



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

(21) **BR 102016006183-0 A2**

(22) **Data do Depósito:** 21/03/2016

(43) **Data da Publicação:** 26/09/2017



\* B R 1 0 2 0 1 6 0 0 6 1 8 3 A

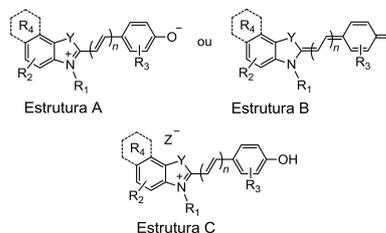
**(54) Título:** SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS

**(51) Int. Cl.:** C07D 401/06; G02B 6/24

**(73) Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**(72) Inventor(es):** FABIANO SEVERO RODEMBUSCH; MAURO SAFIR FILHO

**(57) Resumo:** O presente pedido de invenção contempla a utilização de corantes orgânicos da classe das merocianinas, para a obtenção de sensores ópticos em solução ou suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas para serem aplicadas como sensores sensíveis à variação de pH, vapores orgânicos, ânions e peróxidos e produtos assim obtidos.



SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E  
VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS

**Campo da Invenção**

**[001]** A presente invenção descreve a utilização de corantes orgânicos da classe das merocianinas, para a obtenção de sensores ópticos em solução ou suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas para serem aplicadas como sensores sensíveis à variação de pH, vapores orgânicos ânions e peróxidos. Estes compostos apresentam significativas modificações estruturais em presença destes analitos, fazendo com que a sua presença possa ser identificada por via colorimétrica a partir da variação de cor do material a ser analisado.

**[002]** A inserção desta classe de compostos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas permite que sensores preparados a partir desta classe de merocianinas sirvam como sensores colorimétricos para visualização a olho nu da presença de gases ou vapores orgânicos em ambientes controlados, na certificação da qualidade de alimentos, no monitoramento atmosférico, na determinação de pH de soluções e na identificação de ânions e peróxidos. Para esta identificação poderão ser utilizadas ainda as técnicas espectroscópicas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência, também na região do UV-Vis.

**Fundamentos da Invenção**

**Sensores ópticos**

**[003]** O desenvolvimento de sensores químicos com finalidades analíticas tem se destacado nos últimos anos como um assunto de interesse geral. (L. Fabbrizzi, A. Poggi, A. Chem. Soc. Rev., 1995, 24, 197. S.L. Wiskur, H. Ait-Haddou, J.J. Lavigne, E.V. Anslyn, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 963.) A interação do meio com a estrutura da molécula provoca uma perturbação eletrônica ou química no sensor, que se traduz em mudanças nas propriedades

da unidade de sinalização. Assim, se esta unidade de sinalização for um grupo fluoróforo, a associação do analito provocará mudanças no seu rendimento quântico e/ou na localização do seu máximo de emissão. Se a mesma for um cromóforo, a associação do analito é indicada pela mudança de coloração devida à alteração das propriedades espectrais da unidade sinalizadora. São vários os mecanismos pelos quais a alteração no sinal óptico ocorre pela ligação do ânion ao sítio receptor, (A.P. da Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, Chem. Rev., 1997, 97, 1515. J.M. Lehn, Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives, VCH: Weinheim, 1995.) podendo resultar de transferência de carga, transferência eletrônica fotoinduzida (TEF), transferência de energia de ressonância de fluorescência (TERF) ou de mudanças no microambiente do quimiossensor, como alteração do pH ou na força iônica local. Vários trabalhos descritos na literatura tem apontado uma crescente quantidade de quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para ânions, ( L. Fabbrizzi, A. Poggi, A. Chem. Soc. Rev., 1995, 24, 197. C. Suksai, T. Tuntulani, Chem. Soc. Rev., 2003, 32, 192. C. Suksai, T. Tuntulani, Top. Curr. Chem., 2005, 255, 163. V. Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, Acc. Chem. Res., 2006, 39, 343.) cátions (V. Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, Acc. Chem. Res., 2006, 39, 343.) e para moléculas neutras (V. Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, Acc. Chem. Res., 2006, 39, 343. G.J. Mohr, Chem. Eur. J., 2004, 10, 108).

#### Merocianinas e Hemicianinas

**[004]** Merocianinas são compostos orgânicos de estrutura assimétrica, formados por dois grupos laterais, um heterociclo nitrogenado doador de elétrons e um grupo aceptor de elétrons, normalmente oxigenado, que são separados por uma cadeia polimetínica com número par de átomos de carbono. A estrutura eletrônica dessa classe de moléculas é fortemente influenciada por fatores estruturais e físico-químicos do meio, podendo assumir configurações neutras ou carregadas.(F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds (New York, London: Interscience, 1964). G. Bach, S.

Daehne, in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds Vol. IVB (Ed.M Sainsbury) (Amsterdam: Elsevier, 1997) Ch. 15, p. 383). As merocianinas podem ser classificadas em 3 diferentes grupos, de acordo com o tamanho da cadeia polimetínica, a saber: (i) merocianinas simples, (ii) merocarbocianinas e (iii) meropolicarbocianinas (Figura 1). (Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies and Applications Vol. 1 (Eds T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz) (New York: Wiley, 2007). A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, Chem. Rev., 2000, 100, 1973).

**[005]** As três estruturas apresentadas na figura 1 coexistem em uma forma zwitteriônica, isto é, carregada, conforme mostra a Figura 2.

**[006]** A partir das espécies carregadas apresentadas na Figura 2, as merocianinas também podem formar uma quarta espécie, dependendo da acidez do meio em que se encontram. Principalmente em estruturas contendo grupos fenolatos, as merocianinas podem ser protonadas levando à formação de hemicianinas (Figura 3), cujas propriedades fotofísicas e espectroscópicas são significativamente diferentes, principalmente devido à diminuição da conjugação eletrônica. (D. Prukala, W. Prukala, M. Gierszewski, J. Karolczak, I. Khmelinskii, M. Sikorsk, Dyes Pigments, 2014, 108, 126).

**[007]** A variação da cor destes compostos em relação ao meio que se encontram e o caráter ácido-base das merocianinas é de grande valor para a obtenção de novos indicadores de pH e de sensores para ânions e peróxidos em solução, pois estas variações podem formar estruturas quinóides após a absorção, levando a deslocamentos de Stokes maiores que 100 nm. (D. Prukala, W. Prukala, M. Gierszewski, J. Karolczak, I. Khmelinskii, M. Sikorsk, Dyes Pigments, 2014, 108, 126).

**[008]** Embora menos explorado do ponto de vista de propriedades fotofísicas devido ao reduzido rendimento quântico de emissão de fluorescência, as propriedades de emissão são também largamente influenciadas pelas características do ambiente no qual as moléculas se encontram. Mudanças na polaridade, viscosidade e a associação ou formação de complexos com algum analito alteram significativamente as propriedades de absorção e de emissão

das merocianinas de modo que as mudanças observadas podem ser utilizadas como respostas analíticas, podendo desta forma atuarem como sensores ópticos.

