



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

(21) BR 102018067681-4 A2



(22) Data do Depósito: 03/09/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 10/03/2020

(54) **Título:** SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO, RASTREIO E CONTROLE DE ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM SENSOR ÓPTICO, USO DO SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMERCIAL E MÉTODO DE DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMERCIAL

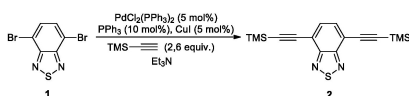
(51) **Int. Cl.:** C07D 403/14; C07D 413/14; C07D 417/14; C07D 421/14; G01N 33/28; (...).

(52) **CPC:** C07D 403/14; C07D 413/14; C07D 417/14; C07D 421/14; G01N 33/2882; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** ANGÉLICA VENTURINI MORO; FABIANO SEVERO RODEMBUSCH; VICTÓRIA GOULART ISOPPO.

(57) **Resumo:** SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO, RASTREIO E CONTROLE DE ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM SENSOR ÓPTICO, USO DO SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMERCIAL E MÉTODO DE DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMERCIAL A presente invenção descreve a utilização de triazol-benzocalcogenodiazóis como corantes orgânicos para marcação de combustível comercial, podendo ser utilizados para rastreabilidade e controle de adulteração do combustível devido à comprovação de sua ausência ou alteração de sua concentração, independente da substância utilizada para realizar a adulteração. A presente invenção descreve, também, o processo de obtenção do dito sensor óptico, assim como um método de detecção de adulteração de combustível comercial utilizando o dito sensor.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO, RASTREIO E CONTROLE DE ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM SENSOR ÓPTICO, USO DO SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMERCIAL E MÉTODO DE DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL COMERCIAL

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve a utilização de triazol-benzocalcogenodiazóis como corantes orgânicos para marcação de combustível comercial, podendo ser utilizados para rastreabilidade e controle de adulteração do combustível devido à comprovação de sua ausência ou alteração de sua concentração independente da substância utilizada para realizar a adulteração.

Antecedentes da Invenção

Marcadores de Combustível

[0002] A gasolina é o segundo derivado de petróleo mais comercializado no Brasil, perdendo apenas para o óleo diesel, e a sua regulamentação e controle de qualidade são feitos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A gasolina A, vinda diretamente da refinaria e sem aditivos, não é comercializada no Brasil. A gasolina encontrada nos postos do país é uma mistura de etanol anidro e gasolina refinada (gasolina C). O teor de etanol anidro adicionado é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), sendo de 20 a 25 % do volume total da gasolina comercial. A quantidade de etanol adicionada é de extrema importância, visto que adulterações deste fator podem ocasionar até mau funcionamento dos veículos.

[0003] Os solventes normalmente utilizados na adulteração da gasolina são hidrocarbonetos aromáticos, leves e pesados, que na verdade são constituintes

da gasolina, sendo assim mais difícil de detectar uma possível alteração. Dentre outros tipos de adulterantes, a adição de etanol em excesso é muito comum e, segundo a ANP, em 2017, esta fraude correspondeu a 50% do total de adulterações encontradas. A adição de metanol é mais uma das opções, sendo que, nos primeiros meses de 2018, cinco infrações foram registradas no comércio de combustíveis com metanol em excesso.

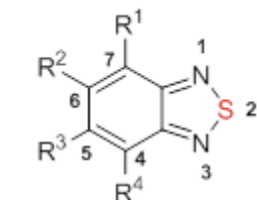
[0004] Para detectar estas adulterações na gasolina, a ANP realiza diversos estudos físico-químicos que incluem densidade relativa, destilação, medida de octanagem (*MON – motor octane number* e *RON – research octane number*), ponto de fulgor entre outros e, mesmo assim, muitas das amostras aprovadas possuem adulterações.

[0005] O desenvolvimento de corantes marcadores orgânicos é uma prática importante. De forma semelhante ao que ocorre nos Estados Unidos e na União Europeia, o uso destes marcadores em combustíveis e/ou solventes, no Brasil, vem combatendo de forma eficiente a adulteração e, conseqüentemente, permitindo maior controle na comercialização. Segundo o regulamento técnico da ANP, é obrigatória a adição de um marcador em concentração não superior a 50 mg L^{-1} (50 ppm) a solventes e derivados do petróleo (Resolução ANP Nº 40/2013). A ausência ou modificação da concentração do marcador de um combustível indica que o mesmo foi adulterado e, conseqüentemente, a sua utilização é imprópria. A adição do marcador no combustível 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.

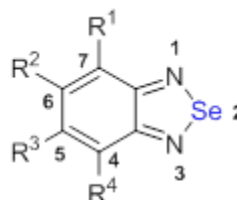
Benzocalcogenodiazóis

[0006] Os compostos contendo o núcleo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) (1) e 2,1,3-benzoselenodiazol (BSD) (2) têm recebido muita atenção nos últimos anos, particularmente na última década, em razão da sua aplicação como

fungicida, herbicida, bactericida, regulador de genes, materiais fluorescentes e condutores orgânicos.



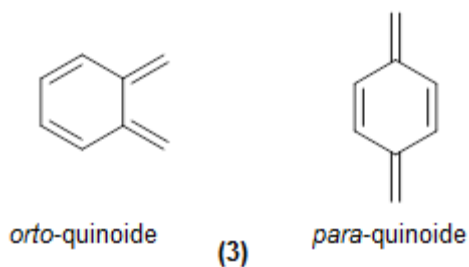
2,1,3-benzotiadiazol
(1)



2,1,3-benzoselenodiazol
(2)

[0007] Dentro da química dos compostos luminescentes, compostos contendo os núcleos BTD e BSD possuem aplicações diversas, tais como marcadores de células, células solares, sensores de metais, fluoróforos mecanocrômicos, sensores para heparina entre outros. A grande relevância na química dos compostos luminescentes se dá porque esses sistemas possuem alto potencial de redução e afinidade eletrônica, e seus derivados são, geralmente, fluoróforos eficientes, que são capazes de serem excitados na luz visível, e possuem grandes deslocamentos de Stokes. Além disso, a BTD é fortemente retiradora de elétrons, o que gera sistemas que são bons candidatos para carregadores de elétrons em diodos orgânicos, e fortemente acceptora de elétrons em materiais condutores. A forte polarização no sentido do anel tiadiazol faz com que os materiais com BTD tenham estruturas cristalinas organizadas.

[0008] As moléculas de benzocalcogenodiazol apresentam configuração quinoide, como representado em (3), o que fornece características únicas a estes compostos. O anel quinoide pode ser encontrado em diversos corantes, tanto o *orto*-quinoide quanto o *para*-quinoide. Um quinoide pode ser imaginado como uma estrutura cíclica com ligações duplas conjugadas e esta conformação eletrônica, com a deslocalização da conjugação π , tem por consequência um deslocamento importante nos comprimentos de onda de absorção. Por tudo isso, a conformação quinoide dos anéis representa uma potente ferramenta para a síntese de cromóforos.



[0009] As formas aromáticas e quinoide não são energeticamente equivalentes, porém os valores de energia são próximos. Na maior parte dos casos, a configuração quinoide apresenta uma diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (*band gap*) menor que a configuração aromática correspondente e, desta forma, a configuração quinoide é mais estável que sua estrutura aromática homóloga, assim como já demonstrado em estudos de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN de ^{13}C).

[0010] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0011] O documento US 5358873 revela um método para identificação de adulteração de gasolina pelo uso de Rodamina B como sensor óptico/marcador em combinação com um suporte sólido orgânico, a saber, Sílica Flash. A identificação da adulteração se dá pela variação da concentração deste marcador quando interage com o suporte sólido. O corante só é quantificado por cromatografia ao ser retirado do suporte sólido.

[0012] O documento US 5229298 revela um método para analisar a adulteração de combustíveis líquidos pela concentração dos marcadores nitrogenados 1-(4-morfolino)-a-naftilaminopropano e 3-b-naftilaminopropano. A concentração destes marcadores nos combustíveis é utilizada para garantir o teor da mistura e, conseqüentemente, verificar adulteração por variação de concentração ou não. A determinação da concentração do marcador é realizada através da técnica de cromatografia gasosa equipada com detector de fosforescência para nitrogênio.

