



- (51) Classificação Internacional de Patentes :  
**B82B 1/00** (2006.01) **COM 11/07** (2006.01)  
**B82B 3/00** (2006.01) **Cl 2Q 1/00** (2006.01)  
**C08J 3/02** (2006.01) **A61K 49/00** (2006.01)  
**C08J3/20** (2006.01) **A61K 47/34** (2006.01)  
**C08L 25/00** (2006.01) **A61K 47/42** (2006.01)  
**C08L 23/00** (2006.01) **A61K 47/48** (2006.01)  
**C08L 35/00** (2006.01) **A61K 9/51** (2006.01)  
**C08L 83/00** (2006.01) **G01N 21/64** (2006.01)  
**C09K 11/02** (2006.01) **G01N 33/533** (2006.01)  
**C09K 11/06** (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :  
PCT/BR20 12/000321

(22) Data do Depósito Internacional :  
29 de Agosto de 2012 (29.08.2012)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(30) Dados Relativos à Prioridade :  
MU9102087 31 de Agosto de 2011 (31.08.2011) BR

(71) Requerente (para todos os Estados designados, exceto US) : **UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE** [BR/BR]; Av. Professor Moraes

Rego, 1235, Cidade Universitária, CEP-50670-901 Recife - PE (BR).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Requerentes (para US unicamente) : **PINTO DE MELO, Celso** [BR/BR]; Av. 17 de Agosto, 1820, Edifício Baraúna, Apto. 1101, Casa Forte, Recife - PE, CEP: 52061-540 (BR). **GOLÇALVES BEZERRA ALVES, Kleber** [BR/BR]; Av. 17 de Agosto, 1820, Ed. Baraúna Apto. 1101, Casa Forte, Recife - PE, CEP: 52061-540 (BR). **SOUZA DE ANDRADE, César Augusto** [BR/BR]; Rua João Sales de Menezes, 419, Ed. Eng. São João Apto. 403-B, Cidade Universitária, Recife - PE, CEP: 50670-390 (BR). **GOMES DOS SANTOS, Clécio** [BR/BR]; Rua Lauro Alcoforado de Melo, 16, Varadouro - Olinda - PE, CEP: 55020-271 (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(Continua na página seguinte)

(54) Title : FLUORESCENT POLYANILINE NANOPARTICLES

(54) Título : NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES DE POLIANILINA

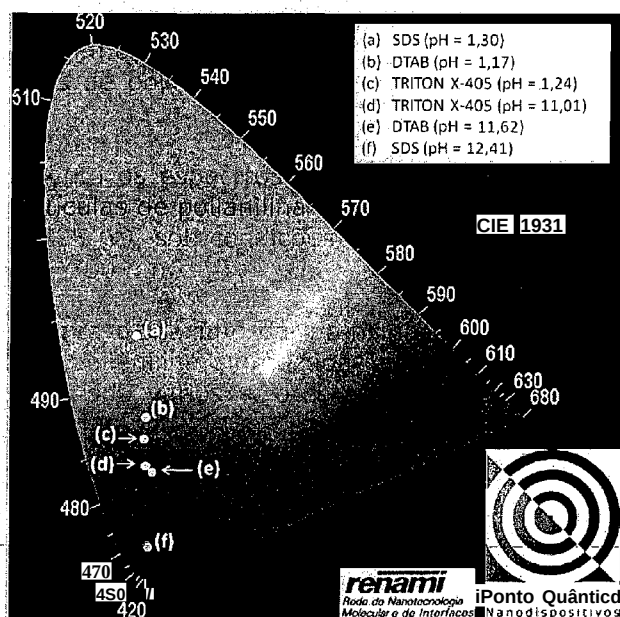


Figura 1

(57) Abstract : The present invention has as an inventive step the production of fluorescent polyaniline nanoparticles via a specific process relating to a wet chemistry technique whereby polyaniline (PANI), an oxidizing agent and surfactants are combined, for minimizing problems resulting from aggression to the environment, since organic solvents that are environmentally unfriendly materials are used in the current art, and the aim of said invention is to develop new nanoscale fluorescent systems and to improve the performance of machines that require such nanoparticles. The present invention can be used in the industry of electroluminescent devices, and for labelling biological molecules.

(57) Resumo : A presente invenção tem como ato inventivo a obtenção de nanopartículas de polianilina fluorescente através do processo específico de técnica de química molhada que associa a polianilina (PANI), um agente oxidante e surfactantes, de modo a minimizar problemas de agressão ao meio ambiente, pois no estado da técnica atual há o uso de solventes orgânicos que são materiais agressivos ao meio ambiente, e tem como objetivo o desenvolvimento de novos sistemas fluorescentes em escala nanométrica e melhorar o desempenho de aparelhos que utilizem estas nanopartículas. Com aplicação na área de dispositivos eletroluminescentes e na marcação de moléculas

biológicas.