**[009]** Considerando documentos em bancos de patentes acerca deste tema, se encontram inúmeras descrições de sensores ópticos para detecção de diferentes analitos, como a seguir citados:

**[010]** O documento US 2010/0190658 refere-se a um método colorimétrico para a detecção e quantificação, em fase sólida, de aminas primárias, secundárias e tióis e aminas biogênicas. O documento descreve a utilização de um novo reagente denominado de DESC (heterociclo aromático), caracterizado por reagir na presença de aminas primárias, secundárias e tióis, formando produtos com distintas características colorimétricas. O documento descreve a utilização do reagente DESC para a detecção colorimétrica de aminas primárias, secundárias e tióis em solução e fase gasosa a partir da exposição de matrizes sólidas contendo o reagente disperso ou covalentemente ligado, aos analitos. O documento descreve ainda a detecção de aminas primárias, secundárias e tióis residuais em superfícies sólidas como resinas poliméricas utilizando soluções do reagente DESC e avaliando a mudança de coloração obtida no material após a reação.

**[011]** O documento US 2006/0263257 A1 refere-se a um novo método reproduzível para a detecção visual e em espectrômetro de absorção de vapores de aminas alifáticas, aromáticas e piridinas utilizando indicadores na região do visível adsorvidos em matrizes de sílica de alta área superficial. O documento descreve a utilização do indicador verde de bromocresol como sistema indicador para os analitos em estado sólido, indicando ainda que a resposta obtida para os analitos é dependente da temperatura, sendo que acima de 60 graus Celsius o sistema se torna reversível e menos seletivo à presença dos analitos.

**[012]** O documento US 2013/0302902 A1 descreve a utilização de materiais fluorescentes baseados em nanofibras com diâmetros e comprimentos variáveis, contendo materiais orgânicos tipo-n depositadas na forma de filmes

com elevada porosidade para a detecção de vapores de amins por espectroscopia de emissão de fluorescência. O documento descreve a deposição de nanofibras dopadas com compostos do tipo perilenos para a detecção de amins, citando que o material obtido é caracterizado por rápidas mudanças nos espectros de emissão de fluorescência, possuindo como resposta óptica a supressão de fluorescência na presença dos vapores de amins alifáticas, hidróxido de amônio e hidrazina. O documento descreve que a emissão de fluorescência das nanofibras não pode ser recuperada após a exposição aos vapores de amins, mas que o sensor pode ser regenerado sem envolver reação química posterior e/ou perda de performance do mesmo.

**[013]** O documento US 2004/0072359 A1 descreve um sensor para a o controle da qualidade de alimentos, baseado em complexos do tipo metal-macrociclo contendo sítio de ligação capaz de identificar a presença de amins biogênicas tais como cadaverina, putrescina e histamina, através de mudanças colorimétricas. O documento descreve a síntese de um complexo metal-macrociclo polimerizável e a obtenção de um material polimérico contendo o complexo, obtido por técnicas convencionais de polimerização, capaz de fornecer respostas colorimétricas significativas, na região do UV-Vis-NIR em presença de 20 ppm de amins biogênicas. O documento descreve ainda que podem ser empregadas técnicas espectroscópicas para a análise, tais como medidas de transmitância e reflectância.

**[014]** O documento US 2003/6593142 B2 descreve a obtenção de um sensor colorimétrico para a identificação de amins biogênicas baseado em um material polimérico contendo um complexo do tipo metal-macrociclo nitrogenado. O documento descreve a obtenção de um complexo metal-macrociclo tetracoordenado contendo grupo polimerizável e a síntese de um material polimérico, a partir da copolimerização do complexo metálico previamente coordenado à uma amina biogênica como template para o analito e monômeros comerciais.

**[015]** O documento US 2012/8257575 B2 descreve um sistema eletroquímico para a detecção de vapores de amônia utilizando eletrodos de trabalho

seletivos para o analito, baseados em materiais de vanádio, juntamente com um eletrodo de referência para o analito e um eletrólito sólido de zircônia. O documento mostra que o sistema é robusto à presença de outros gases, sendo observadas pequenas variações na voltagem da célula, para uma mesma concentração de amônia, na presença de concentrações de vapores de hidrocarbonetos, monóxido de nitrogênio e monóxido de carbono como possíveis interferentes.

**[016]** O documento US /8152979 B2 descreve a utilização de um sistema eletroquímico para a detecção de vapor de amônia composto por um eletrodo de trabalho seletivo ao vapor de amônia composto por um metal ou óxido metálico e uma camada reativa seletiva ao vapor de amônia, um eletrodo de referência e para o analito e um eletrólito sólido. O documento descreve que o eletrodo de referência é exposto ao vapor de amônia enquanto que o eletrodo de trabalho é exposto ao vapor no qual se deseja quantificar a concentração do analito, de modo que a força eletromotriz gerada na presença do vapor é utilizada na quantificação da concentração do analito.

**[017]** O documento ES 2519891 A1 descreve um dispositivo para a determinação e/ou quantificação a partir de visualização a olho nu de amins na atmosfera a partir da incorporação de um agente de derivatização do tipo 1,2-naftoquinona-4-sulfonato de sódio em polidimetilsiloxano. O documento descreve o sistema como um sensor positivo a presença de amins devido à formação de cor quando exposto à presença de vapores de amins.

**[018]** O documento US 7592184 B2 descreve um sensor para a identificação de espécies ácidas ou alcalinas, incluindo amins em fase líquida ou fase vapor consistindo em um suporte polimérico permeável a gás de PTFE contendo um corante orgânico disperso na matriz polimérica como indicador para os analitos. O documento descreve a utilização de corantes como azul de timol, verde de bromocresol, azul de bromofenol, clorofenol, violeta cristal, porfirinas base livre e tetrafenilporfirinas como indicadores para vapores de amins e ácidos voláteis, através da mudança de propriedades

espectroscópicas de absorção e emissão de fluorescência e detecção a olho nu.

**[019]** O documento US 4525265 A descreve a obtenção de um sensor eletroquímico para a determinação de peróxido de hidrogênio em materiais composto por um eletrodo de trabalho, uma membrana seletiva à peróxido de hidrogênio, um contraeletrodo composto de um metal nobre ou combinação de metal nobre e sal de metal nobre e um eletrólito de cloreto de potássio utilizando uma diferença de potencial constante entre os dois eletrodos. O documento descreve a obtenção de um sistema eletroquímico que pode ser utilizado para a quantificação de peróxido e também quantificação indireta de açúcares a partir da determinação da quantidade de peróxido produzido a partir de reações entre os açúcares e enzimas do tipo oxidases.

**[020]** O documento US 8178357 B2 descreve quimiossensores para quantificação de peróxido de hidrogênio, peróxido de diterbutila e peróxidos voláteis presentes em explosivos, baseados na utilização de ftalocianinas livres ou complexadas com metais, capazes de sofrer reações de oxidação ou redução na presença dos peróxidos. O documento descreve a obtenção dos sensores a partir de deposição de filmes de ftalocianinas na superfície de eletrodos, um contendo uma ftalocianina que se reduz na presença de peróxido e o outro com uma ftalocianina que se oxida na presença de peróxido. O aumento de resistência elétrica em um eletrodo e a diminuição no segundo eletrodo é utilizado para a quantificação dos peróxidos.

