



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 102016002451-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 03/02/2016**

**(45) Data de Concessão: 06/09/2022**

---

**(54) Título:** PONTOS QUÂNTICOS DE CDSE MARCADORES DE DIESEL

**(51) Int.Cl.:** C10L 1/00; C10L 1/12.

**(52) CPC:** C10L 1/003; C10L 1/1275; C10L 2200/0213; C10L 2230/16; C10L 2290/60.

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

**(72) Inventor(es):** AQUILES SILVA DO NASCIMENTO; MARIA GORETI CARVALHO PEREIRA; ADRIANA FONTES; ELISA SOARES LEITE; LUIZ STRAGEVITCH; FLORIVAL RODRIGUES DE CARVALHO; BEATE SAEGESSER SANTOS.

**(57) Resumo:** PONTOS QUÂNTICOS DE CASE MARCADORES DE DIESEL Esta invenção descreve método de marcação de diesel combustível e processo de produção de nanocristais pontos quânticos tipo CdSe obtidos em líquido hexadecano num único reator, sem necessidade de semente para facilitar a cristalização. O marcador proposto emite fluorescência detectável na cor laranja, possuindo alta estabilidade e validade. Outras metodologias de síntese podem ser utilizadas para gerar novos materiais fluorescentes com propriedades semelhantes para aplicações de mesmo fim.

**Relatório Descritivo de Patente de Invenção**  
**PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe MARCADORES DE DIESEL**

**Campo da Invenção**

5           A presente invenção descreve método de marcação de diesel por nanocristais tipo pontos quânticos (quantum dots), além do processo de produção desses pontos quânticos. Tratam-se de nanocristais de semicondutores seleneto de cádmio (CdSe) obtidos preferencialmente por metodologias de química coloidal em aparato experimental de um único  
10 recipiente (onepot). Esses nanomateriais são capazes de emitir fluorescência em diversos comprimentos de onda da região do visível e possuem alta fotoestabilidade. O método de marcação consiste no uso de fluorímetro para geração de espectros de fluorescência na cor laranja com o marcador diluído em volume na faixa de parte por milhão (ppm). Outros materiais  
15 fluorescentes também podem servir para o mesmo fim de marcação de diferentes combustíveis. A presente invenção se situa na área de química, engenharia química e engenharia de materiais.

**Antecedentes da Invenção**

20           A busca no cenário mundial por fontes de energia alternativas e principalmente por fontes renováveis é decorrente do processo de globalização. A elevada dependência da matriz energética do petróleo e de seus derivados tem intensificado as buscas alternativas e também tem mudado  
25 a visão humana na forma de utilizar a matéria prima que move o mundo atual fazendo com que fossem seguidos novos padrões de sustentabilidade, bem como fortes políticas de segurança ambiental. A importância do petróleo para um país é facilmente compreendida quando observa-se o contexto econômico no qual a nação está inserida, pois, é praticamente impossível pensar em um  
30 mundo desvinculado dos benefícios provenientes dos derivados de petróleo.

O mercado dos combustíveis é um mercado altamente competitivo e tem sido alvo de inúmeras fraudes criminais, como, por exemplo, a adulteração de combustíveis automotivos. O combate a esse crime exige a atuação de profissionais que dominem o conhecimento tanto relacionado à natureza dos combustíveis quanto à sua produção, distribuição e manipulação. Com o avanço tecnológico na área de combustíveis e derivados de petróleo é possível combater o crime com medidas preventivas de marcação, criando um “DNA” específico para cada produto de interesse. Atualmente, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP estabelece 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 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resolução ANP Nº 13, DE 9.6.2009 - DOU 10.6.2009. Disponível em: <nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\_anp/2009/junho/ranp\_13\_2009.xml>. Acesso em: 12 jan. 2016, 2009). Entretanto, apenas empresas internacionais fornecem o produto marcador e é um desafio para a Tecnologia brasileira desenvolver produtos alternativos. O marcador deverá atender diversos requisitos técnicos para ser aceito como apto a processo licitatório de acordo com a Resolução ANP nº3 de 19.01.2011 – DOU 20.1.2011 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resolução ANP Nº 3, DE 19.1.2011 - DOU 20.1.2011. Disponível em: <nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\_anp/2011/janeiro/ranp\_3\_2011.xml>. Acesso em: 12 jan. 2016, 2011). Estes requisitos ou testes foram motivo de fracasso de diversos projetos brasileiros e indianos no desenvolvimento de marcadores competitivos. Segundo a ANP, “o marcador deverá 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 poderá interferir nas características físico-químicas e no grau de segurança para manuseio do derivado de petróleo. Além disso, o marcador não poderá ser facilmente mascarado ou removido do derivado de petróleo.

Propõe-se neste trabalho o desenvolvimento de marcadores não apenas para combustíveis, mas também para derivados de petróleo, gerando assim competitividade nacional atrelada a esta Indústria. Além disso, a tecnologia usada para desenvolver os produtos marcadores poderia ser usada para outras  
5 aplicações, como, por exemplo, sensores para monitoramento ambiental na prevenção de vazamento de petróleo e derivados em oceanos.

Resumidamente, o produto proposto nesta minuta como marcador nacional consiste em nanocristais semicondutores tipo pontos quânticos (PQ) ou *quantum dots* (QD), que são nanopartículas semicondutoras tridimensionais  
10 que possuem dimensões na faixa de 1 a 10 nm, sintetizados de forma inédita por metodologia desenvolvida por nosso grupo de pesquisa. **Portanto, o ineditismo contido nesta minuta consiste na metodologia de síntese nova e com aplicações diferentes das que já são conhecidas na literatura.**

A habilidade de alterar as propriedades ópticas destes materiais por meio da manipulação de tamanho se apresenta como fator decisivo em alguns  
15 campos de aplicação. Basicamente, por esta razão, pontos quânticos vêm sendo empregados na produção de células solares, diodos, lasers, detectores, em dispositivos de telecomunicação e mais recentemente como marcadores biológicos fluorescentes (SANTOS, B.; FARIAS, P.; FONTES, A.; BRASILJR, A.; JOVINO, C.; NETO, A.; SILVA, D.; DEMENEZES, F.; FERREIRA, R.  
20 *Semiconductor nanocrystals obtained by colloidal chemistry for biological applications*. Applied Surface Science, v. 255, p. 796-798, 2008).

A aplicação de marcadores em combustível não é uma tarefa trivial, e é comprovada pelo rigor existente nas resoluções da ANP já citadas para manter  
25 o controle e a regulamentação sobre os derivados de petróleo. O método proposto para marcação se baseia na exposição do produto à luz ultravioleta e detecção da sua luminescência por um fluorímetro. O êxito deste trabalho pode render ao país uma tecnologia nacional competitiva com grande importância para a área de combustíveis e para o cenário econômico. **A ideia principal deste trabalho foi desenvolver marcadores para combustíveis que atuam  
30 como um “DNA” ou “grife identificatória”.**

Parte inicial desta pesquisa já resultou numa patente intitulada “Método de marcação e identificação de derivados de petróleo e processo de produção de nanocristais luminescentes”. Esta patente foi depositada pela Diretoria de Inovação e Empreendedorismo da Universidade Federal de Pernambuco (DINE-UFPE) em 03.09.2013 com número do registro BR10201302250(FONTES, A. et al. Método de Marcação e Identificação de Derivados de Petróleo e Processo de Produção de Nanocristais Luminescentes. BR10201302250, 03 set. 2013). As diferenças entre o marcador descrito nesta patente anterior e o marcador descrito nesta minuta atual são enumerados a seguir. O marcador da patente anterior consiste de material ponto quântico de CdSe luminescente na cor verde usado para marcar gasolina. Já o marcador descrito nesta minuta tem rota de síntese bem diversa e gerou marcadores pontos quânticos de cor laranja por ser um material de tamanho diferente e por ter sido obtido em meio líquido diferente, no caso hexadecano. Além disso, foi verificada sua marcação em diesel, sendo também possível marcar outros combustíveis.

