio da invenção possui alta estabilidade em água, boa monodispersão, e até partículas com tamanho aproximado de 3nm. O pó de seleneto de cádmio emite luz azul, possui boa fluorescência e é utilizado para produção de sondas fluorescentes biológicas.

15 O documento US2011214488 descreve cristais coloidais marcadores como pontos quânticos. Adicionalmente descreve método compreendendo injetar a solução de pontos quânticos em formações subterrâneas. Assim, pode-se realizar o monitoramento do fluxo dos pontos quânticos e se determinar as propriedades da dita formação subterrânea. Os pontos quânticos incluem um
20 material semicondutor substancialmente encapsulado por uma camada de composto de óxidos de silício. Os materiais usados podem ser de titânio, zinco, tungstênio, molibdênio, cobre, ferro, níquel, estanho, nióbio, alumínio, cádmio, e óxidos de metal mistos a partir de compostos listados acima. O método de injeção ocorre simultaneamente com a fratura da formação subterrânea. Mais
25 especificamente, a formação subterrânea é um reservatório geotérmico ou um reservatório de óleo.

O documento US 2008/0241071 descreve composição de nanopartículas para teste de luminescência, assim como método para utilização desta partícula para testes biológicos. A composição compreende pontos quânticos, ao menos
30 uma nanopartícula, ao menos uma nanopartícula de metal e ao menos um elemento tirante. A nanopartícula de metal é liberada pela ruptura do elemento

tirante, através da ação de uma enzima proteolítica no substrato alvo. Os pontos quânticos descritos no documento podem ser detectados por fluorímetro.

Os documentos acima apresentados não citam e/ou sugerem pontos quânticos ou nanocristais detectáveis por fluorímetro para marcação de derivados de petróleo, não citam e/ou sugerem uso de nanocristais para marcação de derivados de petróleo, sendo estes capazes de emitir diversos comprimentos de onda na faixa do espectro visível para um mesmo material, além de possuírem elevada fotoestabilidade. Dessa forma, é carente a produção nacional de marcadores que atendam a norma da ANP e é desejada a produção de marcadores que apresentem maior eficiência na marcação, identificação e caracterização de derivados de petróleo, principalmente combustíveis.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

A presente invenção descreve em uma de suas realizações um método de marcação e identificação de derivados de petróleo, além de processo de produção de nanocristais, obtidos preferencialmente por metodologias de química coloidal, capazes de emissão em diversos comprimentos de onda do visível para um mesmo material, possuindo alta fotoestabilidade.

Os nanocristais utilizados na presente invenção são capazes de distinguir concentrações diferentes de um mesmo composto e apresentam uma alta densidade ótica.

A presente invenção apresenta uma série de vantagens, incluindo: custo reduzido com relação a marcadores importados; bons limites de detecção de bandas de espectros de emissão em solventes orgânicos, como diesel e tolueno; detecção e caracterização desses nanomarcadores podem ser realizadas com a utilização de um fluorímetro sendo esta inclusive uma forma de detecção mais simples do que a usada pelos marcadores atuais importados

os quais utilizam cromatografia gasosa; emissão em diversos comprimentos de onda do visível para um mesmo material e elevada fotoestabilidade; não utiliza fosfinas orgânicas na síntese as quais possuem alta toxicidade; utilização de diesel como solvente o qual possui baixo preço relativo a demais solventes, estabilidade elevada em contato com o ar e baixa viscosidade.

É, portanto, uma realização da presente invenção um método de marcação e identificação de derivados de petróleo compreendendo a incorporação de nanocristais e/ou nanomateriais detectáveis por fluorímetro em derivados de petróleo.

Em uma realização preferencial, os nanocristais/nanomateriais são compostos de Seleneto de Cádmio, Seleneto de Zinco ou Telureto de Zinco. Qualquer outro semicondutor fluorescente poderia também exercer a mesma aplicação.

Em uma realização preferencial, os nanocristais são pontos quânticos.

Em uma realização preferencial, os derivados de petróleo são combustíveis.

Em uma realização preferencial, os combustíveis compreendem diesel, gasolina ou querosene.

Em uma realização preferencial, o método de marcação e identificação de derivados de petróleo compreende a comparação por fluorimetria de um derivado de petróleo marcado com o respectivo derivado de petróleo puro.

É também outro objeto da presente invenção um processo de produção de nanocristais, compreendendo as etapas de:

a) preparo de meio reacional contendo um primeiro precursor e preparo de um meio reacional contendo um segundo precursor;

b) adição de estabilizante em meio reacional contendo um primeiro precursor e adição de estabilizante em meio reacional contendo um segundo precursor;

c) adição de solvente de coordenação em meio reacional contendo um primeiro precursor e adição de solvente de coordenação em meio reacional contendo um segundo precursor;

d) aquecimento e agitação do meio reacional contendo um primeiro precursor e aquecimento e agitação do meio reacional contendo um segundo precursor;

5 e) refluxo para condensação do meio reacional contendo um primeiro precursor e refluxo para condensação do meio reacional contendo um segundo precursor;

f) mistura dos meios reacionais supracitados;

g) diluição das dispersões coloidais de pontos quânticos em tolueno;

h) exposição sob luz ultravioleta (UV) ou visível por tempo determinado.

10 Em uma realização preferencial, o precursor do primeiro meio reacional é óxido de cádmio (CdO), o precursor do segundo meio reacional é selênio elementar (Se), o estabilizante é ácido oleico em ambos meios reacionais e o solvente de coordenação é óleo diesel em ambos meios reacionais.

15 Em uma realização preferencial, o óxido de cádmio (CdO) está na quantidade de 2,4 mmol; o selênio elementar (Se) está na quantidade de 1,2 mmol; o ácido oleico está na quantidade de 4,8 mmol para o primeiro meio reacional e 7,2 mmol para o segundo meio reacional; o óleo diesel está na quantidade de 30 ml para o primeiro meio reacional e 20 ml para o segundo meio reacional.

20 Em uma realização preferencial, os meios reacionais são aquecidos na faixa de temperatura de 170 °C a 180 °C.

25 Em uma realização preferencial, as dispersões coloidais de pontos quânticos são diluídas em tolueno na proporção de 100 µL da síntese para 2700 µL de tolueno; a fluorescência dessas dispersões são detectadas quando as mesmas são expostas à luz ultravioleta (UV – comprimento de onda de 365 nm) ou visível (comprimento de onda 420 nm).

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

30

Breve Descrição das Figuras

Figura 1: exemplifica a metodologia de mistura dos meios reacionais contendo os precursores de Cádmio e Selênio. Poderia ser usado Zinco em substituição ao Cádmio, por exemplo, para síntese de outro tipo de nanocristal.

Figura 2: mostra os diferentes tipos de síntese de nanomarcadores pontos quânticos de CdSe e também as diluições da síntese mãe realizadas em tolueno. A diluição padrão (Dp) corresponde a 1:27 (volume:volume) (síntese mãe:tolueno).

Figura 3: (A) mostra amostras de nanomarcadores pontos quânticos de CdSe coletados em tempos de síntese diferentes sob efeito da luz solar apresentando cor amarelo-avermelhada não fluorescente. (B) mostra as mesmas amostras de nanomarcadores pontos quânticos de CdSe apresentando fluorescência de cor verde pela sua excitação com uma lâmpada UV.

Figura 4: mostra espectros de emissão do nanomarcador ponto quântico CdSe em gasolina com duas diluições diferentes e da gasolina pura sem CdSe. O comprimento de onda de excitação usado para obtenção desses espectros foi 420 nm e as fendas usadas foram de 10 nm e 5 nm.

Figura 5: mostra espectros de emissão do nanomarcador ponto quântico CdSe em gasolina e da gasolina pura sem CdSe. O comprimento de onda de excitação usado para obtenção desses espectros foi 490 nm e as fendas usadas foram de 10 e 5 nm.