**[021]** O documento US 2013/0233729 A1 descreve a obtenção de um sensor para peróxido de hidrogênio compreendendo um eletrodo composto por uma nanopartícula de ouro conjugada a um substrato composto por um óxido metálico condutor, na forma de filme transparente, preferencialmente óxido de índio-titânio (ITO) e um citocromo c com atividade de peroxidase imobilizado na nanopartícula metálica. No sistema descrito, é realizado o monitoramento do aumento de corrente elétrica em função do aumento da concentração de peróxido.

**[022]** O documento US 8647579 B2 descreve a utilização de um sensor quimiluminescente para detecção de peróxido de hidrogênio em fase vapor, consistindo de um composto capaz de reagir em presença de peróxido do tipo oxalato e oxamida, um corante responsável por produzir luminescência, um catalisador e um solvente. O documento descreve a obtenção de um material quimiluminescente após a reação com peróxido de hidrogênio capaz de indicar rapidamente a presença de peróxido em função da emissão de luz.

**[023]** O documento EP 0052834 A2 descreve um método e um dispositivo para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio em solução através da medida do aumento de pressão. O documento descreve a quantificação de peróxido de hidrogênio em solução a partir da determinação da pressão parcial de oxigênio molecular produzido em uma câmara reacional na qual é promovida, cataliticamente, a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio molecular e íon hidróxido. O documento descreve uma câmara reacional na forma de um tubo metálico atuando como eletrodo negativo, um eletrodo positivo, uma fonte externa de voltagem, um sistema catalítico composto por malhas de prata e níquel e um transdutor de pressão capaz de converter a pressão medida em um valor de concentração.

**[024]** O documento US 2012/0183984 A1 descreve um sensor baseado em um fluoróforo capaz de absorver radiação eletromagnética em um determinado comprimento de onda e, na ausência de um supressor, emitir energia em um comprimento de onda diferente do absorvido. O documento descreve um sistema molecular composto por um fluoróforo, um supressor capaz de ser oxidado na presença de peróxido de hidrogênio e um espaçador, covalentemente ligado ao fluoróforo e ao supressor, separando os mesmos. O documento descreve o supressor como uma espécie que na sua forma reduzida é capaz de suprimir a emissão de fluorescência do fluoróforo via transferência de elétron fotoinduzida e na sua forma oxidada, formada na presença de peróxido de hidrogênio, não mais suprime a emissão de fluorescência do fluoróforo, possibilitando relacionar a presença de peróxido

com a intensidade de emissão, obtida ao se irradiar o fluoróforo com radiação referente ao seu máximo de absorção.

**[025]** O documento US 2015/0050745 A1 descreve um sensor colorimétrico para a detecção de espécies oxigenadas, tais como peróxido de hidrogênio, perácidos e ozônio, consistindo em um substrato polimérico no qual é impresso uma camada detectora de sulfito metálico pulverizado como agente descolorante capaz de indicar a presença de peróxido a partir de mudanças de coloração. O documento descreve mudanças colorimétricas após a exposição aos analitos, alterando-se a coloração cinza, natural do material para outras cores, dependendo do metal constituinte do respectivo sulfito. O documento descreve ainda a utilização associada de pigmentos estáveis à presença dos analitos como forma de produzir cor nos casos em que a descoloração do sulfito metálico pela ação dos peróxidos tende a formar materiais incolores.

**[026]** O documento US 9012230 B2 descreve um sensor luminescente capaz de ser empregado na identificação, em tempo real, de peróxido de hidrogênio. O documento descreve a obtenção de um nanosensor que consiste em nanopartículas, podendo ou não ser tipo core-shell contendo um composto hidrofóbico do tipo benzeno sulfonado, não fluorescente, capaz de reagir com peróxido de hidrogênio produzindo luminescência e uma base orgânica hidrofóbica como catalisador, podendo ainda conter ou não um surfactante. O documento descreve ainda a possibilidade de utilização do composto benzeno sulfonado na forma de solução em solvente orgânico como sistema indicador à presença de peróxido.

**[027]** O documento EP 0928966 A1 descreve um sensor óptico capaz de identificar aminas alifáticas, cicloalifáticas e aromáticas baseado em moléculas orgânicas do tipo ceto compostos, preferencialmente cetonas aromáticas, na forma pura ou suportadas em material polimérico, capazes de formar estruturas do tipo hemiaminal e zwitterionicas, reversíveis em contato com os analitos. O documento descreve a obtenção de membranas poliméricas contendo a estrutura molecular ativa à presença dos analitos e descreve a identificação

das aminas através de alterações nas propriedades de absorção e emissão de fluorescência (supressão ou aumento de intensidade).

**[028]** Dessa forma, nenhum dos documentos acima citados apresenta os mesmos compostos para tais aplicações. A inovação consiste na utilização de corantes do tipo merocianina como sensores colorimétricos obtidos utilizando rotas sintéticas de fácil execução, a partir de duas etapas e elevado rendimento, além de simplicidade na purificação. Estes serão utilizados puros em solução ou no estado sólido ou suportados em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas para visualização a olho nu da presença de gases ou vapores orgânicos em ambientes controlados, na certificação da qualidade de alimentos, no monitoramento atmosférico e na determinação de pH de soluções, na presença de ânions ou peróxidos via análises de espectroscopia de absorção e emissão de fluorescência na região do UV-Vis-NIR, características não atingidas nas patentes citadas. Portanto, não foi encontrado nenhum documento antecipando e/ou sugerindo as particularidades da presente invenção.

### **Sumário da Invenção**

**[029]** É um objeto da presente invenção a utilização de corantes orgânicos da classe das merocianinas, para a obtenção de sensores ópticos em solução ou suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas para serem aplicadas como sensores sensíveis à variação de pH, vapores orgânicos, ânions e peróxidos e produtos assim obtidos.

**[030]** É um objeto adicional da presente invenção, as matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas obtidas para esta aplicação.

**[031]** É um objeto adicional da presente invenção uma composição compreendendo os corantes orgânicos da classe das merocianinas suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas.

[032] Esses e outros objetos da invenção serão valorizados e melhor compreendidos a partir da descrição detalhada da invenção.

### **Descrição detalhada das figuras**

[033] **Figura 1.** Diferentes tamanhos para as estruturas das merocianinas, onde R = alquil ou aril e  $n \geq 2$ .

[034] **Figura 2.** Estrutura química para as formas carregadas, onde R = alquil ou aril e  $n \geq 2$ .

[035] **Figura 3.** Estrutura química para as formas hemicianina, onde R = alquil ou aril e  $n \geq 2$ .

[036] **Figura 4.** Estrutura química para as formas merocianina (Estruturas A e B) e hemicianina (Estrutura C), onde R = alquil ou aril e  $n \geq 0$ .