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

Diversas ferramentas de pesquisa são utilizadas para acessar bancos de patentes de cada país. Foi realizada uma pesquisa por relevância de patentes relacionadas ao assunto, utilizando como palavra-chave a expressão

“FuelMarker” que é um termo bastante usado no inglês para referenciar “marcador de combustível”. Na Figura 1 foi construído um fluxograma com as patentes mais relevantes referenciadas ao tema de busca e seus respectivos anos de publicação, ligados a um código que representa a patente específica  
5 abordada. Portanto, foram extraídos os pontos de interesse contidos nas 10 principais patentes e citados de forma simplificada, seguindo a ordem de relevância apresentada pela ferramenta de busca do Google em seu banco de patentes. Nas patentes citadas no presente trabalho e também em outras patentes com menor relevância que não foram detalhadas observou-se que até  
10 o presente momento a utilização de marcadores na área de combustível e solventes derivados de petróleo são marcadores orgânicos.

A patenteUS4209302-A (ORELUP, R. B. Marker for Petroleum Fuels. 24 jun. 1980) refere-se a um material marcador que serve para marcar combustíveis derivados de petróleo. O marcador é composto por grupos de  
15 moléculas orgânicas com estruturas similares como: 1-(4-morfolino)-3-(alfa-naftilamino)-propano, 1-(4-morfolino)-3-(beta naftilamino)-propano, e moléculas similares que apresentam radicais que podem ser hidrogênio ou alquila tendo de um a vinte átomos de carbono. A tecnologia utilizada na detecção do marcador é iniciada com um método de separação de fases da solução  
20 contendo combustível e marcador adicionando-se uma solução ácida de 2-cloro-4-nitroanilina, que após concentrar o marcador na fase ácida apresenta uma cor característica, rosa. A presença do marcador pode também ser confirmada extraindo-se o extrato ácido aquoso com um solvente polar imiscível, que extrai o marcador e muda a sua cor para roxo. Esta solução de  
25 solvente polar do marcador também pode ser identificada por placas revestidas de sílica gel por cromatografia de camada fina. Estas técnicas servem para identificar o marcador a partir de cores visíveis frente a componentes combustíveis que podem mascarar a cor do marcador em concentrações muito baixas. O objetivo principal da marcação é evitar a adulteração de combustíveis  
30 para sonegação de impostos. Outras razões para a marcação dos combustíveis são prevenção contra roubo, localização de vazamentos em

instalações de armazenamento de estações de serviço, terminais de petróleo, sistemas de lubrificação industriais de grande dimensão, ou transmissão automotiva e sistemas hidráulicos. Destacam-se como vantagem a manipulação e armazenagem de combustíveis com estes marcadores, que  
5 podem ser mantidos em estado líquido estável, são solúveis em proporções específicas em combustíveis de petróleo e incolor em concentrações conhecidas já testadas. Uma desvantagem observada para estes marcadores é que possui solubilidade moderada em combustíveis de diferentes naturezas.

No invento US5490872-A (FRISWELL, M. R.; HALLISY, M. J.; HINTON,  
10 M. P. Acid extractable petroleum fuel markers. 13 fev. 1996) o material marcador serve para a marcação de combustíveis derivados de petróleo. O marcador é um composto orgânico específico com anéis aromáticos e possui 3 radicais que podem ser selecionados entre radicais de hidrogênio, metil, etil, metoxi, metoxietoxi, morfolino, halogênio, ciano e nitro, sendo apresentados  
15 mais detalhes sobre sua estrutura no corpo da patente. Assim como no invento anterior, os marcadores também são detectados nos combustíveis de petróleo por extração com uma solução ácida. Esta solução não serve apenas para extrair o marcador do combustível de petróleo liquefeito, mas também reage com o marcador produzindo uma cor específica que identifica o combustível de  
20 petróleo com a fonte de marcação. O objetivo da marcação é de simplesmente criar uma marca distinta para os combustíveis por razões comerciais e de segurança, já que possuem tributações diferenciadas e podem ser adulterados. Uma das vantagens da invenção é a simplicidade do teste qualitativo.

Na patente US7858373-B2 (BANAVALI, R. M.; STEPHENS, R. W.  
25 Chemical markers. 28 dez. 2010) o material marcador serve para a marcação de um hidrocarboneto derivado de petróleo, sendo este combustível biodiesel ou etanol. O marcador é um composto orgânico qualquer que possua as seguintes especificações: um eixo de simetria tripla, um átomo de azoto, oxigênio, fósforo ou teor de boro de pelo menos 3% e um peso molecular de  
30 pelo menos 240 g. Os compostos de marcação são detectados por um conjunto de técnicas, sendo utilizadas diferentes técnicas cromatográficas

seguidas de análise de espectro de massa, espectroscopia de infravermelho, entre outras. O objetivo da marcação é criar um rótulo para o produto final de interesse que se enquadre em especificações listadas na patente. Como desvantagem destaca-se o grande número de análises que torna o processo caro e demorado.

5 O inventoUS5672182-A (SMITH, M. J. Developer system for base reactable petroleum fuel markers. 30 set. 1997) descreve composições e métodos para a detecção e desenvolvimento de marcadores de combustível. O produto marcador é composto por hidróxidos de amônio quaternário ou um grupo alquilo ou alcóxidos, apresentando quatro radicais que podem ser iguais ou diferentes grupos alquilo ou benzilo, e um radical diferenciado que pode ser hidrogênio ou um grupo alquilo. Os compostos de marcação são dissolvidos num líquido e são detectados na fase polar da solução, geralmente aquosa e que é miscível, e nesta solução que é chamada de resíduo perigoso são realizados os ensaios. A detecção é feita por um agente de revelação que pode ser controlado por adição de outras soluções, e depois subseqüentemente detectado através da realização de teste físico ou químico no líquido marcado. O objetivo da marcação é combater a sonegação fiscal e adulteração no setor de combustíveis, garantindo também qualidade do produto. Algumas vantagens são encontradas na invenção, como o fato de existirem agentes reveladores que são utilizados com uma vasta gama de marcadores que reagem com base; os marcadores também são praticamente imperceptíveis em derivados de petróleo líquidos, proporcionando uma cor distinta ou fluorescência quando combinados com um agente revelador apropriado da presente invenção; outro fator é que o procedimento para a detecção da cor ou fluorescência é simples de realizar no campo e os reagentes utilizados para revelar a cor são fáceis de manusear e descartar; por fim as pequenas quantidades de agente, particularmente base de amônio quaternário, ou seu sal, com o ácido carboxílico em desenvolvimento, não parecem ter qualquer efeito adverso sobre as propriedades de combustão do combustível e são consumidos com os

mesmos, sem contribuir para o aparecimento de qualquer problema de emissão na queima do combustível.

A patente EP2390304-B1 (GREEN, G. D.; SWEDO, R. J. Marker compounds for liquid hydrocarbons and other fuels and oils. 30 nov. 2011) refere-se a compostos aplicados como marcador químico de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos. Proporciona também um método para a marcação de um hidrocarboneto derivado de petróleo, biodiesel ou etanol combustível. O marcador é composto por um grupo de cadeias aromáticas com grupos alquilo e alcoxi que se organizam de forma específica. A tecnologia utilizada na identificação do marcador mostra que os compostos de marcação são detectados, separando-os pelo menos parcialmente, a partir de constituintes do combustível hidrocarboneto de petróleo, biodiesel ou etanol, utilizando uma técnica cromatográfica, embora várias outras técnicas sejam citadas na patente. A cromatografia é seguida por pelo menos uma análise de espectro de massa e uma análise de infra vermelho (FTIR). A análise espectral de massa é usada para detectar os compostos marcadores no hidrocarboneto de petróleo, biodiesel ou etanol combustível sem efetuar qualquer separação. O objetivo da marcação é proporcionar combinações de marcadores para serem usados como sistemas de marcação digitais, com proporções de marcador que formem um código para o produto marcado. Uma vantagem considerável é que pode ser utilizado mais do que um composto marcador por produto marcado, permitindo identificar a origem e outras características do combustível de hidrocarbonetos de petróleo, biodiesel ou etanol. Outra vantagem é que compostos marcadores de acordo com a presente invenção podem ser combinados com outros tipos de marcadores compatíveis descritos em diversas patentes.