[0013] O documento US 5958780 revela um método de inclusão de corantes marcadores miscíveis em gasolina e outros solventes coprodutos da destilação

do petróleo, seguido da subsequente análise da concentração do corante marcador, através da técnica de espectroscopia de absorção.

[0014] O documento US 2014087359 revela a aplicação de um método para detecção de querosene em gasolina e combustível adulterados utilizados em motor spirit, turbina de avião e motores a diesel. O invento relata a detecção de querosene em intervalo de concentração definido, usando moléculas sulfonadas intrinsecamente presentes no combustível como marcador. O invento utiliza, então, a metodologia de fluorescência intrínseca do combustível.

[0015] O documento US 5998211 descreve o uso de marcadores livres de metal ou contendo elementos metálicos como, por exemplo, naftocianinas, complexos de níquel, aminas aromáticas, corantes polimetínicos, que têm seu máximo de absorção e de emissão na região entre 600-1200 nm. O invento utiliza-se destas classes de corantes para marcar 15 líquidos diferentes, incluindo gasolina e mais derivados de petróleo, aplicando a técnica de espectroscopia de absorção e de emissão de fluorescência para a detecção dos marcadores. O invento visa, então, a rastreabilidade a partir da marcação com compostos orgânicos, não citando a utilização destes compostos para verificação de adulteração dos combustíveis estudados.

[0016] O documento CA 2281213 revela um método para marcação invisível, para finalidade de identificação subsequente, de vários hidrocarbonetos, como petróleo bruto, gásóleo, óleo de aquecimento, querosene, óleos lubrificantes, ceras, combustível para aviões e, em particular, gasolina, notadamente utilizando corantes visíveis e incorporando um ou mais corantes visíveis a níveis mínimos, de modo que não possam ser detectados visualmente pelo olho humano. Os corantes visíveis que possuem alta solubilidade em hidrocarbonetos de petróleo e máxima absorção em comprimentos de onda na faixa visível de 550-700 nm são utilizados para tais marcações invisíveis. Os corantes visíveis, embora empregados em níveis não visíveis, ainda são capazes de serem detectados de forma relativamente rápida e simples,

exigindo mínima instrumentação, gerando pouco resíduo e fornecendo resultados quantitativos sobre a concentração do corante.

[0017] O documento WO 9610620 descreve um método de marcação invisível para identificação de hidrocarbonetos de petróleo por meio da incorporação de um ou mais compostos fluorescentes no infravermelho. Determinados fluoróforos de infravermelho da classe das esquaraínas (derivadas do ácido esquárico), ftalocianinas e naftalocianinas são úteis para marcação invisível de hidrocarbonetos de petróleo, tais como petróleo bruto, óleos lubrificantes, ceras, gásóleo, óleo diesel, querosene e, em particular, gasolina. Os fluoróforos próximos do infravermelho são adicionados aos hidrocarbonetos em níveis extremamente baixos e são detectados por meio da exposição das composições de hidrocarbonetos marcados a radiações próximas do infravermelho com um comprimento de onda na faixa de 670-850 nm. A detecção se dá pelo uso de um espectrofotômetro de fluorescência.

[0018] O documento US 5225679 revela um método e um aparelho para o monitoramento de propriedades de combustíveis à base de hidrocarbonetos por meio da medição da presença e da quantidade de moléculas de componentes combustíveis na solução de combustível. A detecção é feita por meio da absorção associada aos modos vibracionais de assinaturas vibracionais associadas às moléculas de componentes combustíveis quando excitados na faixa de infravermelho médio. Em uma realização, a fonte de infravermelho médio ilumina o combustível *in situ* e um detector de largura de banda estreita associado a um modo de assinatura vibracional detecta a absorbância como uma indicação da presença e da quantidade do componente combustível na solução. Por meio da quantidade determinada de componente combustível e características conhecidas, as propriedades da solução combustível podem ser preditas. Em outra realização, o índice de octanos e a pressão de vapor para uma solução combustível também pode ser determinada *in situ* e em tempo real.

[0019] O documento US 4918020 descreve um método para analisar um corante marcador presente em gasolina na faixa de partes por milhão utilizando uma técnica de extração de fase sólida com a formação de um complexo colorido na coluna de extração assim como revela um método para detectar a adulteração de gasolina que contém o marcador.

[0020] O documento US 20050260764 descreve um aparelho e um método para a identificação e autenticação de produtos líquidos pela adição de um marcador anti-Stokes. A invenção apresenta um aparelho e um método para a identificação de um líquido, seja ele dinâmico ou estático, que inclui a adição de um marcador luminescente anti-Stokes a um líquido, seguido da exposição do composto a uma fonte de luz com um comprimento de onda conhecido e, então, detecção da emissão de um ou mais comprimentos de onda curtos do marcador, fazendo com que a identidade do líquido seja confirmada por meio do comprimento de onda emitido que é detectado e quantificado. A fonte irradiadora inclui, mas não é limitada a, laser e outras fontes de luz convencionais.

[0021] O documento BR 200401778 revela um método que compreende a adição de pelo menos um corante derivado de antraquinona substituído ao hidrocarboneto líquido de petróleo. O corante antraquinônico substituído tem um máximo de absorção na faixa de 690 a 1000 nm para aplicação como marcador. Senhores inventores, por gentileza, confirmar o número da patente fornecida.

[0022] O documento PI0401880 revela um método que compreende a adição de pelo menos um corante derivado de antraquinona substituída ao hidrocarboneto líquido de petróleo. O corante utilizado apresenta máximo de absorção na gama de 600 a 750 nm, para aplicação como marcador.

[0023] O documento PI0305751 descreve um método de adição de um corante derivado de antraquinona 1,4,5,8-tetrassubstituído e dímeros ao hidrocarboneto líquido de petróleo que possuem uma absorção máxima na faixa de 710 a 850

nm e pelo menos um corante visível com um máximo de absorção na faixa de 500 a 700 nm para aplicação como marcador.

[0024] O documento PI0205200 descreve um método para marcação invisível de um hidrocarboneto líquido de petróleo que compreende a adição de pelo menos um corante selecionado do grupo constituído por antraquinonas 1,4,5,8-tetrassubstituídas e dímeros de antraquinona ao óleo líquido de hidrocarboneto. O máximo de absorção do corante está na faixa de 710 a 850 nm.

[0025] Assim, 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

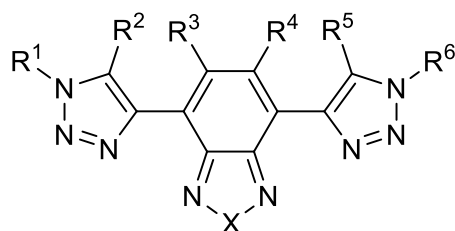
[0026] Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir da obtenção e utilização de triazol-benzocalcogenodiazóis lipofílicos como marcadores de segurança de combustível comercial permitindo, assim, a sua rastreabilidade e, conseqüentemente, seu controle de adulteração devido à comprovação da sua ausência ou alteração do marcador independente do tipo de substância que esteja sendo utilizada para realizar a adulteração.

[0027] Além disso, as características químicas de tais compostos permitem observar pequenas variações de polaridade do meio, sendo empregados com sucesso na detecção de concentrações de etanol anidro, diferentes daquelas preconizadas pela legislação vigente, em combustíveis.

[0028] As principais vantagens do invento relacionam-se à rastreabilidade do combustível marcado, permitindo a utilização de marcador fluorescente dentro da concentração exigida pela legislação vigente, marcação de segurança para detecção de adulteração de gasolina frente a qualquer agente que altere a concentração do marcador, detecção de adulteração de gasolina automotiva comum por utilização de concentração de etanol diferente da exigida pela

legislação vigente e utilização de uma técnica simples e direta para detecção de adulteração via espectroscopias de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência.

