



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Melissa Viveiros Moniz

**DESENVOLVIMENTO DE MARCADORES DE
COMBUSTÍVEIS COM BASE NO FURFURAL**

**Tese no âmbito do Mestrado em Química Forense orientada pelo
Professor Doutor Arménio Coimbra Serra e coorientada pela
Professora Doutora Maria Elisa da Silva Serra e apresentada ao
Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra.**

Junho de 2021

Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologia

DESENVOLVIMENTO DE MARCADORES DE
COMBUSTÍVEIS COM BASE NO FURFURAL

Melissa Moniz

Tese no âmbito do Mestrado em Química Forense orientada pelo Professor Doutor Arménio Coimbra Serra e coorientada pela Professora Doutora Maria Elisa da Silva Serra e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Junho de 2021



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Agradecimentos

A realização desta tese teve em conta o trabalho e colaboração de várias pessoas, às quais quero expressar a minha gratidão, especialmente:

Ao Professor Doutor Arménio Coimbra Serra, que me deu a oportunidade de desenvolver este projeto, pela sua orientação, disponibilidade e atenção.

À Professora Doutora Maria Elisa da Silva Serra, coorientadora deste projeto, pelo seu apoio e disponibilidade durante o trabalho laboratorial e pelos seus conselhos ao longo de todo o processo.

Queria também agradecer a todos os meus colegas que me ajudaram no laboratório, principalmente à Cristina Gadelho, pela sua paciência, apoio e companheirismo no decorrer de toda esta fase.

Às minhas colegas de mestrado, Rita Gastão e Erika Góngora, pela amizade, momentos de boa disposição e convívio durante esta nova etapa.

A todos aqueles que direta ou indiretamente sempre estiveram por perto, ao longo deste tempo, dando força e carinho sempre que necessário.

Por último, mas não menos importante, queria agradecer aos meus pais, irmão e restante família pelo apoio e motivação que sempre demonstraram durante toda a minha vida académica.

Devido à evolução da pandemia de COVID-19 no ano letivo de 2020/2021, e com os constantes confinamentos e interrupções, o desenvolvimento do presente projeto foi prejudicado e não foi possível cumprir, na totalidade, os objetivos inicialmente definidos.

RESUMO

Devido às diferentes taxas de impostos atribuídas aos combustíveis utilizados em diversos setores, os governos de vários países têm vindo a encontrar problemas de contrafação destes produtos. Os marcadores adicionados aos combustíveis são removidos pela atividade criminosa e estes são vendidos como combustível normal ou “sem cor” a um preço superior ao que foi adquirido, o que resulta em grandes ganhos para os falsários e perdas nos orçamentos nacionais. Este projeto teve como objetivo sintetizar derivados de furfural, pois este composto tem sido amplamente utilizado como marcador de produtos petrolíferos, e testar o seu potencial como marcadores de gasóleo. Estes marcadores têm de ser resistentes ao processo de destilação que é frequentemente utilizado como método de remoção de marcadores. O 5-(clorometil)furfural (5-CMF), um composto produzido diretamente da biomassa bruta, foi utilizado para sintetizar o 5-etoximetilfurfural (5-EMF), a (E)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-N-benzilmetanimina (BMA) e a (E)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-N-ciclo-hexilmetanimina (CHMA). Estes compostos foram adicionados ao gasóleo em diferentes concentrações e foram utilizadas as espectroscopias UV/Visível e de fluorescência para verificar a possibilidade da sua deteção. Apenas a BMA e CHMA possuem fluorescência, no entanto, esta não é observada quando as iminas são adicionadas ao gasóleo. O 5-EMF tem o seu pico de absorção aos 273 nm, a BMA aos 269 nm e a CHMA aos 277 nm. Através da espectroscopia UV/Visível, foi possível diferenciar as amostras de gasóleo marcadas das não marcadas (5-EMF até aos 5.000 ppm e BMA e CHMA até aos 200 ppm). Após a destilação, verificou-se que apenas a BMA permanecia no destilado, sendo este o marcador mais promissor dos estudados. Embora os compostos não sejam ideais para serem detetados pela fluorescência, conclui-se que será necessário, em estudos posteriores, sintetizar derivados de 5-CMF com outros tipos de aminas de modo a assegurar a formação de compostos que apresentem fluorescência mais distanciada da do gasóleo.

Palavras chave: furfural; 5-(clorometil)furfural; marcadores; combustíveis; contrafação; espectroscopia de fluorescência

ABSTRACT

Due to the different tax rates attributed to fuels used in different sectors, governments of several countries have encountered problems of counterfeiting of these products. Markers added to fuels are removed by criminal activity and these are sold as regular or "colorless" fuels at a higher price than purchased, resulting in large gains for the criminals and big losses in national budgets. This project aimed to synthesize furfural derivatives, as this compound has been widely used as a marker for petroleum products, and to test their potential as a diesel markers. These markers must resist the distillation process which is often used as a marker removal method. 5-(Chloromethyl)furfural (5-CMF), a compound produced directly from crude biomass, was used to synthesize ethoxymethylfurfural (5-EMF), (E)-1-(5-(chloromethyl)furan-2-yl)-*N*-benzylmethanimine (BMA) and (E)-1-(5-(chloromethyl)furan-2-yl)-*N*-cyclo-hexylmethanimine (CHMA). These compounds were added to diesel at different concentrations and UV/Visible spectroscopy and fluorescence spectroscopy were used to determine if they could be detected. Only BMA and CHMA have fluorescence, however this is not observed when the imines are added to the diesel. 5-EMF has its absorption peak at 273 nm, BMA at 269 nm and CHMA at 277 nm. Using UV/Visible spectroscopy, it was possible to differentiate the marked diesel samples from the unmarked (5-EMF up to 5,000 ppm and BMA and CHMA up to 200 ppm). After distillation, it was found that only BMA remained in the distillate, making it the most promising marker studied. although the compounds are not ideal to be detected by fluorescence, it can be concluded that in future studies, 5-CMF derivatives must be synthesized with different types of amines in order to assure the formation of compounds with fluorescence further from that of diesel.

Keywords: furfural; 5-(chloromethyl)furfural; markers; fuels; counterfeiting; fluorescence spectroscopy

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE.....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Lista de abreviaturas.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Introdução.....	17
1.2 Combustíveis.....	17
1.2.1 O gasóleo.....	18
1.2.2 Contrafação e adulteração de combustíveis.....	19
1.2.3 Combustíveis e corantes utilizados em Portugal.....	21
1.2.3.1 Fraude de combustíveis em Portugal.....	23
1.3 Marcadores de combustíveis.....	23
1.3.1 Estudos recentes com marcadores.....	25
1.3.2 Furfural.....	29
1.3.2.1 5-(Hidroximetil)furfural e 5-(Clorometil)furfural.....	31
1.4 Métodos de remoção de marcadores e técnicas de deteção.....	33
1.4.1 Destilação.....	35
1.4.2 Espectroscopia de fluorescência.....	36
1.5 Objetivo.....	41
2. METODOLOGIA.....	42
2.1 Material e equipamentos.....	42
2.2 Procedimentos Experimentais.....	43
2.2.1 Síntese de 5-(clorometil)furfural.....	43
2.2.2 Síntese de derivados de 5-(clorometil)furfural.....	44

2.2.3	Incorporação dos compostos no gasóleo	45
2.2.4	Destilação do gasóleo	46
2.2.5	Espectroscopia UV/Visível e Espectroscopia de Fluorescência.....	46
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
3.1	Síntese de 5-CMF e derivados	47
3.2	Espectroscopia de Fluorescência	49
3.3	Espectroscopia UV/Visível.....	51
4.	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS	61

Índice de Tabelas

Tabela 1: Nomes e estruturas dos corantes utilizados na marcação de hidrocarbonetos.	20
Tabela 2: Estrutura geral dos marcadores desenvolvidos nos vários estudos mencionados.	25
Tabela 3: Reagentes, solventes, equipamentos e <i>software</i> utilizados no projeto.	42
Tabela 4: Diluições feitas a partir da solução stock de 5-EMF em gasóleo (100 ppm).	45
Tabela 5: Percentagem de rendimento das sínteses de 5-CMF e dos seus derivados.	49

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura do SY124.	24
Figura 2: Estrutura do furfural.	30
Figura 3: Estrutura do 5-HMF.	31
Figura 4: Estrutura do 5-CMF.	32
Figura 5: Síntese de 5-EMF a partir do 5-CMF ($a \rightarrow$ EtOH, RT, 8h).	33
Figura 6: Processo de remoção do SY124 do combustível com HCl.	34
Figura 7: Processo de destilação fracionada.	36
Figura 8: Diagrama de Jabłoński.	38
Figura 9: Espectros de excitação, fluorescência (emissão) e fosforescência de um composto fluorescente (Fenantreno).	40
Figura 10: Componentes de um fluorímetro.	41
Figura 11: Síntese de 5-CMF a partir da D(-)-Frutose.	43
Figura 12: Síntese de BMA a partir do 5-CMF.	44
Figura 13: Síntese de CHMA a partir do 5-CMF.	44
Figura 14: 5-CMF sólido.	47
Figura 15: Estrutura da imina BMA.	48
Figura 16: Estrutura da imina CHMA.	48
Figura 17: BMA à esquerda e CHMA à direita.	48
Figura 18: Espectro de fluorescência da BMA e CHMA em CH ₂ Cl ₂	50
Figura 19: Espectro de fluorescência das iminas BMA e CHMA em gasóleo a 1.000 ppm (diluído em <i>n</i> -hexano).	50

Figura 20: Espectro de fluorescência do gasóleo em <i>n</i> -hexano.	51
Figura 21: Espectro de absorção do gasóleo em <i>n</i> -hexano.	52
Figura 22: Espectros de absorção dos derivados de 5-CMF (5-EMF a 10.000 ppm em <i>n</i> -hexano e BMA e CHMA a 1.000 ppm em CH ₂ Cl ₂).	52
Figura 23: Espectros de absorção das amostras de gasóleo marcadas com 5-EMF a diferentes concentrações (30.000, 20.000, 10.000 e 5.000 ppm) e de gasóleo não marcado em <i>n</i> -hexano.	53
Figura 24: Espectros de absorção das amostras de gasóleo marcadas com BMA a diferentes concentrações (1.000, 500, 200, 100 e 50 ppm) e de gasóleo não marcado em <i>n</i> -hexano.	54
Figura 25: Espectros de absorção das amostras de gasóleo marcadas com CHMA a diferentes concentrações (1.000, 500, 200 e 100 ppm) e de gasóleo não marcado em <i>n</i> -hexano.	55
Figura 26: Espectros de absorção dos destilados do gasóleo não marcado, do gasóleo marcado com BMA e do gasóleo marcado com CHMA em <i>n</i> -hexano.	56
Figura 27: Espectros de absorção do destilados do gasóleo marcado com BMA (Gasóleo + BMA) em comparação com o espectro da amostra de gasóleo marcado com BMA numa concentração de 200 ppm (BMA-200) em <i>n</i> -hexano.	56
Figura 28: Espectro de absorção do gasóleo marcado com 5-CMF a 10.000 ppm em <i>n</i> -hexano.	57
Figura 29: Espectro de absorção da tentativa de síntese de BMA no gasóleo em <i>n</i> -hexano.	58
Figura 30: Espectro de absorção da tentativa de síntese de CHMA no gasóleo em <i>n</i> -hexano.	58

Lista de abreviaturas

AL - Ácido levulínico;

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais;

BMA – (E)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-*N*-benzilmetanimina;

CHMA – (E)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-*N*-ciclo-hexilmetanimina;

CIEC - Código dos Impostos Especiais de Consumo;

EEM – Excitação-emissão;

FRX – Espectroscopia de fluorescência de raios X;

GC – Cromatografia gasosa;

GC-FID – Cromatografia gasosa com detetor de ionização de chamas;

GNL – Gás Natural Liquefeito;

GPL – Gás de Petróleo Liquefeito;

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência;

I.O. – Índice de Octanas;

IVA - Imposto sobre o Valor Acrescentado;

ISO - Organização Internacional de Normalização;

ISP - Imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos;

NIR – Infravermelhos próximos;

ppb – Partes por bilhão;

ppm – Partes por milhão;

SB35 – *Solvent Blue 35*;

SEM-EDX - Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de raios

X por dispersão em energia;

SG3 – *Solvent Green 3*;

SR164 - *Solvent Red 164*;

SR19 - *Solvent Red 19*;

SR24 – *Solvent Red 24*;

SR26 - *Solvent Red 26*;

SY124 - *Solvent Yellow 124*;

UE - União Europeia;

UV – Ultravioleta;

5-CMF – 5-(Clorometil)furfural;

5-EMF – 5-Etoximetilfurfural;

5-HMF – 5-(Hidroximetil)furfural.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Um dos componentes mais importantes e lucrativos para os diferentes governos é a indústria petrolífera [1]. Geralmente, a tributação dos combustíveis é da responsabilidade de cada país e é feita pela aplicação de taxas determinadas pelos diferentes governos [2]. Em vários países, é comum tributar o combustível com impostos mais baixos para a sua utilização em setores industriais (tais como a indústria agrícola, naval ou de mineração) ou subsidiá-lo em comparação com o combustível utilizado no transporte rodoviário [3].

Os governos têm vindo a encontrar muitos problemas de contrafação de combustível, em que o combustível com impostos mais altos é diluído com o que é taxado com impostos mais baixos ou com um solvente, e isto causa uma enorme perda de receita para o governo e efeitos adversos para os consumidores [2]. Para garantir que o combustível com impostos mais baixos seja utilizado exclusivamente para o fim a que se destina, é frequente adicionar-lhe um marcador específico, para distingui-lo do combustível rodoviário mais caro e com impostos mais elevados [3].

1.2 Combustíveis

O petróleo é uma massa fossilizada que está presente debaixo da superfície terrestre. A sua forma bruta é conhecida como “petróleo bruto” e compreende principalmente hidrocarbonetos de pesos moleculares variáveis e outros compostos orgânicos [4]. A sua composição elementar é tipicamente carbono (85-90%), hidrogénio (10-14%), enxofre (0,2-3%), nitrogénio (<0,1-2%), oxigénio (1-1,5%) e compostos organometálicos (níquel, vanádio, arsénio, chumbo e outros metais vestigiais) [5, 6].

As refinarias de petróleo, que realizam o processo químico de limpeza e purificação do petróleo bruto, extraído dos poços e minas, produzem diferentes tipos de hidrocarbonetos e outros componentes por meio de vários processos, sendo obtida uma variedade de produtos acabados tais como o gás natural, o gás de petróleo liquefeito (GPL), a gasolina, o combustível de aviação, a querosene, o gasóleo, os lubrificantes, as ceras, o asfalto, entre outros [4–6]. Estes produtos dividem-se em dois grupos, os

combustíveis destilados leves, tais como a gasolina rodoviária, o álcool combustível e a gasolina de aviação, e os combustíveis destilados médios, que englobam o gasóleo, o combustível de jato, a querosene e os combustíveis marítimos.

O aumento do nível de consumo dos combustíveis no mundo gera lucros consideráveis para a indústria do petróleo. Além dos custos de produção, muitos países aplicam diferentes impostos especiais sobre o consumo do combustível, dependendo do seu fim. Os preços dos combustíveis variam devido à alta taxa dos impostos que é cobrada de acordo com o seu uso: uma taxa de impostos alta é tributada sobre o combustível destinado ao transporte rodoviário de veículos comuns, enquanto que a taxa de impostos atribuída a combustíveis para outros fins, tais como o biocombustível ou o combustível utilizado para produção agrícola, marinha e aquecimento, é mais baixa, a fim de diminuir os custos da exploração [7].

1.2.1 O gasóleo

O gasóleo ou diesel é uma mistura complexa que contém diferentes compostos químicos, sendo os principais hidrocarbonetos saturados e aromáticos (geralmente com 8 a 21 átomos de carbono por molécula), com ponto de ebulição entre aproximadamente 200 a 370°C [8, 9]. As quantidades destes hidrocarbonetos no gasóleo variam e outros aditivos também são utilizados para modificar e melhorar as propriedades do combustível, o que aumenta consideravelmente a variabilidade química das amostras [10]. Entre estes aditivos, existem alguns que aumentam o número ou índice de cetano (é a principal propriedade do gasóleo e mede a rapidez com que este entra em ignição), depressores, inibidores de corrosão, antioxidantes, biocidas, aditivos anti espuma, corantes, marcadores, bio componentes, entre outros [9, 10]. Os aditivos são incorporados no gasóleo em diferentes concentrações e, conseqüentemente, as propriedades do combustível são deliberadamente modificadas [10].

Os motores de gasóleo e de gasolina utilizam a combustão interna, ou seja, o ar rico em oxigénio entra no motor e mistura-se com o combustível e os cilindros do motor comprimem a mistura resultante, que gera uma pequena explosão para acionar o movimento do pistão e da cambota. Este processo ocorre várias vezes a cada segundo em quatro cilindros diferentes num ciclo de combustão de quatro tempos. No entanto, o processo de ignição varia entre estes dois tipos de motor. O gasóleo é queimado num motor de ignição por compressão (também conhecido por motor a diesel), onde o

combustível é atomizado e pulverizado no ar quente comprimido, enquanto que o motor a gasolina necessita de uma vela de ignição para acender o combustível [6].