O invento US5984983-A (ASGAONKAR, S. A.; DOSHI, H. Use of carbonyl compounds as markers. 16 nov. 1999) é dirigido à utilização de compostos de carbonila como marcadores invisíveis para combustíveis derivados do petróleo e outros líquidos. De acordo com a presente invenção, materiais específicos são marcados com compostos de carbonila originando

assim o material marcador. Em seguida, os materiais marcadores são identificados por medição da presença dos compostos de carbonila. A detecção destes compostos de grupo carbonila é feita através dos picos de absorção no espectro de infra vermelho (IR). Na seleção dos meios que receberão os

5 compostos de carbonila para se tornarem marcadores para combustíveis de petróleo, esses meios devem conter apenas os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e azoto, que é um requisito governamental e ambiental da legislação de alguns países. O meio escolhido como produto marcador não contém grupos funcionais químicos que apresentam absorbância significativa no IR

10 para o comprimento de onda dos picos dos grupos carbonila do marcador. O objetivo da marcação é basicamente o combate à sonegação fiscal. O invento cita como ponto positivo que o método de marcação e identificação é particularmente vantajoso referindo-se a combustíveis petrolíferos que geralmente não contêm compostos de carbonila.

15 A patenteUS6007744-A (NACKER, W. E. Polymerizable dyes as taggants. 28 dez. 1999) descreve o método de detecção e marcação com o material marcador polimerizável. Em resumo, líquidos tais como óleo combustível são marcados com compostos químicos distintos descritos em detalhes na patente por meio de exemplos específicos, formando uma porção

20 química e, pelo menos, outra porção química polimerizável que absorve luz. O composto marcador é identificado numa amostra do líquido após sua polimerização, em geral, juntamente com um material co-polimerizável restante. O método de detecção envolve uma extração com um meio aquoso, podendo ser um meio ácido ou alcalino que dependerá da natureza do

25 marcador. Após a injeção do marcador no material marcado ocorre uma reação química que pode originar uma cor alternativa ou intensificar a cor do marcador. A detecção do marcador é realizada por polimerização deste marcador que é concentrado e forma um resíduo polimérico. Se o marcador absorver luz visível o polímero marcado irá apresentar coloração dentro do

30 espectro da luz visível. No caso em que o marcador apresentar absorção na faixa do espectro ultravioleta (UV) ou IR, será necessário analisar a absorção

de luz infravermelha ou ultravioleta do polímero por equipamentos específicos. O principal objetivo da marcação é o combate à sonegação fiscal. Alguns pontos indicam certa desvantagem dos marcadores deste invento, pois, embora os marcadores descritos sejam polimerizáveis por si só, com os níveis  
5 de marcação utilizados, por exemplo, de 1 a 100 ppm, é geralmente difícil de manter a polimerização estável. Portanto, recorre-se a um monômero polimerizável para sustentar a polimerização. Um ponto positivo interessante é que o polímero formado é insolúvel no líquido marcado e o precipitado polimérico pode ser colocado numa cubeta de vidro para ser observado ou  
10 mesmo quantificado, por exemplo, com um espectrofotômetro.

O invento US6002056-A (SMITH, M. J.; DESAI, B. Colorless petroleum markers. 14 dez. 1999) trata da utilização de compostos dirigidos à marcação de produtos petrolíferos com diversas formas de marcação e detecção. O produto marcador é um derivado de iso-benzofuranona com estrutura contendo  
15 radicais de grupos alquilo, alcoxi entre outros átomos. A tecnologia de marcação é baseada na formação de cor quando um reagente é colocado em contato com produtos petrolíferos marcados. O trabalho também mostra um método para restaurar a cor original do produto marcado. O objetivo da marcação é o combate à sonegação fiscal, identificação, e garantia da  
20 qualidade dos produtos derivados de petróleo marcados. Algumas vantagens consideráveis são que o marcador é solúvel em combustíveis de petróleo e é pouco solúvel em água, e os reagentes utilizados para revelar a cor são fáceis de manusear e descartar. O fato destes marcadores não apresentarem cor visível para os combustíveis de petróleo em um nível específico torna-os  
25 adequados para a marcação de uma vasta gama de produtos de petróleo.

A patente US8961624-B2 (GREEN, G. D.; SWEDO, R. J. Ortho-phenylphenol compounds as markers for liquid hydrocarbons and other fuels and oils. 24 fev. 2015) refere-se a um método para a marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos com compostos  
30 apropriados. O composto utilizado possui uma estrutura bastante específica contendo um grupo funcional orgânico que tem de 4 a 40 átomos de carbono.

Os compostos desta invenção podem ser preparados por diversos métodos conhecidos na literatura, podendo-se citar a condensação de o-fenilfenol com halogenetos orgânicos, na presença de uma base. Outro exemplo seria deixar o o-fenilfenol reagir com um dihaleto alifático. O objetivo da marcação é encontrar marcadores eficientes para a marcação de hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis e óleos para diversas aplicações.

O invento US6811575-B2 (HO, K. S.; CHEN, Y. M. Method for marking hydrocarbons with anthraquinones. 02 nov. 2004) descreve um método para a marcação de um hidrocarboneto líquido de petróleo. O problema consiste em encontrar um método melhorado para a marcação de hidrocarbonetos de petróleo com compostos que têm um máximo de absorção acima de 700 nm. O método é baseado na adição de um corante ao hidrocarboneto líquido de petróleo, sendo pelo menos um corante selecionado a partir do grupo que consiste de antraquinonas 1,4,5,8-tetra-antraquinona e dímeros. A tecnologia envolvida na detecção da marcação utiliza corantes adicionados aos hidrocarbonetos em diferentes proporções que variam de 0,01 a 10 ppm. A faixa do comprimento de onda máximo de absorção referente ao corante no hidrocarboneto de petróleo varia de 720 a 850 nm e a marcação não apresenta alteração de cor no produto marcado. Quando os corantes são adicionados de forma combinada ao hidrocarboneto de petróleo eles são escolhidos com máximos de absorção em comprimentos de onda diferentes. Os corantes são detectados por exposição do hidrocarboneto marcado a um equipamento de detecção capaz de calcular as concentrações de corante e as proporções de concentração no hidrocarboneto. Espectrofotômetros típicos conhecidos na literatura são capazes de detectar os corantes utilizados no método do presente invento quando estão presentes a um nível de pelo menos 0,01 ppm. O tratamento com técnicas quimiométricas e por vários métodos de regressão linear são utilizados para reduzir a relação sinal-ruído. O objetivo principal é o combate à Sonegação fiscal. As desvantagens observadas são quanto a dificuldade de preparação e custo do método. Quando o método de detecção não exigir qualquer manipulação química do hidrocarboneto marcado, a

amostra pode ser devolvida à sua fonte depois dos testes, eliminando a necessidade de manuseamento e eliminação de produtos químicos perigosos, portanto, esta é uma vantagem pertinente.

Outras 10 patentes que também fornecem informações semelhantes dentro do tema de pesquisa “Marcadores de combustíveis” e que não foram detalhadas estão listadas a seguir por ordem de relevância: NOWAK, A. V. Analyzing marker dyes in liquid hydrocarbon fuels. US 4918020 A, 17 abr. 1990); WILKINSON, T. G.; DORLAND, E. Marking fuel for authentication using quantitative and binary markers. US8592213-B2 , 26 nov. 2013; GREEN, G. D.; SWEDO, R. . J.; BUTTERICK, R. Bisphenol a compounds useful as markers for liquid hydrocarbons and other fuels and oils. US20140179955-A1, 26 jun. 2014; ASGAONKAR, A. S. Colorless petroleum marker dyes. US20020038064-A1, 28 mar. 2002; NOWAK, A. V. Method for detecting a marker dye in aged petroleum distillate fuels. US5304493-A, 19 abr. 1994; PARKERS, J.; PARKERS, M. Improved fuel markers. EP2738154-A1, 04 jun. 2014; FRISWELL, M. R. Method of preparing and utilizing petroleum fuel markers. EP0803563-A1, 29 out. 1997; FREDERICO, J. J.; DOSHL, H. A. Method for detecting acid- and base-extractable markers. US005962330-A, 05 out. 1999; ASHER, W. E.; CLARKE, R. H.; FARAHAT, M. S. Apparatus for marking and identifying liquids. US006881381-B1, 19 abr. 2005; NOWAK, A. V. Method for determining adulteration of gasolines. US005358873-A, 25 out. 1994.

Os documentos acima apresentados não citam nem sugerem nanocristais pontos quânticos detectáveis por fluorímetro para marcação de derivados de petróleo, não citam nem 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, sendo desejável a produção de marcadores que apresentem maior eficiência na

marcação, identificação e caracterização de derivados de petróleo, principalmente combustíveis.