[0029] Em um primeiro objeto, a presente invenção descreve um sensor óptico para marcação, rastreamento e controle de adulteração de combustível compreendendo um triazol-benzocalcogenodiazol da estrutura a seguir:



em que

R_1 e R_6 são independentemente escolhidos do grupo que compreende grupamentos saturados tipo alquil, grupamentos alquil contendo insaturações, grupamentos conjugados e grupamentos do tipo aril ou benzil, substituídos ou não;

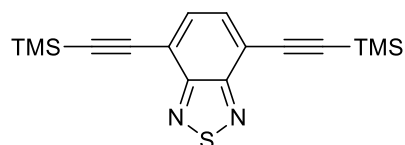
R_2 e R_5 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metil, etil, butil, *t*-butil, aril, -COOH, -COOMe, -COOEt, -COOBu, -COO*t*-Bu e -CONH₂;

R_3 e R_4 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metil, etil, butil, *t*-butil, aril e halogênios;

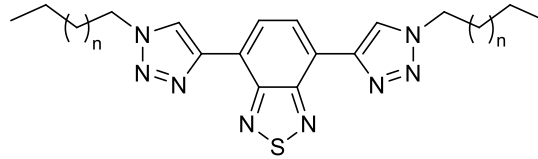
X é independentemente escolhido do grupo que compreende O, N, S, Se, e Te

[0030] Em um segundo objeto, a presente invenção descreve um processo de obtenção do dito sensor óptico compreendendo as etapas de:

(a) obtenção de um intermediário, em que o intermediário apresenta a seguinte fórmula:



(b) obtenção de produto da seguinte fórmula:



em que n é 1 ou 5

[0031] Em um terceiro objeto, a presente invenção descreve o uso do sensor óptico para marcação de combustível comercial permitindo rastreabilidade e controle de adulteração de diferentes combustíveis comerciais.

[0032] Em um último objeto, a presente invenção descreve um método de detecção de adulteração de combustível comercial compreendendo as seguintes etapas:

(i) obtenção de uma amostra de combustível contendo o sensor óptico, conforme definido no primeiro objeto;

(ii) medição de absorção e de emissão de fluorescência por técnica de espectroscopia na região do UV-Vis; e

(iii) comparação dos valores obtidos na etapa (ii) em relação aos valores de uma amostra controle;

em que a detecção da adulteração é feita por meio de ausência ou alteração da concentração do dito sensor.

[0033] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0034] São apresentadas as seguintes figuras:

[0035] A figura 1 mostra o esquema reacional de obtenção do intermediário.

[0036] A figura 2 mostra o esquema reacional de obtenção dos produtos finais.

[0037] As figuras 3 e 4 apresentam os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente, para o composto final de $n=1$.

[0038] As figuras 5 e 6 apresentam os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente, para o composto final de $n=5$.

[0039] A figura 7 mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos de $n=1$ ($4,71 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) (esquerda) e $n=5$ ($3,64 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) (direita) em solução de compostos orgânicos de diferentes constantes dielétricas

[0040] A figura 8 mostra os espectros de emissão de fluorescência dos compostos de $n=1$ ($4,71 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) (esquerda) e $n=5$ ($3,64 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) (direita) em solução de compostos orgânicos de diferentes constantes dielétricas (Slit Exc./Em.1,5 nm/3,0 nm).

[0041] A figura 9 mostra o estudo de limite de detecção dos compostos de $n=1$ (esquerda) e $n=5$ (direita) em hexano, em concentrações de 0,005, 0,05 e 0,5 ppm e Slits Exc./Em.10,0 nm/10,0 nm.

[0042] A figura 10 mostra o estudo de limite de detecção do composto de $n=1$ em (a) gasolina comum anidra, (b) gasolina comum, (c) gasolina aditivada anidra e (d) gasolina aditivada em concentrações de 0,005, 0,05 e 0,5 ppm e Slits Exc./Em.5,0 nm/5,0 nm.

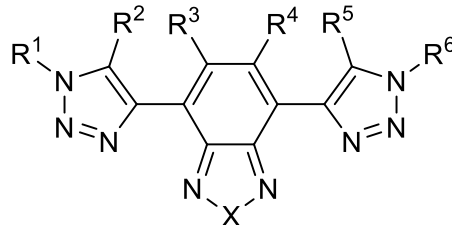
[0043] A figura 11 mostra o estudo de limite de detecção do composto de $n=5$ em (a) gasolina comum anidra, (b) gasolina comum, (c) gasolina aditivada anidra e (d) gasolina aditivada em concentrações de 0,005, 0,05 e 0,5 ppm e Slits Exc./Em.5,0 nm/5,0 nm.

[0044] A figura 12 mostra o estudo da aplicação como marcador de segurança para detecção de diferentes concentrações de etanol anidro em gasolina automotiva comum com concentração de 5 ppm do composto de $n=1$ (acima) e relação etanol adicionado vs. intensidade de fluorescência (abaixo). Slits Exc./Em.10,0 nm/10,0 nm.

[0045] A figura 13 mostra o estudo da aplicação como marcador de segurança para detecção de diferentes concentrações de etanol anidro em gasolina automotiva comum com concentração de 5 ppm do composto de $n=5$ (acima) e relação etanol adicionado vs. intensidade de fluorescência (abaixo). Slits Exc./Em.10,0 nm/10,0 nm.

Descrição Detalhada da Invenção

[0046] Em um primeiro objeto a presente invenção descreve um sensor óptico para marcação, rastreamento e controle de adulteração de combustível compreendendo um triazol-benzocalcogenodiazol da estrutura a seguir:



em que

R_1 e R_6 são independentemente escolhidos do grupo que compreende grupamentos saturados tipo alquil, grupamentos alquil contendo insaturações, grupamentos conjugados e grupamentos do tipo aril ou benzil, substituídos ou não;

R_2 e R_5 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metil, etil, butil, *t*-butil, aril, -COOH, -COOMe, -COOEt, -COOBu, -COO*t*-Bu e -CONH₂;

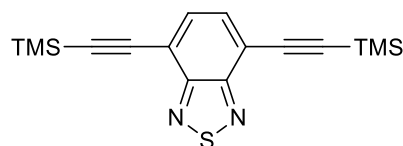
R_3 e R_4 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metil, etil, butil, *t*-butil, aril e halogênios;

X é independentemente escolhido do grupo que compreende O, N, S, Se, e Te

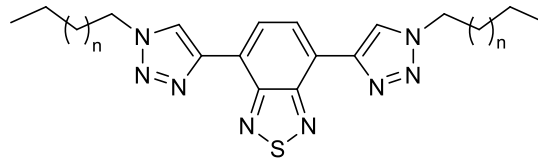
[0047] Em uma realização, o dito sensor óptico compreende R_1 e R_6 substituídos por grupos alquil C₄H₉ ou C₈H₁₇, R_2 , R_3 , R_4 e R_5 substituídos por H e X substituído por S.

[0048] Em um segundo objeto, a presente invenção descreve um processo de obtenção do dito sensor óptico compreendendo as etapas de:

(a) obtenção de um intermediário, em que o intermediário apresenta a seguinte fórmula:



(b) obtenção de produto da seguinte fórmula:



em que n é 1 ou 5.

[0049] Em uma realização, a etapa (a) compreende as etapas de:

- (i) reação de uma solução de BTD dibromado em trietilamina com $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, trifenilfosfina, iodeto de cobre e trimetilsililacetileno sob agitação a 90 °C por 4 h;
- (ii) evaporação do solvente;
- (iii) filtração do produto bruto em coluna de sílica; e
- (iv) concentração do produto sob pressão reduzida.

[0050] Em uma realização, a etapa (b) compreende as etapas de:

- (i) reação de uma solução do composto obtido pela etapa (a) em diclorometano, água e azida com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e ascorbato de sódio;
- (ii) adição lenta de TBAF em THF sob agitação em temperatura ambiente por 24h;
- (iii) extração com acetato de etila;
- (iv) lavagem da fase orgânica com solução de NaCl e secagem com MgSO_4 ;
- (v) filtração;
- (vi) concentração do produto sob pressão reduzida; e
- (vii) purificação por cromatografia *flash*.

[0051] Em um terceiro objeto, a presente invenção descreve o uso do sensor óptico para marcação de combustível comercial.

[0052] Em uma realização, a marcação do combustível comercial é para rastreio e detecção de adulteração do combustível comercial. Em uma realização, o dito combustível é gasolina comum.

[0053] Em um último objeto, a presente invenção descreve um método de detecção de adulteração de combustível comercial compreendendo as seguintes etapas:

(i) obtenção de uma amostra de combustível contendo o sensor óptico, conforme definido no primeiro objeto;

(ii) medição de absorção e de emissão de fluorescência por técnica de espectroscopia na região do UV-Vis; e

(iii) comparação dos valores obtidos na etapa (ii) em relação aos valores de uma amostra controle;

em que a detecção da adulteração é feita por meio de ausência ou alteração da concentração do dito sensor.