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Estados Designados** *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

**Publicado:**

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

## NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES DE POLIANILINA

### Campo da Invenção

5 A presente invenção é aplicável à área de dispositivos eletroluminescentes, como LEDs orgânicos, para o aumento do rendimento luminoso de lâmpadas fluorescentes, sensores de pH, tintas coloidais fluorescentes, dispositivos de armazenamento de energia, e desenvolvimento de sensores fluorescentes para o diagnóstico de patologias.

10 As partículas fluorescentes da presente invenção também podem ser aplicadas para a marcação de moléculas biológicas, como anticorpos ou DNA, proporcionando também aplicações nas áreas médicas e veterinárias e no diagnóstico de doenças causadas por diversos patógenos.

### Sumário

20 A presente invenção é decorrente da aplicação de um procedimento simples, aqui descrito, para a obtenção de nanopartículas fluorescentes de um polímero condutor. Desta forma, descrevemos um simples método de preparação por meio de técnicas de "química molhada" através da associação de polianilina (PANI), um agente oxidante e surfactantes para a obtenção de materiais fluorescentes. Em especial, as nanopartículas da presente invenção proporcionam, entre outras vantagens, a emissão de luz em vários comprimentos de onda, inclusive na faixa do azul profundo, assegurando - pelo fato de formarem dispersões estáveis em água - vantajosos usos de suas propriedades fluorescentes em diversas aplicações.

### Anterioridades: Estado da Técnica

35 Polímeros condutores orgânicos têm sido utilizados em uma grande variedade de dispositivos eletrônicos orgânicos, incluindo novos tipos de dispositivos eletroluminescentes (EL) e de diodos emissores de luz (LED); tipicamente esses dispositivos apresentam a

seguinte configuração: o ânodo é um material transparente que tem a habilidade de injetar buracos no material EL (como, por exemplo, óxido de índio e estanho), e que é depositado em um material suporte como vidro ou plástico. Usualmente, o material EL inclui corantes fluorescentes, complexos metálicos fluorescentes ou fosforescentes, polímeros conjugados, ou uma mistura desses. O cátodo é geralmente um material que tem a função de injetar elétrons no material EL.

A comercialização de nanopartículas fluorescentes é estabelecida atualmente por muitas empresas conhecidas, sendo que as partículas são produzidas através da união de corantes fluorescentes ou fosforescentes com partículas poliméricas. Essas nanopartículas apresentam tamanho entre 30 - 100 nm e utilizam veículo aquoso ou solúvel em água em quantidades ajustadas para produzir uma tinta com viscosidade e tensão superficial adequada para aplicação em impressoras convencionais à base de jato de tinta para impressão em substratos apropriados.

O uso de nanopartículas fluorescentes na área de marcadores e indicadores biológicos tem sido bastante explorado, sendo que marcadores imunofluorescentes são constituídos por moléculas ou partículas fluorescentes ligadas a um anticorpo específico. Esses marcadores se mostram bastante úteis nas áreas médicas e de diagnóstico clínico.

É conhecida, por exemplo, a patente U.S. Pat. No. 4,665,024, que se refere a um marcador fluorescente: o marcador é preparado, por exemplo, através da ligação química ou física entre uma partícula polimérica não fluorescente e um ou mais tipos de corantes fluorescentes, resultando em micropartículas fluorescentes. Também são conhecidas as patentes Pat. No. 6,344,272 e 6,428,811 que descrevem o uso de nanocompósitos constituídos de nanopartículas de sílica com revestimento eletricamente condutor, com aplicações na área de liberação controlada de fármacos. As patentes U.S. Pat No 5,830,912; 4,774,339; 5,187,288; 5,274,113; 5,433,896; 4,810,636 e 4,812,409 descrevem o uso de nanopartículas não fluorescentes incorporadas e/ou ligadas covalentemente a materiais capazes de emissão luminosa após excitação (fluoróforos), como pireno, antraceno, naftaleno, acridina, estilbeno, indol, oxazol, tiazol, cianinas, porfirinas, azuleno, piridina, quinolina, pirileno e

cumarina e/ou combinação desses. Tintas fluorescentes utilizando água como dispersão são descritas na patente U.S. Pat. No. 6,268,222: essas partículas fluorescentes são obtidas através da ligação química e/ou incorporação de nanopartículas poliméricas com pigmentos fluorescentes, sendo que a incorporação do pigmento é realizada após a polimerização da nanopartícula.