### **Sumário da Invenção**

5 A presente invenção descrevem uma de suas realizações um método de marcação e identificação de derivados de petróleo, além de processo de produção de nanocristais, obtidos preferencialmente por metodologia de química coloidal, capazes de emitir fluorescência em comprimento de onda específico, possuindo alta fotoestabilidade.

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

15 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 comprimento de onda definido e elevada fotoestabilidade; não utiliza fosfinas orgânicas na síntese as  
20 quais possuem alta toxicidade; estabilidade elevada em contato com o ar e viscosidade característica.

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

30 Em uma realização preferencial, os nanocristais/nanomateriais são compostos de Seleneto de Cádmio, Seleneto de Zinco, Telureto de Cádmio, Telureto de Zinco ou qualquer outro semiconductor fluorescente com propriedades óticas de mesma natureza também capazes 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, neste trabalho especificamente o diesel.

- 5 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:

- 10 a) preparo de meio reacional único contendo os precursores;  
 b) adição de agente estabilizante em meio reacional único contendo precursores;  
 c) adição de solvente de coordenação a meio reacional contendo precursores e agente estabilizante;  
 15 d) aquecimento e agitação do meio reacional contendo os precursores, agente estabilizante e solvente de coordenação;  
 e) refluxo para condensação do meio reacional;  
 g) diluição das dispersões coloidais de pontos quânticos em tolueno ou diesel;  
 20 h) exposição sob luz ultravioleta (UV) ou visível por tempo determinado.

Em uma realização preferencial, os precursores do meio reacional são óxido de cádmio (CdO) e selênio elementar (Se), o estabilizante é ácido oleico e o solvente de coordenação é hexadecano.

- 25 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; o hexadecano está na quantidade de 50 mL para o meio reacional.

Em uma realização preferencial, os meios reacionais são aquecidos na faixa de temperatura de 200°C a 220°C.

- 30 Em uma realização preferencial, as dispersões coloidais de pontos quânticos são diluídas em tolueno em proporções de 30 µL da síntese para

2970 $\mu$ L de tolueno; a fluorescência dessas dispersões são detectadas quando as mesmas são expostas à luz ultravioleta (UV – comprimentos de onda de 365 nm) ou visível (comprimentos de onda variam com a necessidade da análise e neste trabalho são utilizados comprimentos de onda de até 525 nm).

- 5 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.

### **Breve Descrição das Figuras**

- 10 Figura 1: Distribuição por relevância com indicador temporal das dez patentes mais relevantes referentes a marcador de combustível - “FuelMarker”, segundo o [google.com/patentes](http://google.com/patentes).

Figura 2: Aparato experimental de síntese em tempo real.

Figura 3: Esquema ilustrativo da metodologia de síntese.

- 15 Figura 4: Representação dos procedimentos experimentais até a obtenção da diluição das amostras.

Figura 5: Equipamento de bancada: fluorímetro sofisticado de marca Perkinelmer LS55 para caracterização em laboratório.

- 20 Figura 6: Equipamento portátil: fluorímetro de marca OceanOptics HR2000 para análise em campo.

Figura 7: Resultado em triplicata de nanomarcadores de CdSe em hexadecano (a) sem e (b) com incidência da luz UV.

- 25 Figura 8: Fotografias da Síntese de CdSe em tempos de aquecimento diferentes (a) sem e (b) com incidência da luz UV. Síntese de CdSe na temperatura em 210 °C imediatamente após estabilização e mais 12 alíquotas retiradas em tempos diferentes até 90 minutos após a primeira coleta, mostrando estabilidade dos pontos quânticos obtidos pela manutenção da cor de emissão.

- 30 Figura 9: Repetição do padrão no perfil espectral de uma mesma síntese de CdSe imediatamente após estabilização da temperatura em 210 °C e 90 minutos após. O resultado espectral concorda com a ilustração da figura 9.

Figura10: Amostra de CdSe diluída em tolueno excitada em comprimentos de onda diferentes, 365 e 465 nm.

Figura11: Espectro de uma amostra de CdSe com diluições em hexadecano (Volume:Volume) de 1:10, 1:100 e 1:1000.

5        Figura12: Espectro do diesel puro e diesel com marcador na proporção (Volume:Volume) 1:10:100 de CdSE:diesel:tolueno.

Figura 13: Espectro de uma mistura de CdSe, diesel e hexadecano (1:10:100)excitada em comprimentos de onda diferentes, 365, 465 e 495 nm.

10        Figura14: Aplicação do nanomarcador de CdSe em diesel sintetizados em três semanas diferentes, mostrando que o marcador envelhecido fluoresce com intensidade maior, ou seja, a passagem do tempo é benéfica para a marcação.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

15        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 metodologia de único recipiente por química coloidal, capaz de emitir fluorescência em comprimento de onda específico e definido para um mesmo material, possuindo alta  
20        fotoestabilidade.Os pontos quânticos de forma geral são capazes de emitir fluorescência em diversos comprimentos de onda do visível para um mesmo material dependendo de sua metodologia de síntese, sendo mais viável e barato que os métodos existentes no estado da técnica. Em uma realização preferencial, os nanocristais produzidos são pontos quânticos (*quantum*  
25        *dots*).Entretanto, qualquer outro material luminescente também poderia ser usado.

      Numa realização preferencial, os nanocristais sintetizados e incorporados aos derivados de petróleo são pontos quânticos de Seleneto de Cádmio ou Zinco, ou ainda Telureto de Cádmio ou Zinco. O telureto de zinco  
30        apresenta 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.

### **Exemplos**

#### **Reagentes Empregados**

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

- 10 Óxido de Cádmio (CdO)
- Selênio (Se)
- Ácido Oléico
- Hexadecano
- Tolueno
- 15 Diesel

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

A metodologia de síntese de pontos quânticos de CdSe em um único reator ou recipiente ("OnePot") já vem sendo abordada na literatura (YUAN, Y.; RIEHLE, F. S.; GU, H.; THOMANN, R.; URBAN, G.; KRÜGER, M. Critical Parameters for the Scale-Up Synthesis of Quantum Dots. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 10, p. 6041–6045. 2010) (PICKETT, N. L.; MASALA, O.; HARRIS, J. Commercial Volumes of Quantum Dots: Controlled Nanoscale Synthesis and Micron-Scale Applications. Material Matters, v.3, a.1, p. 1-7. 2011), mas a utilização neste trabalho do hexadecano sem necessidade de semente para induzir a formação dos cristais trouxe uma nova abordagem de síntese que, até onde foi pesquisado, ainda não possui referência na literatura. Dessa forma o uso de hexadecano como meio reacional único atribuiu um caráter inovador à síntese deste trabalho e gerou resultados de produto inédito.

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

A síntese consistiu na preparação de um meio reacional contendo todos os percussores em um único balão volumétrico de 2 vias, conforme ilustrado na Figura 2. Este sistema reacional foi composto pelo solvente de coordenação hexadecano, e nele foram adicionados os percussores CdO(s) e Se<sup>o</sup>(s) e o agente estabilizante ácido oleico. Os percussores foram solubilizados em hexadecano em frascos separados, de forma que o frasco "A" continha 0,308 g (2,4 mmol) do precursor óxido de cádmio em pó (CdO(s)), previamente pesado em balança analítica, solubilizado em 30 mL do solvente de coordenação hexadecano e 1 mL (4,8 mmol) do agente estabilizante ácido oleico. Já o frasco "B" continha 0,095 g (1,2 mmol) do precursor selênio elementar (Se<sup>o</sup>(s)), previamente pesado em balança analítica, solubilizado em 20 mL do solvente de coordenação hexadecano. Os percussores, solvente de coordenação e agente estabilizante estavam em condições normais de temperatura e pressão no momento inicial da síntese. Após as homogeneizações iniciais as misturas contidas nos frascos "A" e "B" foram misturadas e iniciou-se a síntese com aquecimento e agitação. O aquecimento para atingir a temperatura de síntese foi feito a partir de uma manta de aquecimento com agitação, acoplada ao balão volumétrico com um condensador também acoplado, mantendo-se todo o sistema fechado utilizando septos de borracha para fechar as vias abertas do balão e do condensador. A síntese ocorreu em harmonia com um banho térmico para que houvesse a condensação dos compostos voláteis. O sistema reacional foi aquecido e mantido sob agitação e aquecimento entre uma faixa de temperatura de 200 a 220 °C até que não se viam reagentes depositados nos fundos dos balões (tempo de aproximadamente 30 minutos dependendo do tempo que se leva para estabilizar a temperatura na manta a 210 °C). Por fim a síntese foi armazenada em frascos âmbar à temperatura ambiente. A representação do aparato experimental e o esquema da metodologia de síntese estão ilustrados nas Figuras 2 e 3.