[0054] No contexto da presente invenção, grupamentos do tipo alquil saturados compreendem a estrutura $-C_nH_{2n+1}$, em que n varia de 1 a 20 e halogênios compreendem o grupo F, Cl, Br e I.

[0055] 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.

Exemplo 1 – Síntese, caracterização espectroscópica e fotofísica de triazol-benzocalcogenodiazóis

Etapa A

[0056] Em um tubo de Schlenk, contendo uma solução de BTB dibromado 1 (291 mg, 1 mmol) em 3 mL de trietilamina e atmosfera inerte, foram adicionados $PdCl_2(PPh_3)_2$ (35,1 mg, 0,05mmol, 5 % em mol), trifenilfosfina (26 mg, 0,10 mmol, 10 % em mol), iodeto de cobre (13 mg, 0,05 mmol, 5 % em mol) e trimetilsililacetileno (260 mg, 0,37 mL, 2,64 mmol e 2,6 equiv.). A mistura reacional foi agitada a 90 °C durante 4h. Depois deste período, o solvente foi evaporado e o produto bruto foi filtrado em coluna de sílica e concentrado sob pressão reduzida para ser imediatamente utilizado na etapa seguinte.

Etapa B

[0057] Em um tubo contendo uma solução de 0,5 mmol (164 mg) do intermediário, cuja rota de síntese é representada pelo esquema reacional ilustrado na Figura 1, em 5 mL de diclorometano, 5 mL de água e 1 mmol de azida, adicionou-se $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (13 mg, 0,05 mmol, 10 % em mol) e ascorbato de sódio (10 mg, 0,05 mmol, 10 % em mol). Posteriormente, adicionou-se 1 M de TBAF em THF (1,5 mL, 1,5 mmol, 3 equiv.) de forma lenta. A reação foi agitada em temperatura ambiente por 24 h e então extraída com acetato de etila (3x10 mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, seca com MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto (n=1 e n=2 da Figura 2) foi purificado por cromatografia flash.

[0058] Abaixo são apresentados os dados da caracterização espectroscópica dos compostos de interesse, comprovando a sua estrutura.

4,7-bis(1-butyl-1H-1,2,3-triazol-4-il) benzo[c][1,2,5]tiadiazol (n=1)

[0059] Sólido amarelo, 85 % rendimento, 162,4 mg. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8,74 (s, 2H), 8,68 (s, 2H), 4,51 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H), 2,06-1,98 (m, 4H), 1,50-1,41 (m, 4H), 1,01 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 152,3; 143,1; 126,1; 123,7; 122,6; 50,2; 32,3; 19,8; 13,5. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3117, 2959, 2933, 2852, 1582, 1451, 1224, 1055, 884, 853, 813, 618.

4,7-bis(1-octil-1H-1,2,3-triazol-4-il) benzo[c][1,2,5]tiadiazol (n=5)

[0060] Sólido amarelo, 89 % rendimento, 219,8 mg. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8,73 (s, 2H), 8,67 (s, 2H), 4,49 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H), 2,05-1,98 (q, 4H), 1,47-1,17 (m, 20H), 0,87 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 152,3; 143,1; 126,1; 123,7; 122,6; 50,5; 31,7; 29,0; 26,5; 22,6; 14,0. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3125, 2923, 2854, 1459, 1219, 1045, 884, 856, 805, 615

[0061] As Figuras 3 e 4 apresentam os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para o composto de n=1 e as Figura 5 e 6 apresentam os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para o composto de n=5, que confirmam a obtenção dos mesmos. Nos espectros de RMN de ^1H , entre 8,5 e 9,0 ppm, encontra-se os dois singletos referentes ao anel triazólico e ao núcleo BTB.

[0062] Para avaliar a funcionalidade como marcador de combustível e sensor óptico para adulteração do mesmo, fez-se necessário o estudo fotofísico prévio destes compostos em diferentes solventes. Os resultados encontram-se na Tabela I. Conforme observado na Figura 7, os compostos obtidos pelo Exemplo 1 apresentam máximo de absorção na região do violeta, com coeficientes de absortividade molar (ϵ) característicos do tipo π - π^* .

Tabela I. Dados dos compostos de n=1 e n=5 em diversos solventes.

Composto	Solvente	¹ λ_{abs}	² ϵ	³ λ_{em}
n=1	Hexano	141	3,89	493
	1,4-Dioxano	410	14,05	510
	Diclorometano	406	18,11	507
	Etanol	396	13,65	510
	Metanol	395	13,76	509
	Acetonitrila	400	13,13	510
	DMF	406	13,52	512
n=5	Hexano	418	6,13	475
	1,4-Dioxano	412	9,01	512
	Diclorometano	407	6,95	508
	Etanol	395	8,07	508
	Metanol	397	7,32	508
	Acetonitrila	403	6,61	512
	DMF	408	7,02	512

¹, ³ são os comprimentos de onda máximos de absorção e de emissão, respectivamente, dados em nm; ² é a absortividade molar dada em $10^4 \times L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

[0063] Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos n=1 e n=5 (Figura 8) foram obtidos utilizando-se os valores máximos de absorção apresentados na Tabela I. Os compostos apresentam bandas de emissão de fluorescência localizadas na região do azul-verde. Com exceção do hexano, os compostos apresentam valores significativos para o deslocamento de Stokes (\leq

100 nm), que é a diferença entre os máximos de emissão de fluorescência e de absorção na região do UV-Vis o que, no geral, é o encontrado para as moléculas que contém o núcleo BTB.

Exemplo 2 – Limite de detecção em hexano

[0064] Para avaliar a possibilidade de aplicação dos compostos como sensores de gasolina comum, estudaram-se os seus limites de detecção, já que no Brasil, segundo o regulamento técnico da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis), é obrigatória a adição de um marcador em concentração não superior a 50 mg L^{-1} (50 ppm) a solventes e derivados de petróleo (Resolução ANP Nº 40/2013) (Figura 9).

[0065] Os testes podem ser feitos em outros solventes. Entretanto, como o trabalho foi direcionado para a utilização como marcador de combustíveis, o hexano é o mais adequado porque que mimetiza a polaridade de combustíveis.

Exemplo 3 – Aplicação como marcador de segurança para gasolina comum pura

[0066] Para o teste de variação da concentração dos corantes em amostra real de combustível, foram utilizados quatro tipos de amostras: gasolina comum, gasolina comum anidra (sem álcool), gasolina aditivada e gasolina aditivada anidra (sem álcool) para o sensor $n=1$ (Figura 10) e $n=5$ (Figura 11).

[0067] Para a retirada do conteúdo alcoólico da gasolina, utilizou-se a metodologia de *salting-out*, que consistiu na utilização de uma solução saturada de NaCl, na proporção de 1:1 com a gasolina a ser analisada. Esta mistura foi colocada em um funil de separação e, após dez inversões, a mistura ficou em repouso por 15 minutos para a completa separação das fases. Após separar a gasolina da fração aquosa, esta ficou sob agitação na presença de sulfato de magnésio por 4 h, foi filtrada em funil com algodão e estocada em um erlenmeyer. Para a retirada do corante presente na gasolina, esta foi passada, em uma primeira etapa, em uma coluna cromatográfica com sílica 60 (230-400 Mesh), coletada em um erlenmeyer e colocada sob agitação com

carvão ativado por 2 h. Ao término, foi filtrada em funil com algodão e estocada em frasco âmbar.

Exemplo 4 – Aplicação como marcador de segurança para detecção de diferentes concentrações de etanol anidro em gasolina automotiva comum

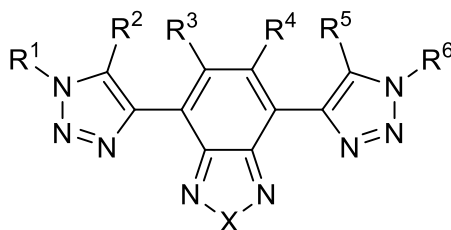
[0068] Com o objetivo de avaliar as propriedades fotofísicas dos compostos $n=1$ e $n=5$ como sensores ópticos para detecção de adulteração de combustíveis por adição de etanol fora do preconizado pela legislação brasileira, foram preparadas amostras com concentração de 5 ppm do corante, analisadas via espectroscopia de emissão de fluorescência utilizando Slit Em./Exc 10,0 nm/10,0 nm. Inicialmente, mediu-se apenas a gasolina comum com cada um dos corantes e, depois, adicionou-se porções de 1% de etanol (v/v) até chegar aos 10 % de etanol. Após, adicionou-se porções de 5 % até chegar a 50 % de etanol em gasolina comum (Figuras 12 e 13).

