



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

**(11) BR 102015001270-5 B1**



**(22) Data do Depósito: 20/01/2015**

**(45) Data de Concessão: 19/07/2022**

---

**(54) Título:** SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO

**(51) Int.CI.:** C09K 11/06; B82Y 20/00; B82Y 25/00; B82Y 40/00; C09K 11/60; (...).

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

**(72) Inventor(es):** CELSO PINTO DE MELO; ISAAC AARÓN MORALES FRÍAS; CESAR AUGUSTO SOUZA DE ANDRADE.

**(57) Resumo:** SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO. Na presente patente descrevemos um processo para a síntese de nanocompósitos híbridos fotoluminescentes de polianilina e nanopartículas magnéticas com emissão na região do vermelho. O setor técnico deste trabalho compreende a síntese de nano estruturas formadas por manipulação individual de átomos, moléculas, ou grupos limitados de átomos ou moléculas como unidades discretas; fabricação ou seu tratamento. Desta forma, descrevemos um método de síntese por química molhada em reação única pela combinação da anilina, de um agente oxidante e de estabilizantes, para a obtenção de materiais fotoluminescentes com estrutura na escala nanométrica. Singularmente, os NC da presente invenção apresentam, entre outras vantagens, a emissão de luz na faixa do visível com a cor vermelha e, além disso, apresentam ferromagnetismo intrínseco devido à presença de nanopartículas de óxidos de ferro (OFe), o que possibilita o uso vantajoso da combinação de suas propriedades fotoluminescentes e magnéticas em diversas aplicações. Adicionalmente, a nova emissão no vermelho vem se somar às já conhecidas emissões da polianilina no azul e verde, o que torna viável o desenvolvimento de dispositivos orgânicos baseados no modelo de cores RGB (vermelho, verde azul) constituídos por polianilina.

## SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO

### Campo da Invenção

**001** A emissão característica dos sistemas híbridos descritos na presente patente é relevante para as mais diversas aplicações e desenvolvimento de dispositivos, tais como sistemas fotovoltaicos (como as células solares orgânicas), sistemas eletroluminescentes (como os LEDs orgânicos e painéis eletroluminescentes) e também como materiais de contraste bimodal para diagnóstico diferencial, combinando as técnicas de imagem por ressonância magnética (*in vivo*) e da resposta fluorescente (para amostras *ex vivo*).

**002** O nanocompósito híbrido fotoluminescente e com propriedade magnética (NC) descrito nesta patente também possui a possibilidade de ser usado para a adsorção seletiva de metais pesados e/ou moléculas contaminantes da água, e uma subsequente remediação ambiental simplificada. Esse NC pode ser ainda utilizado para a fabricação de tintas com propriedades óticas ou anticorrosivas, e também como material ativo tanto em sensores fluorescentes de pH, quanto em marcadores e/ou sensores fluorescentes de moléculas de interesse biológico, como ácidos nucleicos e proteínas, e/ou para o diagnóstico de patologias.

### Sumário

**003** Na presente patente descrevemos um processo para a síntese de nanocompósitos híbridos fotoluminescentes de polianilina e nanopartículas magnéticas com emissão na região do vermelho. O setor técnico deste trabalho compreende a síntese de nano estruturas formadas por manipulação individual de átomos, moléculas, ou grupos limitados de átomos ou moléculas como

unidades discretas; fabricação ou seu tratamento. Desta forma, descrevemos um método de síntese por química molhada em reação única pela combinação da anilina, de um agente oxidante e de estabilizantes, para a obtenção de materiais fotoluminescentes com estrutura na escala nanométrica. Singularmente, os NC da presente invenção apresentam, entre outras vantagens, a emissão de luz na faixa do visível com a cor vermelha e, além disso, apresentam ferromagnetismo intrínseco devido à presença de nanopartículas de óxidos de ferro (OFe), o que possibilita o uso vantajoso da combinação de suas propriedades fotoluminescentes e magnéticas em diversas aplicações. Adicionalmente, a nova emissão no vermelho vem se somar às já conhecidas emissões da polianilina no azul e verde, o que torna viável o desenvolvimento de dispositivos orgânicos baseados no modelo de cores RGB (vermelho, verde azul) constituídos por polianilina.

#### Anterioridades: Estado da Técnica

**004** Os polímeros conjugados (PCs) são macromoléculas em cuja estrutura átomos de carbono consecutivos estão combinados por ligações simples e duplas alternadas. Destaca-se que os mesmos costumam ser empregados em diversos dispositivos eletrônicos, incluindo dispositivos eletroluminescentes (EL), como os diodos orgânicos emissores de luz (OLED)<sup>1</sup>; a arquitetura característica destes dispositivos é baseada em diversas camadas, começando pelo anodo, que deve ser um material translúcido capaz de injetar buracos no material EL (materiais comumente usados são, por exemplo, o óxido de índio e estanho). A camada a seguir corresponde ao material EL, que, com muita frequência, inclui corantes fluorescentes ou

fosforescentes, PCs, ou uma mistura desses. Por sua vez, a camada do cátodo corresponde a um material com a função de injetar elétrons na camada EL.

**005** O mercado para nanocompósitos de polímeros conjugados fluorescentes (PCF) é ocupado por empresas mundialmente reconhecidas; dentre elas se encontram a Sigma-Aldrich (St. Louis Mo., EUA) e a Merck KGaA (Darmstadt, Alemanha), com a característica de que os compósitos oferecidos são obtidos por meio de múltiplos processos, como, por exemplo, a técnica de mini-emulsão, além de outros que contemplam inicialmente a síntese da nano partícula polimérica e, posteriormente, a adição de corantes fluorescentes ou fosforescentes. Cabe ressaltar que atualmente nem todos os produtos estão disponíveis para venda no Brasil, e embora a emissão desses materiais ocorra nos mais diversos comprimentos de onda ( $\lambda$ ), eles são produzidos através da união de corantes - já conhecidos por sua propriedade fotoluminescente - com partículas poliméricas. O diâmetro dos nanocompósitos varia de acordo com o objetivo de uso, sendo comumente encontrados na escala nanométrica, desde 500 nm (para sua utilização em pesquisas de imunologia), até 30 nm (para aplicações de química de junção, ou "click chemistry").

**006** Mostraremos a seguir que o maior diferencial encontrado entre os trabalhos publicados tanto na literatura científica quanto na de patentes e o presente trabalho corresponde à criação de NC de nanopartículas magnéticas e PCFs em um único passo, onde, a fotoluminescência na faixa do vermelho acontece unicamente pela união dos produtos da polimerização da anilina com sais metálicos de característica oxidante. A combinação da facilidade de síntese e a relação interativa que o PCF tem com a nanopartícula oxo-metálica é um atributo específico que se sobressai dentre aquilo que pode ser encontrado na literatura atual, onde a prática usual consiste em misturar materiais sintetizados em separado.

**007** Não é numerosa a literatura específica de patentes identificada por sua similaridade com termos contidos no presente trabalho. Em sua maioria, quando comparadas entre si, as patentes identificadas descrevem a adição de algum tipo de molécula fotoluminescentes a alguma espécie de nanopartícula, como é o caso do uso de nanopartículas metálicas em compósitos poliméricos fluorescentes. Assim, por exemplo, na patente CN 102,600,774 se descreve o uso de nanopartículas metálicas para criar complexos de coordenação com porfirinas, cromóforos conhecidos por serem fluorescentes. Destaca-se que o uso de óxidos metálicos em conjunto com PC não vem sendo devidamente explorado na literatura científica e de patentes.

**008** A síntese de nanopartículas de óxidos de ferro com PC foi registrada na patente CN 101,440,217-A, onde pode ser encontrada a descrição da síntese de uma tinta baseada em óxido de ferro, polianilina e surfactante, com a diferença de que o referido material não possui a característica fotoluminescente e, mais uma vez, a nanopartícula (neste caso, magnética) é previamente sintetizada e só posteriormente recoberta com a polianilina.