Figura 6: mostra espectros de emissão da gasolina contendo o nanomarcador ponto quântico CdSe em duas quantidades diferentes. O comprimento de onda de excitação usado foi de 420 nm e as fendas usadas foram de 10 nm e 5 nm.

Figura 7: mostra espectros de emissão dos solventes puros: gasolina, querosene e tolueno. O comprimento de onda de excitação usado foi de 365 nm.

Figura 8: mostra espectros de absorção da síntese A para diferentes tempos em minutos (') de síntese para a diluição padrão (Dp) (v:v) (síntese mãe:tolueno).

Figura 9: mostra espectros de absorção da síntese B para diferentes tempos em minutos (') de síntese para a diluição padrão (Dp) (v:v) (síntese mãe:tolueno).

Figura 10: mostra espectros de emissão da síntese A para os diferentes
5 tempos em minutos (') de síntese adotando-se a diluição padrão (Dp), com comprimento de onda de excitação em 365 nm.

Figura 11: mostra espectros de emissão da síntese B para os diferentes tempos em minutos (') de síntese adotando-se a diluição padrão (Dp), com comprimento de onda de excitação em 365 nm.

10 Figura 12: mostra espectros de emissão da síntese A com tempo de síntese de 40 minutos diluída em tolueno na proporção volumétrica (síntese mãe:tolueno) T2 (1:10²) e T3 (1:10³).

Figura 13: mostra espectros de emissão da síntese A com tempo de síntese de 10 minutos diluída em tolueno na proporção volumétrica (síntese
15 mãe:tolueno) T1 (1:10), T2 (1:10²) e T3 (1:10³).

Figura 14: mostra espectros de emissão da síntese A com tempo de síntese de 40 minutos diluída em gasolina na proporção volumétrica (síntese mãe:gasolina) G1 (1:10¹) até G5 (1:10⁵).

20

Descrição Detalhada da Invenção

O presente pedido de patente apresenta um método de marcação e identificação de derivados de petróleo, além de processo de produção de nanocristais, obtidos preferencialmente por metodologias de química coloidal,
25 capazes de emissão em diversos comprimentos de onda do visível para um mesmo material, possuindo alta fotoestabilidade. Os nanocristais são capazes de emissão em diversos comprimentos de onda do visível para um mesmo material, sendo mais viável e barato que os métodos existentes no estado da técnica. Em uma realização preferencial, os nanocristais produzidos são pontos
30 quânticos (*quantum dots*). Qualquer outro material luminescente também poderia ser usado.

5 Numa realização preferencial, os nanocristais sintetizados e incorporados aos derivados de petróleo são pontos quânticos de Seleneto de Cádmio ou Telureto de Zinco. O telureto de zinco é preferencialmente empregado por apresentar menor toxicidade do que o seleneto de cádmio. Qualquer outro nanocristal de semicondutor fluorescente poderia ser usado para a mesma aplicação.

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

10 **Exemplos**

Reagentes Empregados

Foram utilizados durante o processo de obtenção de Pontos Quânticos de CdSe, os seguintes reagentes:

- 15 Óxido de Cádmio (CdO)
- Selênio (Se)
- Ácido Oléico
- Óleo Diesel
- Tolueno
- Gasolina

20 **Metodologia de Síntese dos Pontos Quânticos de CdSe**

Como precursores foram utilizados o Óxido de Cádmio (CdO) e Selênio Elementar (Se). Como agente estabilizante empregou-se ácido oleico e como solvente de coordenação o óleo diesel.

25 Realizaram-se dois diferentes tipos de síntese das nanopartículas, alternando-se a quantidade de estabilizante (ácido oleico). As sínteses foram denominadas de A quando se utilizou 1 ml (4,8 mmol) de ácido oleico e de B quando se utilizou 1,5 ml (7,2 mmol) de ácido oleico.

30 A síntese das nanopartículas de CdSe iniciou-se com o emprego de dois meios reacionais, os quais continham os precursores supracitados. O meio reacional 1 foi constituído por 0,308 g (2,4 mmol) de pó de óxido de cádmio pesado em balança analítica, 30 ml de o óleo diesel adicionados com auxílio de

uma proveta e 1 ml (A) ou 1,5 ml (B) de ácido oleico adicionados com pipeta graduada. O meio reacional 2 foi constituído por 0,094 g (1,2 mmol) de selênio elementar, no qual adicionaram-se 20 ml de óleo diesel com uma proveta. Esses meios reacionais foram aquecidos e agitados separadamente em dois
5 balões de duas vias com fundo redondo de 100 ml, com o auxílio de chapas aquecedoras com agitação magnética da marca IKA, modelo RH-KT/C. Ambos os sistemas foram fechados e submetidos a refluxo para a condensação dos compostos voláteis. Para isso, utilizaram-se dois condensadores acoplados aos balões. A outra via foi tampada com *septum* de borracha e através dela
10 adicionados dois termômetros de mercúrio.

Os sistemas permaneceram separados sob aquecimento na faixa de 170 a 180°C até que não houvesse mais óxido de cádmio e selênio elementar ambos depositados no fundo dos balões. Após atingir essa etapa, o meio reacional 1 (CdO + A.O. + diesel) foi adicionado ao meio reacional 2 (Se⁰ + diesel), usando-se seringa de vidro de 20 ml, como exemplificado pela Figura
15 1. Vale observar que a retirada do meio reacional contendo cádmio deve ser feita com muito cuidado, em virtude de o composto ser pirofórico e quimicamente instável.

A partir desse ponto, manteve-se o aquecimento e agitação, sendo
20 retiradas alíquotas após determinados períodos de tempo (de 10 até 50 minutos), até o final da síntese, como indicado pela Figura 2.

Metodologia da Diluição das Amostras

Ao término das sínteses, alíquotas da síntese mãe foram retiradas e armazenadas em tubos fechados. Posteriormente, realizaram-se diluições das dispersões coloidais de pontos quânticos de CdSe em diesel na proporção de
25 100 µL da síntese para 2700 µL de tolueno. Esta diluição foi denominada diluição padrão (Dp). A fluorescência dessas dispersões foi detectada quando as mesmas foram expostas à luz ultravioleta (UV – comprimento de onda de 365 nm) ou visível (comprimento de onda 420 nm). Este procedimento está
30 ilustrado na Figura 3. Para a síntese A, foram diluídas as amostras retiradas no menor tempo de síntese de 10 minutos e no maior tempo de síntese de 40

minutos em tolueno nas proporções 1 unidade de volume de síntese mãe / 10^x unidades de volume de tolueno, com x variando de 1 até 5.

Posteriormente, apenas a amostra de 40 minutos da síntese A foi submetida a diluições na proporção: 1 unidade de volume de síntese mãe / 10^x unidades de volume de gasolina, com x variando de 1 até 5.

Metodologia da Nomenclatura das Amostras

A identificação das amostras foi dividida em três partes separadas por hífen "-". A primeira parte faz referência ao tipo de síntese com proporções diferentes de precursores (A ou B), a segunda ao tempo de síntese em minutos (10', 15', 20', 25', 30', 40', 50') e a terceira à diluição a qual a síntese mãe foi submetida. Aqui se define novamente a diluição padrão (D_p), em que 1 unidade de volume de síntese mãe foi misturada a 27 unidades de volume de tolueno. Quando na terceira parte aparecer um "T" ou um "G" essas letras fazem referência respectivamente a diluições na proporção de 1 unidade de volume de síntese mãe / 10^x unidades de volume de tolueno ou gasolina (x variando de 1 a 5). Por exemplo, a síntese A, retirada após 40 minutos de síntese e posteriormente submetida à diluição de 1 unidade de volume de síntese mãe / 1000 unidades de volume de Tolueno, será chamada A-40'-T3.