O gasóleo é amplamente utilizado em vários setores tais como nos equipamentos e máquinas agrícolas, automóveis e transportes públicos, eletrodomésticos, aquecimento, transporte marinho, etc. O gasóleo que é destinado para outros fins, que não para o transporte rodoviário comum, é enriquecido com um corante que altera a sua cor, de modo a evitar o uso e a distribuição ilegal do combustível com impostos mais baratos e evitar que este seja introduzido no mercado [10]. O combustível que é produzido para ser utilizado no aquecimento e na agricultura contem, geralmente, um corante vermelho e o que é utilizado para transporte marinho contem um corante azul. O gasóleo destinado ao transporte de veículos comuns não possui qualquer corante [10].

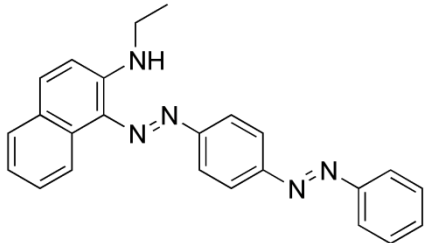
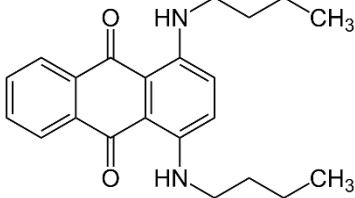
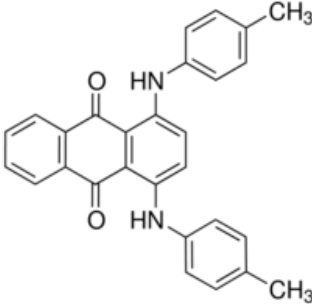
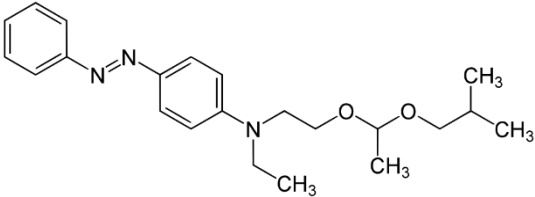
1.2.2 Contrafação e adulteração de combustíveis

A diferença no preço dos combustíveis, com diferentes taxas de impostos, originou um problema de contrafação de combustível em todo o mundo. Este processo consiste na remoção ilegal do(s) composto(s) que são adicionados ao combustível com impostos mais baixos como marcadores, e na sua posterior redistribuição como um combustível de preço mais alto, o que resulta em grandes ganhos para os falsários e perdas significativas nos orçamentos de cada país [7].

O corante *Solvent Yellow 124* (SY124) (Tabela 1) foi prescrito por lei na União Europeia (UE), a partir de agosto de 2002, para distinguir o combustível utilizado para o transporte regular (sem SY124) do combustível mais barato (com SY124), e é obrigatório em toda a região pelo menos até 2021 [7, 11]. O objetivo da atividade criminosa é comprar este combustível mais barato, remover o corante e vendê-lo como combustível "sem cor", por um preço inferior ao normal, daí podendo obter um lucro de centenas de milhões de euros por ano [11].

Os combustíveis também podem ser sujeitos a um processo de adulteração, que resulta da mistura de um combustível com impostos altos com outros tipos de combustíveis ou solventes [12]. A adulteração é definida como a introdução de qualquer substância estranha em qualquer produto que leve ao não cumprimento do seu padrão de especificação [4].

Tabela 1: Nomes e estruturas dos corantes utilizados na marcação de hidrocarbonetos.

Nome(s) do corante	Estrutura do corante
<p><i>Solvent Red 19, Sudan Red 7B, Ceres Red 7B, Fat Red 7B, Hexatype carmine B, etc.</i></p>	 <p>(<i>N</i>-etil-1-[(4-fenildiazenilfenil)diazenil] naftaleno-2-amina)</p>
<p><i>Solvent Blue 35, Oil Blue B, Blue B, etc.</i></p>	 <p>1,4-Bis(butilamino)antraceno-9,10-diona</p>
<p><i>Solvent Green 3, Quinizarin Green SS</i></p>	 <p>1,4-Bis(p-tolilamino)antraceno-9,10-diona</p>
<p><i>Solvent Yellow 124, Sudan 455, Somalia Yellow, Euromarker, etc</i></p>	 <p><i>N</i>-etil-<i>N</i>-[2-(isobutoxi)etilo](4-fenilazo)anilina</p>

Esta difere da contaminação pois estes materiais são deliberadamente adicionados ao combustível, aumentando assim o seu volume e conseqüentemente o lucro [12]. A adulteração dos combustíveis é muito comum em países em desenvolvimento e é fortemente manifestada através da deterioração do ambiente e efeitos adversos na saúde dos cidadãos, causando também um impacto negativo nas economias destes países [4]. Esta adulteração também é prejudicial para a otimização do desempenho do motor, podendo danificar as suas peças, e também aumenta as emissões do tubo de escape, que são consideradas perigosas para o meio ambiente e para os seres vivos [4]. A qualidade do combustível é um parâmetro importante para a avaliação ambiental e uma medida de saúde pública e, muito frequentemente, este combustível adulterado leva ao aumento das emissões de gases poluentes, reduz a vida útil dos componentes do motor e o seu desempenho [4, 12].

O gasóleo é frequentemente adulterado com querosene de uso doméstico, que está disponível a um baixo preço [13]. A querosene tem um grande potencial para ser utilizada como adulterante no gasóleo devido à semelhança quanto à composição de hidrocarbonetos (C9-C19 no gasóleo e C6-C16 na querosene) [4].

1.2.3 Combustíveis e corantes utilizados em Portugal

Portugal é um dos países europeus onde o preço por litro de combustível é mais elevado e, devido à carga fiscal, a tendência é que se mantenha [14]. A Comissão Europeia revelou em 2017 que, entre o valor médio da gasolina e do diesel, a fatura dos portugueses é superior à maioria, ficando apenas atrás dos finlandeses, italianos e holandeses [14].

Há vários tipos de combustíveis disponíveis em Portugal, e estes podem ser simples, ou seja, que não foram submetidos a processos de aditivação suplementar além do mínimo necessário ao cumprimento das especificações legais (que constam no Decreto-Lei n.º 89/2008 e Decreto-Lei n.º 142/2010), ou com aditivos [14]. O objetivo destes aditivos, na gasolina e no gasóleo, é limpar e proteger o sistema de alimentação do combustível, incluindo os cilindros, os injetores e as válvulas de admissão, reduzir o desgaste dos bicos injetores, minimizar a formação de sedimentos e ajudar a fazer a separação da água com o combustível [14]. O Artigo 93.º do Código dos Impostos Especiais de Consumo (CIEC) prevê a aplicação de taxas de imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) reduzidas ao gasóleo, ao gasóleo de aquecimento e ao

petróleo coloridos e marcados com os aditivos definidos por portaria e estabelece os fins/equipamentos em que os produtos podem ser utilizados [15].

O gasóleo simples, o gasóleo aditivado, o gasóleo de aquecimento e o gasóleo colorido são os quatro tipos de gasóleo utilizados em Portugal. O gasóleo de aquecimento é destinado ao aquecimento industrial, comercial ou doméstico. O gasóleo colorido ou marcado, vulgarmente conhecido por gasóleo verde ou por gasóleo agrícola, tem características iguais ao gasóleo simples, mas pode ser adquirido com redução ou isenção total do imposto especial de consumo, tributado no preço de venda ao público, já que se destina a ser usado apenas em determinadas atividades (agricultura e silvicultura, pesca, navegação, dragagens e transporte ferroviário e de produtos perecíveis) [16, 17]. O acesso a este benefício faz-se através da utilização do cartão do gasóleo verde, desde o início da década de 90, e os abastecimentos realizados através deste cartão têm de estar de acordo com a atividade no âmbito da qual foi autorizada a sua atribuição [14].

Em Portugal, é aprovada a utilização de vários corantes na marcação de hidrocarbonetos, tais como o *Solvent Red 19* (SR19), e outros corantes similares, o *Solvent Blue 35* (SB35), o *Solvent Green 3* (SG3) e o SY124 (Tabela 1) [18]. A sua utilização nos combustíveis é determinada ao abrigo do n.º 1 do Artigo 74.º do CIEC, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99, de 22 de dezembro, que indica:

1.º A marcação e a coloração dos gasóleos, excetuando o “gasóleo de aquecimento”, classificados pelos códigos NC 2710 19 41, 2710 19 45 e 2710 19 49, previstas no n.º 1 do artigo 74.º do Código dos Impostos Especiais de Consumo, serão feitas, por cada 1000 L de produto, com um mínimo de 6 g do marcador SY124 e com um mínimo de 5 g de um corante azul que origine no gasóleo uma cor verde.

2.º A marcação e a coloração do “gasóleo de aquecimento”, classificado pelo código NC 2710 19 49, previstas no n.º 1 do artigo 74.º do Código dos Impostos Especiais de Consumo, serão feitas, por cada 1000 L de produto, com um mínimo de 6 g do marcador SY124 e com um mínimo de 4 g de um corante vermelho que origine no gasóleo uma cor avermelhada.

3.º A marcação e a coloração do petróleo, classificado pelo código NC 2710 19 25, previstas no n.º 1 do artigo 74.º do Código dos Impostos Especiais de Consumo, serão feitas, por cada 1000 L de produto, com um mínimo de 6 g do marcador SY124 e com um mínimo de 4 g de um corante vermelho que origine no petróleo uma cor avermelhada.

1.2.3.1 Fraude de combustíveis em Portugal

Em 2004, foi desmantelada uma rede que se dedicava à falsificação de combustíveis no Norte de Portugal, entre 1997 e 2003, misturando um produto (como o hexano e o tolueno) à gasolina e ao gasóleo rodoviário [19]. Os solventes que eram utilizados para misturar com o gasóleo e gasolina rodoviários eram adquiridos em Espanha e França e os combustíveis adulterados eram posteriormente vendidos como se se tratassem de combustível genuíno, ao preço fixado por Lei [19]. A fraude permitia também não pagar o Imposto sobre o Valor Acrescentado (IVA).

Em 2009, a Direcção-Geral das Alfândegas e dos Impostos Especiais sobre o Consumo (DGAIEC) apreendeu 114.600 L de gasóleo e gasolina adulterados e não tributados [20]. A fuga ao fisco representou uma perda para o Estado de cerca de 79 mil euros, em Imposto sobre Produtos Petrolíferos e IVA.

Já em 2018 o governo português confirmou uma fraude de 66 milhões nos combustíveis, dívida esta acumulada entre 2013 e 2017 e que cresceu neste período a uma média de mais de 103% ano a ano [21].

1.3 Marcadores de combustíveis

Em geral, são utilizados dois tipos de marcadores de combustíveis que podem ser distinguidos: as substâncias marcadoras e os corantes. A primeira envolve a presença de uma substância marcadora numa amostra, que geralmente é invisível a olho nu, que pode ser detetada pela adição de um reagente de desenvolvimento, produzindo uma cor mensurável, ou pela análise de uma amostra do combustível marcado num espectrofotómetro ou espectrofluorímetro, para se obter um resultado quantitativo [22]. Os corantes são produtos químicos que podem colorir um combustível e a sua designação final varia em relação à sua cor: os corantes mais populares são os corantes azo vermelhos e são constituídos por derivados de quinizarina, cumarina e furfural [22].

O SY124 (Figura 1) é um corante azo amarelo (*N*-etil-*N*[2-(isobutoxi)etilo](4-fenilazo)anilina), também conhecido por *Sudan 455*, *Somalia* e *Euromarker*. O SY124 é o marcador mais frequentemente utilizado nos países da UE e é adicionado aos combustíveis em níveis de concentração estritamente definidos na faixa dos 6,0 mg/L aos 9,0 mg/L [23]. Outros corantes como o SR19, o *Solvent Red 164* (SR164) e o *Solvent Red 26* (SR26) podem ser utilizados para garantir a cor vermelha do combustível, mas o seu

uso e níveis de concentração são regulamentados em todos os países [24]. Por exemplo, na Polónia, dois corantes vermelhos são utilizados alternadamente, o SR19 e o SR164, e o SB35 é o único corante azul utilizado no país [10]. No Reino Unido, o "red diesel" é o gasóleo tingido para veículos agrícolas ou de construção registados, como tratores, escavadeiras, guindastes e algumas outras aplicações não rodoviárias, como barcos, e neste combustível são utilizados o SY124, o *Solvent Red 24* (SR24) e a quinizarina [25]. Em Espanha, acontece o oposto de Portugal, pois é utilizado um corante vermelho + SY124 para o combustível agrícola e um corante azul + SY124 para o combustível de aquecimento [25]. Na Grécia é utilizado um corante preto para o gasóleo de transporte marinho [25]. Nos Estados Unidos da América, para os combustíveis com impostos baixos ou combustíveis com alto teor de enxofre, são utilizados o SR26 e o SR164 [25]. Para a gasolina de aviação, são utilizados os mesmos corantes em todo o mundo: um corante vermelho para a gasolina 80/87, um corante roxo para a gasolina 82UL, um corante azul para a gasolina 100LL e um corante verde para a gasolina 100/130 [25].

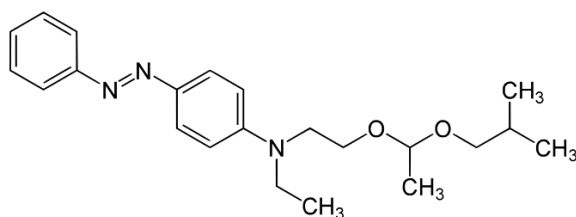


Figura 1: Estrutura do SY124.

Foram estudados vários procedimentos analíticos para a determinação de corantes e marcadores em diferentes tipos de produtos petrolíferos e, em 2004, foi validado um procedimento para a determinação do SY124, em gasóleo e querosene, e este foi introduzido como o método de referência da UE [26]. O método é baseado na determinação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) do SY124 [24]. No entanto, o número atual de marcadores de combustíveis adequados ainda é muito reduzido para fornecer opções suficientes para possibilitar a mudança regular dos mesmos [27]. As principais desvantagens de muitos marcadores são a sua baixa solubilidade em solventes e óleos não polares e a sua baixa estabilidade em óleos ou em condições de armazenamento prolongado em altas temperaturas [2].

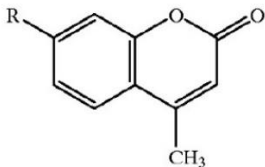
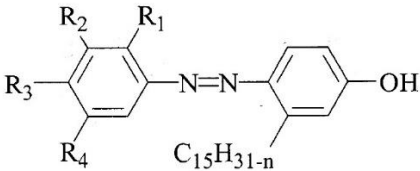
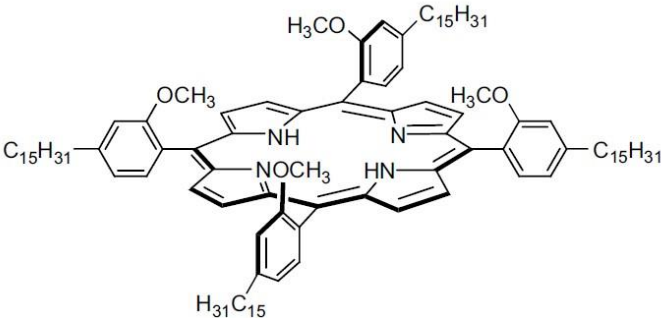
Os corantes por si só nem sempre são adequados para marcar combustíveis de forma segura e confiável pois muitos são facilmente removidos pela atividade criminosa [28]. Os corantes não são solúveis em água nem quimicamente estáveis quando expostos à luz e podem ser ocultados por outras substâncias naturais ou adicionadas

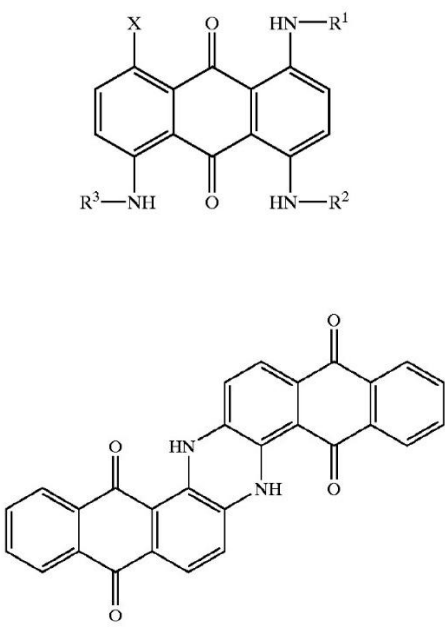
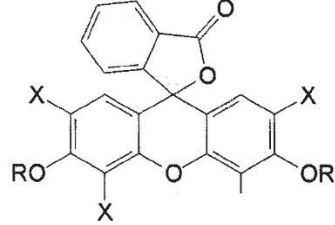
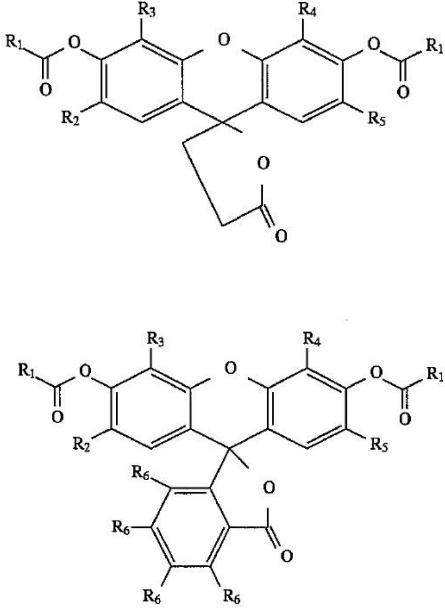
(particularmente corantes presentes em baixas concentrações numa mistura de combustíveis) [22, 28]. Conseqüentemente, tem sido colocada mais ênfase no estudo de outras substâncias marcadoras mais difíceis de remover. Deste modo, a combinação de um corante e um marcador é geralmente o melhor método utilizado para marcar um líquido orgânico.