Quando o procedimento de síntese foi concluído, obteve-se uma amostra final que foi armazenada para futuras análises. Esta amostra neste trabalho foi denominada síntese mãe. A síntese mãe consistiu na matriz de onde foram retiradas alíquotas para a realização das diluições. As diluições que foram feitas a partir desta matriz possuíam uma proporção em volume de síntese mãe para outra proporção em volume de diluente como tolueno (T), gasolina (G), diesel (D) entre outros. Especificamente neste trabalho as diluições foram realizadas na maior parte dos casos em tolueno, pois ele não apresenta perfil de fluorescência para excitações na região do visível. Na realização das aplicações dos nanomarcadores em combustíveis estas diluições foram feitas no próprio combustível. Também foi adotada uma nomenclatura para as diluições, assim, o termo “dl01” é referente à diluição de 1:10 (Volume:Volume), o termo “dl02” é referente à diluição de 1:100 (v:v), “dl03” é referente à diluição de 1:1000 (v:v), ou seja, a parte numérica da nomenclatura representa o expoente da potência na base 10 (Figura 4).

#### Metodologia da Caracterização Óptica

A caracterização por espectroscopia de absorção eletrônica no UV-Vis foi realizada no espectrofotômetro da marca ThermoScientific, com o objetivo de identificar inicialmente a presença de compostos fluorescentes e em que região do espectro absorve maior intensidade de luz, destacando-se o primeiro máximo de absorção. Na caracterização espectroscópica de emissão foi utilizado o espectrofluorímetro de bancada da marca Perkinelmer LS55 (Figura 5) para identificar o perfil de fluorescência dos combustíveis puros e posteriormente dos combustíveis contendo o marcador com pontos quânticos. A varredura no espectrofluorímetro foi realizada aplicando-se o passo de 1 nm e o ajuste das fendas foi realizado de acordo com a necessidade de cada caracterização. Como equipamento auxiliar também foi utilizado o fluorímetro portátil da marca OceanOptics HR2000 (Figura 6) para comparação dos perfis de fluorescência obtidos no equipamento portátil e de bancada.

#### Avaliação dos Nanomarcadores

De forma preferencial realizou-se uma síntese de nanopartículas de CdSe em hexadecano em sistema com único recipiente, termo usado do inglês “one-pot”, sem a necessidade de adição de promotores. A primeira conclusão é visual, a predominância da cor amarela das amostras. Neste caso, foram feitas  
5 3 sínteses em dias diferentes com intervalos em média de um mês entre cada um. Observou-se que para a síntese mais recente (3ª) a intensidade de fluorescência ainda não foi alta como as outras (Figura 7). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em outras sínteses, até mesmo com metodologias diferentes, que quanto mais velha a síntese as suas propriedades  
10 óticas ficam mais intensas.

Em uma das sínteses foi realizado um teste que corresponde ao teste de verificação do crescimento dos pontos quânticos e resistência à temperaturas elevadas, só que neste caso foram feitas coletas de 3 em 3 minutos a partir do momento em que a temperatura da síntese estabilizou em 210°C após  
15 aumentar gradativamente. As coletas nos 15 minutos iniciais foram de 3 em 3 minutos, depois disso foram adotados intervalos maiores até o tempo final de 90 minutos para evitar o excesso de análise de amostras. Verificou-se com o teste que as amostras de nanomarcador de CdSe em hexadecano sintetizadas em um único reator apresentaram um mesmo padrão de cor laranja, como  
20 pode-se observar na Figura 8.

O mesmo perfil de fluorescência da primeira amostra coletada se repetiu até a última amostra coletada aos 90 min (Figura 9). Portanto, conclui-se que as amostras não tiveram alteração no perfil de fluorescência durante os 90 minutos de aquecimento a 210 °C, mostrando-se resistente ao aquecimento,  
25 diferente das amostras analisadas em outros métodos de síntese que eram prejudicadas por este aquecimento. Outro resultado interessante observado na Figura 9 é que as bandas se mantiveram bem definidas, com boa intensidade e estreitas, que é um resultado importante quando se compara o espectro de emissão de fluorescência de um ponto quântico com o espectro de um corante,  
30 pois em geral o espectro do ponto quântico apresenta uma banda de emissão de fluorescência mais estreita que a de um corante, a medida desse

estreitamento é conhecida como largura da banda a meia altura. A figura 10 também mostra a solidez dos resultados, pois mesmo variando-se em 100 nm o comprimento de onda de excitação o comprimento máximo de emissão da amostra permaneceu em 575 nm, e não houve variação significativa da intensidade da fluorescência. Esse é um resultado significativo, pois garante maior probabilidade de sucesso em questões de repetitividade e reprodutibilidade das análises.

#### Uso dos Nanocristais Pontos Quânticos Sintetizados como Nanomarcadores para Identificação de Adulterações em Diesel

10 Antes de iniciar o teste do nanomarcador no combustível diesel S-10 foram feitos espectros de emissão separados comparando uma síntese de CdSe em hexadecano em sistema com único reator diluída em tolueno em 3 proporções diferentes excitando com comprimento de onda de 365 nm. Os resultados da Figura 11 foram esperados, contudo a diluição dl01 apresentou

15 uma intensidade baixa devido ao fato de estar muito concentrada. Este fenômeno pode ser explicado pela teoria da espectroscopia, decorrente de sua alta densidade ótica, ou alta concentração de nanocristais, que proporciona uma absorvância elevada, o que faz a fluorescência gerada por um nanocristal ser rapidamente absorvida por outro nanocristal. Este fenômeno é denominado

20 supressão de fluorescência ou "*fluorescence quenching*". Assim, com uma absorvância elevada não se consegue excitar a amostra de forma apropriada, pois a luz incidente tem uma parte absorvida e outra desviada, e ainda pode ocorrer a reabsorção da própria luz emitida por partículas que compõem a amostra que não sofreram incidência direta da luz de excitação do fluorímetro e

25 com isso a medida de sua fluorescência fica prejudicada. Assim, quanto maior a densidade ótica, menor a quantidade de luz que atravessa a amostra (SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. 6ª. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009) (SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de Química

30 Analítica. Tradução da 8ª ed. Editora Thomson, 2006).

Foi também verificado o perfil de fluorescência do diesel puro e o perfil de uma amostra de diesel contendo o nanomarcador. Ambas as amostras foram excitadas nas mesmas condições de fendas e comprimento de excitação de 365 nm. Este resultado mostra a eficácia da marcação de combustíveis com nanopartículas tipo pontos quânticos (Figura 12).

Dispondo do perfil de cada amostra separadamente foi realizado um teste para verificar a interação entre uma mistura de nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único reator, diesel S-10 e tolueno. O espectro de emissão que se encontra na Figura 13 mostra o comportamento do perfil de fluorescência desta mistura quando varia-se o comprimento de onda de excitação. A proporção fixada de cada componente na mistura foi de 1 volume da síntese de CdSe, para 10 de diesel e 100 de tolueno, ou ainda, 1:10:100 de CdSe, diesel e tolueno, respectivamente. Analisando esta mistura de proporção fixa compreende-se que quando a excitação ocorre em comprimentos de onda mais próximos da região do ultravioleta, como, por exemplo, 365 nm, boa parte das moléculas que compõem a matriz do diesel que absorvem energia são excitadas e competem com a absorção das nanopartículas que originam o nanomarcador. Dessa forma, quanto mais longe da região do ultravioleta ocorrer a excitação, mais definido ficará o sinal da banda de emissão do nanomarcador.