Metodologia da Caracterização Óptica

Realizou-se caracterização por espectroscopia de absorção eletrônica no UV/Visível, com intuito de se confirmar a formação das nanopartículas de CdSe. Neste procedimento, utilizou-se um espectrofotômetro da marca *Thermo Scientific*. A região analisada pertence a região do visível. Também foram realizados espectros de emissão e excitação (caracterização espectroscópica) dos pontos quânticos dispersos nos diferentes meios orgânicos, que foram realizadas em um espectrofluorímetro da marca *PerkinElmer* LS55. Durante a varredura foi aplicado passo de 1 nm e empregadas fendas de excitação e emissão de 2,5 e 5 nm respectivamente. As diluições obtidas em etapa anterior foram caracterizadas também por meio de técnicas ópticas.

30 Uso dos Nanocristais Pontos Quânticos Sintetizados como Nanomarcadores para Identificação de Adulterações em Gasolina

Os gráficos apresentados nas Figuras 4 e 5 e a Tabela 1 são exemplos de concretização do uso de nanocristais, mais especificamente pontos quânticos de seleneto de cádmio (CdSe), como nanomarcadores de gasolina. Ambas figuras mostram que a gasolina não marcada (gasolina pura) apresenta fluorescência de intensidade de cerca de metade da intensidade da gasolina em presença do ponto quântico CdSe. Vale ressaltar que as duas figuras apresentam fluorescência diferentes porque são expostas a comprimentos de onda de excitação diferentes. Assim, os resultados apresentados nas Figuras 4 e 5 demonstram que nanocristais, mais especificamente pontos quânticos, podem ser utilizados como marcadores de derivados do petróleo, como a gasolina pela detecção da fluorescência dos solventes marcados e não marcados.

Tabela 1. Valores numéricos de intensidade de fluorescência para os gráficos das Figuras 4 e 5 ao se fixar o comprimento onda de emissão em 550 nm.

Comprimento de onda de excitação (λ) (nm)	Comprimento de onda de emissão (λ) (nm)	Intensidade de fluorescência da gasolina pura (I) (u.a.)	Intensidade de fluorescência da gasolina marcada com CdSe (I) (u.a.)
420	550	206	327
490	550	69	223

A Tabela 1 apresenta resultados da intensidade de fluorescência para os gráficos apresentados nas Figuras 4 e 5, fixando-se o comprimento de emissão em 550 nm e considerando-se que o fluorímetro utilizado apresenta dois comprimentos de onda de excitação (420 e 490 nm) para leitura da fluorescência ou emissão. A tabela 1 indica que, quando se utiliza o comprimento de onda de excitação de 490 nm, a gasolina marcada com o nanocristal apresenta intensidade de fluorescência de 223 u.a., enquanto a gasolina pura apresenta intensidade em torno de 69 a.u. Assim, para efeitos práticos, pode-se estimar que intensidades acima de 100 u.a. indicam adulteração.

Ainda em relação à Tabela 1, ao se utilizar um comprimento de onda de excitação no valor de 420 nm, verifica-se que a gasolina em presença do nanocristal apresenta uma intensidade de fluorescência de 327 u.a., enquanto que a gasolina pura apresenta intensidade em torno de 206 u.a.. Ou seja, 5 intensidades acima de 250 u.a. indicariam mais fortemente ainda a adulteração. Esses resultados podem ser estabelecidos para uma dada diluição de marcador em gasolina, mas diluições diferentes poderiam ser testadas de forma análoga. Esse exemplo para a marcação da gasolina pode ser estendido para marcação de qualquer outro(s) derivado(s) de petróleo, 10 ampliando-se a utilização dos nanocristais testados.

A Figura 6 mostra que diferentes concentrações de marcadores resultam em intensidades de fluorescência distintas. Assim, a presença de nanocristais em um produto derivado do petróleo (no caso, a gasolina), permite a distinção de concentrações diferentes do mesmo composto, uma vez que a fluorescência obtida em cada espectro de emissão é capaz de informar a quantidade de 15 nanocristal presente, o que indica a quantidade do derivado de petróleo adulterado, como, por exemplo, o caso da gasolina. Essa detecção (semi-) quantitativa é mais uma vantagem do marcador aqui proposto. Vale ressaltar que quando o marcador está mais diluído em gasolina, sua fluorescência tende a aumentar (até seu limite de detecção, em que ele não pode mais ser 20 detectado). Este fenômeno é proveniente da alta densidade ótica do marcador, que proporciona uma absorbância elevada quando ele está muito concentrado na gasolina. Portanto, quando se tem uma absorbância muito elevada não se consegue excitar a amostra de forma apropriada, pois a luz incidente tem uma 25 parte absorvida e outra desviada, e com isso a medida espectroscópica fica prejudicada. Assim, quanto maior a densidade ótica menor a quantidade de luz que atravessa a amostra.

Fluorescência Intrínseca dos Solventes Puros

A Figura 7 mostra os espectros de emissão dos solventes puros: 30 gasolina, querosene e tolueno. Percebe-se que a gasolina pura apresenta fluorescência expressiva com máximo da banda de emissão em 380 nm, em

torno de 920 (u.a.). Já o querosene apresenta fluorescência baixa em 390 nm, com relação à fluorescência da gasolina, em torno de 150 (u.a.). Ou seja, é preciso diferenciar a fluorescência intrínseca da gasolina e querosene daquela do nanomarcador. Mas isso pode ser feito sem problemas, já que estas

5 fluorescências apresentam bandas em comprimentos de onda diferentes. Já no caso do tolueno, a fluorescência pode ser considerada inexistente quando comparado com a gasolina e o querosene, ficando em torno de 20 (u.a.). Isto indica que a diluição da síntese mãe dos nanomarcadores em tolueno é apropriada.

10 Detalhamento da Caracterização Óptica das Amostras

Ratificou-se a evidência da obtenção e aplicabilidade dos pontos quânticos como marcadores de combustíveis através de uma caracterização óptica mais rigorosa, detalhada neste seção. Após a diluição das amostras em tolueno, observou-se tanto para a síntese A quanto para a B que as amostras

15 apresentavam intensidade de fluorescência variada ao serem expostas à lâmpada de UV, cujo comprimento de onda de excitação foi de 365 nm. Além disso, o tempo de síntese (também chamado de tratamento térmico) resultou em bandas de fluorescência variáveis. No anexo 1 observam-se as amostras da síntese A florescendo do azul (menores tempos de tratamento térmico) ao

20 verde (maior tempo de tratamento térmico), o que indica que pontos quânticos de tamanhos diferentes foram obtidos, como era esperado.

Mais especificamente, primeiramente foram obtidos os espectros de absorção eletrônica tanto para a síntese A quanto para a síntese B, representados pelas Figuras 8 e 9. Comparando os dois espectros percebe-se

25 que há um estreitamento de banda maior para os gráficos da síntese A do que para síntese B, indicando que para a síntese A, as nanopartículas formadas possuem uma maior uniformidade em relação ao tamanho, ou seja, uma menor dispersão de tamanho. Sugere-se que a explicação esteja no fato de que na síntese A foi usado menos ácido oleico do que na síntese B, já que essa foi a

30 diferença básica entre as sínteses. Uma hipótese é que a maior quantidade de ácido oleico na síntese B pode ter ocasionado um excesso de ácido oleico

ligado à superfície dos nanocristais iniciais dificultando e deixando não uniforme o processo de nucleação, ocasionando assim a maior dispersão de tamanho observada. Uma melhor análise foi possível com a espectroscopia de emissão molecular.