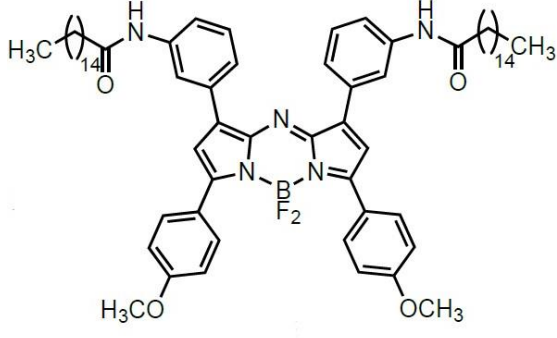
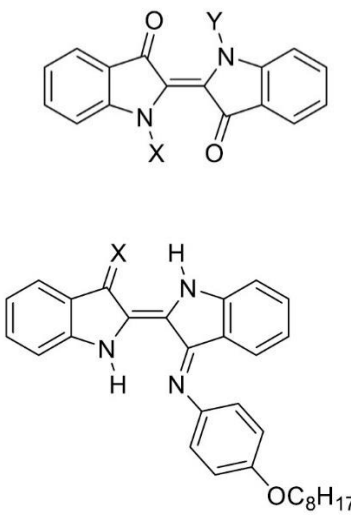
1.3.1 Estudos recentes com marcadores

Nos últimos 30 anos têm sido realizados vários estudos de síntese de diferentes marcadores (Tabela 2) para combustíveis com impostos mais baixos, entre os quais derivados de cumarina, cardanol, anilina, antraquinonas, porfirina, xanteno, fluoresceína, entre outros compostos. Alguns desses estudos vão ser descritos neste ponto.

Tabela 2: Estrutura geral dos marcadores desenvolvidos nos vários estudos mencionados.

Autores	Estrutura geral dos marcadores desenvolvidos
Friswell <i>et al.</i> (Patente 5,980,593) [29]	
Suwanprasop <i>et al.</i> [30]	
Puangmalee <i>et al.</i> [2]	

<p>Ho & Chen (Patente 6,811,575 B2) [34]</p>	
<p>Raduly <i>et al.</i> [35]</p>	
<p>Smith (Patente 5,498,808) [36]</p>	

<p>Piyanchu <i>et al.</i> [1]</p>	
<p>Modsirri <i>et al.</i> [27]</p>	

Friswell *et al.* desenvolveram um marcador fluorescente com base num derivado de cumarina, que é altamente solúvel em produtos petrolíferos e que pode ser fornecido numa forma líquida altamente concentrada, pronta a usar [29]. Este derivado é obtido a partir da classe geral de produtos químicos descritos como ésteres de ácido de alquil. Estes marcadores podem ser detetados com uma solução aquosa alcalina que não só extrai o marcador do combustível, mas também faz com que este reaja com os ésteres e produza extratos que apresentam forte fluorescência [29]. As soluções destes compostos são geralmente incolores e a sua presença não é detetada a olho nu (em concentrações de 0,25-100 ppm) [29].

Suwanprasop *et al.* sintetizaram corantes através do acoplamento de um cardanol de origem natural (n-alkilfenol) com a anilina e vários dos seus derivados [30]. Estes marcadores são invisíveis quando adicionados à gasolina e ao gasóleo (em concentrações de 2 a 5 ppm) mas desenvolvem uma cor visível quando detetados por extração com 50% (v/v) de 1,2-diaminoetano numa solução de etano-1,2-diol e metanol (1:1, v/v), que pode

ser quantificada por um espectrofotômetro visível [30]. O teste da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) revelou que as propriedades físicas gerais dos combustíveis marcados eram semelhantes às dos combustíveis não marcados e verificaram que estes mantinham-se estáveis por pelo menos três meses, o que indica que estes compostos podem ser facilmente aplicados como marcadores para produtos petrolíferos [30–33]. Estes corantes têm a vantagem de terem um subproduto agrícola barato, obtido através da fabricação da castanha de caju, como matéria-prima (cardanol).

Um outro marcador fluorescente porfirínico derivado do cardanol foi apresentado por Puangmalee *et al.* [2]. Neste estudo, o cardanol foi convertido num aldeído para a síntese da porfirina, por meio de duas etapas quantitativas simples. A meso-tetraquis(2-metoxi-4-pentadecilfenil)porfirina resultante possui alta solubilidade no gasóleo e uma forte fluorescência observada como dois sinais característicos [2]. A porfirina permaneceu estável no gasóleo por pelo menos três meses e as propriedades físicas do combustível não foram afetadas pela presença do marcador na concentração de 2 ppm [2].

A patente 6,811,575 B2 descreve a invenção de um marcador de hidrocarbonetos de petróleo invisível, em que um corante é preparado a partir de um grupo selecionado de 1,4,5,8-antraquinonas tetrasubstituídas e dímeros de antraquinona [34]. O corante é formulado num solvente para facilitar a sua adição ao produto petrolífero, a uma concentração de 0,1% a 10% (preferencialmente) [34]. O máximo de absorção destes corantes está na faixa dos 710 nm a 850 nm [34].

Raduly *et al.* sintetizaram nove novos compostos orgânicos derivados do xanteno, obtidos pela acilação da fluoresceína, eosina e eritrosina [35]. Os marcadores possuem uma fluorescência intensa e distinta, tanto na zona UV como na visível. Os compostos não são afetados por quaisquer outros corantes eventualmente utilizados e podem ser usados na marcação de produtos petrolíferos em quantidades muito pequenas (na faixa dos ppm) [35].

Smith desenvolveu marcadores para serem utilizados em produtos petrolíferos, que fornecem uma fluorescência e/ou uma cor distinta quando extraídos do combustível com um reagente de desenvolvimento apropriado [36]. Este marcador tem como base a fluoresceína, um derivado do xanteno, que é conhecida pela sua baixa toxicidade e fácil biodegradabilidade. Um espectrofluorímetro pode quantificar, com precisão, concentrações de fluoresceína até à faixa dos ppb [36]. No entanto, como refere Smith, a fluoresceína em si não é adequada pois tem tendência a repartir-se facilmente entre a água e o petróleo (partição). Porém, este fenómeno pode ser minimizado ou eliminado

através da utilização da esterificação [36]. Na investigação de Smith, o reagente de desenvolvimento continha, de preferência, uma base forte. Esta base hidrolisa os ésteres formando um diânião altamente fluorescente [36]. Estes ésteres, quando combinados com solventes apropriados, formam composições líquidas estáveis que se dissolvem em produtos petrolíferos [36].

Um trabalho realizado por Piyanchu *et al.* veio a desenvolver um novo composto fluorescente baseado num derivado de aza-BODIPY para marcação de gasóleo [1]. Este composto emite fluorescência na zona de infravermelhos próximos (NIR), o que ajuda a evitar a interferência com outros compostos presentes nos produtos petrolíferos, mesmo em concentrações de 1 a 10 ppm [1]. Este marcador também foi funcionalizado por um hidrocarboneto de cadeia longa através da formação de uma amida de modo a aumentar a sua hidrofobicidade, e conseqüentemente, solubilidade nos combustíveis, incluindo o gasóleo. Além disso, o marcador demonstrou-se estável no gasóleo por pelo menos três meses e não afetou as propriedades físicas dos combustíveis a uma concentração de 2 ppm, de acordo com o padrão da ASTM, o que valida o seu potencial como marcador de produtos petrolíferos [1, 31–33].

Modsiri *et al.* investigaram o potencial uso de derivados do corante anil como marcador de gasóleo [27]. Estes derivados foram sintetizados para conterem uma ou duas longas cadeias alquílicas, por tratamento do anil com 4-(alquiloxi)anilina e cloreto de acila, para a incorporação de grupos arila e acila nos compostos [27]. Os derivados (*N*-arilimina e *N*-monoacil-substituídos) possuem uma absorção numa região onde o gasóleo não absorve e são solúveis neste e em outros solventes orgânicos comuns [27]. Foi utilizada a análise espectrofotométrica UV/Visível e esta confirmou que o marcador é estável no gasóleo durante pelo menos três meses, em condições ambientais [27]. Além disso, o teste físico de acordo com os padrões da ASTM indica que a adição destes marcadores a uma concentração de 5 ppm não afeta significativamente as propriedades físicas do gasóleo original [31–33].

1.3.2 Furfural

O furfural (ou furan-2-carbaldeído) (Figura 2) tem sido amplamente utilizado como um marcador para produtos petrolíferos, com o propósito de identificá-los. Este é utilizado em vários países europeus em concentrações de 5 a 10 ppm [28]. É usado como corante na Finlândia e na Holanda para combustíveis de aquecimento e em combustíveis não

rodoviários na Finlândia [22]. As leis de certas províncias do Canadá exigem especificamente que o furfural seja utilizado para este fim [37].

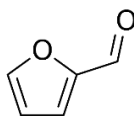


Figura 2: Estrutura do furfural.

A propriedade do furfural de formar compostos coloridos com aminas aromáticas primárias, num meio ácido, é conhecida há mais de 100 anos e uma aplicação importante desta reação é a sua utilização como marcador para produtos petrolíferos [37].

A metodologia mais bem conhecida para a detecção de furfural em produtos petrolíferos utiliza uma solução de anilina em ácido acético (geralmente cerca de 10% de anilina) como reagente [37]. O reagente é frequentemente usado por agentes governamentais em testes de campo, misturando-o com uma amostra do combustível num recipiente transparente e agitando vigorosamente por um curto período de tempo [37]. O reagente reage com o furfural presente no gasóleo e, depois de repousar, uma camada assenta no fundo: para amostras de combustível que contêm furfural, a camada de reagente é colorida (produz um tom vermelho azulado), com uma intensidade dependendo da quantidade de furfural; se não houver furfural, a camada de reagente permanece incolor [37]. Este composto pode ser analisado, em seguida, por espectroscopia UV/Visível, tendo um máximo de absorção entre 506 a 518 nm, dependendo da concentração de ácido acético [38].

Apesar de certos combustíveis relativamente limpos fornecerem testes positivos para o furfural, numa concentração de apenas 0,5 ppm, normalmente estas circunstâncias favoráveis não são muitos comuns [28, 37]. Pelo contrário, combustíveis com uma qualidade inferior não fornecem testes confiáveis e a sua sensibilidade pode ser de apenas 2 ppm [28, 37]. Assim, o combustível marcado mais barato pode ser usado em grandes quantidades como diluente sem ser detetado.

Embora este teste seja bastante sensível, tem algumas desvantagens tais como: 1) a mais leve contaminação do combustível por furfural residual (que às vezes é usado na refinaria do petróleo) produz um teste falso positivo; 2) o furfural é instável em certos óleos e pode não ser detetável nestes após o período normal de armazenamento de três a seis meses; 3) os combustíveis destilados médios tendem a descolorir consideravelmente durante o armazenamento (degradação do corante) e parte desta

descoloração é extraída pelo acetato de anilina, o que pode ocultar parcial ou totalmente um teste de furfural positivo, particularmente se o combustível marcado com furfural for usado para adulterar um combustível não marcado de valor mais elevado [28].

Os combustíveis marcados com furfural são frequentemente tingidos de vermelho, utilizando normalmente o SR19, o SR24 ou outros derivados relacionados [28]. No entanto, a descoloração anteriormente referida também escurece o corante, impedindo a confirmação visual de que o combustível está marcado [28].

Orelup, em 1985, apresentou uma nova metodologia para detetar a presença de furfural em produtos petrolíferos, utilizando um novo reagente líquido de dois componentes que são armazenados separadamente e misturados imediatamente antes do teste com o combustível [37]. O primeiro componente é constituído por uma amina primária (15-22%), dietilenoglicol (35-45%), etanol (35-45%) e um antioxidante, preferencialmente o 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (1-2%) [37]. O segundo componente é composto por um ácido, seleccionado de um grupo que engloba o ácido cítrico, o ácido láctico, o ácido fórmico e o ácido fosfórico (18-25%), dietilenoglicol (35-45%) e etanol (35-45%) [37]. O primeiro e o segundo componente são misturados num recipiente adequado, antes da mistura com um combustível marcado com furfural, para produzir a cor vermelha característica da reação amina primária-furfural [37]. Orelup afirma que estes resultados demonstram que o presente reagente é um meio mais eficaz para detetar a presença de furfural em produtos petrolíferos do que o reagente de anilina/ácido acético que era utilizado.

1.3.2.1 5-(Hidroximetil)furfural e 5-(Clorometil)furfural

Walmsley e Lever estudaram, em 1982, a medição fluorométrica do furfural e do 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) [39]. O 5-HMF (Figura 3) é um aldeído cíclico produzido pela degradação do açúcar por meio da reação de Maillard durante o processamento de alimentos ou o seu armazenamento prolongado [40]. A presença de açúcares simples, tais como a glicose e a frutose, e muitos ácidos, além de minerais, nos alimentos pode aumentar ainda mais a produção desta substância [41].

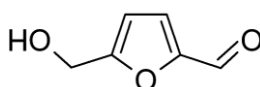


Figura 3: Estrutura do 5-HMF.

Durante várias décadas, o 5-HMF tem sido a molécula derivada da biomassa mais utilizada [42]. No entanto, a recente explosão de interesse na química sustentável gerou uma onda de atividades na busca de alternativas. Deste modo, foi descrita a produção direta de um derivado do 5-HMF, o 5-(clorometil)furfural (5-CMF), da celulose e da biomassa celulósica.

O 5-CMF (Figura 4) é um líquido incolor, que é obtido através da desidratação da frutose e outros derivados da celulose com ácido clorídrico (HCl). Esta molécula está a ser estudada como alternativa ao 5-HMF pois uma das suas grandes vantagens é que pode ser produzida com alto rendimento diretamente da biomassa bruta [43]. O 5-CMF é equivalente ao 5-HMF quanto à sua química derivativa e é mais versátil em alguns aspetos (solubilidade, reatividade para substituição nucleofílica, acoplamento direto com elementos vestigiais) [42]. A sua estabilidade e hidrofobicidade também facilitam o isolamento desta molécula [43].

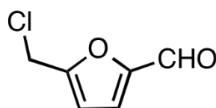


Figura 4: Estrutura do 5-CMF.

Mascal & Nikitin relataram que a glicose, a celulose e a sacarose podem ser convertidas em produtos furânicos em rendimentos isolados de mais de 80%, principalmente por conversão em 5-CMF [44]. Neste estudo, adicionaram a celulose microcristalina a uma solução de cloreto de lítio (LiCl) (5% em peso) em HCl concentrado, formando uma mistura homogénea que foi introduzida numa câmara de reação contendo 1,2-dicloroetano. O solvente foi aquecido sob refluxo e a pasta aquosa foi mantida a 65°C durante 18 horas com agitação mecânica. Uma outra solução de LiCl em HCl foi adicionada à camara e a extração continuou por mais 12 horas. Os extratos orgânicos foram destilados, de modo a recuperar o solvente, e o líquido residual foi cromatografado. O mesmo procedimento foi repetido para a glicose e para a sacarose. O 5-CMF foi isolado em 71% na celulose, 71% na glicose e 76% na sacarose, sendo que os outros produtos isolados foram 2-(2-hidroxiacetil)furano (8-6%), 5-HMF (8-4%), ácido levulínico (AL) (5-1%) e material húmico (3-1%) [44].

A manipulação sintética do 5-CMF pode produzir três tipos de produtos: monómeros renováveis, combustíveis e produtos químicos especializados [43]. O 5-CMF pode ser convertido em 5-etoximetilfurfural (5-EMF), com um rendimento quase quantitativo, através da simples substituição do cloro do 5-CMF por agitação em solução

de etanol, como se pode observar na Figura 5 [44]. O 5-EMF é um líquido com um ponto de ebulição de 235°C, que já é considerado um combustível alternativo promissor e cuja densidade de energia é relatada como 8,7 kWh/L, substancialmente maior do que a do etanol (6,1 kWh/L), e comparável ao da gasolina padrão (8,8 kWh/L) e do gasóleo (9,7 kWh/L) [45].

