



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

(21) BR 102018014283-6 A2



(22) Data do Depósito: 12/07/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 28/01/2020

(54) **Título:** DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL ACOPLANDO SENSOR FOTÔNICO NANOESTRUTURADO A RECONHECIMENTO MOLECULAR E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO.

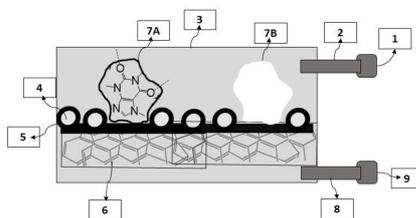
(51) **Int. Cl.:** C09K 11/08; C01B 32/168.

(52) **CPC:** C09K 11/0822; C01B 32/168.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** PETRUS D'AMORIM SANTA CRUZ OLIVEIRA; LIZETH CAROLINA MOJICA SÁNCHEZ.

(57) **Resumo:** Refere-se a presente invenção a um dispositivo molecular híbrido para detecção de molécula-alvo para monitoramento ambiental, caracterizado por acoplar em material polimérico, transdutores fotônicos a cavidades moleculares complementares à estrutura da molécula alvo, aliando sensibilidade à seletividade. Nanoestruturas luminescentes informam se as cavidades estão ocupadas ou não, sinal correlacionado à concentração da molécula-alvo escolhida para monitorar o ambiente, tipicamente efluentes hídricos. Permite utilizar fibras óticas para excitação e leitura (Figura 1), em que o monitoramento pode ser feito através de uma fonte de ultravioleta (item 1), que pode ser acoplada por fibra ótica (item 2) ao dispositivo polimérico (item 3), estimulando transdutores fotônicos compostos de núcleo metálico (item 4) que podem interagir plasmonicamente com uma casca luminescente (item 5), e decoram uma nanoestrutura de carbono (item 6), estando próximos às cavidades de reconhecimento molecular, que podem estar preenchidas (item 7A) ou não (item 7B), influenciando no sinal enviado pela luminescência da casca da fotônica (item 5), que pode ser conduzido por uma segunda fibra ótica (item 8) até unidade de processamento do sinal (item 9).



**DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL  
ACOPLANDO SENSOR FOTÔNICO NANOESTRUTURADO A  
RECONHECIMENTO MOLECULAR E RESPECTIVO PROCESSO DE  
OBTENÇÃO**

01. Refere-se a presente invenção a um dispositivo híbrido para detecção de molécula-alvo escolhida para monitoramento ambiental, caracterizado por acoplar em material polimérico, transdutores fotônicos nanoestruturados, conferindo sensibilidade ao dispositivo, a cavidades moleculares no formato da molécula-alvo, que confere seletividade ao dispositivo de detecção.

02. A característica mais importante do dispositivo está no uso de nanoestruturas luminescentes para informar se cavidades moleculares produzidas no interior de um polímero estão ocupadas ou não, podendo este sinal ser correlacionado à fração ocupada das cavidades, associada à concentração da molécula-alvo escolhida para monitorar o ambiente, tipicamente efluentes hídricos.

03. Um dos maiores problemas ambientais da atualidade está na contaminação dos já escassos recursos hídricos potáveis, com diversos contaminantes químicos, tanto de efluentes da indústria, quanto de esgotos domésticos, que podem levar aos rios desde corantes até pesticidas e fármacos, como antibióticos, resultando não só na perda da potabilidade da água quanto em desequilíbrio ambiental, e no caso de antibióticos, pode promover inclusive o surgimento de bactérias mais resistentes, obrigando a indústria farmacêutica a criar novas formulações, num ciclo vicioso que compromete a qualidade de vida animal.

04. Parte do esgoto doméstico ainda não é tratado, e tanto pode contaminar rios, como o lençol freático, e mesmo quando é tratado, muitas vezes não há forma eficaz de monitorar a grande diversidade de dejetos que pode transportar, de forma que a escolha de moléculas rastreadoras podem auxiliar como indicativo genérico de esgoto mal tratado, sendo a cafeína um excelente rastreador desse esgoto doméstico, dado o volume descartado pelas residências de bebidas que contém essa molécula.

05. O estado da técnica utiliza outras tecnologias para detecção de moléculas-alvo específicas, muitas vezes através de técnicas eletroquímicas, cada uma com suas limitações, ou de seletividade ou de sensibilidade, e no caso de polímeros impressos molecularmente, a sensibilidade da transdução da molécula-alvo sempre traz limitações de seu uso.