[0069] Nas gasolinas comuns anidras (sem etanol), foi feita a adição de porções de etanol absoluto, sendo de 1 % v/v até chegar em 10 % de etanol e, após, de 5 em 5 % até chegar em 50 % de etanol. Nas Figuras 12 e 13, observa-se que a adição de etanol faz com que a intensidade de fluorescência de ambos os marcadores diminua. Para o composto $n=1$, observa-se dois perfis distintos na faixa de 1 a 5 % e de 6 a 50% de etanol adicionado. Nestas duas faixas, pode-se observar relações lineares da intensidade de emissão de fluorescência com a adição de etanol. Por outro lado, o composto $n=5$ apresenta linearidade em somente uma faixa de 10 a 50 %. Estes comportamentos são de relevada importância, pois indicam a potencial aplicação destes sensores para a quantificação de etanol em gasolina comum.

[0070] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Sensor óptico para marcação, rastreamento e controle de adulteração de combustível **caracterizado** por ser um triazol-benzocalcogenodiazol compreendendo a estrutura a seguir:



em que

R_1 e R_6 são independentemente escolhidos do grupo que compreende grupamentos saturados tipo alquil, grupamentos alquil contendo insaturações, grupamentos conjugados e grupamentos do tipo aril ou benzil, substituídos ou não;

R_2 e R_5 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metil, etil, butil, *t*-butil, aril, -COOH, -COOMe, -COOEt, -COOBu, -COO*t*-Bu e -CONH₂;

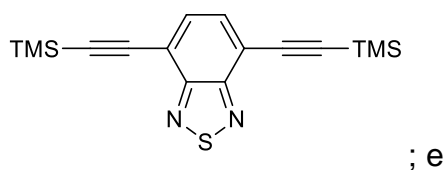
R_3 e R_4 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, metil, etil, butil, *t*-butil, aril e halogênios;

X é independentemente escolhido do grupo que compreende O, N, S, Se, e Te.

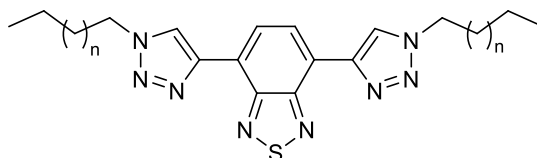
2. Sensor óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por R_1 e R_6 serem grupos alquil C₄H₉ ou C₈H₁₇, R_2 , R_3 , R_4 e R_5 serem H e X ser S.

3. Processo de obtenção de um sensor óptico, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** por compreender as etapas:

(a) obtenção de um intermediário, em que o intermediário apresenta a seguinte fórmula:



(b) obtenção de produto da seguinte fórmula:



em que n é 1 ou 5.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pela etapa (a) compreender as etapas de:

(i) reação de uma solução de BTB dibromado em trietilamina com $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, trifetilfosfina, iodeto de cobre e trimetilsililacetileno sob agitação a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h;

(ii) evaporação do solvente;

(iii) filtração do produto bruto em coluna de sílica; e

(iv) concentração do produto sob pressão reduzida.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pela etapa (b) compreender as etapas de:

(i) reação de uma solução do composto obtido pela etapa (a) em diclorometano, água e azida com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e ascorbato de sódio;

(ii) adição lenta de TBAF em THF sob agitação em temperatura ambiente por 24h;

(iii) extração com acetato de etila;

(iv) lavagem da fase orgânica com solução de NaCl e secagem com MgSO_4 ;

(v) filtração;

(vi) concentração do produto sob pressão reduzida; e

(vii) purificação por cromatografia *flash*.

6. Uso do sensor óptico, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** por ser para marcação de combustível comercial.

7. Uso do sensor óptico, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pela marcação ser para rastreamento e controle de adulteração de combustível comercial.

8. Uso do sensor óptico, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo dito combustível ser gasolina comum.

9. Método de detecção de adulteração de combustível comercial **caracterizado** por compreender as seguintes etapas:

(i) obtenção de uma amostra de combustível contendo o sensor óptico, conforme definido na reivindicação 1;

(ii) medição de absorção e de emissão de fluorescência por técnica de espectroscopia na região do UV-Vis; e

(iii) comparação dos valores obtidos na etapa (ii) em relação aos valores de uma amostra controle;

em que a detecção da adulteração é feita por meio de ausência ou alteração da concentração do dito sensor.