5 As Figuras 10 e 11 apresentam, respectivamente, os espectros de emissão para as sínteses A e B. Estes espectros corroboram com os resultados apresentados pelos espectros de absorção nas Figuras 8 e 9, evidenciando uma menor dispersão de tamanho da síntese A frente à síntese B. A síntese A com menor proporção de ácido oleico apresentou bandas mais estreitas e mais intensas do que as bandas da síntese B, implicando em uma
10 melhor uniformidade do tamanho das partículas. Diante desses fatos, escolheram-se os pontos quânticos sintetizados pela síntese A para estudar a possibilidade de usar esses nanocristais como marcadores de combustíveis. Vale ressaltar que os espectros apresentaram uma outra banda referente ao
15 solvente diesel puro em torno de 425 nm, mas que não interferem nos resultados.

 Ainda analisando os espectros das Figuras 10 e 11, notou-se o deslocamento do comprimento de onda que correspondia à máxima emissão variando cerca de 50 nm entre o maior e o menor tempo de síntese. Esse
20 resultado indica a obtenção de pontos quânticos, pois mostra o crescimento das partículas em função do tempo de síntese, ou seja, em relação ao período de tratamento térmico, e esta é uma das principais características dos pontos quânticos. Em sua metodologia, Liu *et al* empregaram temperaturas entre 190 °C a 230 °C, enquanto nas sínteses realizadas neste projeto empregaram-se
25 temperaturas entre 170 °C e 180 °C. Acredita-se que essa diferença de temperatura tenha influenciado no crescimento e tamanho dos nanocristais.

 Nos gráficos apresentados na Figura 10 observou-se que a intensidade de fluorescência decresceu com o aumento do tempo de tratamento térmico das amostras. Entretanto, este resultado não indica que para um tempo de
30 síntese maior se obteve menor concentração de partículas. Ao contrário, a concentração obtida para tempos maiores de síntese é tão alta, que a

fluorescência fica mascarada, e aparentemente menor. Entretanto, basta se diluir a amostra concentrada em tolueno que a intensidade aumenta em relação a tempos menores de síntese. Isso foi confirmado ao se realizar diluições da síntese A com tolueno para o maior (40') e menor (10') tempo de síntese, obtendo-se as Figuras 12 e 13. Em ambas a intensidade aumenta quando a diluição aumenta. Esse fenômeno ocorre porque a intensidade da fluorescência tende a zero em concentrações muito elevadas e muito baixas, possuindo um máximo de intensidade para uma determinada diluição/concentração de pontos quânticos em suspensão. A Figura 13 indica claramente este fenômeno. Nesta figura a primeira banda de emissão deve ser ignorada, por se referir ao solvente gasolina. O comprimento de onda de excitação usado nestes espectros foi de 365 nm.

Após todas essas análises selecionou-se a síntese A com tempo de 40 minutos (A-40') como a mais eficiente para avaliar a potencialidade da aplicação desses pontos quânticos como marcadores de combustíveis.

Determinação do limite de detecção espectrofotométrica.

Com o objetivo de se determinar o limite de detecção dos nanocristais em solventes derivados de petróleo, realizou-se uma série de diluições da síntese A de pontos quânticos de CdSe com tempo de tratamento térmico de 40 minutos já que esta se mostrou a combinação mais eficiente dentre as disponíveis. O objetivo foi saber até qual diluição as amostras apresentariam fluorescência. O limite de detecção foi definido como a maior diluição na qual ainda observou-se banda detectável de emissão característico dos pontos quânticos sintetizados por fluorímetros convencionais.

Os testes foram realizados para as nanopartículas diluídas em tolueno e gasolina. O resultado obtido por espectros de emissão indicou que o limite de detecção para os pontos quânticos em tolueno foi de 0,01% (T4) em volume de síntese mãe por volume de tolueno, ou seja, uma unidade de volume de síntese mãe para dez mil unidades de volume de tolueno. A Figura 13 exibe os espectros obtidos para diluições realizadas no solvente gasolina (G). O limite de

detecção das nanopartículas em gasolina foi de 1% (G2) de volume de síntese mãe por volume de dispersante gasolina.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros
5 variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

MÉTODO DE MARCAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS LUMINESCENTES

- 5 1. Método de marcação e identificação de derivados de petróleo, **caracterizado** por compreender a incorporação de nanocristais e/ou nanomateriais fluorescentes detectáveis por fluorímetro em derivados de petróleo.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos
10 nanocristais detectáveis por fluorímetro serem compostos de Seleneto de Cádmio, Seleneto de Zinco ou Telureto de Zinco, ou qualquer outro semicondutor fluorescente.
3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelos nanocristais detectáveis por fluorímetro serem pontos
15 quânticos.
4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelos derivados de petróleo serem combustíveis.
5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelos combustíveis compreenderem diesel, gasolina ou
20 querosene.
6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** por compreender a comparação por fluorimetria de um derivado de petróleo marcado com nanocristais detectáveis por fluorímetro com o respectivo derivado de petróleo puro.
- 25 7. Processo de produção de nanocristais **caracterizado** por compreender as etapas de:
- a) preparo de meio reacional contendo um primeiro precursor e
 preparo de um meio reacional contendo um segundo precursor;

b) adição de estabilizante em meio reacional contendo um primeiro precursor e adição de estabilizante em meio reacional contendo um segundo precursor;

5

c) adição de solvente de coordenação em meio reacional contendo um primeiro precursor e adição de solvente de coordenação em meio reacional contendo um segundo precursor;

d) aquecimento e agitação do meio reacional contendo um primeiro precursor e aquecimento e agitação do meio reacional contendo um segundo precursor;

10

e) refluxo para condensação do meio reacional contendo um primeiro precursor e refluxo para condensação do meio reacional contendo um segundo precursor;

f) mistura dos meios reacionais supracitados;

g) diluição das dispersões coloidais de pontos quânticos em tolueno;

15

h) exposição sob luz ultravioleta (UV) ou visível por tempo determinado.

8. Processo de produção de nanocristais, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo precursor do primeiro meio reacional ser óxido de cádmio (CdO), precursor do segundo meio reacional ser selênio elementar (Se), estabilizante ser ácido oleico em ambos meios reacionais, solvente de coordenação ser óleo diesel em ambos meios reacionais.

20

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 ou 8, **caracterizado** pelo óxido de cádmio (CdO) estar na quantidade de 2,4 mmol, selênio elementar (Se) estar na quantidade de 1,2 mmol, ácido oleico estar na quantidade de 4,8 mmol para o primeiro meio reacional e 7,2 mmol para o segundo meio reacional, óleo diesel estar na quantidade de 30 ml para o primeiro meio reacional e 20 ml para o segundo meio reacional.