Partindo-se do raciocínio de que excitando o nanomarcador com comprimento de onda maior, por exemplo, 525 nm, é possível obter uma definição mais precisa no sinal da fluorescência do nanomarcador, definindo-se assim as condições ideais de diluição e comprimento de onda de excitação realizando um teste comparativo final das 3 sínteses obtidas dos nanomarcadores de CdSe em hexadecano sintetizados em sistema com único recipiente diluídas em diesel. A melhor diluição foi a dl02 vista na Figura 11, já o melhor comprimento de onda de excitação foi o de 525 nm considerando-se que este é um comprimento de onda próximo ao máximo de emissão de fluorescência no nanomarcador, que é 575 nm. Desse modo, foram obtidos os perfis de fluorescência na Figura 14 de três sínteses de CdSe realizadas em

períodos diferentes fornecendo um sinal de fluorescência definido, característico da presença de um nanomarcador.

Os gráficos apresentados nas Figuras 12, 13, 14 e a Tabela 1 são exemplos de concretização do uso de nanocristais, mais especificamente pontos quânticos de seleneto de cádmio (CdSe), como nanomarcadores de diesel. Assim, os resultados apresentados nestas figuras demonstram que nanocristais, mais especificamente pontos quânticos, podem ser utilizados como marcadores de derivados do petróleo, como diesel pela detecção da fluorescência dos solventes marcados e não marcados.

A Tabela 1 apresenta resultados numéricos dos comprimentos de onda referentes aos máximos de emissão e das intensidades de fluorescência contidos no gráfico apresentado na Figura 12. Observa-se comprimento de onda de emissão em 575 nm para o produto marcado considerando-se que o fluorímetro utilizado apresenta comprimento de onda de excitação 365 nm para leitura da fluorescência ou emissão. Dessa forma, quando se utiliza o comprimento de onda de excitação de 365 nm, o diesel marcado com o nanocristal apresenta intensidade de fluorescência de 50 u.a., enquanto o diesel puro apresenta intensidade em torno de 10 u.a. Ou seja, o marcador presente na amostra torna sua intensidade 5 vezes mais forte. Assim, para efeitos práticos, pode-se estimar que um lote de diesel contendo marcador deve apresentar intensidade alta em comparação com diesel não marcado.

Tabela 1. Valores numéricos de intensidade de fluorescência medidas no comprimento de onda de 575 nm para o gráfico da Figura 12, com fendas de entrada e saída de 15 e 2,5 respectivamente.

Comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) (nm)	Comprimento de onda de emissão observado ( $\lambda_{em}$ ) (nm)	Intensidade de fluorescência do diesel puro medido no $\lambda_{em}$ (I) (u.a.)*	Intensidade de fluorescência do diesel marcado com CdSe medido no $\lambda_{em}$ (I) (u.a.)*
365	575	10	50

\*u.a. significa unidades arbitrárias.

Esses resultados são estabelecidos para uma dada diluição de marcador em diesel, pois diluições diferentes apresentam perfis espectrais diferentes que também são informações importantes para inferir sobre a adulteração dos combustíveis. Esse exemplo para a marcação de diesel pode ser estendido para marcação de qualquer outro derivado de petróleo, ampliando-se a utilização dos nanocristais testados.

A Figura 11 mostra que diferentes concentrações de marcadores resultam em intensidades de fluorescência distintas, estando correlacionadas com as diluições. Assim, a presença de nanocristais em um produto derivado do petróleo, no caso, o diesel, 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 nanocristal presente, principalmente quando se mantém uma correlação da fluorescência com a absorvância. A detecção semi-quantitativa é mais uma vantagem do marcador aqui proposto, por ser uma forma rápida, eficiente e de baixo custo na avaliação de um produto marcado.

#### Fluorescência Intrínseca dos Solventes e Combustíveis Puros

A Figura 12 mostra o espectro de emissão do diesel como combustível puro. Existem outros combustíveis e também outros solventes que apresentam perfis de fluorescência característicos: gasolina, querosene, etanol, aguarrás, entre outros. Percebe-se que o diesel puro apresenta intensidade de fluorescência expressiva com máximo da banda de emissão em 470 nm e uma banda muito larga. Já outros derivados de petróleo podem apresentar perfis de fluorescência mais simples ou mais complexos que o diesel, mas isso não é um problema para a marcação com pontos quânticos, pois o marcador pode ser sintetizado de forma que apresente um comprimento de onda de emissão máxima em uma região espectral diferente da região do produto que está querendo marcar. No caso específico do tolueno, a fluorescência quando trabalha-se com excitações na região do visível é inexistente. Isto indica que a diluição da síntese mãe dos nanomarcadores em tolueno é apropriada.

### Detalhamento da Caracterização Óptica das Amostras

Entende-se que quando dilui-se uma amostra, as proporções em volume são alteradas, e conseqüentemente a concentração do marcador na amostra diminui. Ou seja, em linhas gerais, quanto maior a emissão, maior a  
5 concentração do responsável pela emissão, exceto no caso da supressão de fluorescência, que ocorre quando uma amostra está concentrada o suficiente para comprometer as propriedades ópticas de sua análise. Os dois fenômenos anteriormente citados podem ser observados na Figura 11. Os comprimentos  
10 de onda que são escolhidos para fazer as excitações são fundamentais na caracterização óptica, pois quanto mais próximo da região de emissão de uma amostra pretende-se excitar, maior destaque é dado a esta em intensidade de fluorescência. No caso de avaliar uma mesma amostra excitando em  
15 comprimentos de onda diferentes, pode-se obter a informação do melhor comprimento de onda de excitação entre os escolhidos, como na Figura 13, mas existem técnicas espectroscópicas que permitem antecipar qual o melhor comprimento de onda de excitação para determinada amostra como as técnicas de espectroscopia de absorção e excitação.

### Determinação do limite de detecção espectrofotométrica.

Na determinação do limite de detecção dos nanocristais pontos quânticos de CdSe em diesel, realizou-se uma série de diluições em tolueno. O objetivo  
20 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.

25 Na Figura 11 o resultado obtido no espectro de emissão indicou que o limite de detecção para os pontos quânticos em tolueno foi de 0,1% (d103) em volume de síntese mãe por volume de tolueno, que não afeta a fluorescência do ponto quântico com relação as propriedades ópticas, ou seja, uma unidade de volume de síntese mãe para mil unidades de volume de tolueno.

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

### Reivindicações

1. Método de marcação e identificação de diesel, caracterizado por compreender a incorporação de pontos quânticos fluorescentes detectáveis por equipamento espectrofluorímetro no derivado de petróleo diesel; em que os pontos quânticos são do tipo Seleneto de Cádmio; em que os pontos quânticos de CdSe são produzidos por uma síntese compreendendo as seguintes etapas:

a) preparo de meio reacional único constituído pelo líquido hexadecano contendo os precursores de óxido de cádmio (CdO) e selênio elementar (Se);

b) adição de ácido oleico em meio reacional único contendo ambos os precursores;

c) aquecimento e agitação do meio reacional contendo os precursores, ácido oleico e hexano;

d) refluxo para condensação do meio reacional;

e) diluição dos pontos quânticos de CdSe sintetizados em diesel;

f) exposição sob luz ultravioleta (UV) ou visível;

em que 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; o hexadecano está na quantidade de 50 mL;

em que a síntese ocorre sob aquecimento entre 200°C e 220°C;

em que a síntese coloidal de pontos quânticos de CdSe são diluídas em tolueno em proporções de 30 µL da síntese para 2970 µL de tolueno;

em que o dito método consiste em excitar uma amostra compreendendo diesel e os marcadores de pontos quânticos de CdSe pela exposição à radiação eletromagnética ultravioleta em um comprimento de onda de excitação de 365 nm ou visível de 525 nm.

2. Método de marcação e identificação de diesel, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo comprimento de onda de excitação ser de 365 nm ou 525 nm.

3. Processo de produção de Pontos Quânticos de CdSe Marcadores de Diesel caracterizado por compreender as seguintes etapas:

a) preparo de meio reacional único constituído pelo líquido hexadecano contendo os precursores de óxido de cádmio (CdO) e selênio elementar (Se);

b) adição de ácido oleico em meio reacional único contendo ambos os precursores;

c) aquecimento e agitação do meio reacional contendo os precursores, ácido oleico e hexano;

d) refluxo para condensação do meio reacional;

e) diluição dos pontos quânticos de CdSe sintetizados em diesel;

f) exposição sob luz ultravioleta (UV) ou visível;

em que 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; o hexadecano está na quantidade de 50 mL;

em que a síntese ocorre sob aquecimento entre 200°C e 220°C;

em que a síntese coloidal de pontos quânticos de CdSe são diluídas em tolueno em proporções de 30 µL da síntese para 2970 µL de tolueno.