FIGURAS

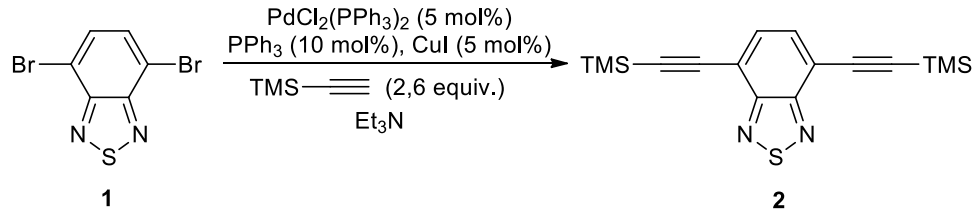


Figura 1

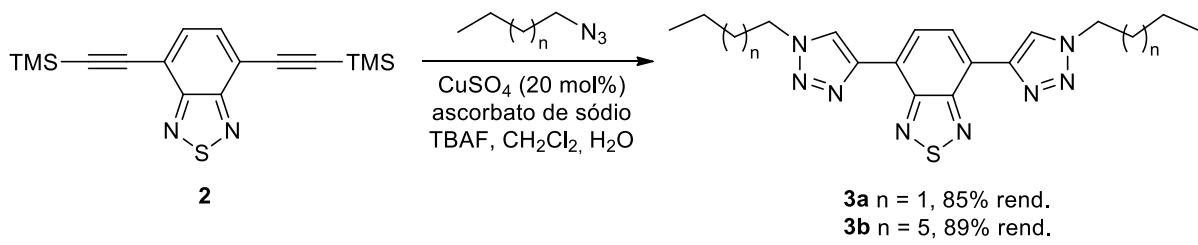


Figura 2

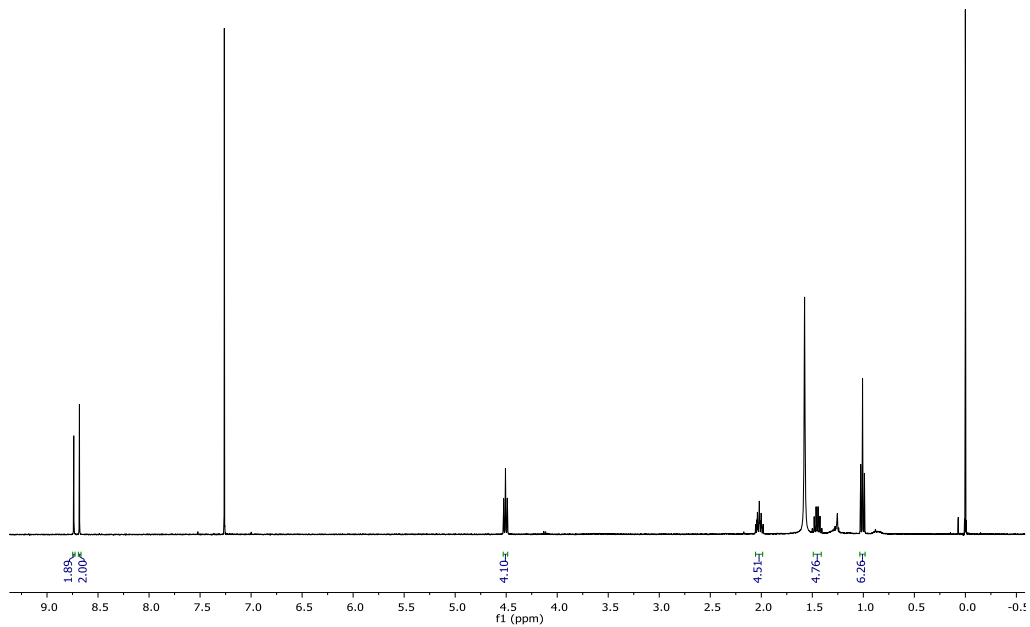


Figura 3

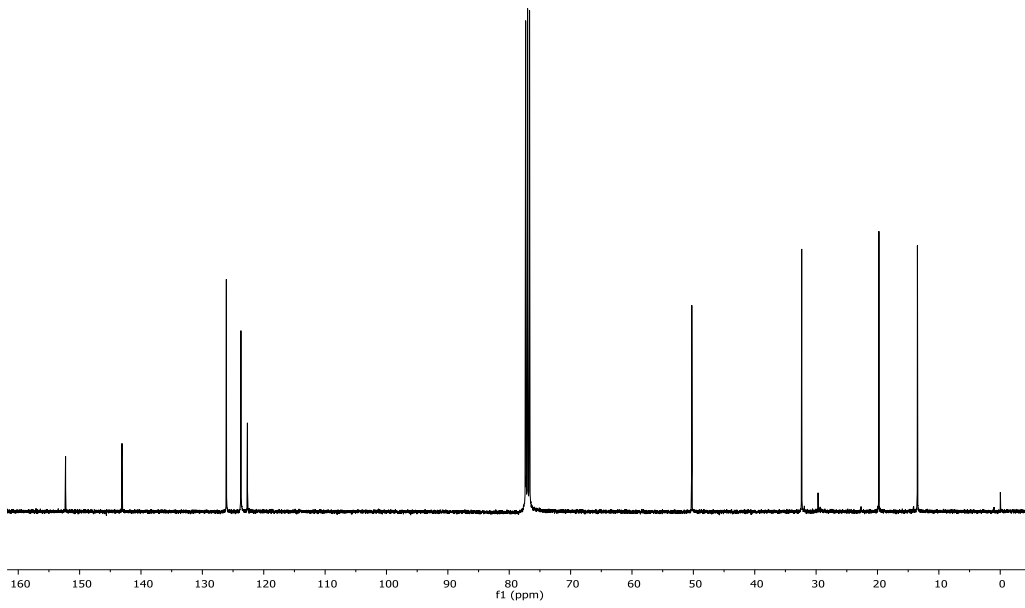


Figura 4

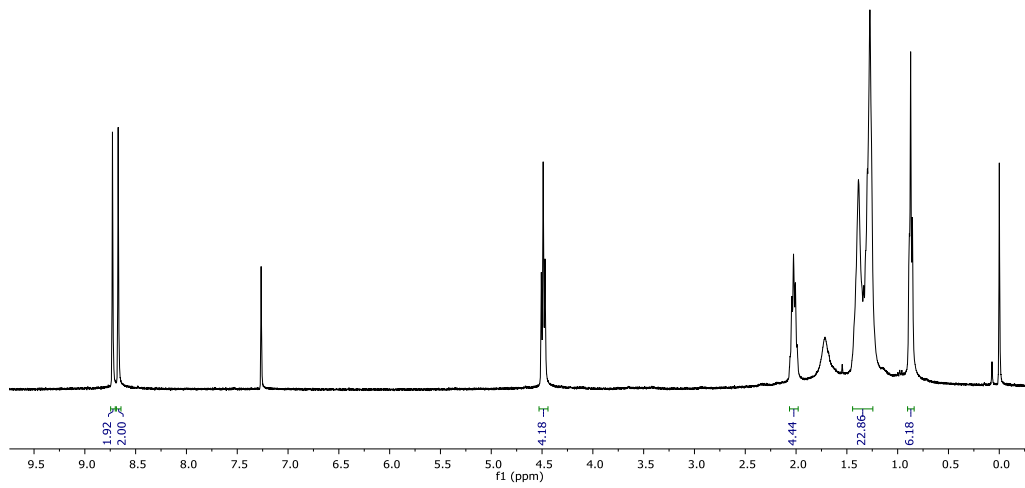


Figura 5

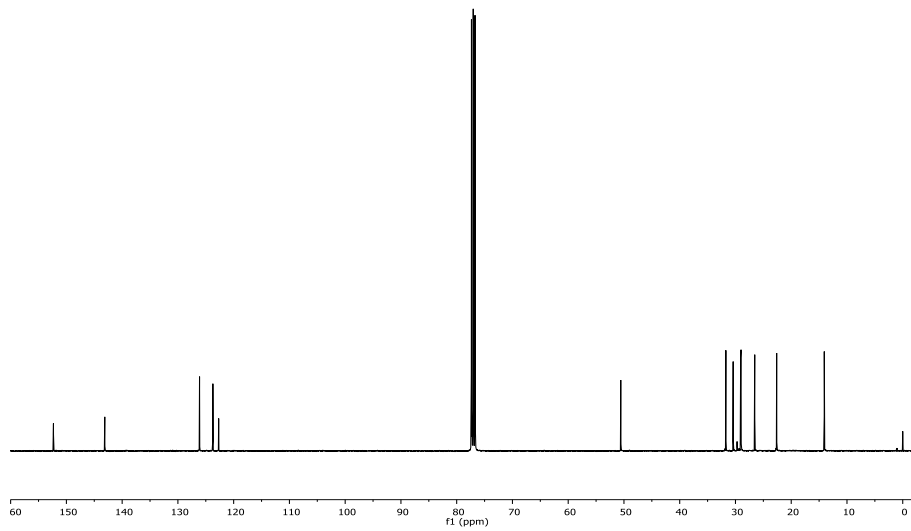


Figura 6

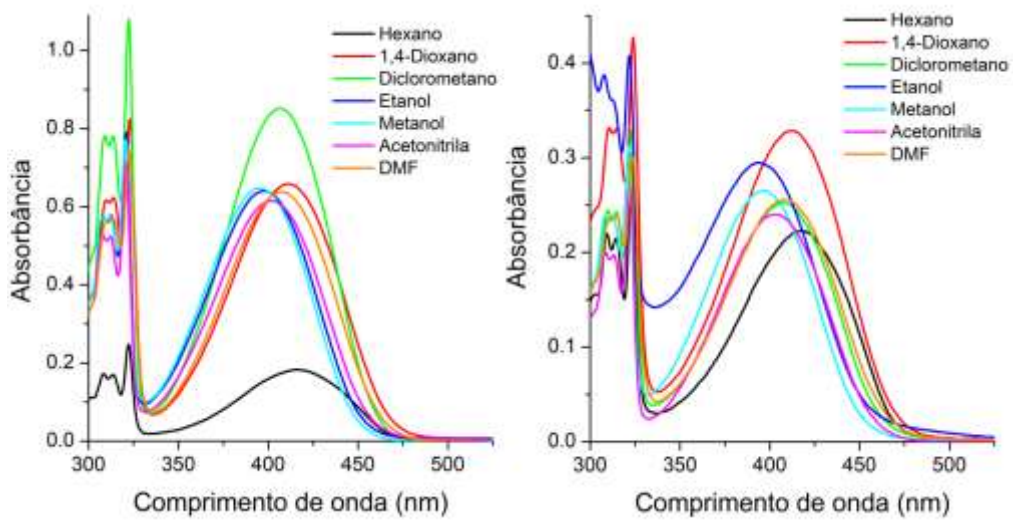


Figura 7

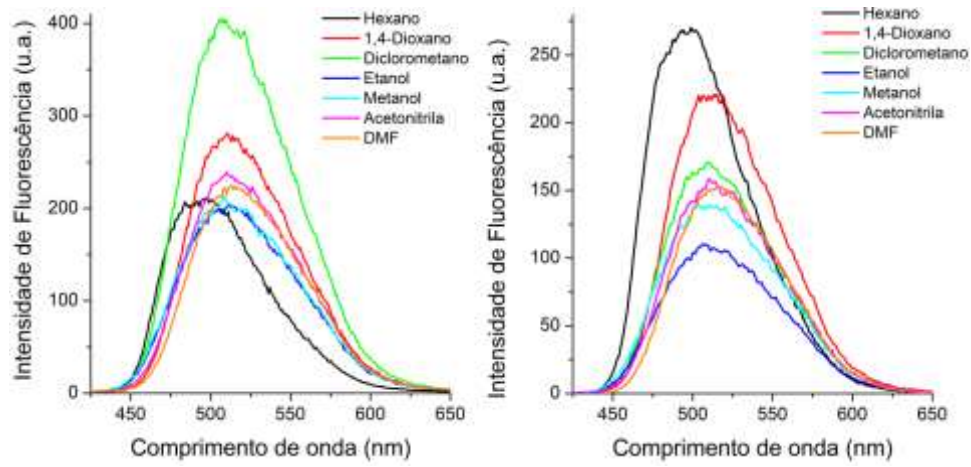


Figura 8

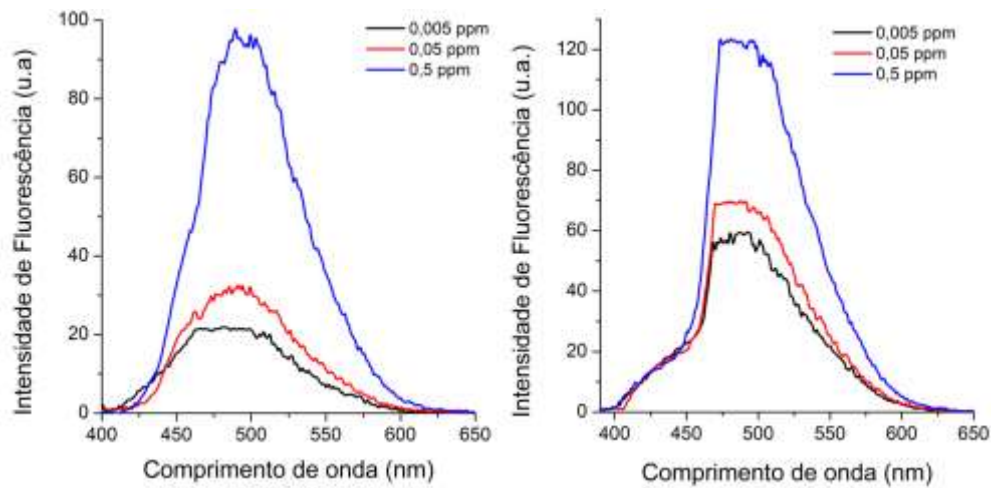


Figura 9

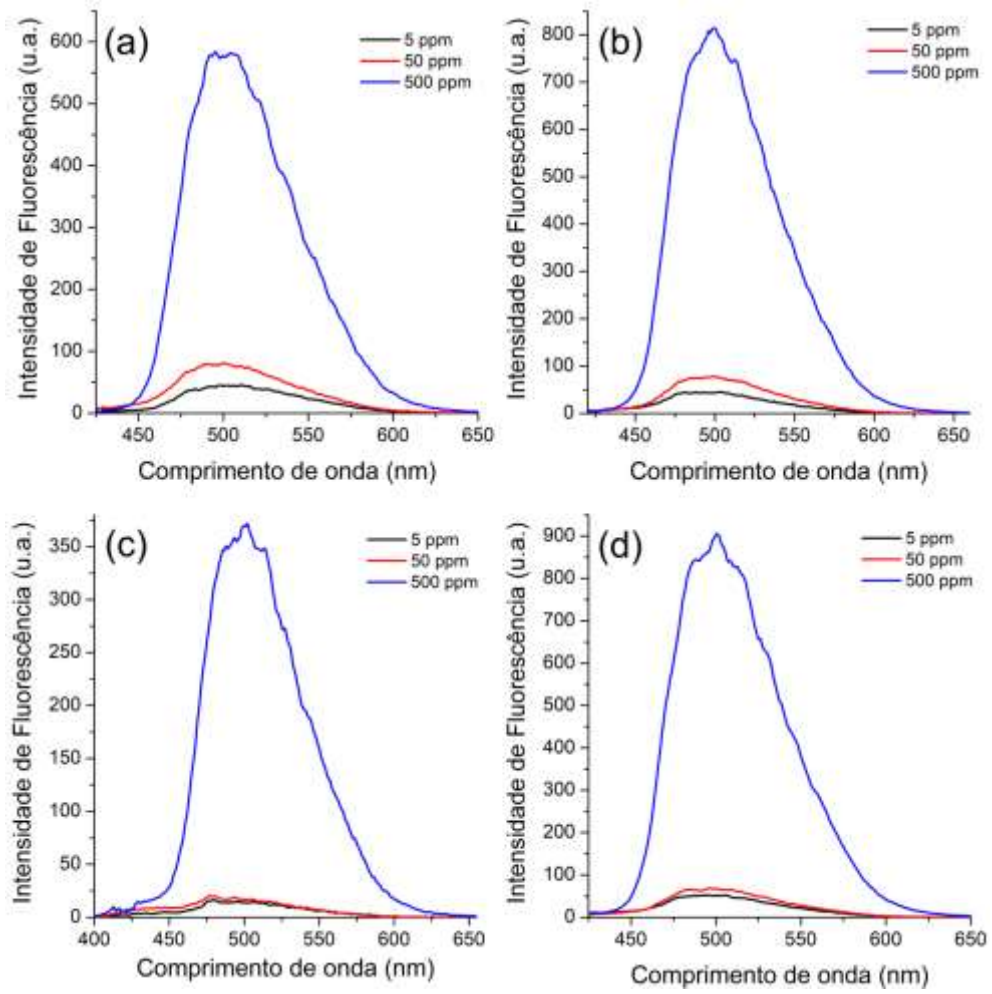


Figura 10