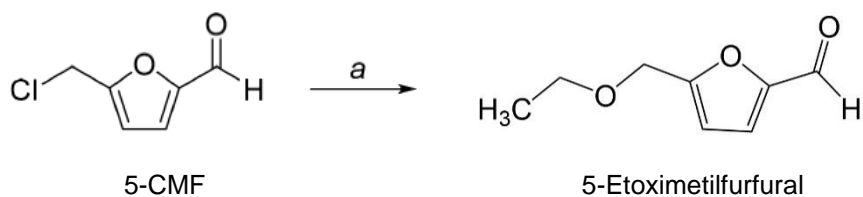


Figura 5: Síntese de 5-EMF a partir do 5-CMF (a → EtOH, RT, 8h) [43].

1.4 Métodos de remoção de marcadores e técnicas de deteção

A identificação de compostos orgânicos e não orgânicos em matrizes complexas é uma das tarefas comuns nas perícias forenses [11]. Alguns métodos típicos que são usados para determinar o conteúdo químico de amostras, como espectrofotometria UV/Visível, têm o potencial de revelar diferenças entre amostras marcadas e não marcadas (ou seja, as amostras são caracterizadas por cores e propriedades de absorção diferentes) [10]. No entanto, o problema ocorre quando as amostras de combustíveis que estão a ser examinadas não são genuínas e foram sujeitas a processos de contrafação ou adulteração.

A deteção da contrafação ou adulteração de combustíveis, para remoção de marcadores, requer uma técnica analítica capaz de revelar alterações químicas específicas na composição do combustível, uma vez que a remoção dos componentes não influencia os seus parâmetros físico-químicos [46]. Os métodos de remoção mais frequentemente utilizados são baseados na adsorção ou sorção de marcadores, agentes de redução ou hidrólise ácida [10, 11, 46]. Outras técnicas que estão disponíveis no domínio público envolvem a utilização de materiais absorventes comuns, tais como argilas absorventes, carvão e areia de gato, tratamentos com ácidos ou bases e/ou destilação [47]. O chamado fenómeno de fotobranqueamento também pode causar uma alteração na estrutura química dos compostos aditivos, que pode resultar numa diminuição observável na intensidade da cor do combustível tingido [7].

Os mecanismos de remoção do marcador podem ser facilmente explicados e, por exemplo, o ato de lavagem do combustível com um ácido ou uma base pode levar à protonação ou desprotonação do marcador, permitindo a extração deste numa fase aquosa [3]. Se um combustível com SY124 for misturado com HCl, esta molécula transforma-se num produto vermelho vivo, que é solúvel em água, e assim o corante pode ser concentrado para ser extraído do combustível [11]. O grupo acetal, que fornece à molécula uma boa solubilidade em líquidos não polares (tais como os combustíveis), é perdido por hidrólise quando misturado com um ácido, transferindo assim o corante presente no combustível para uma fase aquosa, que depois é removida (Figura 6) [11]. Este procedimento ilegal pode ser detetado através da análise dos sedimentos que se formam no processo de remoção do SY124, através da microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de raios X por dispersão em energia (SEM-EDX) [11]. A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foi também utilizada, num estudo realizado por Zadora, para determinar o conteúdo de elementos vestigiais [11].

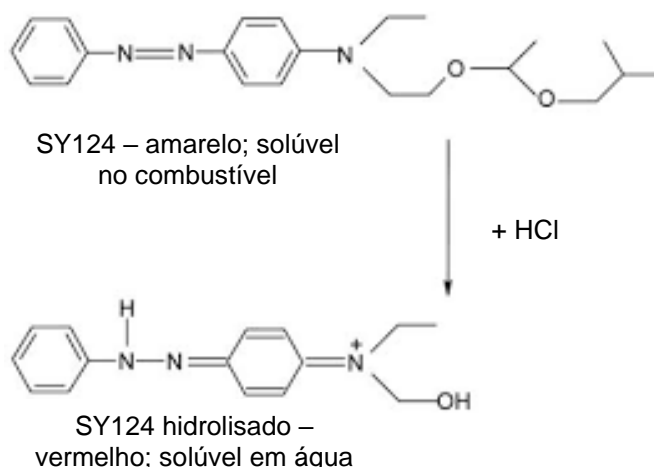


Figura 6: Processo de remoção do SY124 do combustível com HCl [11].

Para que um método de remoção seja viável para a operação criminosa, este deve ter um custo baixo e não pode afetar as propriedades físicas do combustível, tais como a cor, a viscosidade e a homogeneidade [3]. Um método de contrafação é considerado eficaz se: remover completamente um marcador; remover um marcador de forma incompleta, mas reduzindo-o a um nível em que a quantificação ou a ação penal não podem ser garantidas; ou degradar um marcador ao ponto em que uma análise pode ser problemática e produzir resultados inconclusivos [3]. Assim, é necessário desenvolver um procedimento

eficaz para distinguir o gasóleo legal do gasóleo alterado, ou seja, é necessário um método analítico que é capaz de detetar mudanças químicas específicas no combustível que foi adulterado [7]. Deste modo, os métodos cromatográficos e espectroscópicos desempenham um papel significativo na abordagem deste problema [4].

1.4.1 Destilação

Um outro método frequentemente utilizado na remoção de um marcador dos combustíveis é a destilação. Este é um método relativamente simples e económico pois não requer a aquisição em grande escala de reagentes [3]. A destilação também possui a vantagem de não deixar qualquer resíduo no combustível que pode afetar negativamente o desempenho do motor do veículo e, conseqüentemente, afetar a viabilidade da operação criminosa [3].

A destilação é um método antigo praticado há milhares de anos e, atualmente, é frequentemente empregue em laboratório ou em ambiente industrial [3]. A primeira destilação contínua colunar foi desenvolvida por Cellier-Blumenthal na França, em 1813 [48]. O próprio petróleo passa por várias etapas de destilação para formar os produtos petrolíferos, tais como a gasolina, o gasóleo, a querosene, entre outros, sendo o exemplo de aplicação industrial mais conhecido da destilação. Esta técnica é também frequentemente utilizada na produção de bebidas alcoólicas como o vinho, a cachaça, a vodka e outras bebidas destiladas.

A destilação é o processo de separar fisicamente uma mistura homogénea em dois ou mais produtos com diferentes pontos de ebulição, submetendo os componentes mais voláteis da mistura a uma fonte de aquecimento. Quando uma mistura líquida de dois materiais voláteis é aquecida, o vapor resultante terá uma concentração maior do material mais volátil (isto é, com o ponto de ebulição mais baixo) do que a solução da qual foi destilada [48].

Existem dois tipos de processos de destilação: a destilação simples e a destilação fracionada. No caso de misturas em que os líquidos possuem pontos de ebulição muito diferentes ou em soluções do tipo sólido-líquido, utiliza-se a destilação simples, e a destilação fracionada costuma ser utilizada para separar misturas do tipo líquido-líquido em que estes possuem pontos de ebulição próximos. Na Figura 7 está representado o processo de destilação fracionada. A solução em questão é aquecida num balão de vidro e as substâncias que compõem a mistura volatilizam, passando por uma coluna de

fracionamento e saindo por um canal que direciona o vapor a um condensador. Neste condensador, ocorre trocas de calor com a água fria que está em circulação, o vapor passa para o estado líquido e o destilado é recolhido num copo ou Erlenmeyer. Assim, são separados todos os componentes da mistura em frações, consoante os seus pontos de ebulição.

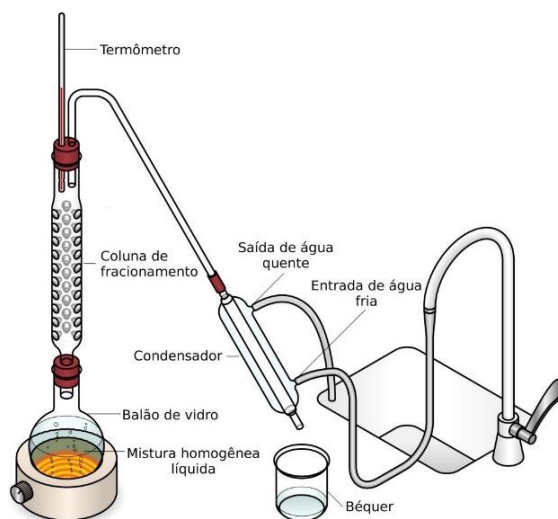


Figura 7: Processo de destilação fracionada [49].

A destilação pode ser um método de remoção de marcador eficaz quando o processo de destilação fornece um produto destilado que contém concentrações insuficientes do(s) marcador(es) para a quantificação ou concentrações indetectáveis porque estão abaixo do limite de detecção (LOD), de modo que o produto indica apenas a ausência do marcador [3]. Para ser economicamente viável para a atividade criminosa, a destilação deve produzir um produto destilado com um rendimento suficientemente elevado, e este produto deve ainda ter as propriedades físicas adequadas para ser vendido e utilizado como combustível [3].

O uso de mais de um marcador pode ser útil para evitar a remoção ilegal destes por destilação [50]. De preferência, devem ser utilizados pelo menos dois marcadores que diferem no seu ponto de ebulição [50].

1.4.2 Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência tem sido reconhecida como um método valioso para a caracterização da qualidade do combustível [51–53]. Devido às propriedades

fluorescentes dos compostos azo, que são frequentemente introduzidos no gasóleo, a espectroscopia de fluorescência é considerada como uma técnica analítica sensível com potencial para detetar o resíduo de compostos fiscais ou mudanças na composição química resultantes do processo de remoção de corantes [10].

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica não destrutiva e é realizada sem contacto com a amostra. A fluorescência é causada pela absorção de energia radiante e pela reemissão de parte dessa energia na forma de luz, normalmente, mas não necessariamente, luz visível. Esta emissão dá-se pela desexcitação de eletrões presentes nas moléculas de certos compostos, geralmente utilizando luz UV.

Geralmente recorre-se também a uma técnica complementar, a espectroscopia de absorção, isto porque, em primeiro lugar, o espectro de absorção permite determinar a que comprimento de onda (λ) a substância absorve, permitindo assim selecionar o λ para a espectroscopia de fluorescência. É também fundamental para compreender qual é a fração das moléculas analisadas que estão a absorver energia. No entanto, nem todas as moléculas que absorvem radiação UV ou visível são fluorescentes. Na espectroscopia de absorção UV/Visível mede-se a atenuação de um feixe de luz (na zona UV ou visível) após a sua passagem por uma amostra. Se a amostra absorver parte da luz esta não passará totalmente, nem será transmitida. Segundo a lei de Beer-Lambert, a absorção dos espectros gerados a partir dessa amostra, em determinados λ , está diretamente relacionada com a concentração da amostra.

A luminescência é a emissão de luz de uma substância e ocorre a partir de estados eletrónicos excitados. A luminescência é dividida em duas categorias, dependendo da natureza do estado excitado: fluorescência e fosforescência. A fluorescência ocorre tipicamente em moléculas aromáticas. A componente de uma molécula que faz com que esta seja fluorescente é um fluoróforo. A fluorescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado singleto, no qual o eletrão excitado não muda a orientação de spin, continuando desemparelhado [54]. Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é “permitido” e ocorre rapidamente através da emissão de um fóton.

Os processos que ocorrem entre a absorção e a emissão de luz são geralmente ilustrados pelo diagrama de Jabłoński. Os diagramas de Jabłoński são frequentemente utilizados como ponto de partida para a discussão da absorção e emissão de luz e estes existem em várias formas para ilustrar diversos processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados. Estes diagramas têm o nome do professor polaco Aleksander

Jabłoński, considerado o pai da espectroscopia de fluorescência devido aos seus vários contributos na área.

Um exemplo de um típico diagrama de Jabłoński está representado na Figura 8. Os singletos do estado fundamental e do primeiro e segundo estados eletrônicos excitados são representados por S_0 , S_1 e S_2 , respetivamente. Em cada um desses níveis de energia eletrónica, os fluoróforos podem existir em vários níveis de energia vibracional, assinalados por 0, 1, 2, etc. As transições entre os estados são representadas por linhas verticais, ilustrando a natureza instantânea da absorção da luz. A absorção de luz normalmente ocorre a partir de moléculas com energia vibracional mais baixa (estado fundamental) e, em seguida, ocorrem vários processos [54].

Um fluoróforo é geralmente excitado para um nível vibracional superior (S_1 ou S_2). Exceto raras exceções, as moléculas em fases condensadas relaxam rapidamente até ao nível vibracional mais baixo S_1 . Este processo é designado de conversão interna e geralmente ocorre em 10^{-12} s. Uma vez que o tempo de vida da fluorescência é de aproximadamente 10^{-8} s, normalmente a conversão interna está completa antes de ocorrer a emissão [54, 55]. Portanto, a emissão de fluorescência geralmente resulta de um estado termicamente equilibrado, ou seja, o estado vibracional de menor energia de S_1 .

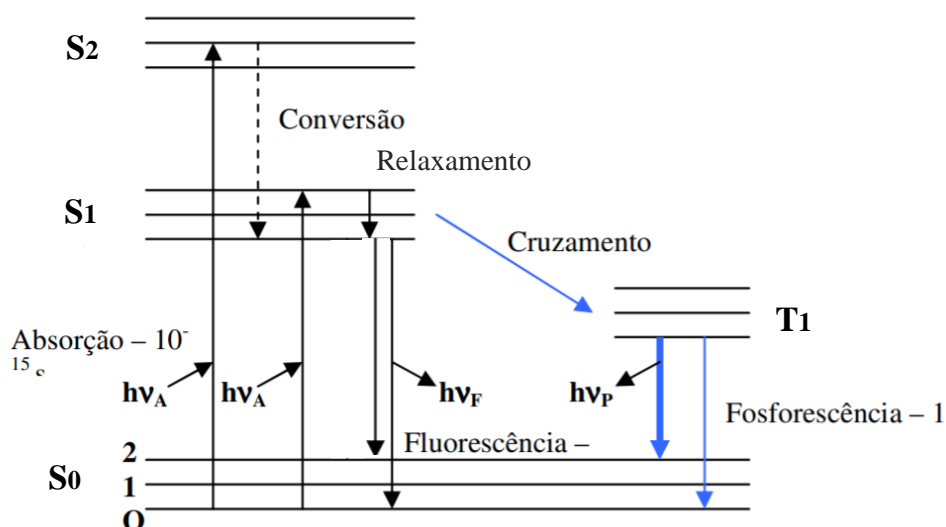


Figura 8: Diagrama de Jabłoński [56].

O retorno ao estado fundamental normalmente ocorre para um nível de estado fundamental vibracional mais alto, que então rapidamente (10^{-12} s) atinge o equilíbrio térmico. Uma interessante consequência da emissão para estados fundamentais vibracionais mais elevados é que o espectro de emissão é tipicamente uma imagem espelhada do espectro de absorção da transição $S_0 \rightarrow S_1$ [54]. Esta semelhança ocorre porque a excitação eletrônica não altera muito a geometria nuclear, logo o espaçamento dos níveis de energia vibracional dos estados excitados é semelhante ao do estado fundamental [57]. Como resultado, as estruturas vibracionais vistas nos espectros de absorção e emissão são semelhantes.

As moléculas no estado S_1 também podem sofrer uma conversão de spin para o primeiro estado tripleto T_1 , no qual o elétron excitado tem a mesma orientação spin que o elétron do estado fundamental. A emissão de T_1 é denominada fosforescência e geralmente é desviada para λ mais altos (energia mais baixa) em relação à fluorescência, como está representado na Figura 9. A conversão de S_1 em T_1 é chamada de cruzamento intersistema. A transição de T_1 para o estado fundamental singlete é “proibida” e, como consequência, a taxa de emissão de tripletos é de menor magnitude do que a de fluorescência [54]. Moléculas que contêm átomos pesados, como bromo e iodo, são frequentemente fosforescentes, pois facilitam o cruzamento intersistema [54].

Observando o diagrama de Jablonski, nota-se que a energia da emissão é tipicamente menor do que a da absorção. Portanto, a fluorescência normalmente ocorre em energias mais baixas ou λ mais altos, o que pode ser observado na Figura 9. Este fenômeno foi observado pela primeira vez pelo irlandês George Gabriel Stokes, em 1852. As perdas de energia entre a excitação e a emissão são observadas universalmente para moléculas fluorescentes em solução, o que resulta numa diferença do λ entre os picos do espectro de excitação e do espectro de emissão, designada de desvio de Stokes. Uma causa comum do desvio de Stokes é a rápida deterioração para o nível vibracional mais baixo de S_1 .

Além disso, os fluoróforos geralmente decaem para os níveis vibracionais mais elevados de S_0 , resultando numa perda adicional de energia de excitação [54]. Para além destes efeitos, os fluoróforos podem exibir mais desvios de Stokes devido aos efeitos do solvente, reações de estado excitado, formação de complexos e / ou transferência de energia [54].