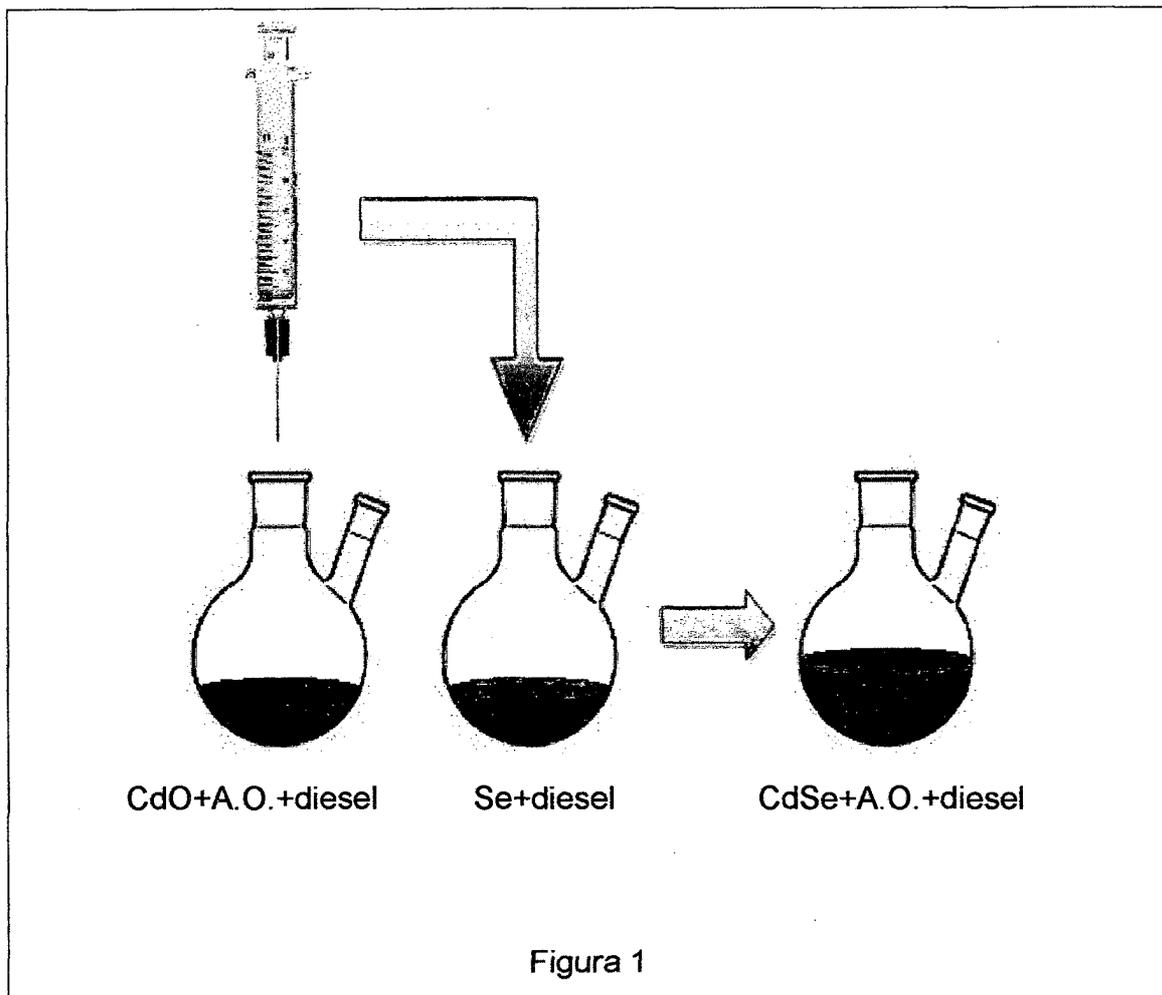
25

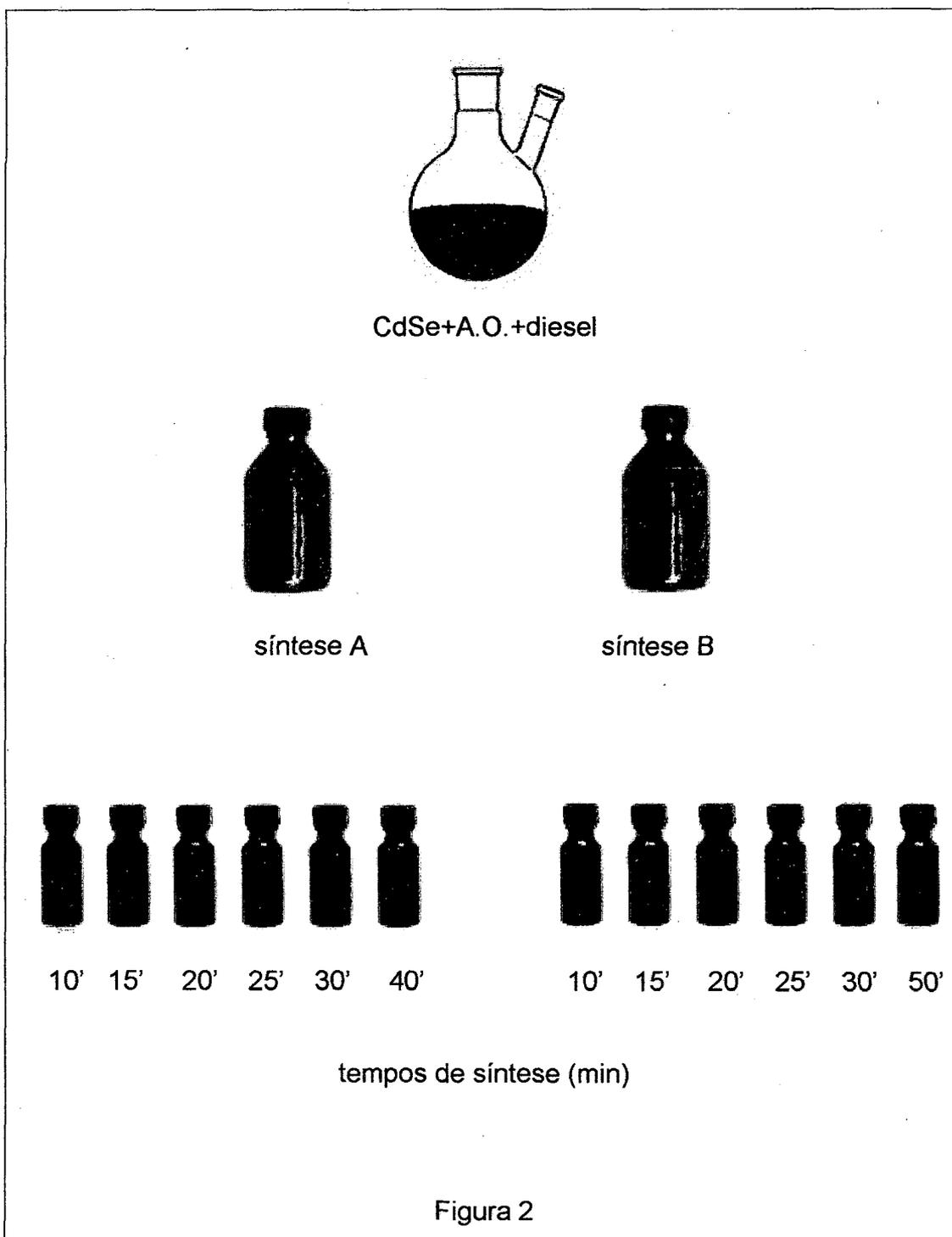
10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, **caracterizado** pelos meios reacionais serem aquecidos na faixa de temperatura de 170°C a 180°C.

30

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 10, **caracterizado** pelas dispersões coloidais de pontos quânticos serem diluídas em tolueno na proporção de 100 μL da síntese para 2700 μL de tolueno; as fluorescências das dispersões detectadas quando as mesmas são expostas à
5 luz ultravioleta (UV – comprimento de onda de 365 nm) ou visível (comprimento de onda 420 nm).