[037] Em que:

[038]  $R_1$  é independentemente escolhido do grupo que compreende grupamentos saturados do tipo alquila ( $-C_nH_{2n+1}$ , onde  $n= 1-50$ ), grupamentos alquila contendo insaturações, grupamentos conjugados, grupamentos do tipo arila ou benzila ou derivados destes.

[039]  $R_2$  e  $R_3$  são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F,  $NH_2$ ,  $NR_2$  (R=alquil ou aril), CN, COOH, OH, OR (R=alquil ou aril), CHO, SH,  $C_nH_{2n+1}$  (onde  $n= 1-50$ ),  $NO_2$ , amidas ( $-C(O)NR_2$  ou  $-NRC(O)R$ , com R=alquil ou aril), ésteres em geral, cloretos ácidos e derivados, anidridos e derivados, alcinos, alcenos, entre outros;

[040]  $R_4$  é independentemente escolhido do grupo que compreende aromáticos e heteroaromáticos e alifáticos cíclicos.

[041] Z independentemente escolhido do grupo que compreende qualquer ânion orgânico ou inorgânico.

[042] As Merocianinas e Hemicianinas preferidas pela presente invenção estão descritos abaixo:

[043]  $R_1$  é independentemente escolhido do grupo que compreende grupamentos do tipo alquil ( $CH_3$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_{13}$  e  $C_8H_{17}$ ).

[044]  $R_2$  é independentemente escolhido do grupo que compreende H

- [045]  $R_3$  é independentemente escolhido do grupo que compreende  $OCH_3$ .
- [046] O grupamento  $R_4$  não está presente na estrutura.
- [047]  $Z$  é independentemente escolhido e compreende o ânion cloreto.
- [048] **Figura 5.** Estrutura química da forma merocianina (**1**) e respectiva hemicianina (**1P**), onde  $X = Cl, Br$  ou  $I$ .
- [049] **Figura 6.** Espectros de absorção referentes à titulação espectrofotométrica da hemicianina **1P** em diferentes valores de pH.
- [050] **Figura 7.** Foto das mudanças colorimétricas obtidas durante a titulação espectrofotométrica em diferentes valores de pH da hemicianina **1P** (Esquerda para a direita: pH 9,0; 8,1; 7,1; 6,51; 6,0; 5,7 e 4,0).
- [051] **Figura 8.** Curvas de variação das absorbâncias em 438 (azul) - espécie **1P** e 546 nm (vermelho) - espécie **1**, em função da variação do pH, considerando absorbância em 438 nm corrigida).
- [052] **Figura 9.** Curvas referentes à razão molar das espécies **1P** (azul) e **1** (vermelho) em função da variação de pH, considerando absorbância em 438 nm corrigida.
- [053] **Figura 10.** Sistema utilizado para a realização dos estudos com vapores.
- [054] **Figura 11.** Espectros de absorção no estado sólido das matrizes de sílica expostas aos vapores.
- [055] **Figura 12.** Imagens das fitas de papel impregnadas com o corante **80** expostas aos vapores de ácido clorídrico (direita) e hidróxido de amônio (esquerda).
- [056] **Figura 13.** Teste de identificação colorimétrica de ânions. (Esquerda para direita  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $F^-$  e  $CN^-$ ).
- [057] **Figura 14.** Titulação da merocianina **1** com peróxido de hidrogênio em água (pH 10) e imagens da solução de análise no início e após a adição de 12  $\mu M$  do titulante.
- [058] **Figura 15.** Espectros de (a) absorção e (b) emissão de fluorescência em matriz de sílica, referentes ao estudo de identificação de vapor de peróxido de hidrogênio. Abaixo está apresentada a foto do material antes e após a exposição ao vapor de peróxido de hidrogênio por 30 minutos (c).

### **Descrição Detalhada da Invenção**

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

#### **Merocianinas e Hemicianinas**

**[060]** Os compostos denominados de Merocianinas e Hemicianinas da presente invenção compreendem quaisquer compostos contendo a estrutura básica apresentada na Figura 4. As merocianinas podem ser representadas como as duas estruturas extremas A e B e a Hemicianina como a estrutura C.

#### **Matrizes poliméricas contendo os sensores ópticos**

**[061]** Os sensores ópticos da presente invenção poderão estar suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas para serem aplicadas como dispositivos ópticos sensíveis à variação de pH ou vapores orgânicos. Em especial, a presente invenção utiliza as merocianinas e hemicianinas em concentrações (em massa) que varia de  $10^{-18}$  a 50% para a formação dos dispositivos ópticos. Em uma realização preferencial, a presente invenção utiliza 0,0001% a 10% em massa.

**[062]** As matrizes poliméricas orgânicas da presente invenção são escolhidas do grupo que compreende, mas não se limita a polímeros amorfos, semicristalinos ou cristalinos. Em relação à composição, estes podem ser escolhidos do grupo que compreende, mas não se limita a, polímeros, copolímeros, terpolímeros e/ou a combinação dos mesmos. Em relação à organização, os polímeros convenientes podem ser escolhidos do grupo que compreende, mas não se limita a, polímeros organizados em bloco e/ou alternados e/ou a combinação dos mesmos. Exemplos de polímeros convenientes podem ser encontrados no grupo que compreende, mas não se limita a, policloreto de vinila, poliolefinas, poliolefinas cíclicas e lineares, politereftalato de etileno, politereftalato de butileno, polisulfonas, poliéteres-imidas, poliéteres-sulfonas, poliéteres-cetonas, poliéteres-éteres-cetonas, acrilonitrila-butadieno-estireno, resinas termofixas, epóxidos, fenólicas,

siliconadas, vinílicas, poliestirenos hidrogenados, sindiotáticos, atáticos, copolímero estireno-acrilonitrila, copolímero estireno-anidrido maleico, poliestireno sulfonado, polibutadieno, poliacrilatos, polimetacrilato de metila, copolímero imida-metacrilato de metila, poli(hidróxi-etilmetacrilato de metila), poliacrilonitrila, poliacetais, policarbonatos, poliéteres de fenileno, copolímeros etileno-acetado de vinila, poliacetatos de vinila, polímeros líquido-cristalinos, celulose e derivados, dentre outros e/ou a combinação dos mesmos. Os polímeros aqui citados irão compor as matrizes poliméricas da presente invenção sendo, portanto, ambos os termos utilizados aqui de forma intercambiável.

**[063]** As matrizes poliméricas inorgânicas compreendem silicas comerciais ou obtidas via metodologia sol-gel, polisiloxanos (silicones), polissilanos, boratos, silicatos, ou quaisquer materiais obtidos via metodologia sol-gel hidrolítica ou não hidrolítica utilizando precursores inorgânicos, sais inorgânicos.

**[064]** As matrizes poliméricas orgânico-inorgânicas compreendem uma mistura dos dois componentes orgânico e inorgânicos em qualquer proporção, seja por dispersão, dopagem ou ligação covalente. Dos componentes orgânicos definem-se compostos baseados em carbono.