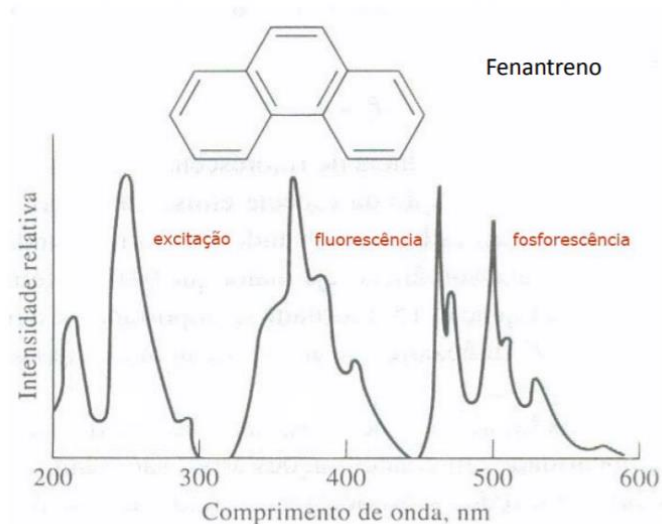


Figura 9: Espectros de excitação, fluorescência (emissão) e fosforescência de um composto fluorescente (Fenantreno) [57].

Os instrumentos para medição de fluorescência são conhecidos como fluorímetros ou espectrofluorímetros (Figura 10). A luz de uma lâmpada de vapor de mercúrio (ou outra fonte de luz UV) atravessa um filtro primário de excitação ou monocromador, que seleciona um grupo definido de λ de excitação e que são direcionados para a amostra. A função do divisor de feixe dicróico é refletir os λ mais longos, direcionando a luz de excitação para a amostra num ângulo de 90° . A luz emitida da amostra passada então por outro filtro ou monocromador, de emissão, que seleciona o λ de emissão de interesse, assim como remove grande parte da luz de excitação, antes de ser medida por um detetor [55].

Os dados espectrais de fluorescência são geralmente apresentados como espectros de emissão, que são gráficos que apresentam a intensidade de fluorescência (eixo das ordenadas, y) versus o λ (nm) ou número de onda (cm^{-1}) (eixo das abcissas, x).

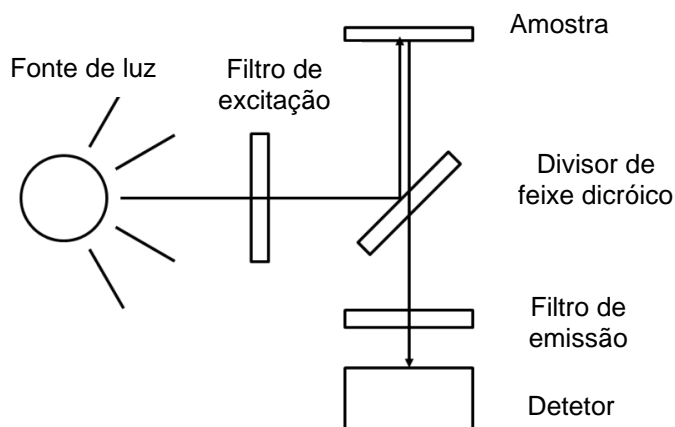


Figura 10: Componentes de um fluorímetro [58].

1.5 Objetivo

O objetivo deste projeto é sintetizar um composto para ser utilizado como marcador do gasóleo menos tributado, neste caso o gasóleo verde, em conjunto com os corantes que são inseridos no combustível de acordo com a lei portuguesa. Este marcador deverá ser compatível com o gasóleo, ser facilmente detetável por um teste fácil de executar, estável às condições ambientais e condições de armazenamento, incolor para não ser detetado, resistente ao processo de destilação, acessível em quantidades razoáveis, com baixo custo e de fácil síntese, e deve ainda ser detetável a níveis de concentração baixos. Serão sintetizados e estudados derivados do 5-CMF como potenciais candidatos e serão utilizadas as técnicas de espectroscopia UV/Visível e espectroscopia de fluorescência.

2. METODOLOGIA

2.1 Material e equipamentos

Na Tabela 3 encontra-se a informação de todo o material e equipamentos utilizados durante as várias etapas do projeto.

Tabela 3: Reagentes, solventes, equipamentos e *software* utilizados no projeto.

Procedimento	Reagentes e solventes	Equipamento e material	<i>Software</i>
Síntese de 5-CMF e derivados	D(-)-Frutose Tolueno seco e destilado Ácido clorídrico, 37% Hidrogenocarbonato de sódio Sódio sulfato anidro puro Etanol puro Anilina Benzilamina, 98%+ Ciclo-hexilamina, 98%+ Diclorometano seco e destilado	Balança analítica XR 405A da Precisa Agitador magnético com aquecimento MR-Hei Standard da HeidolphBüchi® Bomba de vácuo V-700 da Büchi® Banho de aquecimento HB 10 da IKA Evaporador rotativo RV 8 da IKA	ChemDraw® 19.0 da PerkinElmer Informatics Inc.
Cromatografia de Camada Fina <i>Thin layer chromatography</i> (TLC)	Diclorometano/metanol 95:5 Diclorometano/hexano 6:1	Placas de TLC de alumínio Sílica gel 60 F254 (20 x 20 cm) Lâmpada UV da CAMAG® (254/366 nm)	
Ressonância magnética nuclear (RMN)	Clorofórmio deuterado Dimetilsulfóxido-d6 Padrão interno, TMS.	Bruker Avance III 400 MHz (100 MHz para ¹³ C). Desvios químicos em ppm.	MestReNova v.6.0.2 5475
Cromatografia em coluna de sílica	Silicagel 60A 35-70 micron Diclorometano destilado		-

Destilação do gasóleo	Gasóleo amostras de gasóleo com os derivados de 5-CMF	Bomba de vácuo V-700 da Büchi®	-
Espectroscopias de UV/Visível e de Fluorescência	Gasóleo <i>n</i> -hexano ≥97,0% para HPLC Tolueno seco e destilado	PG Instruments Ltd. T80 <i>Double Beam UV-Visible Spectrophotometer</i> PerkinElmer Inc. LS 45 <i>Fluorescence Spectrometer</i> Célula de Quartzo <i>Hellma Makro-Küvette</i> QS 10,00 mm	UVWin software FL WinLab™ software Origin 2019b da OriginLab Corporation

2.2 Procedimentos Experimentais

2.2.1 Síntese de 5-(clorometil)furfural

Numa balança analítica pesou-se 9g de D(-)-Frutose (500 mmol) num balão de fundo redondo. Adicionou-se 250 mL de tolueno seco e destilado, 1,8 mL de H₂O destilada e 12,5 mL de HCl 37% [59]. A reação foi colocada a 75 °C com agitação durante 1 hora e 30 minutos (Figura 11). Após arrefecimento, a fase orgânica foi decantada e adicionou-se NaHCO₃ para neutralizar o resto do ácido. Filtrou-se a fase orgânica e secou-se com um agente secante (Na₂SO₄). A fase orgânica foi filtrada e o solvente evaporado. O produto foi analisado por TLC em CH₂Cl₂-CH₃OH 95:5, utilizando uma placa de alumínio de sílica gel, e o resultado foi revelado numa lâmpada UV a 254 nm. Os resultados dos RMN estavam de acordo com a literatura; ¹H RMN (CDCl₃): δ = 4,62 (s, 2H), 6,59 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 9,64 ppm (s, 1H); ¹³C RMN (CDCl₃): δ = 36,5, 111,9, 121,8, 152,8, 156,0, 177,7 [60].

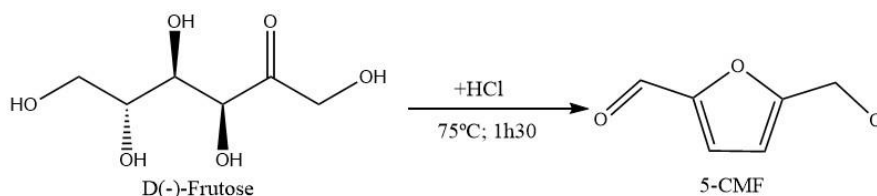


Figura 11: Síntese de 5-CMF a partir da D(-)-Frutose.

2.2.2 Síntese de derivados de 5-(clorometil)furural

5-Etoximetilfurural (5-EMF)

Foram adicionados num balão 7,14 mmol de 5-CMF e 50 mL de EtOH puro [43]. A reação foi agitada à temperatura ambiente durante aproximadamente 18 horas (Figura 5). Em seguida, evaporou-se o solvente a 20°C e realizou-se uma cromatografia em coluna de sílica utilizando CH₂Cl₂ como eluente. Os resultados dos RMN estavam de acordo com a literatura; ¹H RMN (CDCl₃): δ = 1,23 (t, 3H), 3,57 (q, 2H), 4,54 (s, 2H), 6,52 (d, 1H), 7,21 (d, 1H), 9,62 (s, 1H); ¹³C RMN (CDCl₃): δ = 15,0, 64,8, 66,5, 111,0, 122,0, 152,5, 158,8, 177,8 [61].

(E)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-N-benzilmetanimina (BMA)

Preparou-se uma reação com uma proporção de 1:1 utilizando 2 mmol de 5-CMF e 2 mmol de benzilamina em CH₂Cl₂ (Figura 12). A reação foi agitada a 50°C durante 1 hora e, em seguida, o solvente foi evaporado. Recristalizou-se a amostra com CH₂Cl₂ e a amostra foi filtrada e analisada por ¹H RMN; ¹H RMN (DMSO): δ = 4,72 (s, 2H), 4,86 (s, 2H), 6,67 (d, 1H), 6,92 (d, 1H), 7,24 a 7,47 (m, 5H), 8,29 (s, 1H);

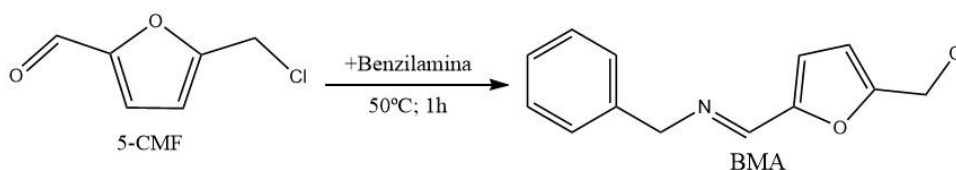


Figura 12: Síntese de BMA a partir do 5-CMF.

(E)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-N-ciclo-hexilmetanimina (CHMA)

A reação foi realizada da mesma forma que para a BMA, substituindo a benzilamina por 2 mmol de ciclo-hexilamina (Figura 13). O composto foi recristalizado em CH₂Cl₂/*n*-hexano. Os resultados do ¹H RMN comprovaram a presença da imina; ¹H RMN (DMSO): δ = 1,11 a 1,81 (m, 10H), 3,09 a 3,21 (m, 1H), 4,87 (s, 2H), 6,65 (d, 1H), 6,84 (d, 1H), 8,15 (s, 1H).

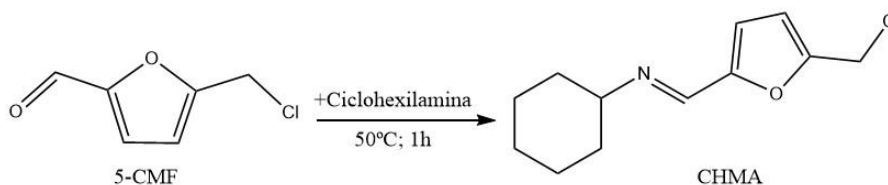


Figura 13: Síntese de CHMA a partir do 5-CMF.

2.2.3 Incorporação dos compostos no gasóleo

Foi preparada uma solução de stock de gasóleo com 100 ppm de 5-EMF dissolvendo 10 mg do composto em 100 mL de gasóleo, segundo a fórmula:

$$ppm = \frac{mg \text{ do soluto}}{L \text{ de solução}}$$

A partir desta, obteve-se soluções com concentrações de 0,5, 2, 4, 6, 8 e 10 ppm, diluindo 0,15, 0,6, 1,2, 1,8, 2,4 e 3 mL da solução stock, respetivamente, num volume total de 30 mL. Na Tabela 4, encontram-se os cálculos feitos para estas diluições.

Com estas soluções realizaram-se estudos de espectroscopia UV/Visível e de fluorescência. No entanto, devido aos resultados foi necessário preparar soluções com concentrações de 5-EMF mais elevadas. Neste caso, preparou-se uma solução inicial com 30.000 ppm de 5-EMF, diluindo 30 mg do composto em 3 mL de gasóleo. A partir desta, obtiveram-se soluções com concentrações de 20.000, 10.000 e 5.000 ppm. Foi também preparada uma solução de 5-EMF em *n*-hexano HPLC (10.000 ppm) para ser utilizada como controlo positivo.

Tabela 4: Diluições feitas a partir da solução stock de 5-EMF em gasóleo (100 ppm).

Concentração final (ppm)	Volume final (mL)	Diluição da concentração (a partir da solução stock)	Volume necessário da solução stock (mL)	Volume de gasóleo (mL)
0,5	30	$100/0,5 = 200$	$30/200 = 0,15$	$30-0,15= 29,85$
2		$100/2 = 50$	$30/50 = 0,6$	$30-0,6= 29,4$
4		$100/4 = 25$	$30/25 = 1,2$	$30-1,2= 28,8$
6		$100/6 = 16,7$	$30/16,7 = 1,8$	$30-1,8= 28,2$
8		$100/8 = 12,5$	$30/12,5 = 2,4$	$30-2,4= 27,6$
10		$100/10 = 10$	$30/10 = 3$	$30-3= 27$

Soluções das iminas em gasóleo foram preparadas com uma concentração de 1.000 ppm, dissolvendo 10 mg do respetivo composto em 10 mL de gasóleo. A partir destas, prepararam-se soluções para ambos os compostos com 500, 200, 100 ppm, diluindo 4, 2,5, 1 e 0,5 mL da solução inicial e perfazendo com gasóleo até aos 5 mL. Para a BMA, fez-se uma solução extra de 50 ppm, utilizando 0,25 mL da solução inicial. Amostras das iminas dissolvidas apenas em CH₂Cl₂ também foram preparadas com uma concentração de 1.000 ppm (controlos positivos). Todas as soluções foram analisadas por espectroscopia UV/Visível e posteriormente por espectroscopia de fluorescência.

2.2.4 Destilação do gasóleo

O gasóleo foi destilado a pressão reduzida utilizando um compressor, num banho de parafina líquida a aproximadamente 140°C. No balão de destilação, colocou-se pedrapomes juntamente com o gasóleo, de modo a não ocorrer ebulição turbulenta. O destilado e o resíduo foram analisados por espectroscopia UV/Visível e de fluorescência.

O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras de gasóleo marcadas com os compostos preparados no ponto 2.2.2, exceto as soluções com 5-EMF. Para tal, destilou-se a amostra com a menor concentração de composto que se distinguia do espectro do gasóleo sem composto.

2.2.5 Espectroscopia UV/Visível e Espectroscopia de Fluorescência

As soluções obtidas nos pontos 2.2.3 e 2.2.4 foram analisadas por espectroscopia UV/Visível e espectroscopia de fluorescência, bem como uma amostra de gasóleo não marcado para representar o controlo negativo. Todas as amostras foram diluídas em *n*-hexano HPLC para facilitar a observação dos espectros.

A técnica da espectroscopia UV/Visível foi realizada no espectrofotómetro de duplo feixe T80 da PG Instruments Ltd., com o *software* UVWin, e utilizando uma célula de quartzo QS 10,00. Primeiramente definiu-se a linha de base utilizando o *n*-hexano HPLC. Os espectros das amostras foram obtidos num comprimento de onda (λ) de 200 nm a 800 nm, à velocidade média e com um intervalo de 1,0 nm.

Os espectros de emissão foram obtidos no aparelho LS 45 *Fluorescence Spectrometer* da PerkinElmer Inc. e no *software* FL WinLab™. Foi utilizada a mesma célula de quartzo e a janela do λ de emissão foi definida consoante os resultados da espectroscopia UV/Visível, ou seja, tendo em conta o pico de absorção da amostra. O λ inicial do espectro de emissão é obtido subtraindo 10 nm ao pico de absorção e o λ final é o dobro desse mesmo pico. Por exemplo, se o pico de absorção de uma amostra for de 400 nm então a janela de emissão será de 390 nm a 800 nm, com excitação a 400 nm.

Os espectros foram posteriormente editados no programa Origin da OriginLab Corporation (versão 2019b).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese de 5-CMF e derivados

Para o nosso estudo, era necessário sintetizar o 5-CMF e alguns derivados deste composto, nomeadamente o 5-EMF e as iminas BMA e CHMA.

O 5-CMF, composto de partida para os diversos derivados que pretendíamos sintetizar, foi obtido por reação de D(-)-Frutose com HCl 37%, em tolueno/H₂O, a 75 °C durante 1 hora (obteve-se um rendimento de 41%). Verificámos que, prolongando ligeiramente o tempo de reação, era possível aumentar o rendimento do produto e assim, após 1 hora e 30 minutos, obtivemos o 5-CMF com rendimento de 51%. O composto apresentava forma de um óleo acastanhado que, após alguns dias à temperatura ambiente, solidificou (Figura 14).



Figura 14: 5-CMF sólido.