**009** Já as patentes CN 103571493 e 102018659 descrevem a produção de nanopartículas fluorescentes de polianilina com núcleo magnético, sintetizadas em três etapas distintas e separadas. Inicialmente é realizada a síntese da partícula magnética, o que é seguido por seu revestimento com polianilina e, finalmente, a formação de ligação covalente com materiais adicionais com característica fluorescente, conhecidos como pontos quânticos.

**010** A Sigma-Aldrich utiliza o método de Philip Howes<sup>2</sup> para criação de nanopartículas híbridas bimodais obtidas pelo processo de mini-emulsão que leva à formação de micelas onde são adicionadas de nanopartículas magnéticas e materiais fluorescentes.

**011** As patentes U.S. Pat No 5,830,912; 5,433,896; 5,274,113; 5,187,288; 4,812,409; 4,810,636; 4,774,339; 20120141807 e EP 2461155 descrevem a incorporação ou ligação covalente de fluoróforos em nanopartículas sem fluorescência. Os principais fluoróforos utilizados são

porfirinas, antraceno, azuleno, indol, quinolona, pireno, cumarina, naftaleno, piridina, tiazol, oxazol, acrileno, cianina, estilbeno e/ou combinação desses.

**012** Os nanocompósitos de PCFs têm sido ainda de grande utilidade nas áreas médico-biológicas e de diagnóstico clínico, aproveitando mecanismos biológicos bem definidos, como aquele da alta especificidade da complementaridade entre as duas cadeias simples do DNA. Estes nanocompósitos podem ainda ser ligados a uma molécula de reconhecimento imunitário ou genético. Cabe ressaltar a existência da patente WO/2009/117798, que faz referência pela primeira vez a compósitos de polianilina fluorescente com nanopartículas de ouro sintetizados em um único passo; tais compósitos são fluorescentes sem adição de moléculas fotoluminescentes, e apresentam emissão na região do azul e do verde. Com relação a documentos precedentes, o rendimento quântico ( $\Phi$ ) encontrado para esses nanocompósitos (entre 1.5 e 7.5) é considerado alto para a polianilina.

**013** Existe também relato de nanoemulsões de PCFs preparadas pela técnica de miniemulsão sem a presença de metais envolvidos; assim, a patente WO/2013/029139 detalha a produção de micelas nanométricas fluorescentes de baixo rendimento quântico com emissão no azul e verde, sendo as mesmas baseadas na associação da polianilina com um agente oxidante e surfactantes.

**014** A diferença entre as últimas duas patentes mencionadas e o presente trabalho é que na presente patente foi obtido um material magnético e fotoluminescente cuja emissão visível predominante acontece na região do laranja até o vermelho (620 nm - 780 nm). O NC é sintetizado através de um único passo, sendo o mesmo o resultado da união do PCF (polianilina em seu estado menos oxidado, conhecido pelo nome de leucoesmeraldina ou LEB) e a nanopartícula de óxido de ferro presente em este material.

**015** Assim, a presente invenção não possui precedente na literatura e corresponde a um processo de síntese de nanopartículas magnéticas fotoluminescentes (LEB/OFe) através de um único processo de síntese que utiliza como solvente o etanol. É importante salientar que a fotoluminescência da solução depende do solvente de dissolução, pelo que, após evaporação do etanol, as nanopartículas resultantes podem ser dispersas em um meio líquido, inclusive em água, resultando numa emissão tanto na região do azul quanto no vermelho, criando um efeito óptico similar ao roxo. A diversidade de solventes em que as nanopartículas podem ser dispersas possibilita uma grande variedade de aplicações, tanto clínicas como industriais, como são apenas exemplos não exclusivos as áreas de energia sustentável e de diagnóstico clínico.

**016** Ademais, embora alguns documentos apresentem alguma semelhança com o descrito na presente patente, existem diferenças claras, o que pode ser mais bem mostrado através da comparação entre esses documentos, como pode ser visto na Tabela I.

Tabela I - comparação entre as características de cada invento

	<b>Presente trabalho</b>	<b>CN 101440217</b>	<b>WO/2009 /117798</b>	<b>WO/2013 /029139</b>	<b>CN 103571493</b>	<b>CN 102600774</b>
Partícula oxometálica	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Não
PCF	Sim	Não	Sim	Sim	Não	Não
ATAS	Sim	Não	Sim	Não	Não	Não
Necessidade de corantes fluorescentes	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim
Solvente Orgânico	Sim	Não	Sim	Não	Não	Não

### Problemas e Limitações do Estado da Técnica

**017** As limitações dos materiais aqui comparados são as seguintes: primeiro, eles dependem da adição e/ou mistura de agentes fluoróforos externos, como no caso de corantes ou moléculas fluorescentes ou fosforescentes, e partículas ou complexos metálicos fluorescentes, e, em segundo lugar, deve ser salientado que não existem atualmente sistemas bimodais magnéticos e fluorescentes baseados na fluorescência das cadeias poliméricas de leucoesmeraldina. Do mesmo modo, o NC híbrido aqui apresentado é intrinsecamente um material ferromagnético e, assim, seu uso na separação física e/ou remoção de suas partículas de um meio líquido dispensa a adição prévia de partículas metálicas e/ou óxidos metálicos externos, dentre os quais apontamos os óxidos de ferro. Como resultado da metodologia aqui proposta, podem ser obtidos nanocompósitos híbridos que apresentam propriedades físicas duais, combinando a fotoluminescência junto com o magnetismo. Estes NC são considerados híbridos por reunirem a polianilina, como componente orgânica, e as nanopartículas magnéticas, como componente inorgânico. Devido às vantagens já expostas, são evitados assim, passos adicionais à síntese e/ou inserção de outras partículas ou moléculas adicionais, o que torna o sistema descrito um produto mais econômico e simples em termos de sua preparação, quando em comparação com os produtos baseados em PC ofertados no mercado, se posicionando assim, na frente do ramo referente ao desenvolvimento de nanocompósitos baseados em polianilina fluorescente.

### Objetivos da Invenção

**018** O escopo da presente invenção compreende: a) apresentar a metodologia de preparação de NC de leucoesmeraldina e nanopartículas de óxido de ferro com propriedades fotoluminescentes e magnéticas com emissão na faixa do vermelho, o que se dá através de um método de química molhada, em um único passo que envolve a formação da LEB, como resultado da polimerização da anilina por um agente oxidante metálico na presença de agentes estabilizadores e/ou surfactantes, e b) propor sua aplicação em dispositivos EL, em sistemas fotovoltaicos, como marcadores fluorescentes de moléculas biológicas (tais como ácidos nucleicos e proteínas) em testes clínicos de diagnóstico e em processos de biotecnologia, como componente essencial de tintas e revestimentos fluorescentes, e de demais dispositivos que utilizem estes NC. Na presente síntese não são requeridos processos adicionais como modificações químicas e/ou a utilização de fluoróforos/corantes comerciais externos e/ou partículas metálicas ou óxido metálicos durante a produção.

**019** A presente invenção tem como objetivo o desenvolvimento de novos sistemas fotoluminescentes, EL e fotovoltaicos com estrutura em dimensões manométricas, para produção em pequena, média ou grande escala, sempre com custo operacional reduzido.