#### Dispositivos ópticos

**[065]** Os “dispositivos ópticos” da presente invenção compreendem os compostos em sua forma pura, sólida ou em solução ou suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas. Em especial, os dispositivos ópticos apresentam potencial aplicação como sensores para variação de pH, na determinação de vapores orgânicos, ânions e peróxidos, pois são passíveis de identificação via olho nu ou espectroscopia de absorção na região do UV-Vis ou emissão de fluorescência, quando submetidos à presença destes meios acima citados. Para as aplicações apresentadas foi utilizado idealmente o composto **1**, e a sua estrutura protonada denominada de **1P** (Figura 5). Estes dispositivos podem ser utilizados na forma de monolitos, peças sólidas,

pastilhas, pós ou depositados como filmes poliméricos orgânico, inorgânicos ou híbridos.

Prova de conceito 1: Aplicação como sensor Ácido-Base

**[066]** O presente processo permitiu a obtenção de sensores ópticos para ácido-base. As condições de realização desta aplicação foram as seguintes:

**[067]** Metodologia em solução: Foram preparadas soluções de 0.1 ml a 1000 mL, idealmente 100 mL contendo os corantes reivindicados nesta patente, idealmente a merocianina **1** na concentração de  $10^{-18}$  a  $10^3$  M, idealmente 10  $\mu$ M e água deionizada. O pH da solução foi ajustado de 1-14, idealmente em 2 com uma solução HCl 2 M. A solução foi então titulada com uma solução de NaOH 2 M contendo concentração de corante de  $10^{-18}$  a  $10^3$  M, idealmente 10  $\mu$ M até pH 12, monitorado continuamente com auxílio de um pHmetro digital.

**[068]** Para esta aplicação, o conhecimento da constante de acidez ( $K_a$ ) de ácidos orgânicos que apresentam potencial aplicação como sensores e/ou indicadores ácido-base é de grande importância. O método utilizado para a determinação da constante de acidez foi o método gráfico, que envolve a titulação espectrofotométrica do composto em função da variação de acidez em um determinado meio (Figura 6). (J. Reijenga, A. van Hoof, A. van Loon, B. Teunissen, Anal. Chem. Insights, 2013, 8, 53). Na Figura 7 é apresentada a mudança colorimétrica da solução em diferentes valores de pH, indicando que o ponto de viragem é bastante próximo de pH 7. Na Tabela 1, apresentam-se os principais parâmetros obtidos e calculados a partir das curvas de absorção.

**[069]** A presente invenção trata de um ácido monoprótico, assim tem-se para a expressão do  $pK_a$ :

$$pK_a = pH - \log \left( \frac{[1]}{[1P]} \right)$$

**[070]** Nas Figuras 8 e 9, são apresentadas as curvas de Absorbância x pH e Razão Molar x pH, respectivamente considerando absorbância corrigida para a banda em 438 nm. Considera-se o valor de 7,14 como valor de  $pK_a$  da espécie **1P** ( $pK_b$  da espécie **1** de 6,86).

**Tabela 1.** Dados referentes aos espectros de absorção para a titulação espectrofotométrica em função do pH para a merocianina 1.

Entrada	Valores	
Máximo de Absorção	438 nm	546 nm
Absorbância (pH 2)	0,299	0,005
Absorbância (pH 11,6)	0,033	0,623
$\epsilon$ (L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	29900	62300
Parâmetro de correção ( $A_{546}/A_{546}^0$ )x0,033	0,05297 $A_{546}$	-
Absorbância corrigida	$A_{438}^{corr} = A_{438} - 0,05297xA_{546}$	-

$A_{546}^0$  - absorbância máxima em 546 nm;  $A_{546}$  - absorbância mediada em função do pH.

Prova de conceito 2: Aplicação como Sensor de vapor ácido-básico

**[071]** O presente processo permitiu a obtenção de sensores ópticos para identificação de vapores. As condições de realização desta aplicação foram as seguintes:

**[072]** Metodologia em estado sólido: As matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas, idealmente Sílica Gel 60 (70-230 Mesh) contendo os sensores reivindicados, idealmente a merocianina 1 suportados/adsorvidos/dispersos/impressos, idealmente adsorvidos nas seguintes proporções 0,0001% a 10% em massa, idealmente 0.0005% em massa da merocianina 1 em Sílica Gel 60. A adsorção foi realizada utilizando qualquer solvente orgânico, idealmente diclorometano.

**[073]** Metodologia de análise em estado sólido: os materiais reivindicados foram submetidos a presença de vapores ácidos ou básicos da seguinte forma. Uma quantidade determinada do material dopado, a saber 0.01 mg a 1 kg, idealmente 100 mg foi colocado em contato com os vapores utilizando uma câmara de vapor (Figura 10). Qualquer recipiente que forneça a mesma condição de análise pode ser utilizada. O vapor a ser estudado é produzido a partir da saturação do líquido gerador do vapor com nitrogênio gasoso ou

qualquer outro gás de arraste. O tempo de exposição a cada um dos vapores foi padronizado de 1s a 24h, idealmente em 30 minutos.

**[074]** Metodologia de análise em papel: uma solução dos sensores ópticos reivindicados, idealmente a merocianina **1**, de concentração  $10^{-18}$  a  $10^3$  M, idealmente  $10^{-4}$  M em qualquer solvente orgânico, idealmente acetonitrila foi preparada. Uma superfície polimérica, das apresentadas nesta patente foi mergulhada nesta solução, idealmente celulose. Em seguida, foi realizada a exposição dos papéis aos vapores de ácido clorídrico e hidróxido de amônio sucessivas vezes, de maneira alternada.

**[075]** A aplicação da merocianina **1** para a identificação de vapores ácidos (ácido clorídrico e acético) e aminas (triethylamina e hidróxido de amônio), foi realizado a partir da impregnação/adsorção em dois suportes sólidos (celulose e sílica comercial). Na Figura 11 são apresentados os espectros de absorção na região do UV-Vis em estado sólido para as matrizes de sílica referentes às análises com vapores. A matriz que não foi exposta a nenhum dos vapores (branco) apresenta uma banda mais alargada, devido à presença das espécies merocianina e hemicianina. As matrizes expostas aos vapores ácidos apresentam uma banda próxima de 460 nm, referentes à formação da espécie protonada **1P**. Para as amostras expostas aos vapores de hidróxido de amônio e triethylamina, o máximo de absorção se mantém na mesma região da amostra não exposta aos vapores.

**[076]** Uma vez realizado os estudos em matrizes de sílica, foi avaliada a viabilidade de obtenção de um papel indicador, capaz de apresentar também um comportamento de identificação a olho nu e reversível (Figura 12).