06. A presente invenção possui a vantagem de combinar propriedades de seletividade, por ser preparado com polímero impresso molecularmente com cavidades para reconhecimento molecular, e sensibilidade, dada pela inclusão da parte fotônica ativa, incluída durante a síntese do dispositivo.

07. A cafeína é uma molécula-alvo típica para a presente invenção, tanto por poder atuar no rastreamento eficiente de esgotos domésticos não tratados, quanto pelo fato da indústria já utilizar polímeros impressos molecularmente com esta molécula para produzir café descafeinado, mostrando assim que se consegue escalar industrialmente a produção da base deste material.

08. A inclusão do material nanoestruturado como transdutor fotônico confere maior sensibilidade e portabilidade ao dispositivo, em particular porque a faixa de emissão das nanoestruturas aqui descritas está na região espectral visível, com vasta gama de opções de baixo custo para detecção da luz.

09. As nanoestruturas fotônicas integrantes do dispositivo polimérico são constituídas de nanopartículas metálicas, tipicamente prata, de dimensões que podem variar de sub-nanométricas a até algumas centenas de nanômetros, tipicamente de 10 a 100 nm, e são sintetizadas com recobrimento de complexo luminescente de lantanídeo, tipicamente o európio III ( $\text{Eu}^{3+}$ ), complexado com ligantes orgânicos, tipicamente beta-dicetonas como 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA), formando um dispositivo molecular conversor de luz, como  $(\text{Eu}(\text{btffa})_3\text{bipy})$ , que pode ou não ser nanoestruturado, conforme patente BR 10 2016 018436-3, de um dos presentes inventores, emitindo luz tipicamente vermelha em se tratando do  $\text{Eu}^{3+}$  sob estímulo de radiação UV, utilizada para leitura do dispositivo, enquanto que o núcleo metálico dessa nanoestrutura tipo casca-núcleo, pode aumentar a intensidade dessa luminescência em

função das condições do meio, por interações do lantanídeo com oscilações coletivas dos elétrons de condução do metal, ou interações plasmônicas.

10. O dispositivo se caracteriza ainda pela possibilidade de utilizar nanotubos de carbono como nanosubstrato para transportar tanto o marcador fotônico, que pode ser decorado, quanto a molécula-alvo para induzir suas proximidades espaciais e portanto maiores interações com a ocupação da cavidade molecular, dentro do polímero a ser molecularmente impresso, tipicamente o poliácido metacrílico, cuja polimerização é feita em torno da nanoestrutura de carbono decorada com o marcador fotônico casca-caroco, e a molécula-alvo, tipicamente a cafeína como exemplo de rastreador de esgoto doméstico, removida posteriormente para a formação de suas cavidades no polímero, resultando no dispositivo híbrido, cuja leitura referente à fração ocupada das cavidades, quando imerso em água a ser analisada, é feita através da detecção da sua luminescência, por meio de análise de sinal através de curvas de calibração.

11. O dispositivo final é um material híbrido constituído de uma rede polimérica reticulada com sítios seletivos formados pela impressão molecular, em que nanoestruturas de carbono possuem dupla função: transportar a molécula alvo e o marcador fotônico, de forma que, com a remoção da molécula alvo, a cavidade para reconhecimento molecular fica em posição estratégica em relação ao marcador fotônico.

12. O processo de síntese da parte fotônica do dispositivo envolve um metal como núcleo e um complexo luminescente como casca, e para o núcleo, o metal é tipicamente a prata, procedendo-se nesse caso a redução química de  $\text{AgNO}_3$  ou outro precursor, e um agente redutor, tipicamente o  $\text{NaBH}_4$ , mantendo-se neste caso a proporção molar tipicamente em torno de 1:2 entre os reagentes, e na presença de nanotubos de carbono, se for utilizado como nanosubstrato, ou outra nanoestrutura de carbono, como C-dots ou grafeno, ou convencionais, mas tipicamente nanotubos de carbono, e após a redução química, é adicionada solução aquosa de complexo luminescente ou como dispositivo molecular conversor de luz, tipicamente  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ , à redução química de nanopartículas de prata sobre nanotubos de carbono, tipicamente numa proporção entre 1 e 100 (tipicamente 10) mL/mg, resultando após algumas horas, tipicamente 48 horas,

num precipitado formado pela co-precipitação dos nanotubos de carbono com nanopartículas de prata recobertas pelo complexo, numa estrutura casca-núcleo.