## Solução

**020** A patente relacionada com a presente síntese se refere à obtenção de nanocompósitos de óxido metálico magnético e polímero conjugado fluorescente com emissão na faixa do laranja até o vermelho (620 nm - 780 nm), através do processo específico de química molhada em um único passo, fornecendo uma vantagem operacional e criativa com resultados na economia de tempo e custo. O fenômeno fotoluminescente na região do vermelho reflete o objetivo da patente. Na hipótese atual, a fotoluminescência do NC na região do vermelho é atribuída ao estado de oxidação da leucoesmeraldina e ao acoplamento das bandas de energia na interface de contato entre o polímero conjugado fluorescente e o óxido metálico, o que deve criar fenômenos de interface envolvendo a recombinação elétron-buraco<sup>3</sup>, dos quais resulta a fotoluminescência na região do vermelho. A nanopartícula de óxido de ferro é sintetizada como um subproduto no processo de oxidação da anilina e exibe comportamento magnético.

## Vantagens

**021** A vantagem mais destacada do material aqui descrito é a combinação de propriedades magnéticas e de emissão incomum de luz visível na faixa do vermelho em um mesmo nanocompósito, a depender do tipo de oxidante empregado, do pH do meio e do estado de oxidação do PCF, proporcionando a construção e fabricação de dispositivos EL inovadores baseados em compostos orgânicos conhecidos como PCF.

**022** A depender do oxidante empregado na síntese, tais como  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  ou  $\text{FeCl}_3$ , além de outros, os NC fotoluminescentes podem apresentar simultaneamente as propriedades de magnetismo e fotoluminescência. Deve ser salientado que não se requer a adição e/ou incorporação de nanopartículas ou moléculas fotoluminescentes a nanopartículas de materiais magnéticos ou vice-versa, o que representa uma vantagem essencial dos nanocompósitos ora descritos, pois nanopartículas com essas propriedades são criadas no momento da síntese, podendo-se obter materiais com características duais (fluorescentes e magnéticos) que apresentam possibilidades promissoras de aplicação nas áreas de dispositivos e revestimentos EL, sistemas fotovoltaicos, métodos e processos biotecnológicos e de diagnóstico clínico e de remediação ambiental. Os NC fotoluminescentes e magnéticos em si também podem ser utilizados para a extração e purificação de componentes biológicos (como, por exemplo, proteínas, DNA, RNA, etc) e também como sensores biológicos para a identificação ou detecção de patologias de interesse clínico, médico-veterinário ou fitossanitário.

**023** Nanopartículas solúveis em água e etanol, como as aqui descritas, não são agressivas ao meio ambiente e não interferem no desempenho próprio dos dispositivos fabricados com elas.

**024** Os NC aqui apresentados podem apresentar diferentes intensidades de fotoluminescência, de acordo com o pH do meio em que se encontram, o que permite sua aplicação para a criação de sensores de pH através da fluorescência, podendo ser desenvolvidos em laboratórios de pesquisa, de patologia clínica, de ensino e industriais.

**025** Ressaltamos ainda que, devido à natureza da luminescência emitida na região do vermelho, qualquer instabilidade criada entre o polímero e a partícula deslocará a emissão da luminescência para a faixa do verde. Por essa razão, prevemos a importância desse tipo de materiais em sensores luminescentes na maior variedade de aplicações.

### A novidade e o efeito técnico alcançado

**026** Ao melhor do nosso conhecimento, até o momento nenhuma instituição de pesquisa, ensino ou indústria identificou qualquer uma das duas novidades da presente invenção, quais sejam: a) a fotoluminescência na faixa do vermelho apresentada por NC de polianilina com óxidos metálicos, e b) a combinação dessa fotoluminescência com características magnéticas, que facilitam sua separação física, manipulação e eventual reciclagem.

**027** Usualmente, a sintonização da cor da emissão das moléculas fluorescentes é feita através de modificação química direta sobre a estrutura da molécula e, em nosso método é nossa hipótese de trabalho que, a fotoluminescência do nanocompósito é característica do grau de oxidação da polianilina e se deve ao acoplamento das bandas de energia entre o polímero e o óxido metálico na interface do contato entre estes, o que deve dar origem ao fenômeno de interface produtor da fotoluminescência na região de menor energia do espectro visível, aqui designada como vermelho, e que, qualquer perturbação entre a sinérgica destes materiais resultará na já conhecida emissão na região do azul ou verde.

**028** As perturbações estudadas inicialmente para este trabalho correspondem à interação de nosso material com moléculas carregadas negativamente (ânions) e seu comportamento baixo variações de pH. Nossos resultados demonstram que, quando em contato com moléculas que apresentam grupos carboxílicos, as cadeias mais próximas à superfície da partícula são desestabilizadas devido ao caráter catiônico da polianilina, resultando na interação eletrostática entre os íons e a subsequente emissão na região do verde, isto sugere a possível resolução do problema de marcação de moléculas biológicas desde outra perspectiva, na qual o nosso nanocompósito desempenha o papel de sensor óptico discriminando entre a presença ou não de moléculas aniônicas e catiônicas de interesse biológico pela fluorescência observada no teste.

**029** Os resultados do comportamento de nosso material sob alterações de pH mostram que a intensidade da emissão no vermelho se vê modificada para maiores intensidades na presença de pH ácido e baixas intensidades na presença de pH alcalino, mas sem apresentar nenhuma deslocação (shift) da emissão, podendo funcionar como um indicador do pH do ambiente próximo a ele.

**030** O presente trabalho é o resultado de um trabalho de doutorado de 4 anos, no qual foi identificado um fenômeno de transferência de carga que ocorre ao longo das cadeias de leucoesmeraldina em estado excitado, onde por torção interna das mesmas (TICT) consegue-se sintonizar a cor da emissão fluorescente entre o azul profundo e o verde, foi devido a estes resultados que se teve a ideia de aproveitar este fenômeno de transferência de carga esperando que ocorresse uma recombinação radiativa de este estado, aproveitando assim a própria banda de transferência de carga presente nos óxidos de ferros. Pelos motivos anteriormente relatados, nosso material e enfoque de trabalho não ocorreria trivialmente aos técnicos bem versados na área.

#### Descrição Detalhada

**031** Sem a intenção de limitar o escopo de nossa invenção, mas apenas para exemplificar uma das muitas possibilidades de sintetizar o material apresentado, passamos a descrever um modo de obtê-lo.

**032** Fica compreendido como “agente oxidante” o grupo que inclui reagentes químicos como  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{CoFe}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiF}_3$ , ou qualquer outro que apresente maior potencial de redução que o monômero.

**033** Fica compreendido como “monômero” o grupo que inclui a menor unidade repetitiva de qualquer PC, como anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), pirrol ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ),

tiofeno ( $C_4H_4S$ ) ou moléculas precursoras dos respectivos polímeros, polianilina, polipirrol e politiofeno e/ou mistura destes em diferentes polímeros.

**034** Fica compreendido como “estabilizador” o grupo que inclui o grupo dos alquiltrialcoxisilano (ATAS), mas não restrito a 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS), 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS), (3-glicidoxipropil)-dimetiletoxisilano (GPMES), ou grupos surfactantes como dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB), brometo de catiltrimetilamônio (CTAB), TRITON X-405 e/ou mistura dos mesmos.

**035** De forma geral, a presente síntese pode ser realizada colocando em agitação uma solução etanólica com o monômero previamente destilado da anilina, por um período não inferior a cinco minutos, seguido da adição do estabilizante. Mantendo a agitação por mais um período não inferior a cinco minutos, um agente oxidante é posteriormente adicionado para dar início ao processo de polimerização. A solução é então agitada por ao menos 48 horas para garantir a obtenção de compósitos poliméricos em escala nanométrica e para que aconteça a completa polimerização da anilina ao redor das partículas de óxido metálico, obtendo assim a característica bimodal de fotoluminescência com magnetismo.

**036** Mais especificamente, a solução etanólica com monômero de anilina previamente destilada pode ser feita com concentrações entre 10 mM a 300 mM. A concentração de estabilizador pode variar de 0 mM a 100 mM, o que define o diâmetro final dos NC. Finalmente é adicionado o agente oxidante numa concentração de 10 mM a 50 mM.