O primeiro derivado do 5-CMF que pretendíamos sintetizar era o 5-EMF. Este composto foi obtido por reação de 5-CMF com etanol à temperatura ambiente e, após a cromatografia em coluna de sílica gel, obteve-se 3,48 mmol do produto, um óleo alaranjado, o que resultou num rendimento de 49%.

Pretendíamos também sintetizar derivados do 5-CMF em que o Cl fosse substituído por uma amina. A primeira tentativa de reação foi com 5-CMF e anilina, numa proporção de 1:1, em agitação a 50°C durante aproximadamente 17 horas. Esta reação resultou num sólido cinzento escuro que, de acordo com os resultados de ¹H RMN, não era o composto pretendido e o seu espectro foi inconclusivo. Este resultado poderá ser devido à baixa reatividade da amina aromática.

Assim realizaram-se outras reações utilizando aminas não aromáticas, a benzilamina e a ciclo-hexilamina. As reações destas com 5-CMF foram agitadas a 50°C durante 1 hora. Destas sínteses verificou-se que não ocorreu substituição do Cl mas reação com o grupo carbonilo do 5-CMF, obtendo-se duas iminas cuja estrutura está

representada nas Figuras 15 e 16, designadas (*E*)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-*N*-benzilmetanimina (BMA) e (*E*)-1-(5-(clorometil)furan-2-il)-*N*-ciclo-hexilmetanimina (CHMA). A imina BMA possui um peso molecular de 233,70 g/mol e a CHMA de 225,72 g/mol.

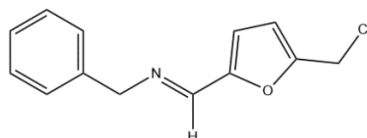


Figura 15: Estrutura da imina BMA.

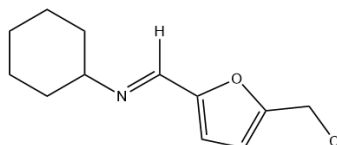


Figura 16: Estrutura da imina CHMA.

Após a filtração do produto, estes dois compostos apresentavam forma de um sólido cor de areia (Figura 17). Os resultados de ^1H RMN comprovaram a presença das iminas, que foram obtidas com rendimentos de 4% e 5% para a BMA e CHMA, respectivamente. A otimização do processo resultou num aumento dos rendimentos para 24% para a BMA e 14% para a CHMA.



Figura 17: BMA à esquerda e CHMA à direita.

Tendo em conta estes resultados, tentou-se sintetizar, a partir de 5-CMF e ciclo-hexilamina, a imina com substituição também do cloro utilizando, uma proporção de 1:2, e efetuando a reação a uma temperatura mais elevada, 80°C, durante 1 hora. No entanto, o resultado do ^1H RMN não foi conclusivo.

Na Tabela 5, observa-se um resumo dos rendimentos das sínteses.

Tabela 5: Percentagem de rendimento das sínteses de 5-CMF e dos seus derivados.

Síntese	Rendimento (%)
D(-)-Frutose; HCL 37%, Tolueno; H ₂ O -> 5-CMF	51
5-CMF; Etanol -> 5-EMF	49
5-CMF; Benzilamina -> BMA	24
5-CMF; Ciclo-hexilamina -> CHMA	14

Todos os compostos foram ensaiados como possíveis marcadores para o gasóleo.

3.2 Espectroscopia de Fluorescência

O 5-CMF e o 5-EMF foram analisados dissolvidos em *n*-hexano de HPLC e em gasóleo, comparando esta última amostra com a do gasóleo não marcado, numa gama de comprimentos de onda (λ) dos 263 aos 546 nm, com excitação em 273 nm. Em nenhuma destas situações se observou emissão de fluorescência dos compostos. Estes foram posteriormente analisados em diferentes solventes (Tolueno e Acetona), para tentar contornar possíveis interferências, no entanto, o resultado foi o mesmo. Assim, conclui-se que o 5-EMF não é um bom candidato para a marcação do gasóleo, visto que este não possui fluorescência.

Foram também analisados os espectros das iminas CHMA e BMA em CH₂Cl₂. Para a BMA, os λ estudados foram dos 259 aos 538 nm, com excitação aos 269 nm. Quanto à CHMA, esta foi analisada dos 267 aos 554 nm, com excitação aos 277 nm. Observando a Figura 18, verifica-se que ambas as iminas possuem fluorescência: a BMA com um máximo a 327 nm e a CHMA com um máximo a 321 nm. No entanto, quando estas iminas foram adicionadas ao gasóleo, não foi possível observar a sua fluorescência (Figura 19). Isto pode ser devido ao facto que a fluorescência do gasóleo se encontra muito próxima da fluorescência das iminas ou porque esta não é observada devido às várias diluições realizadas das amostras marcadas com *n*-hexano.

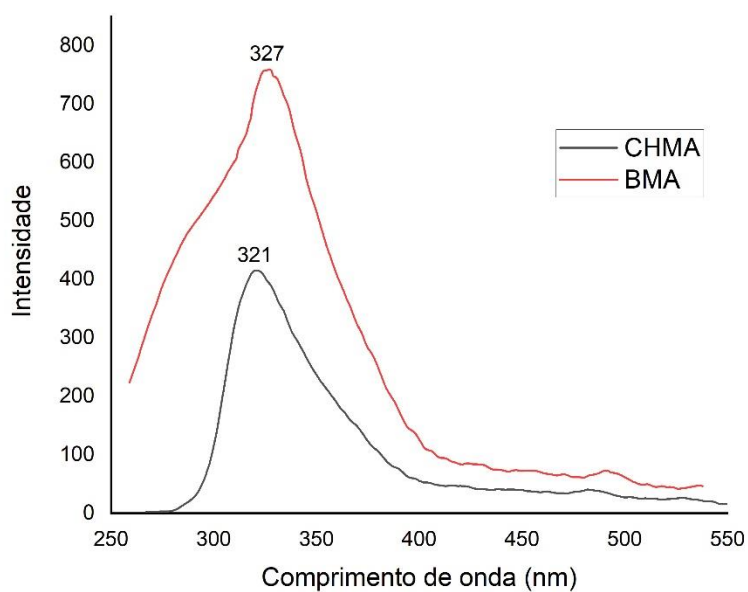


Figura 18: Espectro de fluorescência da BMA e CHMA em CH₂Cl₂.

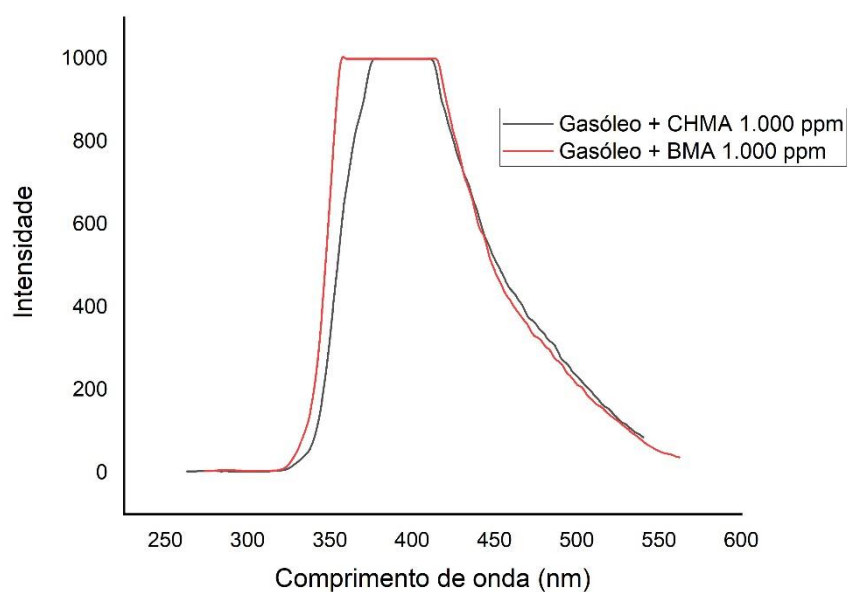


Figura 19: Espectro de fluorescência das iminas BMA e CHMA em gasóleo a 1.000 ppm (diluído em *n*-hexano).

Concluiu-se assim que a técnica da espectroscopia de fluorescência não é adequada para o estudo destes compostos como marcadores de gasóleo, pois não é possível fazer a distinção das amostras marcadas e não marcadas. O gasóleo apresenta emissão de fluorescência tipicamente entre os 350 e 400 nm (Figura 20) e esta é altamente dependente da sua composição: quanto maior for o número de anéis aromáticos, maior será o λ de emissão [62]. Assim, será necessário, em próximos estudos, sintetizar um composto que tenha uma emissão a um λ superior a este intervalo.

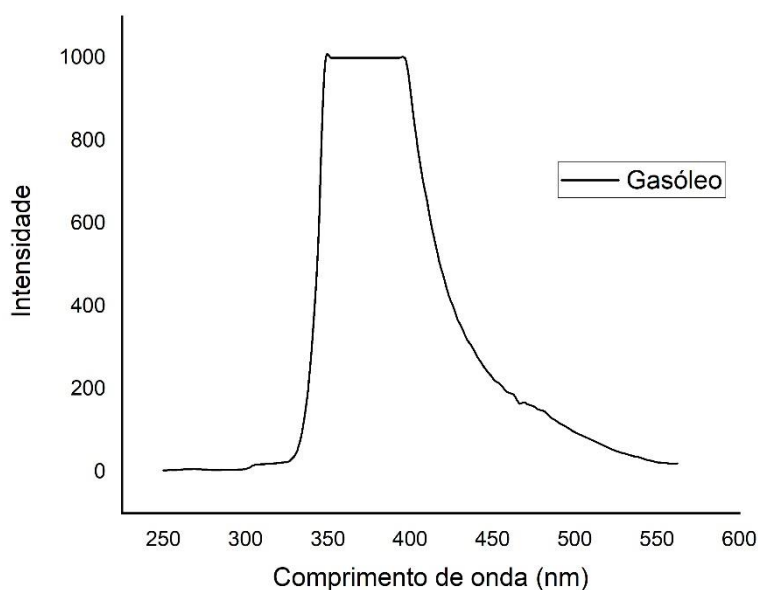


Figura 20: Espectro de fluorescência do gasóleo em *n*-hexano.

Deste modo, foi utilizada a técnica de espectroscopia de UV/Visível para dar continuidade ao estudo.

3.3 Espectroscopia UV/Visível

Primeiramente, foi feito o espectro para o gasóleo não marcado. Tal como se observa na Figura 21, o gasóleo tem o máximo de absorvância a 260 nm ($abs=0,252$), quando diluído em *n*-hexano HPLC, o que está de acordo com a literatura [63]. Na Figura 22, observam-se os espectros dos controlos positivos dos derivados de 5-CMF, nomeadamente o 5-EMF, o BMA e o CHMA. O 5-EMF possui um pico de absorvância a 273 nm ($abs=0,566$), o CHMA a 277 nm ($abs=0,731$) e o BMA a 269 nm ($abs=0,995$).

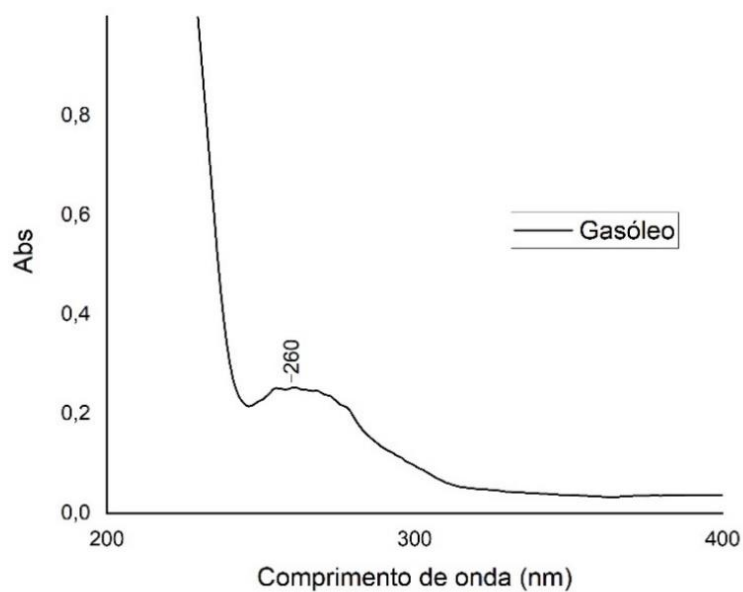


Figura 21: Espectro de absorção do gasóleo em *n*-hexano.

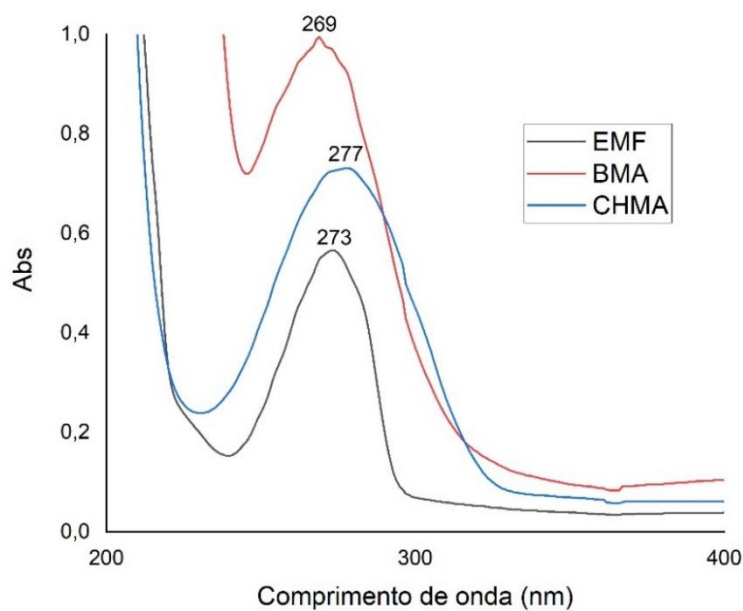


Figura 22: Espectros de absorção dos derivados de 5-CMF (5-EMF a 10.000 ppm em *n*-hexano e BMA e CHMA a 1.000 ppm em CH₂Cl₂).

Em seguida, foram analisadas as amostras de gásóleo marcadas com os compostos. Para as primeiras amostras de gásóleo marcadas com 5-EMF, em concentrações de 100 ppm até 0,5 ppm, não foi detetada absorvância do composto. Deste modo, preparou-se amostras com concentrações mais altas, até aos 30.000 ppm.

Como o λ correspondente ao máximo de absorvância do gásóleo está relativamente próximo do λ máximo para os marcadores, não existe uma distinção clara entre os dois compostos. Uma diferença mais notória é observada entre as amostras marcadas e não marcadas, correspondente ao valor de absorvância dos espectros. À medida que a concentração dos marcadores no gásóleo diminui, o máximo de absorvância das amostras marcadas é mais reduzido e move-se ligeiramente para a esquerda do espectro (aproxima-se dos 260 nm – pico de absorção do gásóleo). Isto é observado na Figura 23, em que os espectros da solução do gásóleo marcado com 5-EMF numa concentração de 30.000 ppm e 20.000 ppm têm um pico de absorvância a 272 nm (abs=0,852 e 0,498, respetivamente), enquanto que a solução de 10.000 ppm tem o seu máximo aos 269 nm (abs=0,388) e a de 5.000 ppm aos 268 nm (abs=0,321).

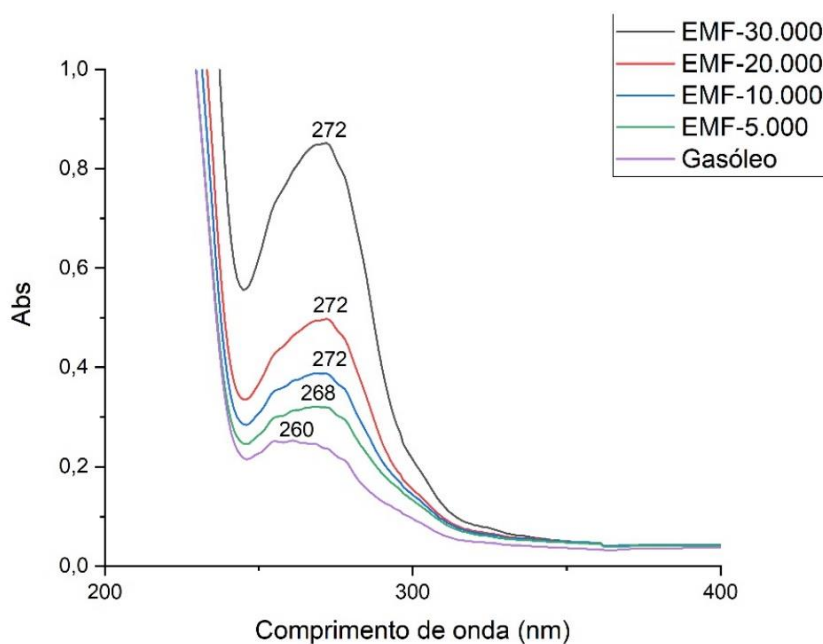


Figura 23: Espectros de absorção das amostras de gásóleo marcadas com 5-EMF a diferentes concentrações (30.000, 20.000, 10.000 e 5.000 ppm) e de gásóleo não marcado em *n*-hexano.