13 A parte polimérica, que é exposta à água a ser analisada e retém seletivamente a molécula alvo quando presente, é constituída de polímero preferencialmente acrílico, tipicamente poliácido metacrílico, PMAA, reticulado tipicamente com etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), obtido usando-se em geral polimerização por precipitação em meio de preferência etanoico. Como exemplo típico, essa síntese pode ser obtida num balão de reação contendo 20-30 mL de etanol, 5-20 mmol de ácido metacrílico (tipicamente 5 mmol), 5-15 mL da parte ativa, descrita anteriormente, 1-5 mmol de cafeína (tipicamente 1 mmol), 10 mmol a 50 mmol de etilenoglicol dimetacrilato (tipicamente 30 mmol) e 0,01 mmol a 0,5 mmol de iniciador radicalar, tipicamente peróxido de benzoíla (BPO). O balão é aquecido tipicamente entre 60-70 °C, sendo, em geral, suficiente de 12 a 48 horas.

14. O reconhecimento molecular é realizado pela criação de cavidades moleculares complementares à estrutura da molécula alvo, aqui a cafeína como exemplo típico, e estas cavidades são formadas após o processo de extração da molécula, utilizando-se um extrator, tipicamente soxhlet, onde é formado um cartucho com o material polimérico selado que é colocado dentro do extrator, em que os solventes utilizados para a extração, neste caso são uma mistura de metanol e ácido acético, na proporção típica de 9:1 v/v e mantido numa temperatura de 70 °C, realizando de 1 a 5 ciclos de extração, sendo esses parâmetros apenas indicativos como típicos, mas podendo se otimizados de acordo com a molécula e quantidade de material a ser produzido, que no final da síntese apresenta luminescência na região do vermelho, típica de íons európio III neste caso, quando excitado com lâmpada ultravioleta A, B ou C, tipicamente A, de forma mais eficiente em torno de 360 nm.

14. O dispositivo polimérico pode atuar utilizando fibras óticas para sua excitação e leitura, conforme mostrado na Figura 1, em que o monitoramento pode ser feito através do acionamento de uma fonte de radiação UV (item 1 da Figura 1), que pode ser acoplada por uma primeira fibra ótica (item 2 da Figura 1) ao dispositivo polimérico (item 3 da Figura 1), estimulando os transdutores fotônicos compostos de um núcleo

metálico (item 4 da Figura 1) que podem interagir plasmonicamente com uma casca luminescente (item 5 da Figura 1), e decoram uma nanoestrutura de carbono (item 6 da Figura 1), estando próximos às cavidades de reconhecimento molecular, que podem estar preenchidas (item 7A da Figura 1) ou não (item 7B da Figura 1), influenciando no sinal enviado pela luminescência da casca da nanoestrutura fotônica (item 5 da Figura 1), que pode ser conduzido por uma segunda fibra ótica (item 8 da Figura 1) até uma unidade de processamento do sinal (item 9 da Figura 1).

## REIVINDICAÇÕES

1. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL ACOPLANDO SENSOR FOTÔNICO NANOESTRUTURADO A RECONHECIMENTO MOLECULAR E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, caracterizado por acoplar em material polimérico, transdutores fotônicos nanoestruturados a cavidades molecularmente formadas, aliando sensibilidade à seletividade.
2. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar polímeros impressos molecularmente para formar as cavidades de reconhecimento molecular com geometria complementar a de uma molécula-alvo escolhida para monitoramento ambiental de águas.
3. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar nanopartículas com estrutura núcleo-casca, com núcleo metálico recoberto por complexo luminescente, como transdutor fotônico para reconhecimento da ocupação das cavidades de reconhecimento molecular pelas moléculas-alvo.
4. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por utilizar nanoestruturas de carbono como nanosubstratos para induzir a proximidade do transdutor fotônico à cavidade de reconhecimento molecular, através do transporte tanto da molécula-alvo posteriormente removida para formar a cavidade, quanto do transdutor fotônico.
5. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela nanoestrutura utilizada como o nanosubstrato poder ser nanotubos de carbono.
6. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela nanoestrutura utilizada como o nanosubstrato poder ser grafeno.
7. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela nanoestrutura utilizada como nanosubstrato poder ser fulerenos.

8. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... caracterizado por utilizar radiação ultravioleta para identificar a fração de cavidades de reconhecimento molecular ocupadas para estimativa de concentração de analito através de análise da luminescência de sondas luminescentes.
9. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 3 e 8, caracterizado pelas sondas luminescentes poderem conter complexos de lantanídeos cujo espectro de luminescência pode ser afetado pelo estado ocupado ou desocupado das cavidades moleculares.
10. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo núcleo metálico do transdutor poder interagir por acoplamento plasmônico com o complexo luminescente para aumentar a sensibilidade de detecção.
11. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por poder utilizar prata como núcleo na estrutura núcleo-casca utilizada para sondar fonicamente o estado ocupado ou desocupado das cavidades de reconhecimento molecular.
12. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por poder utilizar ouro como núcleo na estrutura núcleo-casca utilizada para sondar fonicamente o estado ocupado ou desocupado das cavidades de reconhecimento molecular.
13. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4 e 10, caracterizado por ser sintetizado como material híbrido polimérico, sintetizado através de processo de impressão molecular pela inclusão de uma molécula-alvo removida posteriormente por um extrator para formar cavidades com estruturas complementares próximas às sondas luminescentes utilizada como transdutor fotônico.
14. DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL... de acordo com as reivindicações 1 e 13, caracterizado por permitir a troca rápida do dispositivo polimérico quando saturado, por simples acoplamento do material a uma fibra ótica dupla, uma que leva a excitação UV ao material, outra que coleta a luminescência do dispositivo para uma interface de leitura de luminescência (Fig. 1).

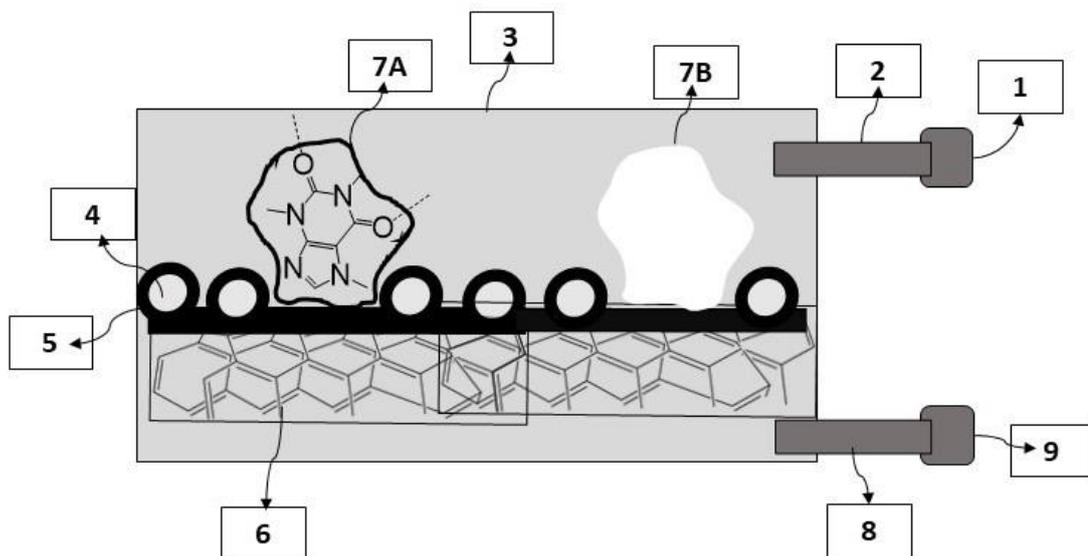


Fig. 1

**RESUMO****DISPOSITIVO POLIMÉRICO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL  
ACOPLANDO SENSOR FOTÔNICO NANOESTRUTURADO A  
RECONHECIMENTO MOLECULAR E RESPECTIVO PROCESSO DE  
OBTENÇÃO.**

Refere-se a presente invenção a um dispositivo molecular híbrido para detecção de molécula-alvo para monitoramento ambiental, caracterizado por acoplar em material polimérico, transdutores fotônicos a cavidades moleculares complementares à estrutura da molécula alvo, aliando sensibilidade à seletividade. Nanoestruturas luminescentes informam se as cavidades estão ocupadas ou não, sinal correlacionado à concentração da molécula-alvo escolhida para monitorar o ambiente, tipicamente efluentes hídricos. Permite utilizar fibras óticas para excitação e leitura (Figura 1), em que o monitoramento pode ser feito através de uma fonte de ultravioleta (item 1), que pode ser acoplada por fibra ótica (item 2) ao dispositivo polimérico (item 3), estimulando transdutores fotônicos compostos de núcleo metálico (item 4) que podem interagir plasmonicamente com uma casca luminescente (item 5), e decoram uma nanoestrutura de carbono (item 6), estando próximos às cavidades de reconhecimento molecular, que podem estar preenchidas (item 7A) ou não (item 7B), influenciando no sinal enviado pela luminescência da casca da fotônica (item 5), que pode ser conduzido por uma segunda fibra ótica (item 8) até unidade de processamento do sinal (item 9).

.