#### Síntese e caracterização dos nanocompósitos.

##### Preparação de nanocompósitos

**037** O NC LEB/OFe é sintetizado pelo método de polimerização química oxidativa da anilina à temperatura ambiente em um balão de vidro contendo 25 mL de etanol P.A. e os seguintes reagentes: 70  $\mu$ L de anilina (0.030 mol/L final) previamente destilada, mantendo sob agitação a 1000 rpm por pelo menos 5min, antes da introdução de 125  $\mu$ L de MPTMS (0.026 mol/L final). Finalmente, 0.1 g do oxidante FeCl<sub>3</sub> foi adicionada (0.024 mol/L final), mantendo a solução em agitação constante por pelo menos 48h. Posteriormente, a solução é centrifugada a 10000 rpm por pelo menos 5 minutos para a retirada de grandes agregados. O monômero da anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), utilizada após destilação a vácuo, foi adquirido da Vetec (RJ, Brasil). Os outros compostos foram adquiridos da Aldrich Co. (Mo., St Louis, EUA). As medidas foram realizadas em até 48 horas após a obtenção das soluções.

#### Caracterização dos nanocompósitos

**038** O espectro de absorção na região de 190 a 1000 nm (ultravioleta-visível-infravermelho próximo) foi obtido em um espectrofotômetro Cary 5E (Varian, Austrália), utilizando uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram obtidos a partir das dispersões coloidais diluídas em etanol P.A à temperatura ambiente. As propriedades de fotoluminescência foram analisadas em um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Scientific (Edison, N.J, EUA) utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As análises morfológicas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (MET) Tecnai20 (Hillsboro, OR, EUA). Um instrumento NanoZetasizer Nano-ZS90 (Malvern, Reino Unido) foi utilizado para investigar as amostras coloidais diluídas em etanol à temperatura ambiente, tendo o tamanho das partículas sido determinado por espalhamento dinâmico de luz (DLS) de um laser com  $\lambda=633\text{nm}$ , a um ângulo de espalhamento de 90°. (As curvas de magnetização foram gentilmente determinadas pelo Prof. A.

Ricalde (Departamento de Física da UFPE) utilizando um magnetômetro de amostra vibrante EV7 (MicroSense, EUA)).

### Características das nanopartículas

**039** Na Fig. 1 apresentamos a curva de cromaticidade da emissão fotoluminescente das nanopartículas, quando dissolvidas em etanol (1) e em água (2).

**040** A Fig. 2 apresenta o espectro de fotoluminescência da solução de LEB/OFe com etanol (linha sólida) e água (linha pontuada) como solventes, onde fica evidente que a dissolução do NC em água resulta no deslocamento da emissão do vermelho para a região do azul. O nanocompósito apresenta duas emissões características dependentes do meio de solubilização. Quando em etanol a emissão predominante na região visível (380 nm – 780 nm) acontece na faixa do vermelho. Quando o solvente utilizado é água, acontece um deslocamento à direita, o que resulta numa maior participação da emissão azul na região visível.

**041** O rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi$ ) do LEB/OFe em solução etanólica foi obtido pelo cálculo do gradiente (com o uso de pelo menos 5 pontos) em um gráfico de área de emissão de fotoluminescência vs absorção em 315 nm (estando a absorção das soluções abaixo de 0.1 de densidade óptica), utilizando como padrão de referência uma solução de sulfato de quinina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Phi = 54.00$ ), segundo os métodos de Demas e Crosby<sup>9</sup> e Williams e Winfield<sup>10</sup>. Nós encontramos um rendimento quântico de  $\Phi = 56.40$  para o sistema híbrido de nanopartículas de óxido de ferro e polianilina com emissão na faixa do vermelho, o que é um valor elevado para a intensidade de fluorescência de soluções de polímeros conjugados sem adição de fluoróforos comerciais.

**042** O rendimento quântico elevado, de valor alto quando comparado com resultados anteriormente descritos na literatura (Tabela II), faz com que o uso do presente NC se torne competitivo em relação ao recurso a fluoróforos comerciais, já que por sua alta fluorescência ele pode ser mais facilmente identificado em qualquer microscópio de fluorescência para aplicações biológicas. Ao melhor de nosso conhecimento, até o presente momento nenhum outro documento relata valores de rendimento quântico para NC de polianilina/óxido metálico com fotoluminescência na região do vermelho.

Tabela II – Valores de rendimento quântico ( $\Phi$ ) para diferentes tipos de soluções de polianilina.

Material	$\Phi$
leucoesmeraldina em solução NMP	0.12 (Antonel et al, 2004) <sup>6</sup>
esmeraldina em solução NMP	0.10 (Antonel et al, 2004) <sup>6</sup>
esmeraldina/surfactante em solução	0.69 (Alves et al, 2013) <sup>7</sup>
esmeraldina/nanopartículas de oro	1.50 - 7.50 (de Melo, 2006) <sup>8</sup>
leucoesmeraldina/óxido de ferro	56.40 (presente patente)

**043** A Fig. 3 mostra o espectro de absorção do NC, onde pode ser observada a presença de cinco bandas de absorção características do óxido de ferro e uma banda característica do polímero reduzido da polianilina. Em relação ao óxido de ferro, a primeira banda em  $\lambda=240$  nm está associada às transições eletrônicas  $6T_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ , a segunda banda em  $\lambda=250$  nm está associada às transferências de carga de  $6T_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ , a terceira banda em  $\lambda=304$  nm está associada com as transições eletrônicas  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ , a quarta banda localizada cerca de  $\lambda=360$  nm está associada com as transições eletrônicas  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ , enquanto a quinta banda em  $\lambda=485$  nm está associada às transições eletrônicas  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ . Por outro lado, no caso da polianilina, a banda em  $\lambda=315$  nm está associada às transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzenóides da estrutura reduzida das cadeias de polianilina, sendo que esta

banda que normalmente aparece em cerca de 320 nm é deslocada pela proximidade ao óxido de ferro e pelas modificações estruturais resultante de interações com o solvente. Estes resultados estão de acordo com aqueles descritos na literatura para o espectro de absorção do óxido de ferro em 240 nm, 250 nm, 304 nm, 360 nm e 485 nm, sendo que para a LEB a banda de absorção é observada em  $\lambda=315$  nm, indicando que o estado de oxidação da polianilina é a leucoesmeraldina (T. Kobayashi<sup>4</sup> e R. Cornell<sup>5</sup>).

**044** A Fig. 4 apresenta a variação da intensidade da banda de fotoluminescência em 685 nm após a adição de soluções ácidas (HCl) e básica (NaOH). A dependência da intensidade da fotoluminescência do NC de LEB/óxido de ferro em função do pH do sistema foi examinada na faixa de 4.6 a 7.0; o NC foi então excitado em  $\lambda=350$  nm, e a intensidade de emissão foi medida no  $\lambda$  máximo da banda de emissão (685 nm). A mudança de pH não induz qualquer deslocamento significativo da posição do  $\lambda$  máximo.

**045** Na Fig. 5 apresentamos a imagem de uma amostra observada por microscopia de fluorescência quando excitada com luz na faixa de 330 nm a 380 nm. Essa amostra foi preparada por gotejamento sobre uma lamínula de vidro; após a evaporação do solvente, pode ser notado que a emissão na região do vermelho é mantida.