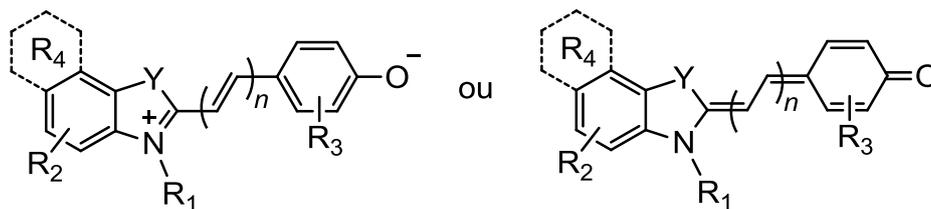
### Prova de conceito 3: Aplicação como sensor de ânions

**[077]** O presente processo permitiu a obtenção de sensores ópticos para identificação de ânions. As condições de realização desta aplicação foram as seguintes:

**[078]** Metodologia de identificação: para a identificação de ânions em solução realizou-se um teste colorimétrico no qual foram preparadas soluções de concentração  $10^{-18}$  a  $10^3$  M, idealmente  $10 \mu\text{M}$  contendo os sensores

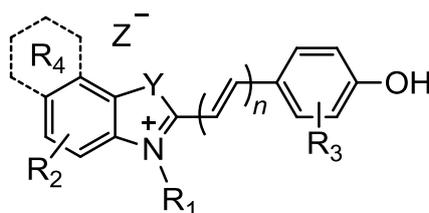
### Reivindicações

- 1. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS, caracterizados por** serem obtidos a partir de corantes orgânicos da classe das merocianinas, em solução ou suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas para serem aplicadas como sensores sensíveis à variação de pH, vapores orgânicos, ânions e peróxidos
- 2. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelos** compostos orgânicos da classe das merocianinas compreenderem quaisquer compostos contendo a estrutura básica apresentada na fórmula geral I, estrutura A e estrutura B e as hemicianinas como estrutura C



Estrutura A

Estrutura B



Estrutura C

Fórmula geral 1

em que:

$n \geq 0$ ;

$R_1$  é independentemente escolhido do grupo que compreende grupamentos saturados do tipo alquila ( $-C_nH_{2n+1}$ , onde  $n= 1-50$ ), grupamentos alquila contendo insaturações, grupamentos conjugados, grupamentos do tipo arila ou benzila ou derivados destes;

$R_2$  e  $R_3$  são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F,  $NH_2$ ,  $NR_2$  (R=alquil ou aril), CN, COOH, OH, OR (R=alquil ou aril), CHO, SH,  $C_nH_{2n+1}$  (onde  $n= 1-50$ ),  $NO_2$ , amidas ( $-C(O)NR_2$  ou  $-NRC(O)R$ , com R=alquil ou aril), ésteres em geral, cloretos ácidos e derivados, anidridos e derivados, alcinos, alcenos, entre outros compostos orgânicos e ou inorgânicos que permitam esta ligação química;

$R_4$  é independentemente escolhido do grupo que compreende aromáticos e heteroaromáticos e alifáticos cíclicos ou acíclicos;

Z independentemente escolhido do grupo que compreende qualquer ânion orgânico ou inorgânico

**3. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS** de acordo com a reivindicação 2, **caracterizados pelas** Merocianinas e Hemicianinas preferidas pela presente invenção compreenderem, conforme a Fórmula Geral I:

$R_1$  é independentemente escolhido do grupo que compreende grupamentos do tipo alquil ( $CH_3$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_{13}$  e  $C_8H_{17}$ );

$R_2$  é independentemente escolhidos do grupo que compreende H;

$R_3$  é independentemente escolhido do grupo que compreende  $OCH_3$ ;

O grupamento  $R_4$  não está presente na estrutura;

Z é independentemente escolhido e compreende o ânion cloreto

**4. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS** de acordo com as reivindicações 1 - 3, **caracterizados pelo** processo de obtenção dos sensores utilizar 0,0001% a 10% em massa do composto orgânico da classe das merocianinas, em relação à matriz

**5. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS** de acordo com as reivindicações 1 - 4, **caracterizados pelo** processo de obtenção dos sensores utilizar preferencialmente 0.0005% em massa dos corantes orgânicos da classe das merocianinas em relação à matriz orgânica

6. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS de acordo com as reivindicações 1 - 5, **caracterizados pela** matriz compreender polímeros orgânicos contendo merocianina de  $10^{-18}$  a 50% em massa com relação a matrizes

7. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS de acordo com a reivindicação 6, **caracterizados pelas** matrizes poliméricas compreenderem, mas não limitadas, nas classes de polímeros amorfos, semicristalinos ou cristalinos: policloreto de vinila, poliolefinas (incluindo mas não limitando-se a poliolefinas cíclicas e lineares, polietilenos, polipropilenos, entre outros), poliésteres (incluindo mas não limitando-se a politereftalato de etileno, politereftalato de butileno, entre outros), poliamidas, polissulfonas, poliimidas, poliéteres-imidas, poliéteres-sulfonas, poliéteres-cetonas, poliéteres-éteres-cetonas, copolímeros acrilonitrila-butadieno-estireno, resinas termofixas (incluindo mas não limitando-se a epóxidos, fenólicas, poliésteres, poliimidas, poliuretanas, siliconadas, vinílicas, entre outras), poliestirenos (incluindo mas não limitando-se a poliestirenos hidrogenados, sindiotáticos, atáticos, copolímero estireno-acrilonitrila, copolímero estireno-anidrido maleico, poliestireno sulfonado, entre outros), polibutadieno, poliuretanas, poliacrilatos (incluindo mas não limitando-se a polimetacrilato de metila, copolímero imida-metacrilato de metila, poli(hidróxi-etilmetacrilato de metila, entre outros), poliacrilonitrila, poliacetais, policarbonatos, poliéteres de fenileno, copolímeros etileno-acetato de vinila, poliacetatos de vinila, polímeros líquidos-cristalinos, além da possível utilização dos polímeros supracitados em adição a blendas, outros copolímeros, misturas, produtos de reação, compósitos e materiais híbridos

8. SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS de acordo com as reivindicações 6 e 7, **caracterizados por** polímeros inorgânicos contendo os corantes orgânicos da classe das merocianinas serem obtidos via processo sol-gel hidrolítico ou não hidrolítico ou via mistura física, na presença de precursores do tipo ortossilicatos ou sílicas ou aluminas ou diferentes óxidos semicondutores ou