Na Figura 24, observam-se os espectros das amostras de gásóleo marcadas com a imina BMA. A solução mais concentrada, a de 1.000 ppm, tem um pico de absorção a 267 nm (abs=0,990). Por sua vez, as soluções com 500, 200 e 100 ppm têm um pico a 268 nm (abs=0,981, 0,908 e 0,717 respectivamente). A solução menos concentrada, a de 50 ppm, tem o seu máximo de absorção ligeiramente mais deslocado para a direita no espectro, a 270 nm (abs=0,634). Esta última possui uma absorvância mais próxima do espectro do gásóleo não marcado (abs=0,540).

Os espectros das amostras de gásóleo marcadas com a imina CHMA estão representados na Figura 25. A solução com 1.000 ppm de CHMA tem o seu máximo de absorção aos 265 nm (abs=0,938). As restantes soluções, de concentrações de 500, 200 e 100 ppm, possuem o pico de absorvância a 268 nm (abs=0,705, 0,695 e 0,650, respectivamente). Dos três compostos, o CHMA é o que se afasta mais do seu espectro de controlo positivo (CHMA em CH₂Cl₂), sendo que estes têm uma diferença de 9 nm (268 nm a 277 nm).

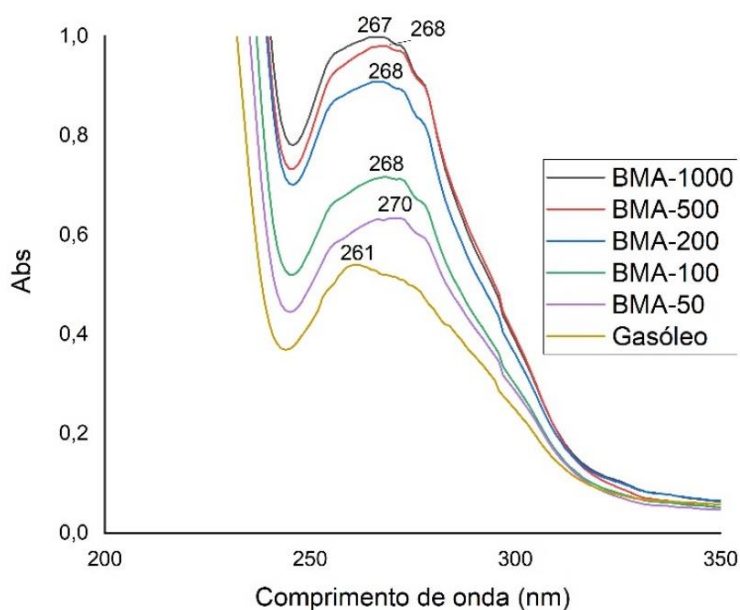


Figura 24: Espectros de absorção das amostras de gásóleo marcadas com BMA a diferentes concentrações (1.000, 500, 200, 100 e 50 ppm) e de gásóleo não marcado em *n*-hexano.

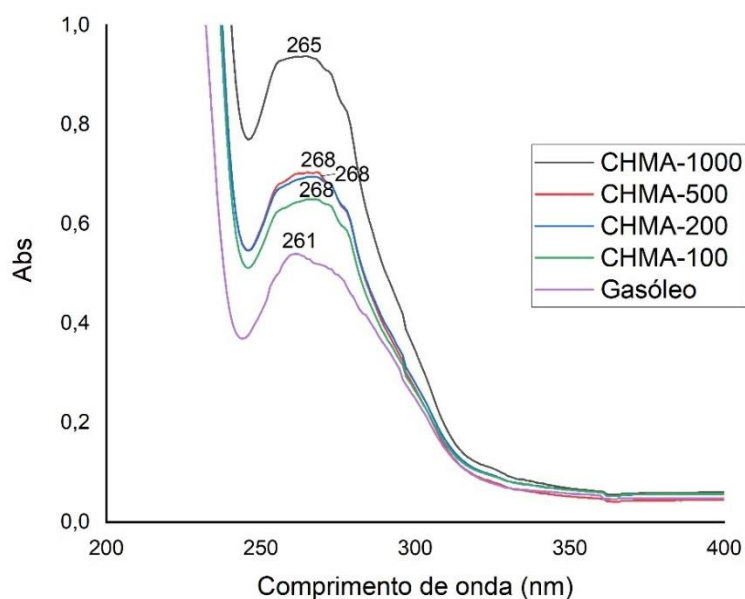


Figura 25: Espectros de absorção das amostras de gasóleo marcadas com CHMA a diferentes concentrações (1.000, 500, 200 e 100 ppm) e de gasóleo não marcado em *n*-hexano.

Em comparação com as iminas, são necessárias maiores concentrações do 5-EMF para este ser detetado por espectroscopia UV/Visível, sendo que o mínimo necessário para a sua deteção foi de 5.000 ppm. Deste modo, a fase da destilação das amostras de gasóleo marcadas foi apenas realizada para as amostras marcadas com BMA e CHMA.

Após a realização da destilação das amostras de gasóleo marcadas, bem como a destilação do gasóleo não marcado, fez-se a análise do destilado por espectroscopia UV/Visível. As soluções de gasóleo marcadas com concentrações de 200 ppm foram selecionadas para a destilação, pois a esta concentração ainda é possível distinguir as amostras marcadas das não marcadas. Na Figura 26 observa-se os espectros dos destilados do gasóleo não marcado, do gasóleo marcado com BMA e do gasóleo marcado com CHMA. Nota-se que ambos o gasóleo marcado com CHMA e o gasóleo não marcado possuem dois picos a 267 nm (abs=0,589 e 0,506) e a 272 nm (abs=0,578 e 0,508). No entanto, o espectro do destilado do gasóleo marcado com BMA é diferente, pois possui apenas um pico a 269 nm (abs=0,624), onde se encontra o pico de absorção desta imina. Este espectro é semelhante ao espectro do gasóleo marcado com 200 ppm de BMA (antes da destilação), tal como é observado na Figura 27. Isto indica que, ao contrário do que

acontece com a imina CHMA, o destilado do gásóleo marcado com BMA tem a presença da imina.

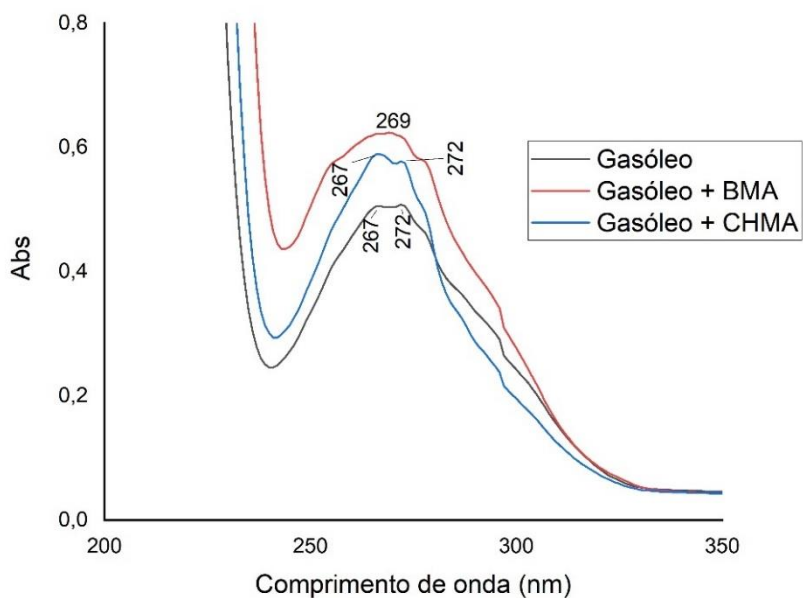


Figura 26: Espectros de absorção dos destilados do gásóleo não marcado, do gásóleo marcado com BMA e do gásóleo marcado com CHMA em *n*-hexano.

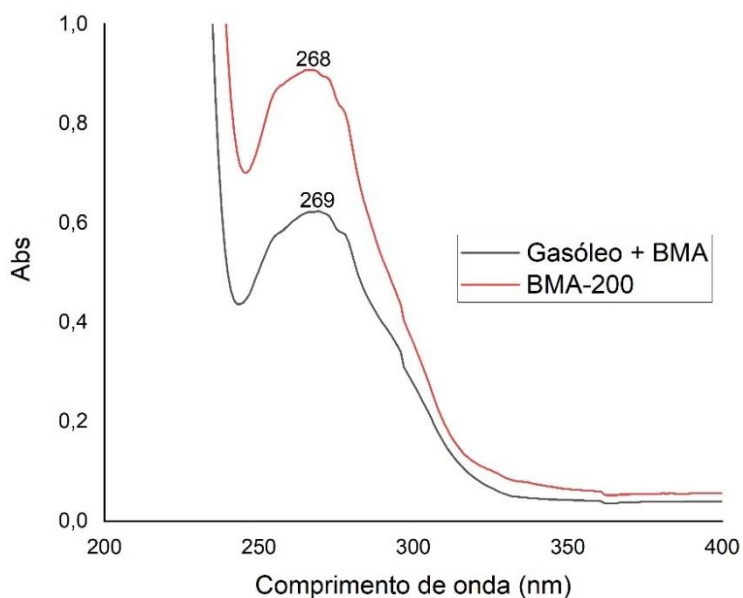


Figura 27: Espectros de absorção do destilados do gásóleo marcado com BMA (Gasóleo + BMA) em comparação com o espectro da amostra de gásóleo marcado com BMA numa concentração de 200 ppm (BMA-200) em *n*-hexano.

Os resíduos das destilações também foram analisados por espectroscopia UV/Visível, no entanto, os três espectros foram semelhantes entre si com picos de absorção a 272 nm, tanto para as amostras marcadas como para a não marcada. Isto pode ser devido à presença de um composto no gasóleo que se tornou mais concentrado no resíduo e está a ocultar a absorção das iminas nas amostras.

Ao serem adicionadas as iminas ao gasóleo, estas ficam suspensas e não são invisíveis a olho nu, tal como era desejado. Deste modo, fizemos ainda outro estudo em que se tentou sintetizar as iminas BMA e CHMA diretamente no gasóleo, de modo a tentar dissolver as iminas neste solvente. Para tal, utilizou-se uma amostra com 10.000 ppm de 5-CMF em gasóleo, aquecendo-a durante aproximadamente 5 minutos. Foi medido o espectro (Figura 28) e em seguida adicionou-se benzilamina a uma proporção 1:1. Os espectros foram medidos após 5 minutos da reação, após 30 minutos e após 1 hora em agitação a 50°C. Repetiu-se o mesmo procedimento com ciclo-hexilamina. Os espectros de absorção apresentaram máximos a 272 nm para todas as amostras, com exceção da amostra com CHMA após 30 minutos a 50°C que mostrou o pico de absorvância a 270 nm (Figuras 29 e 30). O pico a 272 nm corresponde ao 5-CMF, tal como é observado na Figura 28. Conclui-se então que não ocorreu a síntese das iminas no gasóleo, visto que não se observou o pico característico da BMA ou da CHMA, mas sim o do 5-CMF.

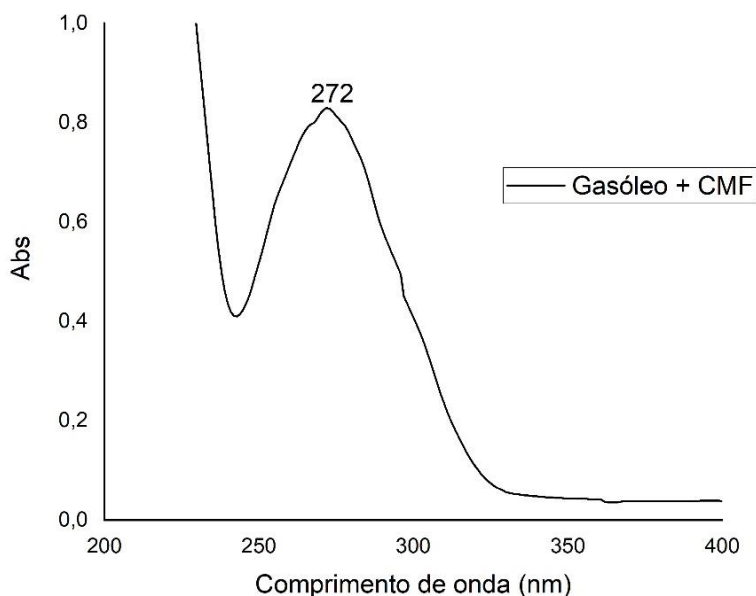


Figura 28: Espectro de absorção do gasóleo marcado com 5-CMF a 10.000 ppm em *n*-hexano.

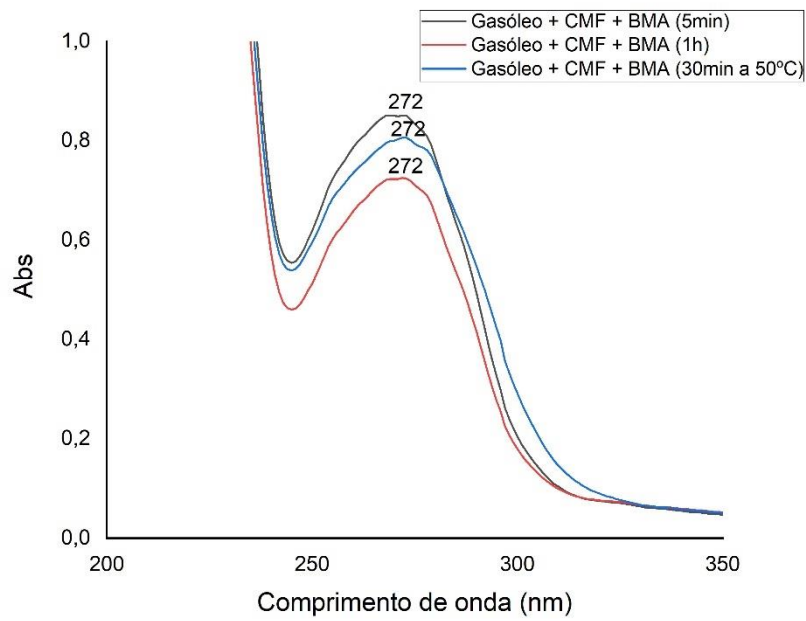


Figura 29: Espectro de absorção da tentativa de síntese de BMA no gasóleo em *n*-hexano.

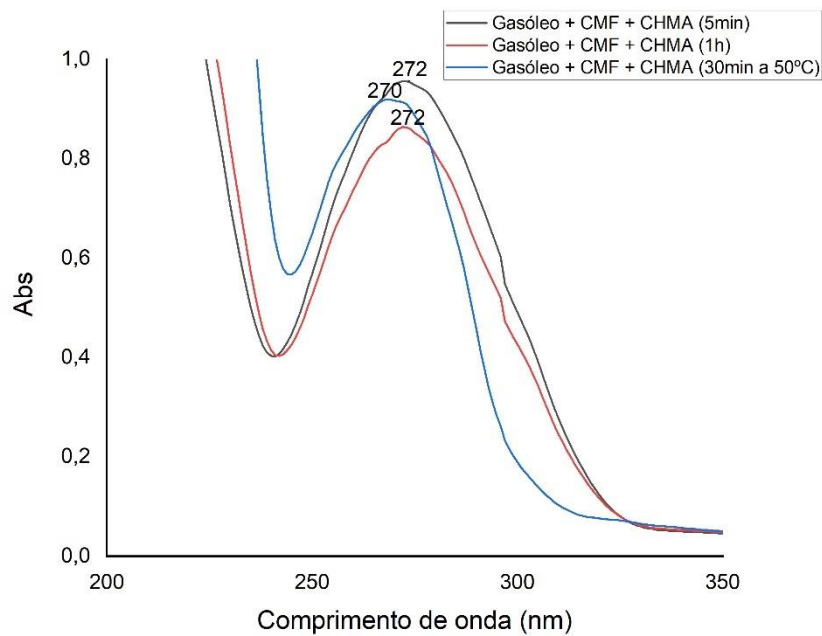


Figura 30: Espectro de absorção da tentativa de síntese de CHMA no gasóleo em *n*-hexano.

4. CONCLUSÕES

Devido ao aumento da contrafação e adulteração dos combustíveis e dos consequentes efeitos adversos para os governos e consumidores, têm sido estudados novos marcadores com o intuito de encontrar um (ou vários) que não sejam tão facilmente removidos pela atividade criminosa. Como tal, este projeto teve como objetivo sintetizar alguns derivados do furfural, um composto que já é utilizado como marcador de combustíveis em vários países, que possam ser utilizados para marcar o gasóleo e serem detetados por espectroscopia de fluorescência.

A partir da D(-)-frutose, foi sintetizado o 5-CMF e em seguida o éter derivado 5-EMF e duas iminas, BMA e CHMA. Os estudos espectroscópicos mostraram que apenas as iminas possuíam fluorescência (aos 327 nm para a BMA e aos 321 nm para a CHMA), no entanto, os picos de emissão dos compostos não foram detetados nas amostras de gasóleo marcadas pois encontram-se na mesma zona que a emissão de fluorescência do gasóleo ou não são visíveis devido ao número de diluições das amostras realizados. Recorreu-se então à utilização da espectroscopia UV/Visível para fazer o estudo das amostras de gasóleo marcadas.