**046** As dispersões coloidais sintetizadas segundo o método de síntese descrito na presente patente apresentam uma boa estabilidade, sem evidência de precipitação posterior. O resultado da determinação do tamanho médio das partículas, obtido pela técnica de DLS em soluções diluídas, mostra a existência de uma única população com diâmetro de 97 nm, já em soluções concentradas ocorre uma segunda população de 160 nm atribuída à possível junção de duas partículas. Na Fig. 6 apresentamos uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito LEB/OFe. Pode ser observado que o tamanho da nanopartícula de 90 nm é consistente com o resultado encontrado pela técnica de DLS. Distinguimos também a presença de uma camada de contraste ao redor da nanopartícula, atribuída ao recobrimento pelo PCF.

**047** Na Fig. 7 apresentamos as imagens de microscopia de fluorescência de uma superfície de PMMA funcionalizada com grupos carboxílicos criados pela exposição a UV/ozônio por 30 min resultando numa concentração de  $2 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>. A) o nanocompósito LEB/OFE sobre a superfície carboxilada apresenta fluorescência característica na região do vermelho; também podemos notar a presença de sítios com fluorescência verde. O material com fluorescência no verde é facilmente arrastado por lavados feitos com etanol P.A.

**048** Na Fig. 8 apresentamos a curva de magnetização do NC LEB/OFe sintetizado com FeCl<sub>3</sub> como agente oxidante. As nanopartículas magnéticas de polímeros conjugados fluorescentes apresentam uma magnetização na faixa de 0.3 emu/g a 3 emu/g, a depender do agente oxidante utilizado, o que dá lugar para um maior controle sobre suas propriedades magnéticas e sua consequente aplicação em métodos de remoção de átomos ou moléculas através do confinamento espacial ou separação física da nanopartícula com ajuda de um campo magnético externamente aplicado. Contudo, salientamos que, as nanopartículas descritas na presente patente podem ser aplicadas diretamente, dentre outras possibilidades, na construção de dispositivos EL e

fotovoltaicos, na tecnologia de sensores (como os de pH), assim como na técnica de imagem por ressonância magnética.

## Referências

1. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, (6293), 539-541.
2. Howes, P.; Green, M.; Bowers, A.; Parker, D.; Varma, G.; Kallumadil, M.; Hughes, M.; Warley, A.; Brain, A.; Botnar, R. *J Am Chem Soc* **2010**, 132, (28), 9833-9842.
3. M. Sacilotti, D. C., C. Mota, T. Vasconcelos, F. Nunes, M. Pompelli, S. Morelhao and A. Gomes. *World Journal of Nano Science and Engineering* **2012**, vol. 2, (No. 2), pp. 58-87.
4. T. Kobayashi, H. Y., H. Tamamura. *J. electroanal. Chem.* **1984**, 177, 281-291.
5. Cornell, R. M.; Schwertmann, U., Characterization. In *The Iron Oxides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2004; pp 139-183.
6. Antonel, P. S.; Andrade, E. M.; Molina, F. V. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, (22-23), 3687-3692.
7. Alves, K. G. B.; de Melo, E. F.; Andrade, C. A. S.; de Melo, C. P. *J Nanopart Res* **2013**, 15, (1).
8. Pinto, D. M. C., Composites à base de nanoparticules fluorescentes, procédé de préparation de tels composites, et utilisation dans des systèmes de diagnostic rapide présentant une affinité avec des molécules biologiques. Google Patents: 2010.
9. Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J Am Chem Soc* **1971**, 93, (12), 2841-&.
10. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N. *Analyst* **1983**, 108, (1290), 1067-1071.

## REIVINDICAÇÕES

1. SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO caracterizados por serem obtidos a partir de uma solução etanólica contendo um monômero no qual se adiciona um alquiltrialcoxissilano como estabilizador, sendo finalmente adicionado um agente oxidante metálico.
2. SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que o referido agente oxidante metálico seja  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{CoFe}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiF}_3$ , ou qualquer outro que apresente maior potencial de redução que o monômero.
3. SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que o referido estabilizador é 3-aminopropil trietoxissilano (APTMS), 3-mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS), (3-glicidoxipropil)-dimetil-etoxissilano (GPMES) ou aplicável a qualquer derivado que possua a capacidade de surfactante ou estabilizante.
4. SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que o referido monômero é anilina, pirrol, tiofeno, e.t.c e/ou qualquer composto que possa ser polimerizado pela ação do agente oxidante conforme a reivindicação 2.

5. SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicações 1-4, caracterizadas pelo fato de que os referidos compósitos fluorescentes compreendem partículas com 150 nm de diâmetro ou menos.

6. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicações 1-5, caracterizado por ser a fase de adição do monômero anilina previamente destilado a uma solução, mantendo agitação constante por um período não inferior a cinco minutos antes de receber um alquiltrialcoxilano, sendo então a mistura do estabilizador e anilina agitada por pelo menos cinco minutos até a adição de um agente oxidante metálico, para que ocorra a polimerização do monômero, com a solução final sendo mantida sob vigorosa agitação por 48 horas.

7. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o controle do estado de oxidação do polímero é proporcionado pela mistura dos reagentes descritos na reivindicação 1.

8. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o controle do tamanho final do nanocompósito é definido pela concentração e natureza do estabilizador adicionado.

9. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o referido agente oxidante é selecionado do grupo de agentes oxidantes metálicos que compreende  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , etc., cujo potencial de oxirredução proporciona a oxidação do monômero, levando à formação do polímero, conforme reivindicação 2.

10. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o referido agente estabilizador é APTMS, MPTMS ou GPMES ou qualquer outro agente surfactante de caráter aniônico, catiônico ou não-iônico que possua atividade estabilizadora ou surfactante.

11. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o referido monômero é anilina e/ou qualquer composto que possa ser polimerizado pela ação do agente oxidante conforme a reivindicação 4.

12. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o referido solvente é etanol ou outro solvente de polaridade similar ou menor.

13. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a referida agitação ocorre entre pelo menos 100 rpm e 2.500 rpm.

14. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que após a adição de cada componente, a solução tem que ser agitada desde um par de minutos a meia hora e posteriormente, ao começo da polimerização, de 12 a 96 horas para garantir completa polimerização do monômero.

15. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicações 6-14, caracterizado por compreender pelo menos um agente oxidante, pelo menos um estabilizador e pelo menos um monômero cujo produto de polimerização seja caracterizado por ter caráter conjugado, para a preparação de reativos e/ou insumos para ensaios clínicos de diagnóstico e/ou processos biotecnológicos.

16. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicações 6-14, caracterizado por compreender pelo menos um agente oxidante, pelo menos um estabilizador e pelo menos um monômero cujo produto de polimerização seja caracterizado por ter caráter conjugado, para a preparação de tintas, materiais de contraste para a técnica de imagem por ressonância magnética, revestimentos e dispositivos eletroluminescentes e/ou fotovoltaicos.

17. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o referido dispositivo é um diodo emissor de luz orgânico (OLED).

18. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o referido dispositivo é um painel solar fotovoltaico.

19. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, caracterizado por compreender pelo menos um agente oxidante, pelo menos um estabilizador e pelo menos um monômero caracterizado por ter caráter conjugado, para a preparação de testes de diagnóstico simples.

20. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicações 6-14, caracterizado por ser útil no desenvolvimento de reativos e/ou insumos de remediação ecológica e/ou ambiental.

21. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicações 6-14, caracterizado por ser funcionalizado com pelo menos uma molécula de interesse biológico para desenvolvimento de sensores e dispositivos.

22. USO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM FOTOLUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VERMELHO, conforme reivindicações 6-14, caracterizado por ser útil para marcação de moléculas de interesse médico-biológico.