Figuras





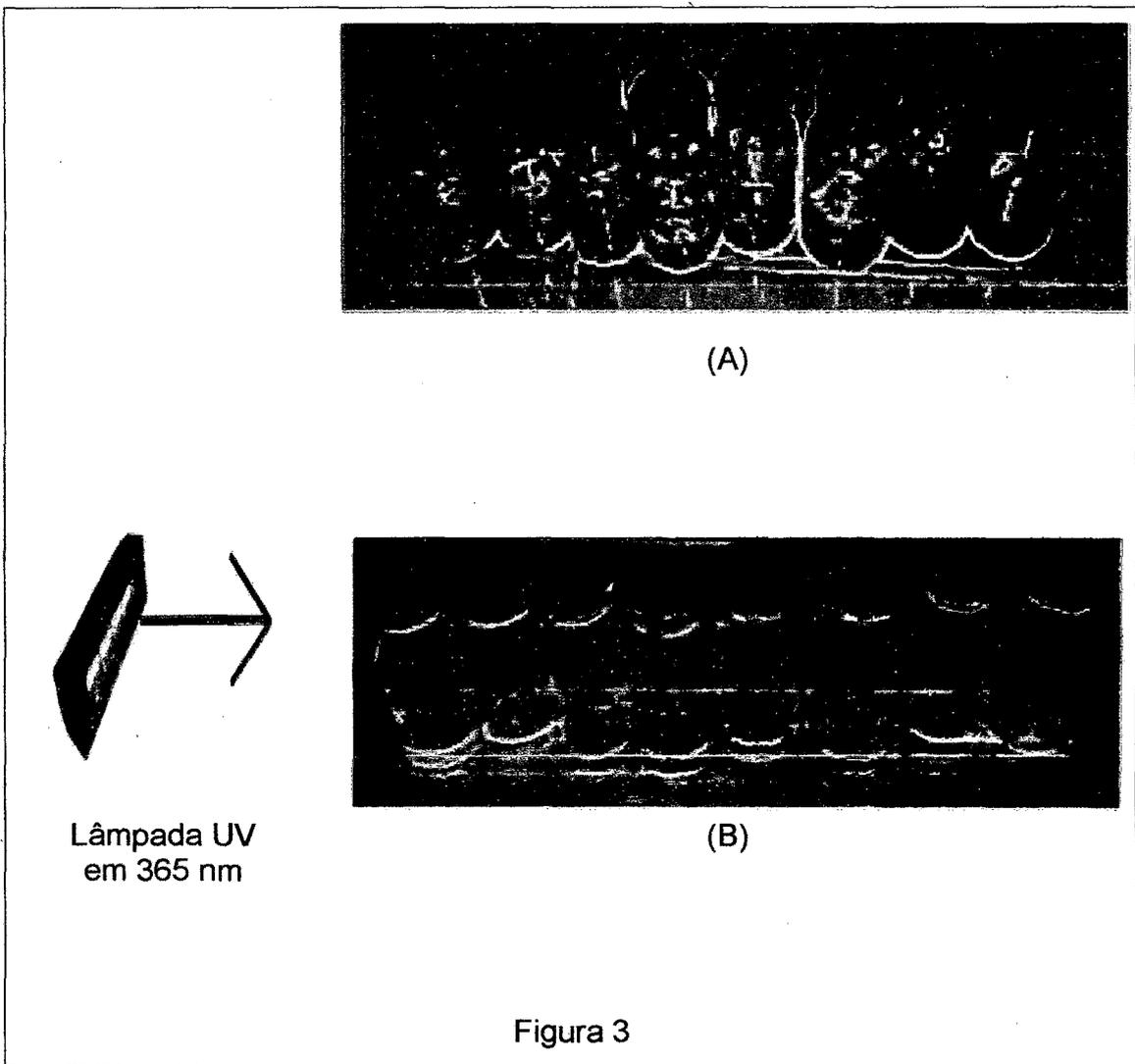


Figura 3

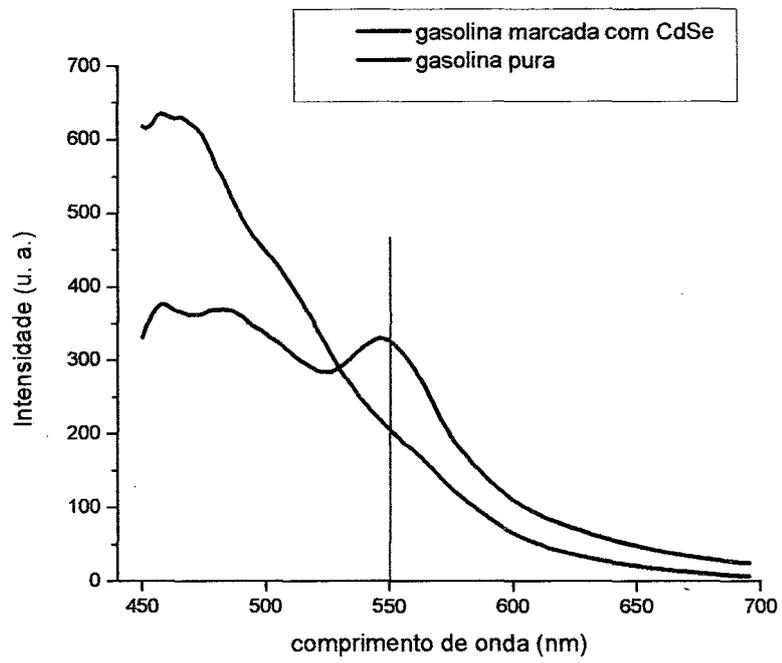


Figura 4

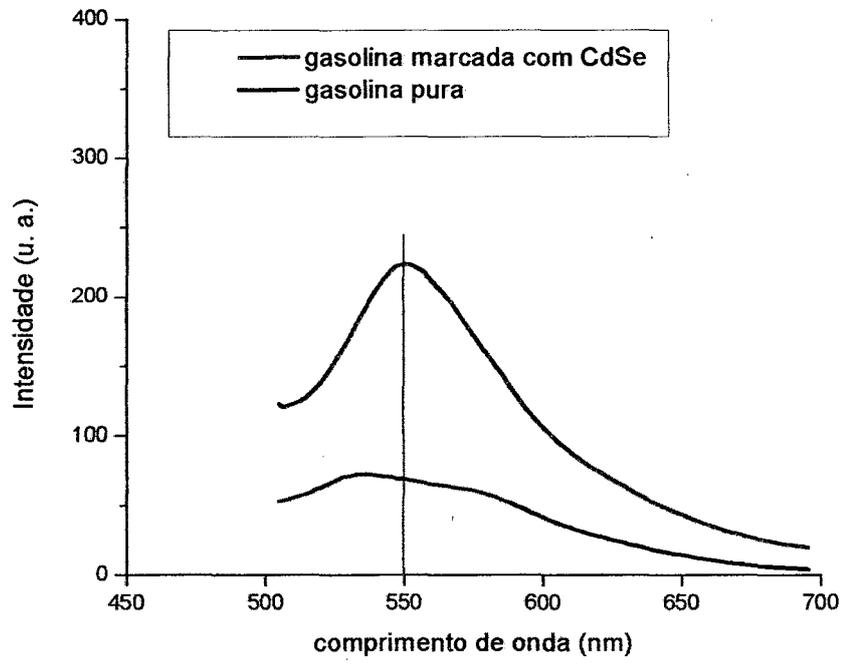


Figura 5

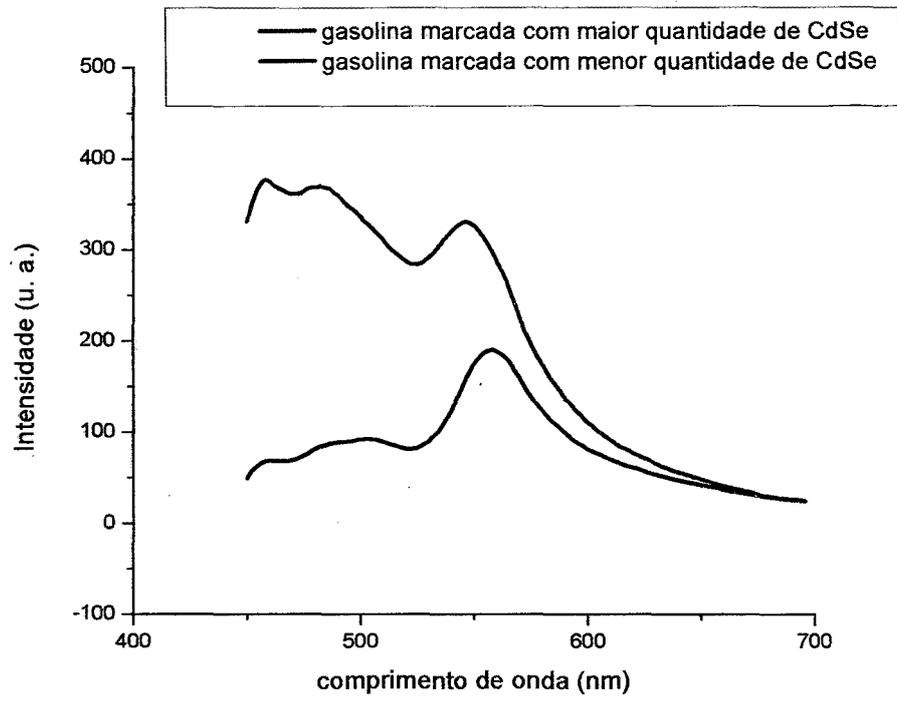


Figura 6

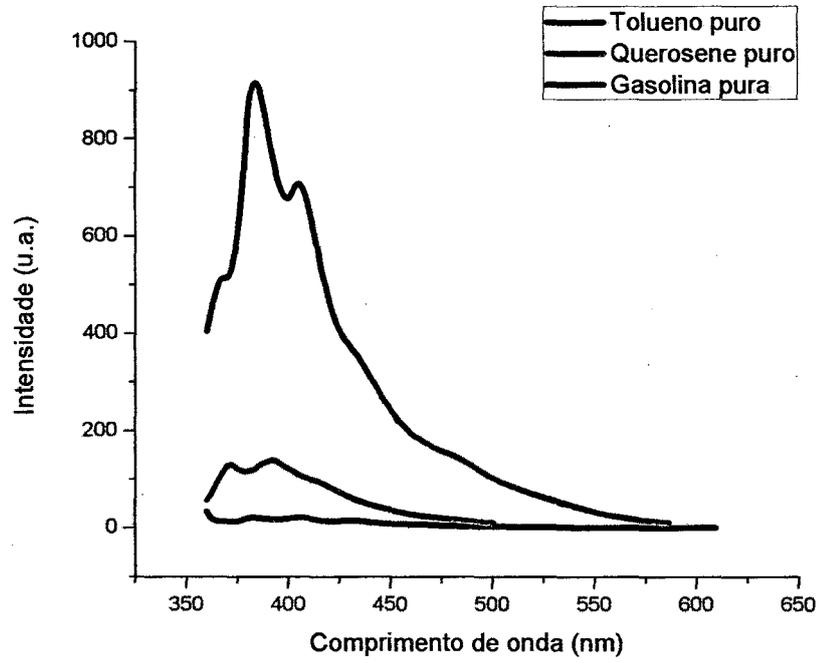


Figura 7

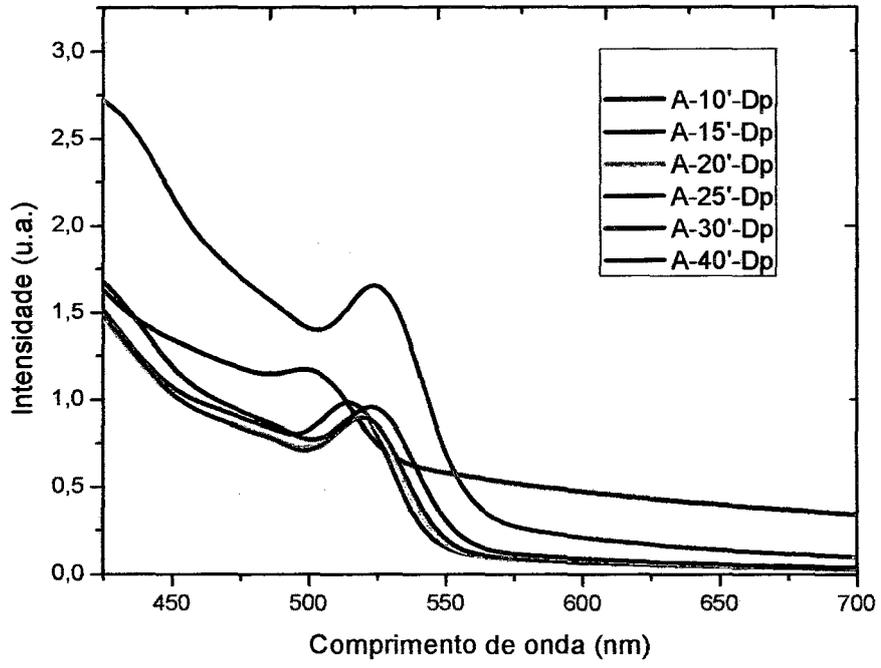


Figura 8

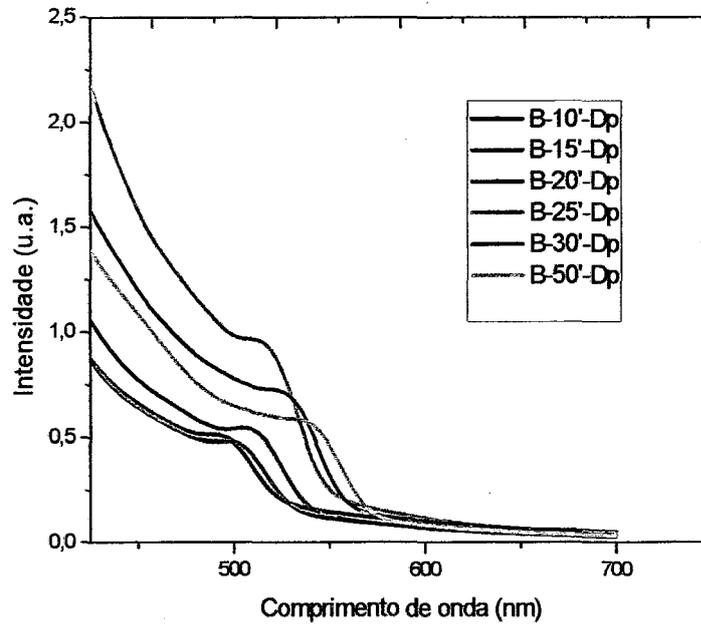


Figura 9

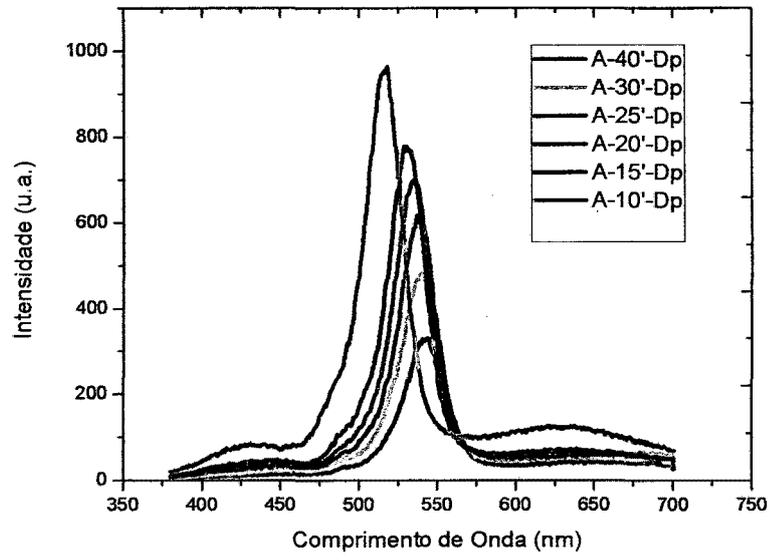


Figura 10

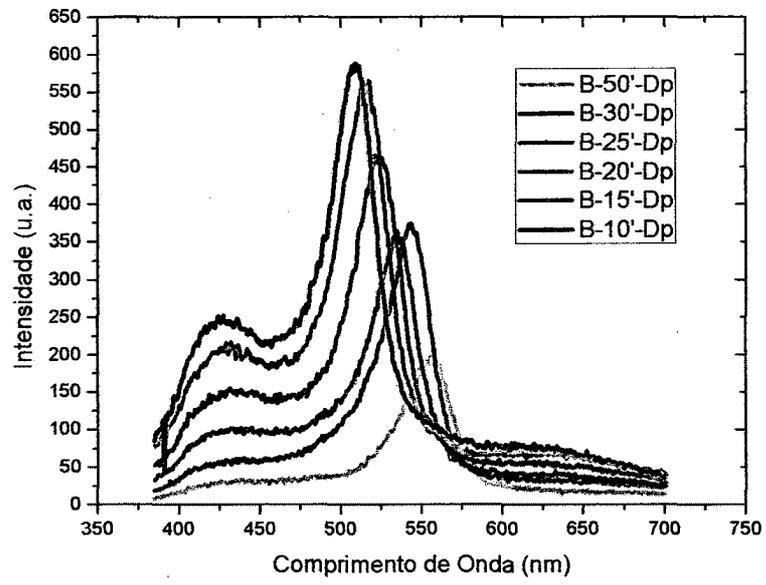