Verificou-se que o 5-EMF possui um pico de absorvância aos 273 nm, a BMA aos 269 nm e a CHMA aos 273 nm. Utilizando esta técnica, foi possível distinguir as amostras de gasóleo marcadas das não marcadas, apesar do máximo de absorvância do gasóleo ser aos 260 nm. Para o 5-EMF, era necessária uma concentração mínima de 5.000 ppm para que este fosse detetado no gasóleo. Para as iminas, verificou-se ser necessária uma concentração mais baixa, podendo ser detetadas com apenas 200 ppm.

Posteriormente, destilou-se o gasóleo desta solução com o objetivo de determinar se o marcador era ou não detetado no destilado. Verificou-se que apenas a imina BMA podia ser detetada no destilado, mostrando ser o melhor marcador dos estudados durante este projeto.

Pode-se concluir que estes compostos não são ideais para serem estudados com a espectroscopia de fluorescência e é necessário dar continuidade ao estudo. Visto já ter sido demonstrado que o furfural e os seus derivados têm potencial como marcadores de combustíveis, deverão ser realizadas outras sínteses com aminas de diferentes estruturas, de modo a obter compostos que possuam absorção e fluorescência mais afastada do gasóleo (superior ao intervalo de 350 a 400 nm). É também fundamental realizar testes a

longo prazo para perceber se estes compostos são estáveis no gasóleo até, pelo menos, 3 meses e se estes afetam ou não as propriedades físicas do mesmo.

REFERÊNCIAS

- [1] PIYANUCH, Pornthip, PATAWANICH, Pramsak, KRAITHONG, Sasiwimon, THAVORNPRADIT, Sopida, THAMYONGKIT, Patchanita, PROMARAK, Vinich and WANICHACHEVA, Nantanit. Aza-BODIPY dye as near infrared fluorescent marker for tagging petroleum products. *Chiang Mai Journal of Science*. 2020. **47**, (5), p. 1035–1043.
- [2] PUANGMALEE, Siriorn, PETSOM, Amorn and THAMYONGKIT, Patchanita. A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. *Dyes and Pigments* [online]. 2009. **82**, (1), p. 26–30. DOI 10.1016/j.dyepig.2008.10.015. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.10.015>
- [3] CROUD, Vincent B., MARCHANT, Clive A., MALTAS, Philip, HECHT, Lutz and DOUGLAS, Roy. Criminal removal of fuel markers by distillation. *Fuel Processing Technology* [online]. 2016. **144**, p. 341–347. DOI 10.1016/j.fuproc.2015.12.005. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.005>
- [4] VEMPATAPU, Bhanu Prasad and KANAUIA, Pankaj K. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2017. **92**, p. 1–11. DOI 10.1016/j.trac.2017.04.011. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2017.04.011>
- [5] SPEIGHT, J. *The chemistry and technology of petroleum*. 5th ed. Boca Raton, Florida : CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.
- [6] CHAUDHURI, U. *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. Boca Raton, Florida : CRC Press Taylor & Francis Group, 2012.
- [7] ORZEL, J., KRAKOWSKA, B., STANIMIROVA, I. and DASZYKOWSKI, M. Detecting chemical markers to uncover counterfeit rebated excise duty diesel oil. *Talanta* [online]. 2019. **204**, (May), p. 229–237. DOI 10.1016/j.talanta.2019.05.113. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.113>
- [8] Toxicological profile for fuel oils. In : *Agency for toxic substances and disease registry*. Austin : U.S. Department of Health and Human Services, 1995.
- [9] AITANI, Abdullah M. Oil Refining and Products. *Encyclopedia of Energy*. 2004. **4**, p. 715–729. DOI 10.1016/b0-12-176480-x/00259-x.
- [10] ORZEL, J., DASZYKOWSKI, M., GRABOWSKI, I., ZALESZCZYK, G. and SZNAJDER, M. Identifying the illegal removal from diesel oil of certain chemical markers that designate excise duty. *Fuel* [online]. 2014. **117**, (PART A), p. 224–229. DOI 10.1016/j.fuel.2013.09.029. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.029>
- [11] ZADORA, Grzegorz. Laundering of “ Illegal ” Fuels – a Forensic Chemistry Perspective. *Acta Chimica Slovenica*. 2007. **54**, p. 110–113.
- [12] AL-GHOUTI, Mohammad A., AL-DEGS, Yahya S. and AMER, Mohammad. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*. 2008. **76**, (5), p. 1105–1112. DOI 10.1016/j.talanta.2008.05.024.
- [13] CUNHA, Danyelle A., MONTES, Luciana F., CASTRO, Eustáquio V.R. and BARBOSA, Lúcio L. NMR in the time domain: A new methodology to detect adulteration of diesel oil with kerosene. *Fuel* [online]. 2016. **166**, (October), p. 79–85. DOI 10.1016/j.fuel.2015.10.078. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.078>
- [14] MOTA, Sara P. Conheça os 8 tipos de combustível. *Economista* [online]. 2017. Available

from: <https://www.e-konomista.pt/tipos-de-combustivel/>

- [15] Manual dos Impostos Especiais de Consumo (pdf). *Autoridade Tributária e Aduaneira - Direção dos Serviços dos Impostos Especiais de Consumo e do Imposto sobre Veículos* [online]. 2020. Available from: https://info-adianeiro.portaldasfinancas.gov.pt/pt/noticias/Documents/Manual_IEC.pdf
- [16] Gasóleo Colorido e Mercado. *Direção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural (DGADR)* [online]. 2020. Available from: <https://www.dgadr.gov.pt/gasoleo>
- [17] Beneficiários de gasóleo verde aumentaram 13% em cinco anos. *Agronegocios.eu* [online]. 2015. Available from: <http://www.agronegocios.eu/noticias/beneficiarios-de-gasoleo-verde-aumentaram-13-em-cinco-anos/>
- [18] LEWIS, David M. Hydrocarbon Markers. *European Patent Application*. 2005. No. EP1580254A2.
- [19] Desmantelada rede que falsificava gasóleo e gasolina. *Público* [online]. 2004. [Accessed 25 January 2021]. Available from: <https://www.publico.pt/2004/08/04/economia/noticia/desmantelada-rede-que-falsificava-gasoleo-e-gasolina-1200518>
- [20] Combustível falsificado lesa Estado em €79 mil. *Expresso* [online]. 2009. [Accessed 25 January 2021]. Available from: <https://expresso.pt/economia/combustivel-falsificado-lesa-estado-em-836479-mil=f531040>
- [21] SILVA, Bárbara. Governo confirma fraude de 66 milhões nos combustíveis. *Dinheiro Vivo* [online]. 2018. [Accessed 25 January 2021]. Available from: <https://www.dinheirovivo.pt/economia/governo-confirma-fraude-de-66-milhoes-nos-combustiveis-12799930.html>
- [22] ORZEL, Joanna and DASZYKOWSKI, Michal. Recent trends in the use of liquid fuel taggants and their analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2017. **87**, p. 98–111. DOI 10.1016/j.trac.2016.11.010. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.11.010>
- [23] *European Council Directive 95/60/EC on fiscal marking of gas oils and kerosene*. 1995.
- [24] ORZEL, J., DASZYKOWSKI, M., GRABOWSKI, I., ZALESZCZYK, G., SZNAJDER, M. and WALCZAK, B. Simultaneous determination of Solvent Yellow 124 and Solvent Red 19 in diesel oil using fluorescence spectroscopy and chemometrics. *Talanta* [online]. 2012. **101**, p. 78–84. DOI 10.1016/j.talanta.2012.08.031. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.08.031>
- [25] Fuel Dyes. *ChemEurope.com* [online]. 2020. Available from: https://www.chemurope.com/en/encyclopedia/Fuel_dyes.html
- [26] LINSINGER, Thomas, KOOMEN, Ger, EMTEBORG, Håkan, ROEBBEN, Gert, KRAMER, Gerard and LAMBERTY, A. Validation of the European Union's reference method for the determination of Solvent Yellow 124 in gas oil and kerosene. *Energy and Fuels*. 2004. **18**, (6), p. 1851–1854. DOI 10.1021/ef049820d.
- [27] MODSIRI, S., PONGMANEERAT, P., TAWIL, S., PROMARAK, V. and THAMYONGKIT, P. Highly Soluble Indigo Derivatives as Practical Diesel Absorption Markers.pdf. *ACS Omega* [online]. 2020. **5**, (11), p. 6039–6044. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04449>
- [28] ORELUP, Richard B. Colored Petroleum Markers. *United States Patent*. 1988. No. 4,735,631.
- [29] FRISWELL, Michael R., ZIMIN, Alejandro and CAPUTO, Peter. Silent Fluorescent Petroleum

Markers. *United States Patent* [online]. 1999. No. 5,980,593. Available from: <https://patentimages.storage.googleapis.com/84/e6/5f/65765dbc491a4f/US5347263.pdf>

- [30] SUWANPRASOP, Somsaluay, NHUJAK, Thumnoon, ROENGSUMRAN, Sophon and PETSOM, Amorn. Petroleum marker dyes synthesized from cardanol and aniline derivatives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004. **43**, (17), p. 4973–4978. DOI 10.1021/ie030739s.
- [31] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). . 2006. **D 445-06**.
- [32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. . 2007. **D86-07**.
- [33] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale). . 2007. **D 1500-07**.
- [34] HO, Kim Sang and CHEN, Yu-Min. Method for Marking Hydrocarbons with Anthraquinones. *United States Patent*. 2004. No. 6,811,575 B2.
- [35] RADULY, Monica, RADITOIU, Valentin, RADITOIU, Alina, WAGNER, Luminita and AMARIUTEI, Viorica. Synthesis and characterization of some xanthene fluorophors - Markers for petroleum products. *Revista de Chimie*. 2010. **61**, (4), p. 372–376.
- [36] SMITH, Michael J. Fluorescent Petroleum Marker. *United States Patent*. 1996. No. 5,498,808.
- [37] ORELUP, Richard B. Reagent and Process for Detecting Furfural in Petroleum Products. *United States Patent*. 1985. No. 4,514,503.
- [38] FRIEDEMANN, Theodore E., KEEGAN, Patricia K. and WITT, Norman F. Determination of furan aldehydes. Reaction with aniline in acetic and hydrochloric acid solutions. *Analytical Biochemistry*. 1964. **8**, (3), p. 300–311. DOI 10.1016/0003-2697(64)90061-2.
- [39] WALMSLEY, Trevor A. and LEVER, Michael. Fluorometric measurement of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Analytical Biochemistry*. 1982. **124**, (2), p. 446–451. DOI 10.1016/0003-2697(82)90063-X.
- [40] MARKOWICZ, D. B., MONARO, E., SIGUEMOTO, E., SÉFORA, M. and VALDEZ, B. Maillard reaction products in processed foods: pros and cons. In : VALDEZ, Benjamin (ed.), *Food Industrial Processes - Methods and Equipment*. Rijeka, Croatia : IntechOpen, 2012. p. 281–300.
- [41] KUSTER, B. F.M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch - Stärke*. 1990. **42**, (8), p. 314–321. DOI 10.1002/star.19900420808.
- [42] MASCAL, Mark. 5-(Chloromethyl)furfural is the New HMF: Functionally Equivalent but More Practical in Terms of its Production from Biomass. *ChemSusChem*. 2015. **8**, (20), p. 3391–3395. DOI 10.1002/cssc.201500940.
- [43] MASCAL, Mark. 5-(Chloromethyl)furfural (CMF): A Platform for Transforming Cellulose into Commercial Products. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*. 2019. **7**, (6), p. 5588–5601. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b06553.
- [44] MASCAL, Mark and NIKITIN, Edward B. Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel. *Angewandte Chemie*. 2008. **120**, (41), p. 8042–8044. DOI 10.1002/ange.200801594.
- [45] GRUTER, Maria and DAUTZENBERG, F. Method for the synthesis of 5-alkoxymethylfurfural

esters and their use. *European Patent Application*. 2007. No. Ep 1 834 950 A1.

- [46] KRAKOWSKA, Barbara, STANIMIROVA, Ivana, ORZEL, Joanna, DASZYKOWSKI, Michal, GRABOWSKI, Ireneusz, ZALESZCZYK, Grzegorz and SZNAJDER, Mirosław. Detection of discoloration in diesel fuel based on gas chromatographic fingerprints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2015. **407**, (4), p. 1159–1170. DOI 10.1007/s00216-014-8332-4.
- [47] PORTER, Nicola. Counter fuel laundering and fuel adulteration using non launderable markers. *Tracerco* [online]. 2019. Available from: <https://blog.tracerco.com/marketing/counter-fuel-laundering-smuggling-adulteration-using-non-launderable-markers>
- [48] KISTER, Henry Z. *Distillation Design*. 1st. New York, USA : McGraw-Hill Education, 1990.
- [49] QUEVEDO, R T. Destilação fracionada - Química. *InfoEscola* [online]. 2016. [Accessed 24 January 2021]. Available from: <https://www.infoescola.com/quimica/destilacao-fracionada/>
- [50] GRAS, R. L., LUONG, J. C. and SMITH, W. E. Analytical Method For Detecting Fuel Markers. *United States Patent*. 2017. No. 9,759,697 B2.
- [51] SIEGEL, Jay A. Solving crimes with 3-D fluorescence spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 1985. **57**, (8), p. 934–940.
- [52] CHRISTENSEN, Jan H., HANSEN, Asger B., MORTENSEN, John and ANDERSEN, Ole. Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Analytical Chemistry*. 2005. **77**, (7), p. 2210–2217. DOI 10.1021/ac048213k.
- [53] DIVYA, O. and MISHRA, Ashok K. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: A comparative study. *Analytica Chimica Acta*. 2007. **592**, (1), p. 82–90. DOI 10.1016/j.aca.2007.03.079.
- [54] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* [online]. 2nd. Baltimore, Maryland, USA : Springer Science + Business Media, LLC, 1999. Available from: https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=1bLVBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA19&dq=fluorescence+spectroscopy&ots=h0-FiZarBq&sig=P4ELhjvxcIAi0ucRWe6NOi6-qU&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [55] JEFFERY, G H, BASSETT, J, MENDGAM, J and DENNEY, R C. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* [online]. 5th. Essex, UK : Longman Scientific & Technical, 1989. Available from: https://gtu.ge/Agro-Lib/Vogels_TEXTBOOK_OF_QUANTITATIVE_CHEMICAL_ANALYSIS_5th_ed_-_G_H_Jeffery.MsuCity.pdf
- [56] FERREIRA, E S, OLIVEIRA, L C, OCHOA, E, MILTÃO, M S R, ALVES, A S, ANDRADE-NETO, A V and LEYVA-CRUZ, J A. Introdução às espectroscopias de absorção e fluorescência: Aplicações Farmacêuticas. *Caderno de Física da UEFS* [online]. 2014. **12**, (02), p. 41–55. Available from: https://www.researchgate.net/publication/271836095_Introducao_as_espectroscopias_de_absorcao_e_fluorescencia_Aplicacoes_Farmaceticas
- [57] Aula 10 - Fluorescência Parte 2. *NUPIS – Núcleo de Pesquisa em Instrumentação e Separações Analíticas* [online]. [Accessed 23 January 2021]. Available from: <https://www.ufff.br/nupis/files/2015/10/aula-10-fluorescência-parte-2.pdf>
- [58] How to Build a Fluorometer. *Ibsen Photonics* [online]. [Accessed 25 January 2021]. Available from: <https://ibsen.com/applications/spectroscopy/fluorescence-spectroscopy/how-to-build-a-fluorometer/>
- [59] SZMANT, H. Harry and CHUNDURY, Deena D. The preparation of 5-

chloromethylfurfuraldehyde from high fructose corn syrup and other carbohydrates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2007. **31**, (1), p. 205–212. DOI 10.1002/jctb.503310128.

- [60] MASCAL, Mark and NIKITIN, Edward B. Dramatic advancements in the saccharide to 5-(chloromethyl)furfural conversion reaction. *ChemSusChem*. 2009. **2**, (9), p. 859–861. DOI 10.1002/cssc.200900136.
- [61] LIU, Bing, ZHANG, Zehui and HUANG, Kecheng. Cellulose sulfuric acid as a bio-supported and recyclable solid acid catalyst for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and 5-ethoxymethylfurfural from fructose. *Cellulose*. 2013. **20**, (4), p. 2081–2089. DOI 10.1007/s10570-013-9944-0.
- [62] CARSTEA, Elfrida M., BAKER, Andy, BIEROZA, Magdalena and REYNOLDS, Darren. Continuous fluorescence excitation-emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Research* [online]. 2010. **44**, (18), p. 5356–5366. DOI 10.1016/j.watres.2010.06.036. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.036>
- [63] SCHERER, Marisa D., OLIVEIRA, Samuel L., LIMA, Sandro M., ANDRADE, Luis H.C. and CAIRES, Anderson R.L. Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: A method based on fluorescence spectroscopy. *Journal of Fluorescence*. 2011. **21**, (3), p. 1027–1031. DOI 10.1007/s10895-010-0815-x.