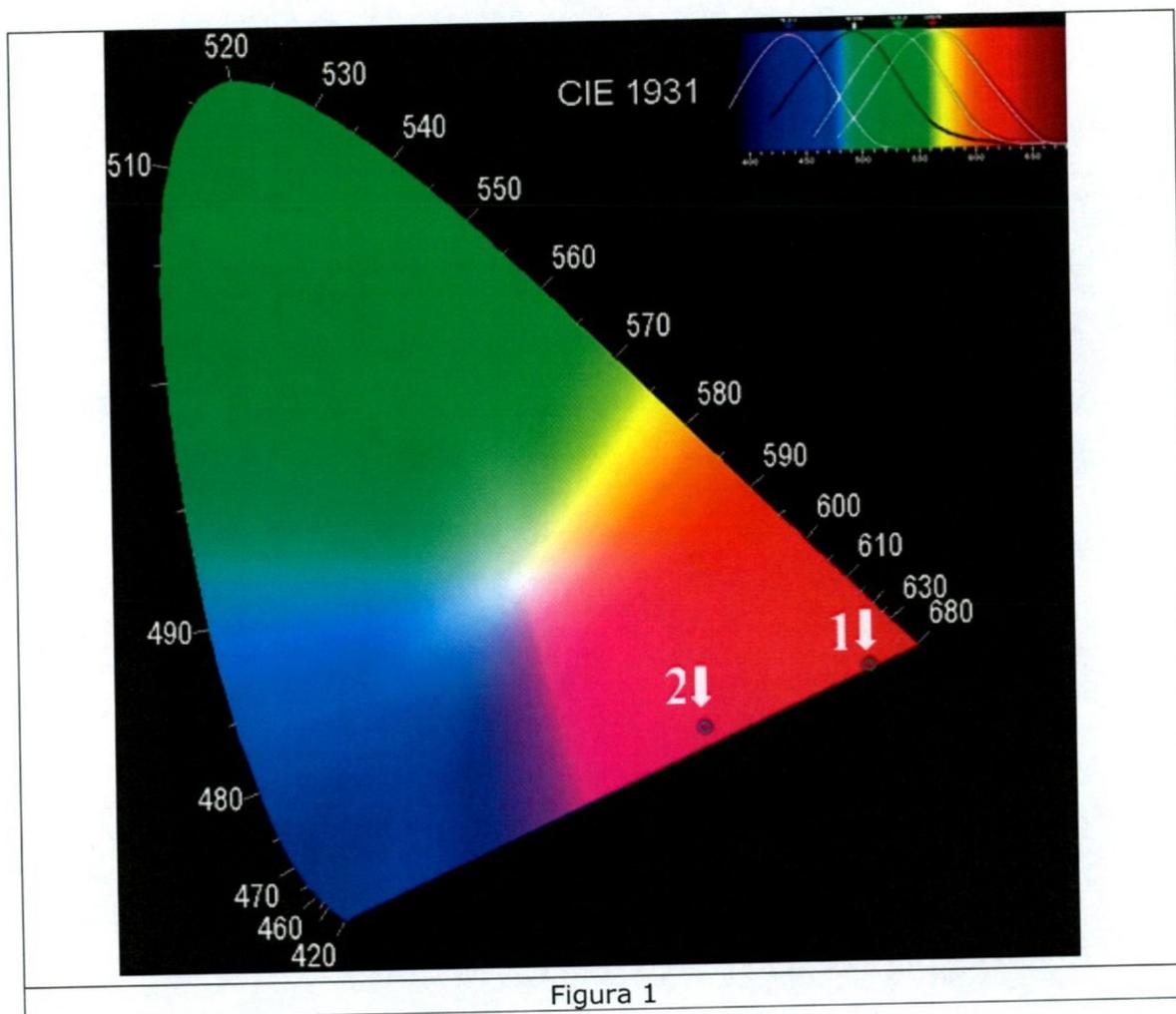
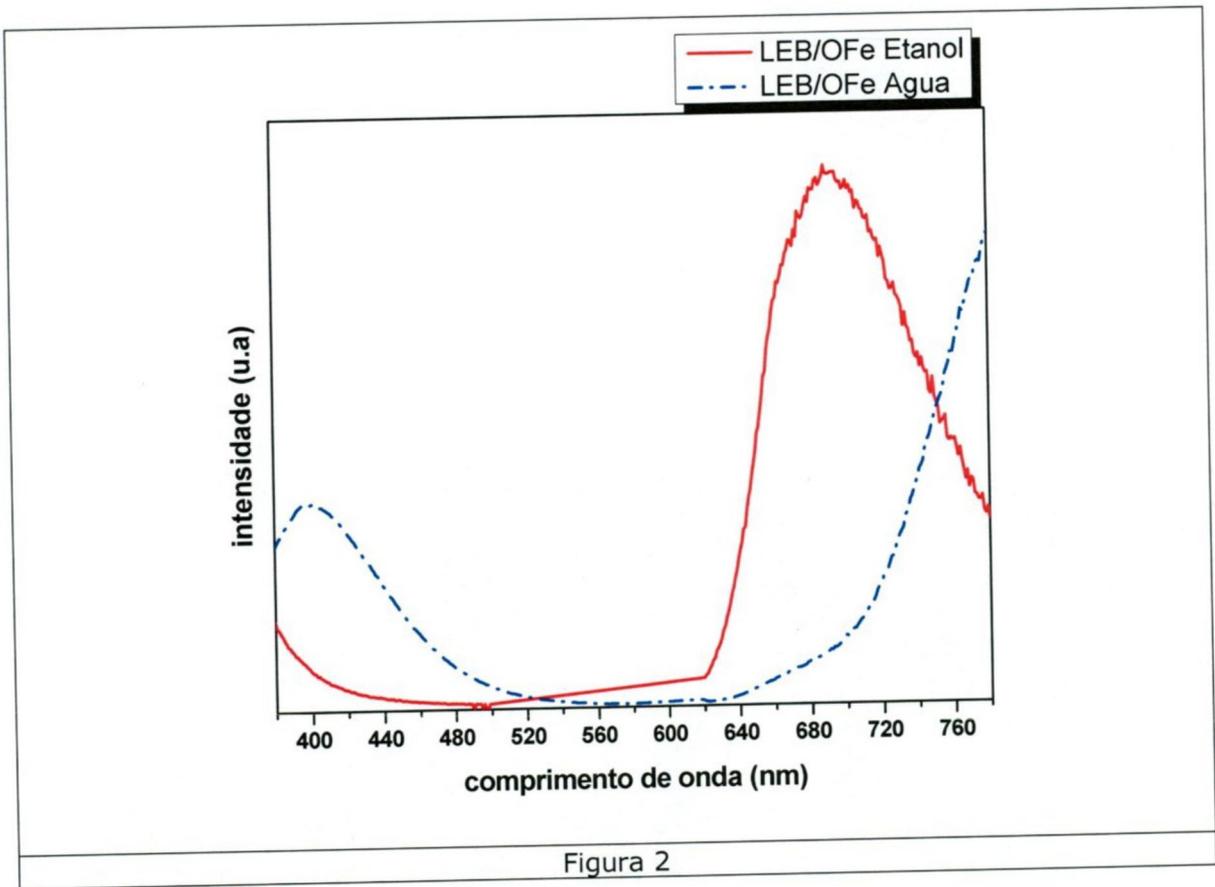
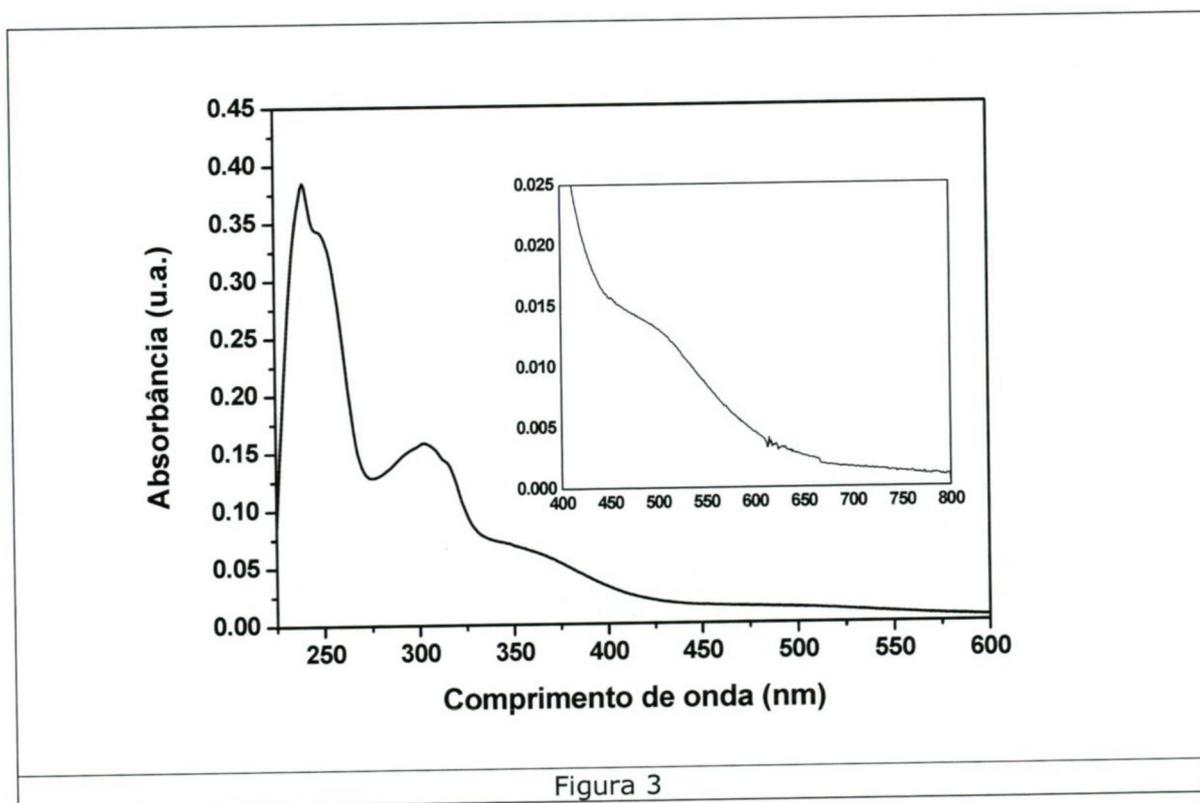