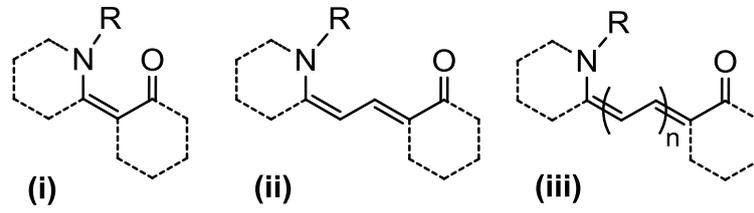
**Figuras**

Figura 1

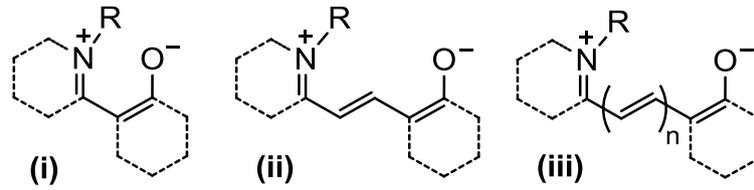


Figura 2

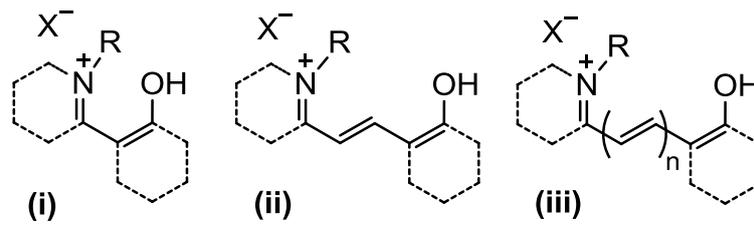


Figura 3

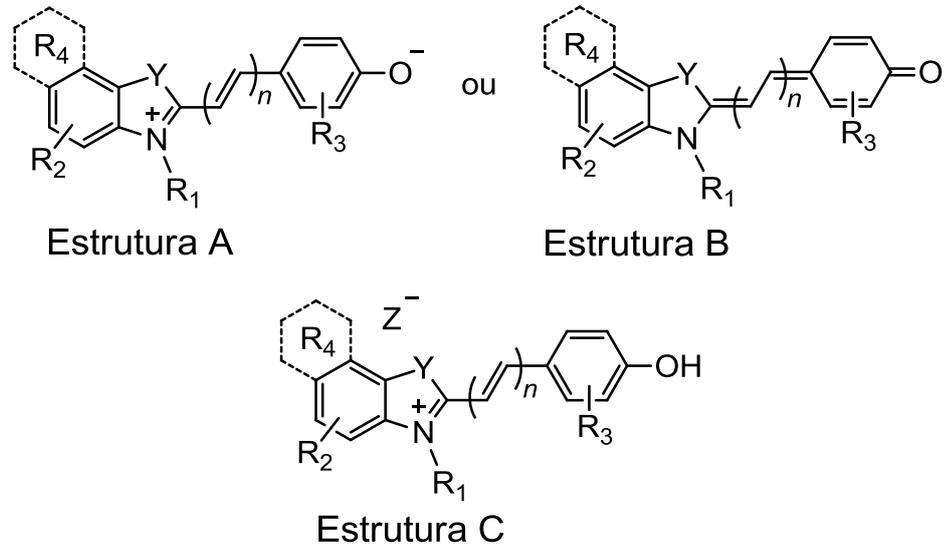


Figura 4

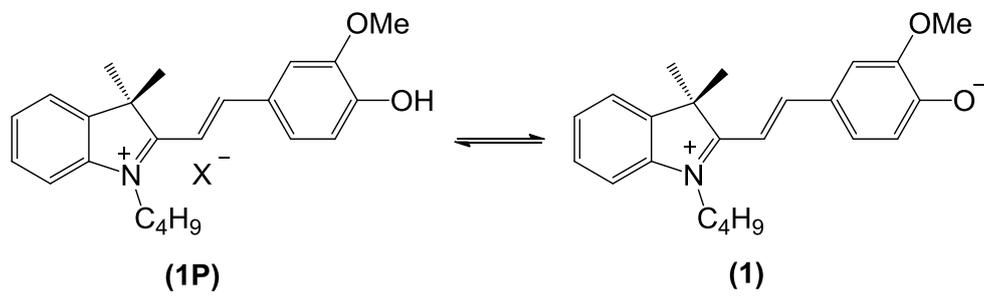


Figura 5

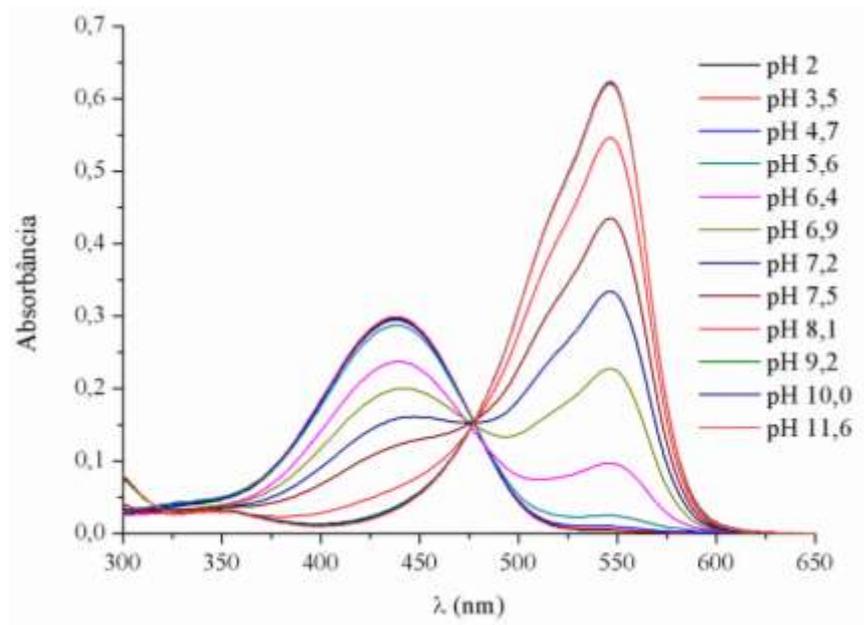


Figura 6



Figura 7

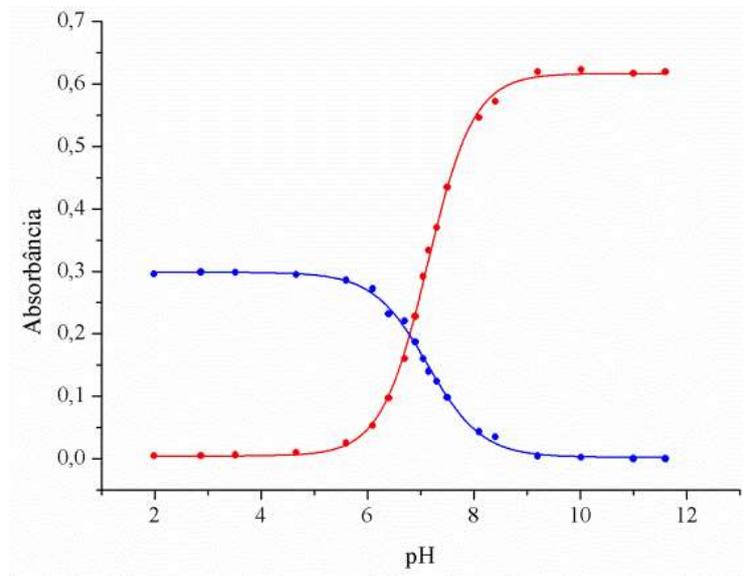


Figura 8

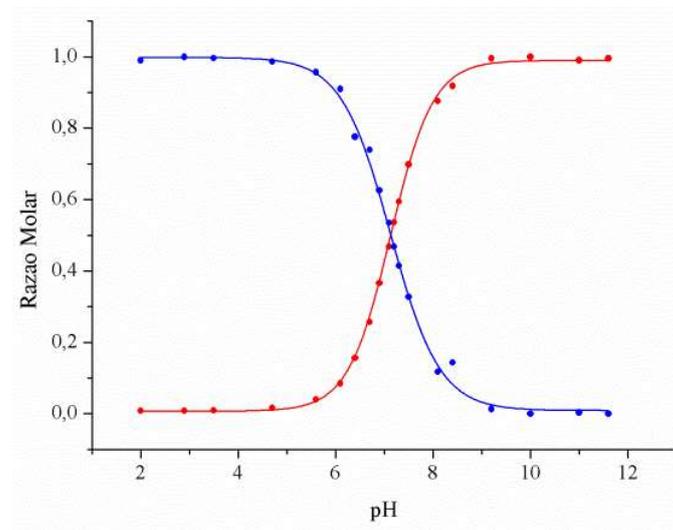


Figura 9



Figura 10

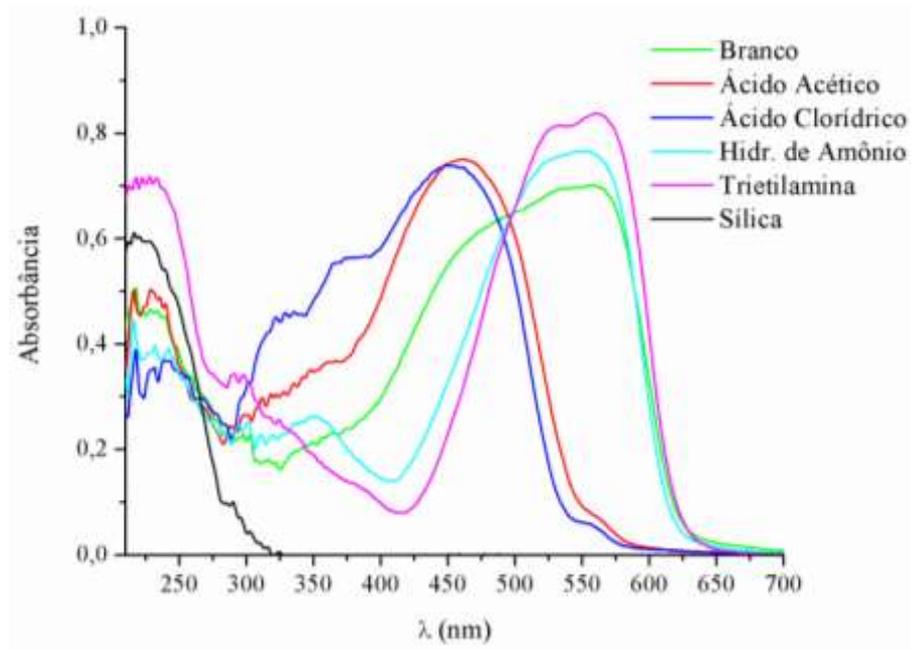


Figura 11



Figura 12



Figura 13

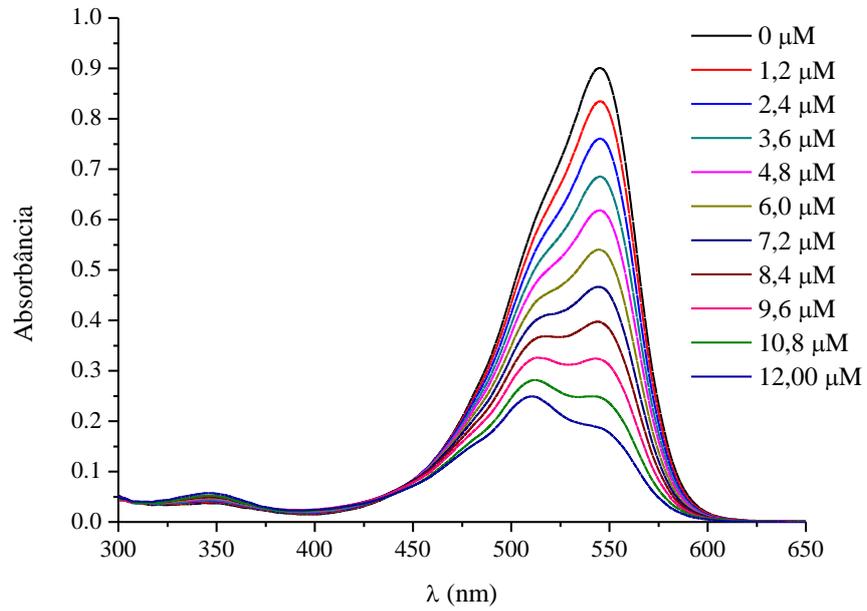


Figura 14