## Figuras

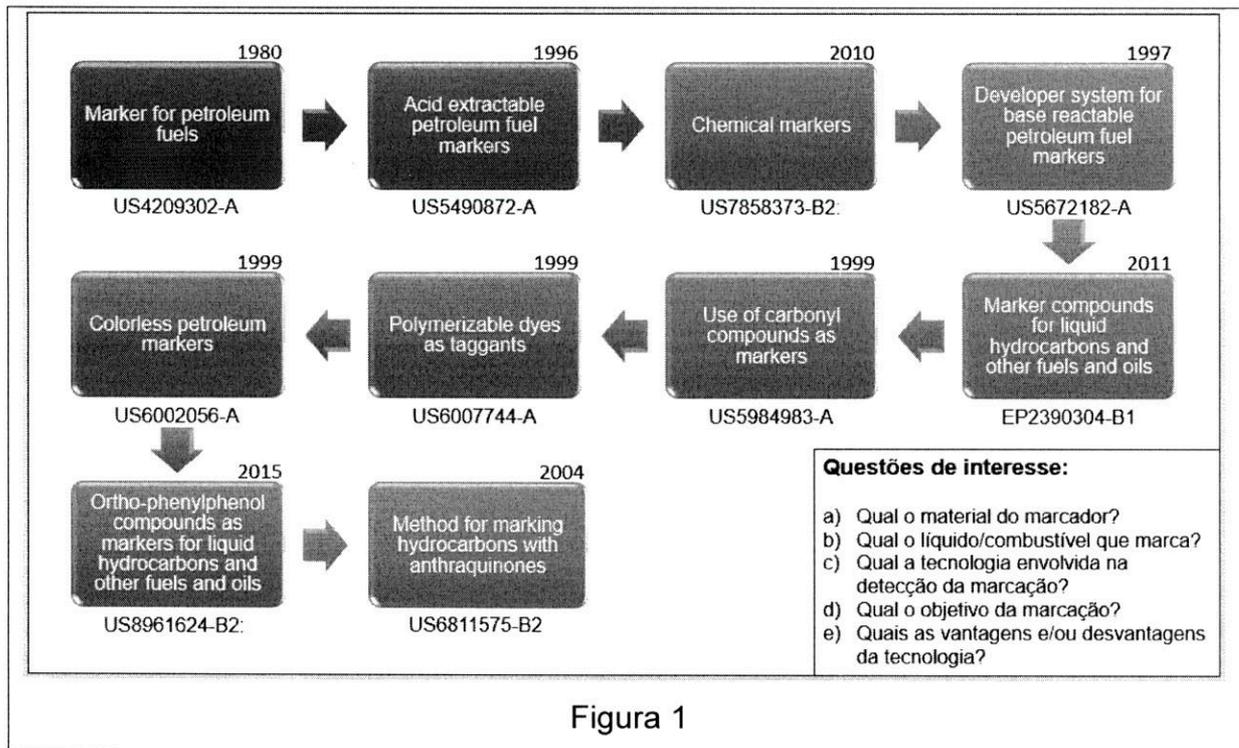


Figura 1

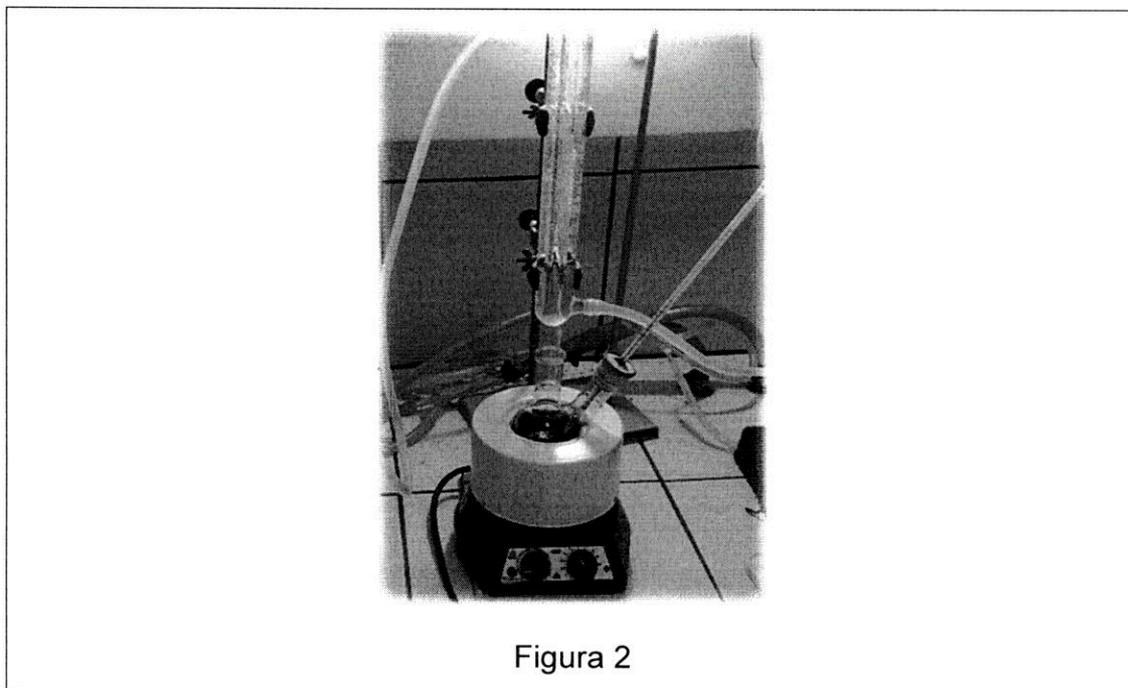
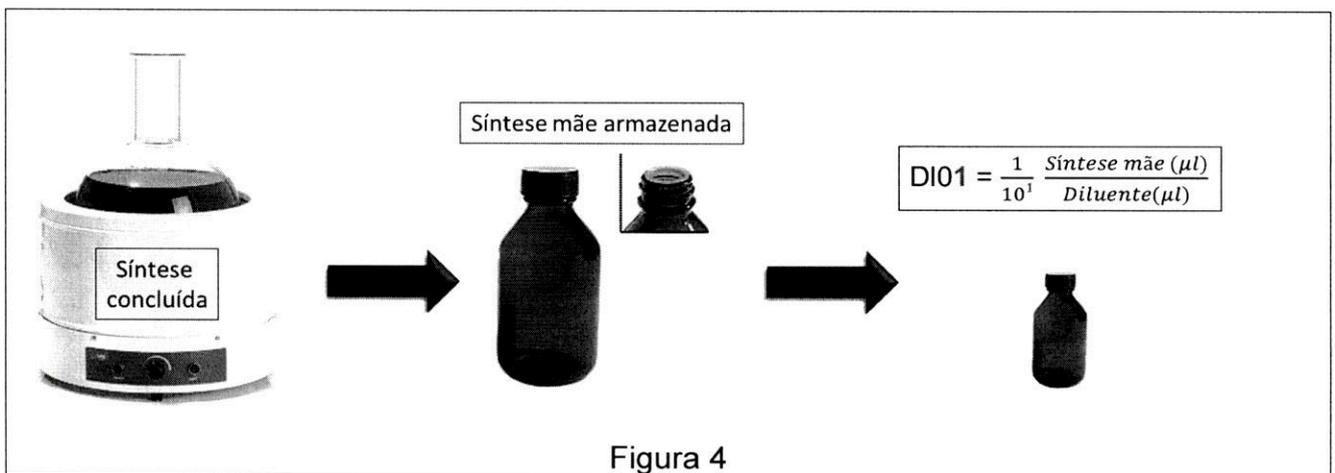
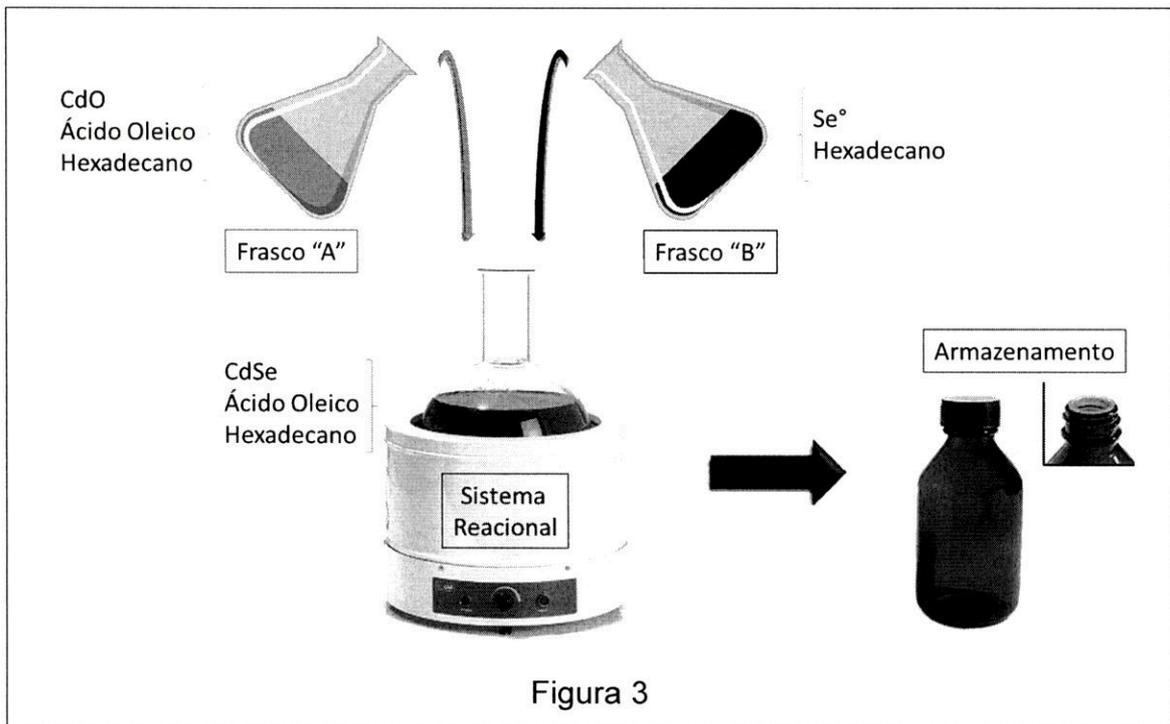