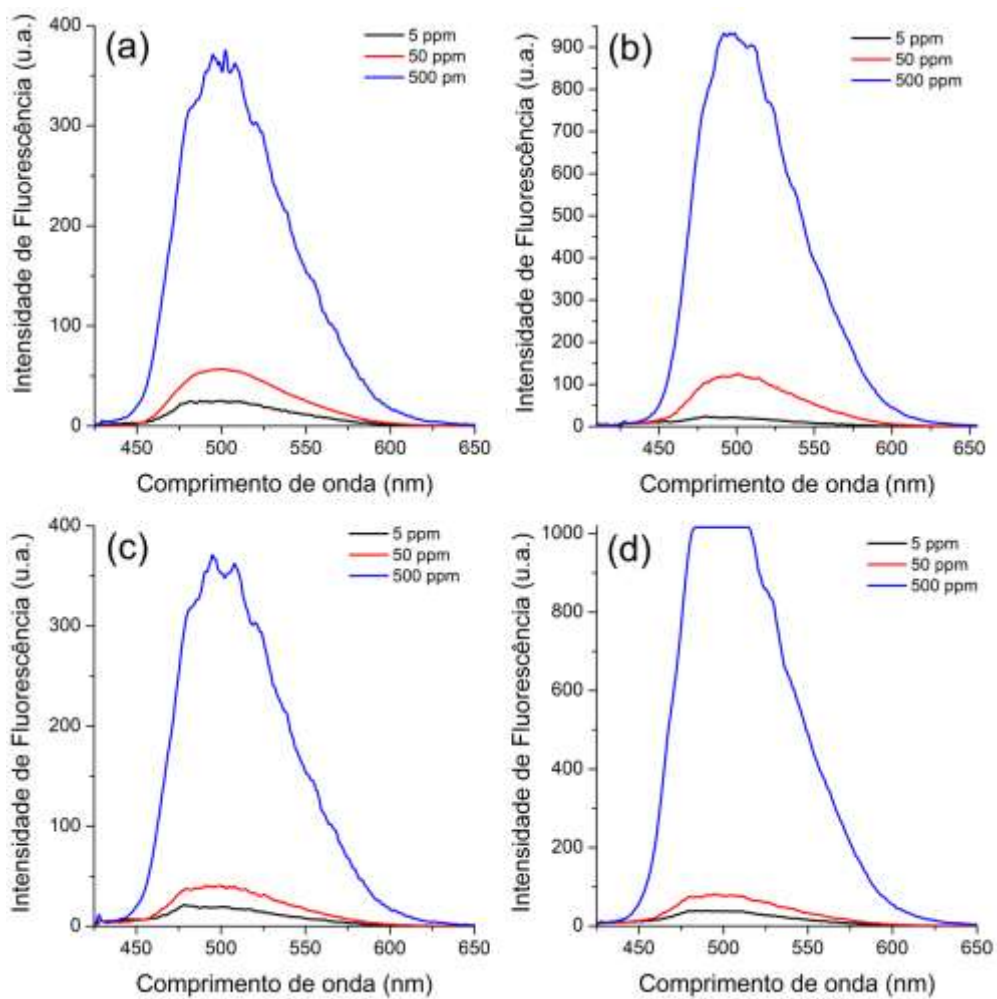


Figura 11

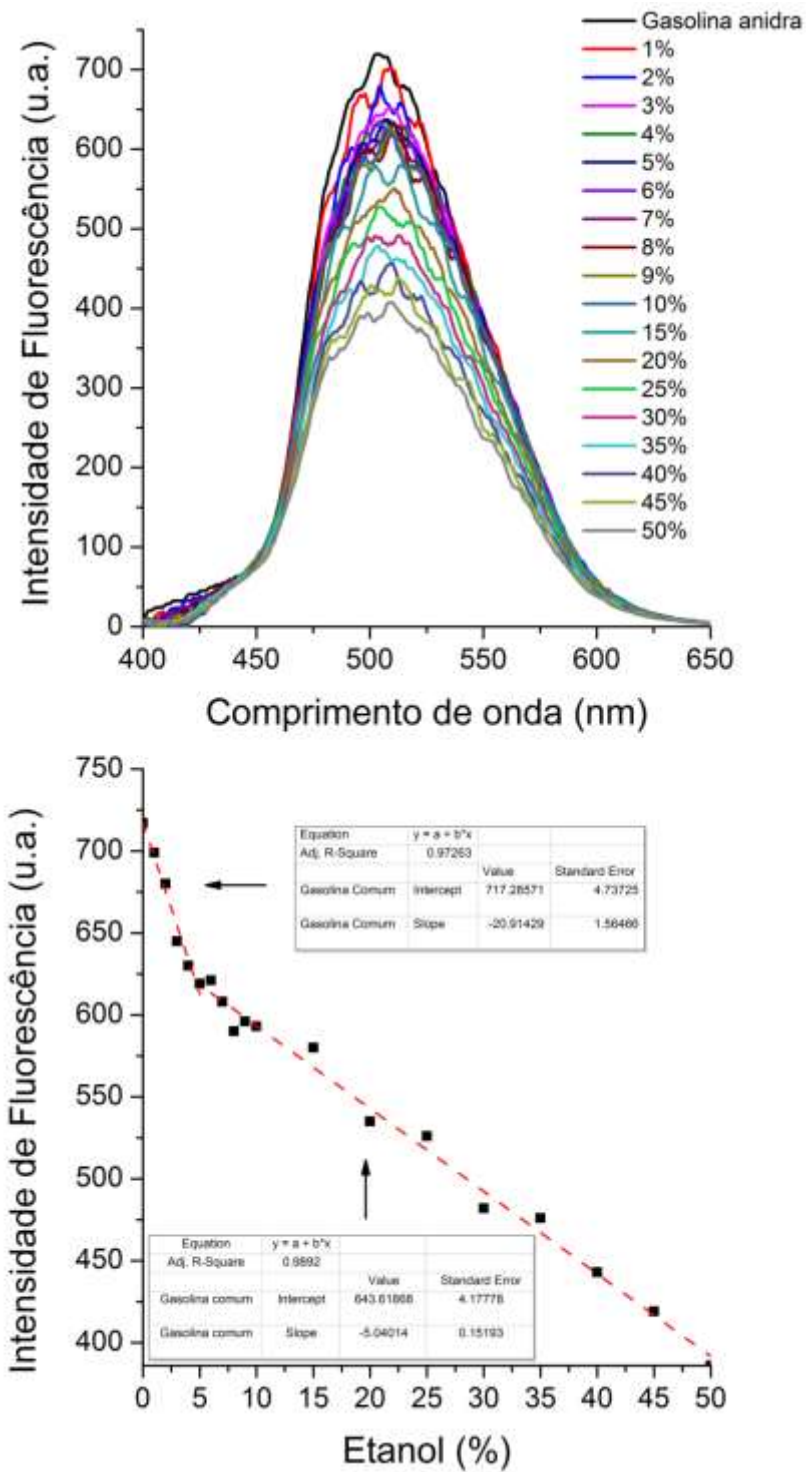


Figura 12

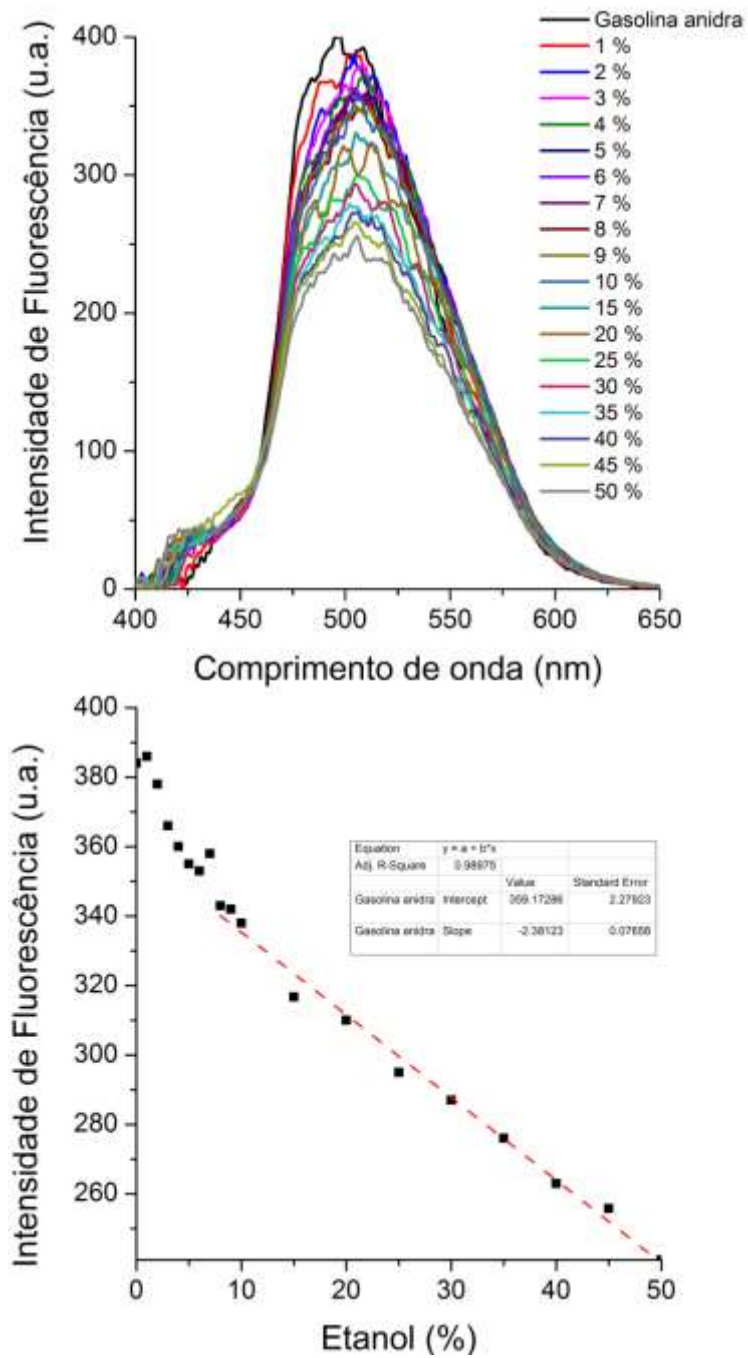


Figura 13

Resumo

**SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO, RASTREIO E CONTROLE DE
ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEL, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM
SENSOR ÓPTICO, USO DO SENSOR ÓPTICO PARA MARCAÇÃO DE
COMBUSTÍVEL COMERCIAL E MÉTODO DE DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE
COMBUSTÍVEL COMERCIAL**

A presente invenção descreve a utilização de triazol-benzocalcogenodiazóis como corantes orgânicos para marcação de combustível comercial, podendo ser utilizados para rastreabilidade e controle de adulteração do combustível devido à comprovação de sua ausência ou alteração de sua concentração, independente da substância utilizada para realizar a adulteração. A presente invenção descreve, também, o processo de obtenção do dito sensor óptico, assim como um método de detecção de adulteração de combustível comercial utilizando o dito sensor.