Figura 1





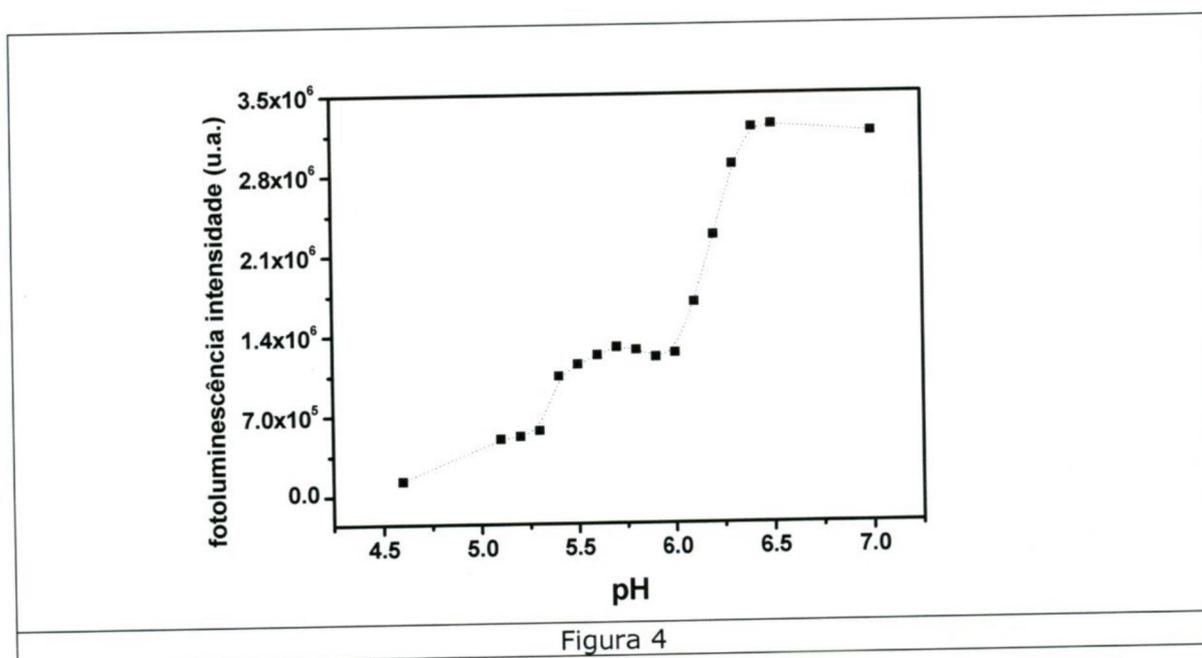


Figura 4

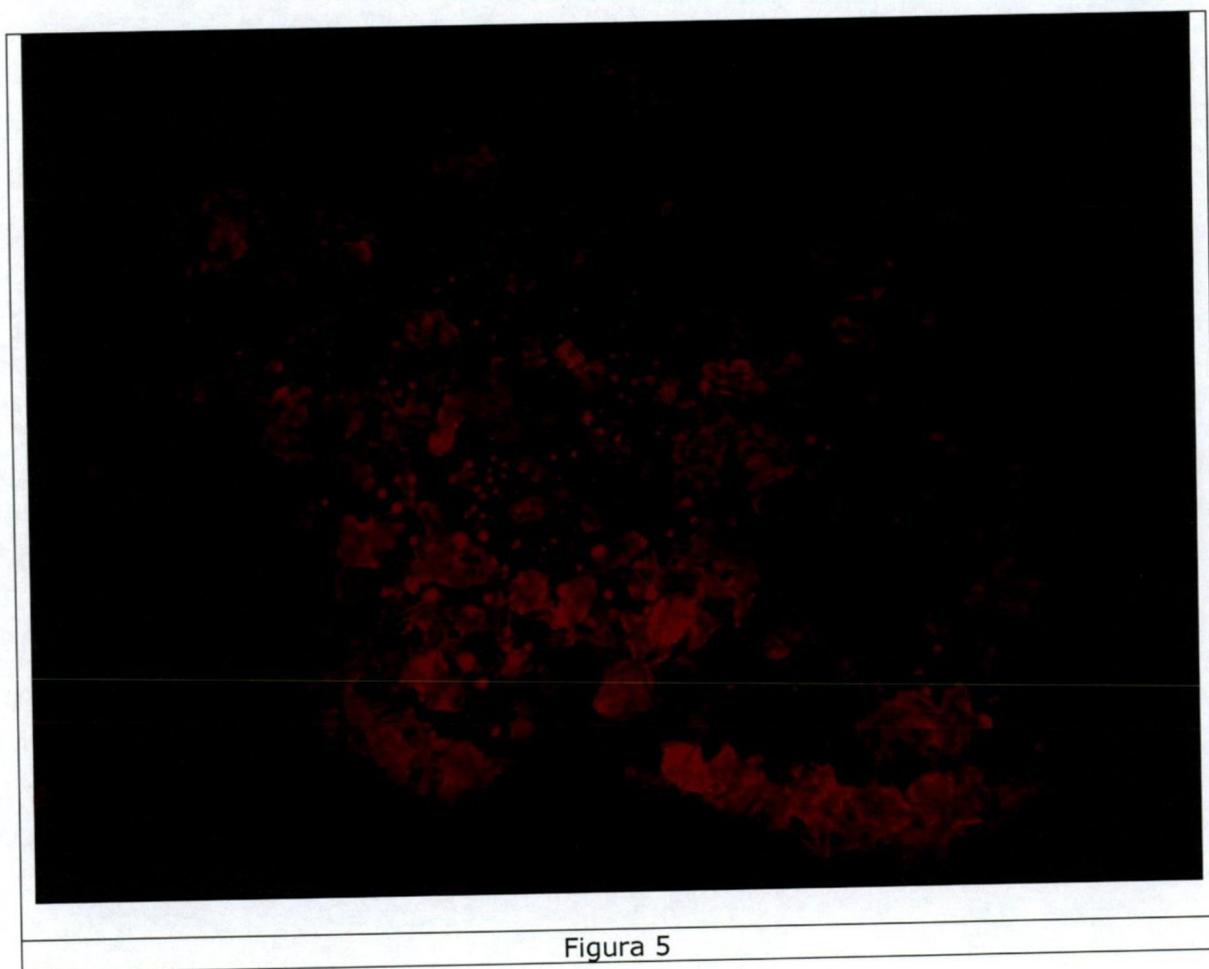