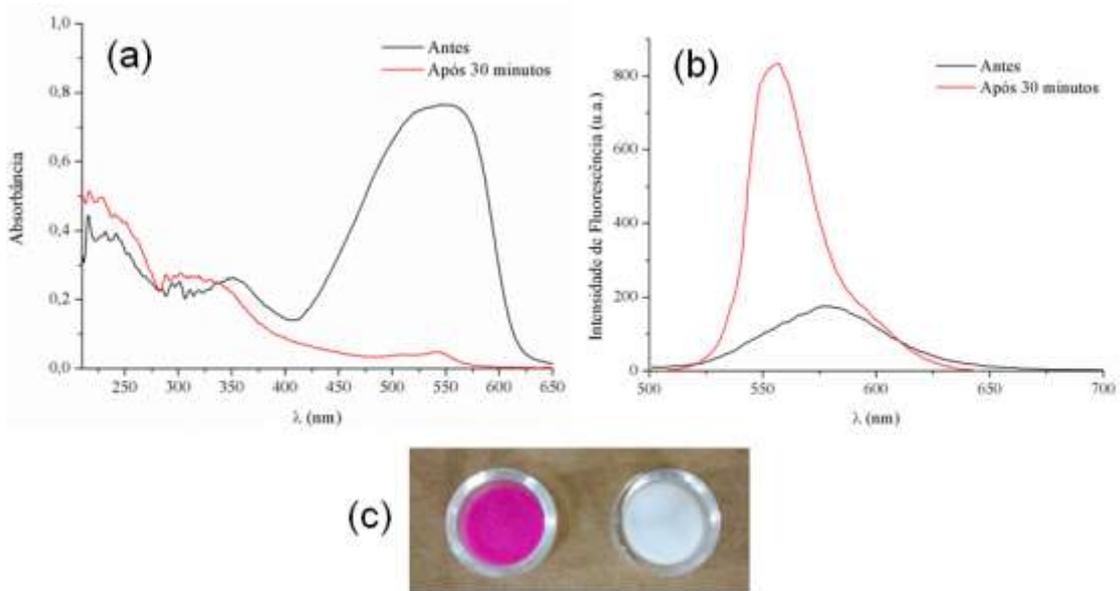


Figura 15

**Resumo****SENSORES ÓPTICOS PARA DETECÇÃO COLORIMÉTRICA DE VAPORES ORGÂNICOS E  
VARIAÇÃO DE PH E PRODUTOS ASSIM OBTIDOS**

O presente pedido de invenção contempla a utilização de corantes orgânicos da classe das merocianinas, para a obtenção de sensores ópticos em solução ou suportados/adsorvidos/dispersos/impressos em matrizes poliméricas orgânicas, inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas para serem aplicadas como sensores sensíveis à variação de pH, vapores orgânicos, ânions e peróxidos e produtos assim obtidos.