Figura 2



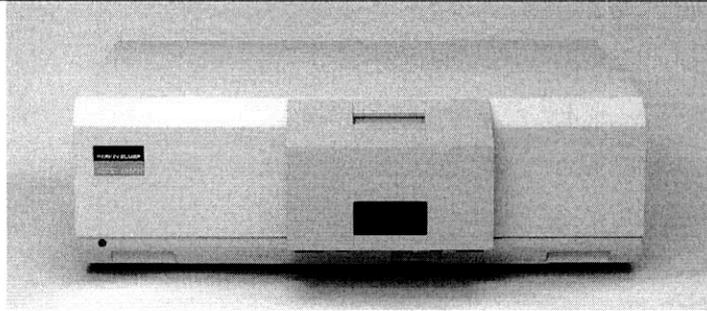


Figura 5



Figura 6

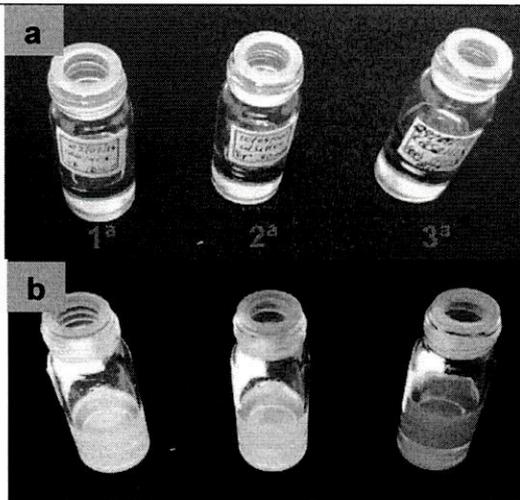


Figura 7

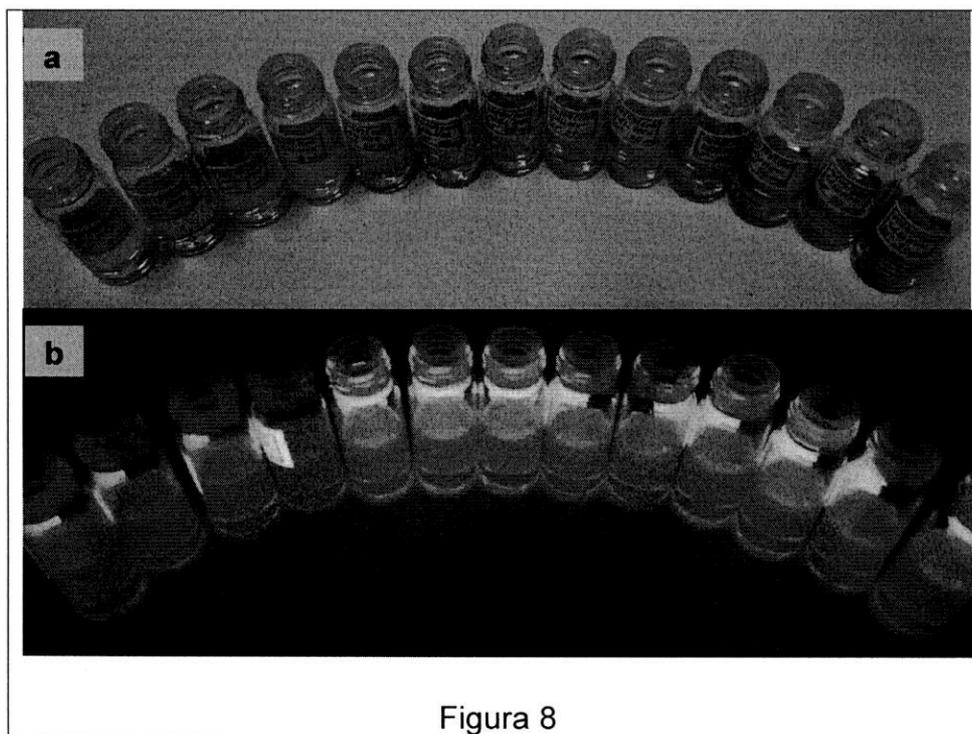


Figura 8

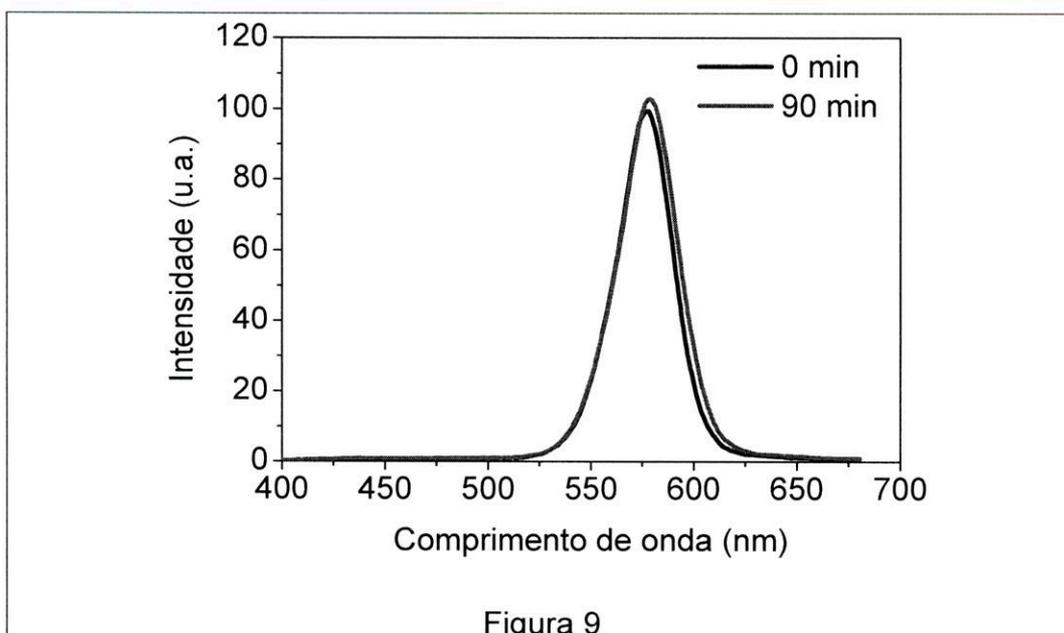


Figura 9