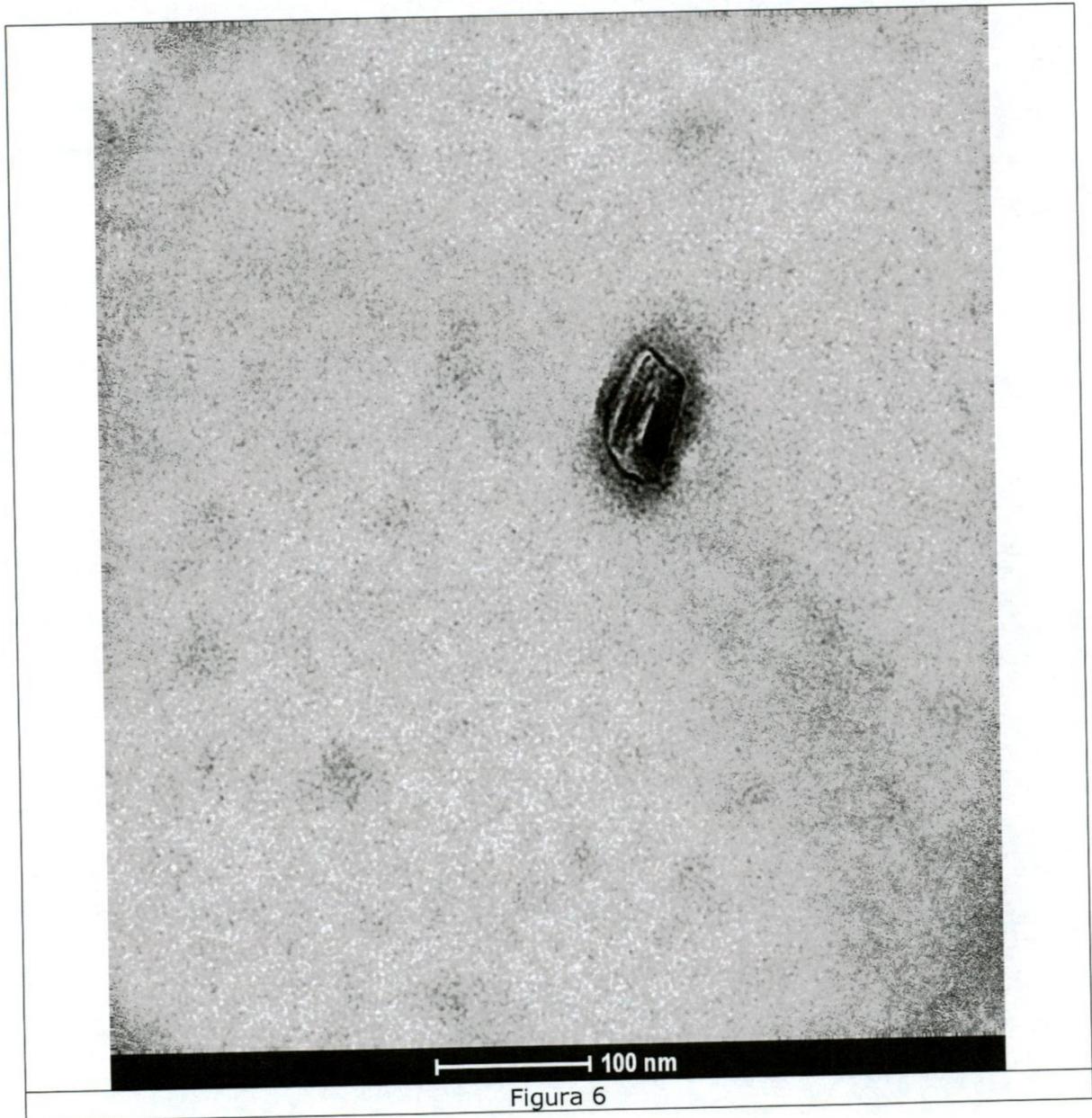


Figura 5



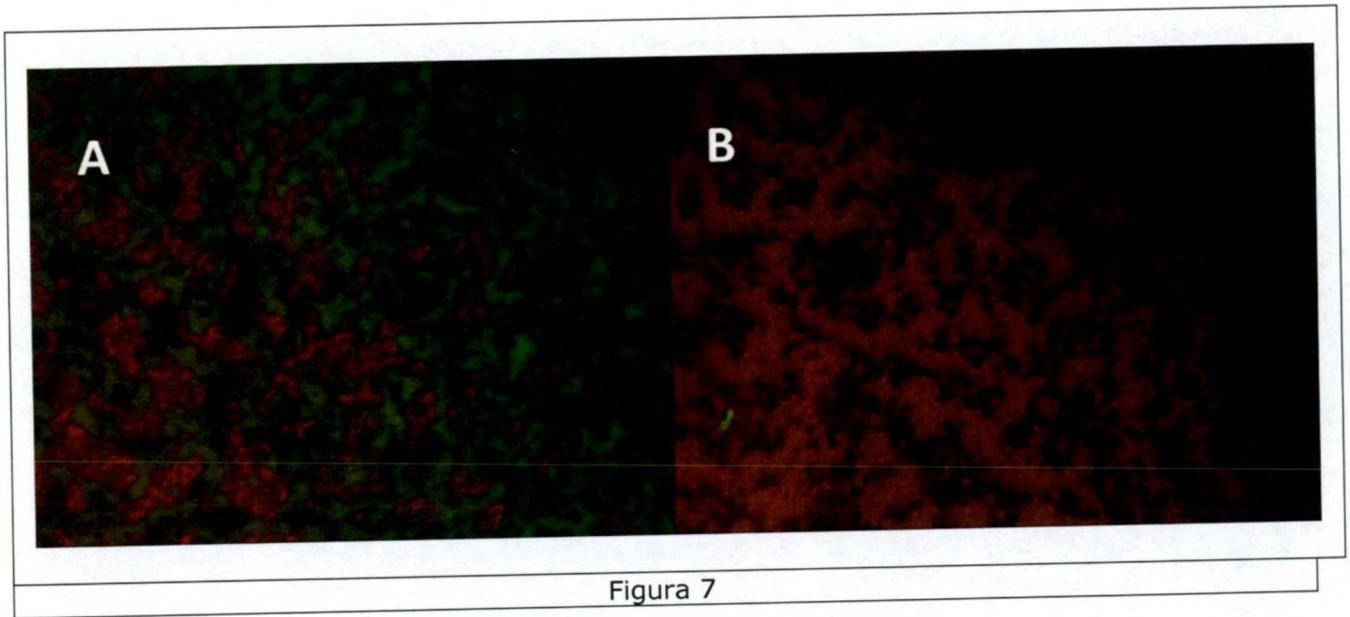


Figura 7