Figura 11

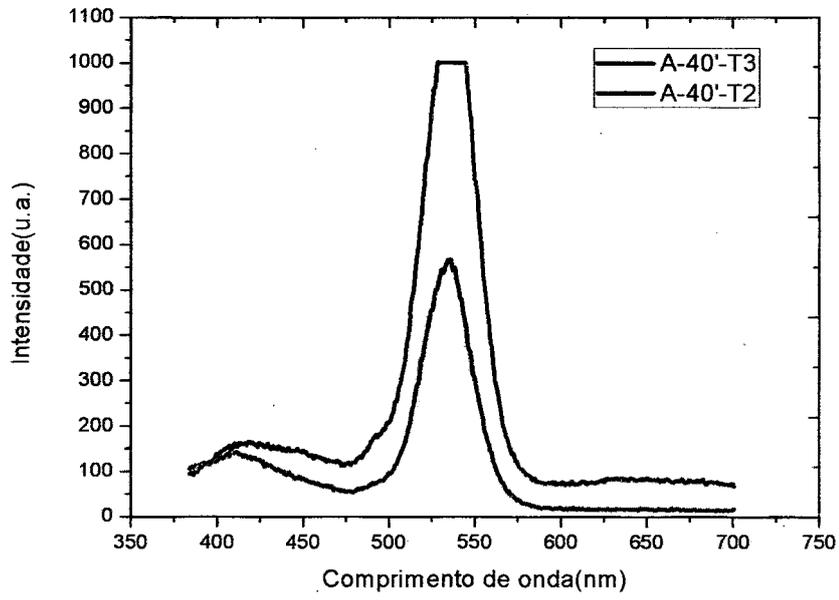


Figura 12

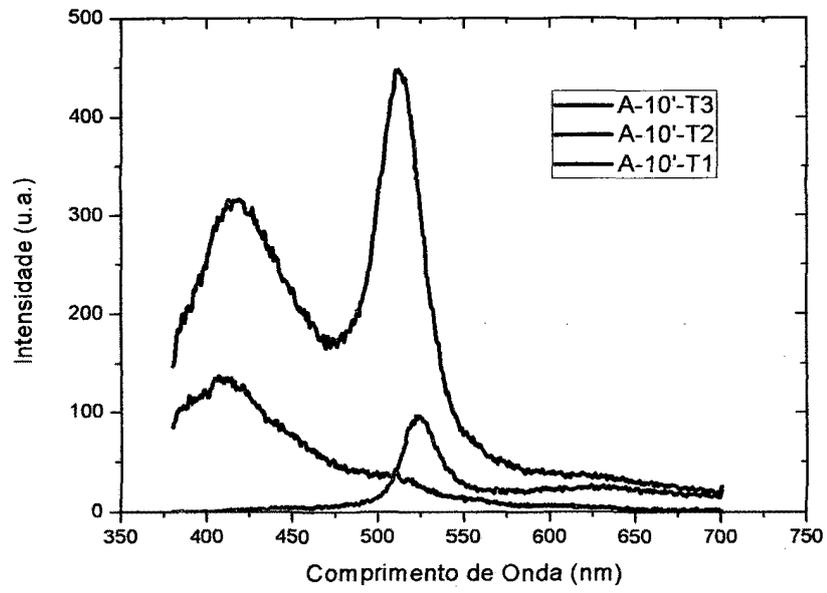


Figura 13

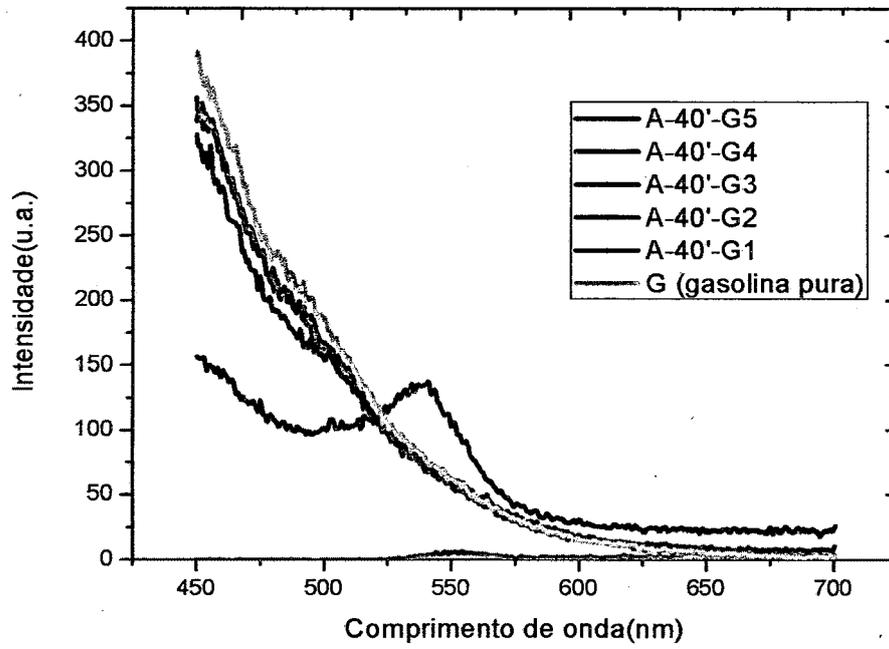


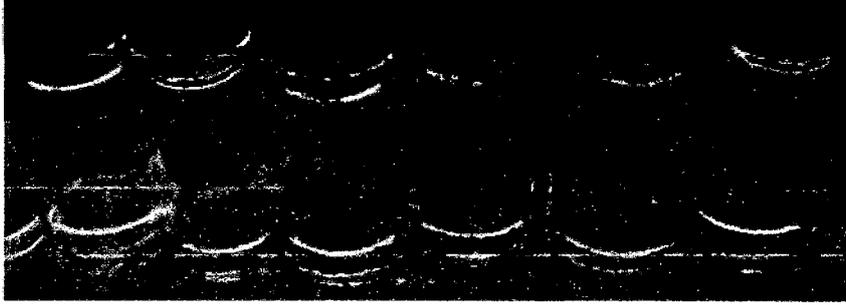
Figura 14

Anexo

Breve Descrição do Anexo

O anexo 1 mostra foto das amostras sintetizadas coletadas em tempos diferentes diluídas em tolueno e expostas à luz UV em 365 nm.

Anexo 1



Resumo

**MÉTODO DE MARCAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO E
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS LUMINESCENTES**

5 A presente invenção descreve método de marcação e identificação de
derivados de petróleo, e processo de produção de nanocristais de materiais
semicondutores obtidos preferencialmente por metodologias de química
coloidal, capazes de emitir luminescência em diversos comprimentos de onda
da região do visível e possuindo alta fotoestabilidade. Outros nanoamaterias
10 fluorescentes também podem ser usados para o mesmo fim.