Nanopartículas fluorescentes são bastante comercializadas atualmente através de diversas empresas (Cromeon (Alemanha), Fluka Biosciences (Alemanha)). Essas partículas são produzidas em uma grande variedade de cores (emissão), no entanto elas são obtidas através da união de corantes fluorescentes com partículas poliméricas - para mais detalhes ver a patente U.S. Pat. No. 0293409 A1. A utilização de polímeros condutores em aplicações eletrônicas tem sido também bastante explorada, como, por exemplo, na patente US Pat. No. 7,351,358 B2, onde são produzidas dispersões coloidais de polipirrol solúveis em água, utilizadas para a fabricação de LEDs orgânicos (OLEDs), de dispositivos para blindagem eletromagnética, mostradores eletrocromicos, transistor de efeito de campo e dispositivos de armazenamento de dados.

A patente PI 0805991-8 descreve a síntese de compósitos de nanopartículas fluorescentes. Mais especificamente, refere-se aos compósitos em si, ao processo de preparação desses compósitos, a sistemas (como "kits") de diagnóstico rápido contendo tais compostos e ao uso de tais compósitos; no documento PI 0805991-8 a emissão de luz na faixa do azul profundo e/ou no verde é alcançada pela união de um polímero condutor com um metal (polianilina/ouro). A presente invenção difere do referido documento por não necessitar do desenvolvimento de materiais compósitos, ou seja, da união de dois materiais diferentes quimicamente, sendo, portanto, a fluorescência das partículas propostas nesta patente obtida do polímero PANI em si.

A presente invenção mostra um processo de síntese de nanopartículas fluorescentes através de um único passo e utilizando como veículo ou meio de dispersão a água, o que possibilita uma maior diversidade de aplicações como, por exemplo, nas áreas de saúde humana e animal, permitindo inclusive o uso em formulações *in vivo* em sistemas biológicos.

Muito embora tais documentos apresentem semelhança em relação à presente patente, as diferenças existentes podem ser observadas através da comparação entre esses documentos que pode ser visualizada na Tabela I abaixo.

5

Tabela I - comparação entre as componentes características de cada invento

|                                       | <b>Invento<br/>apresentado</b> | <b>PI<br/>0805991-8</b> | <b>US<br/>0293409 A1</b> | <b>US<br/>6268222</b> |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Partícula metálica                    | Não                            | Utiliza                 | Não                      | Não                   |
| Polímero condutor                     | Utiliza                        | Utiliza                 | Não                      | Não                   |
| surfactante                           | Utiliza                        | Utiliza                 | Não                      | Não                   |
| Necessidade de corantes fluorescentes | Não                            | Não                     | Sim                      | Sim                   |
| Solvente aquoso                       | Utiliza                        | Não                     | Não                      | Não                   |

#### 10 Problemas e Limitações do Estado da Técnica

Os principais problemas encontrados no estado presente da técnica são: uso de solventes orgânicos que são materiais agressivos ao meio ambiente e a sistemas biológicos, além de influenciar no rendimento e eficiência por atacarem os materiais, particularmente plásticos, que, em geral, constituem dispositivos que utilizam essas estruturas. A presente invenção, por se tratar da preparação de materiais fluorescentes que são dissolvidos em meio aquoso, não apresenta muitas das limitações de uso e aplicações das técnicas usuais, podendo ser aplicada, dentre outras

15

20

possibilidades, à marcação de moléculas biológicas e sistemas *in vivo*.

Além disso, podemos destacar que a técnica aqui descrita não  
5 necessita e dispensa a adição de outros materiais espectroscopicamente ativos, dentre os quais podemos destacar: corantes ou pigmentos fluorescentes, complexos metálicos fluorescentes ou fosforescentes. Além disso, a técnica apresentada dispensa a utilização de substratos e/ou partículas metálicas para  
10 que as nanopartículas de polianilina apresentem a propriedade física da fluorescência. Dessa forma, são evitados passos adicionais da síntese e/ou inserção de partículas ou moléculas adicionais, tornando o sistema descrito mais viável do ponto de vista económico em comparação com os sistemas disponíveis no mercado que fazem  
15 uso de polímeros não-convencionais.

### Objetivos da Invenção

20 O objetivo da presente invenção é apresentar a possibilidade de preparação de nanopartículas fluorescentes de polianilina e discutir sua síntese através de um método de química molhada que associa a polianilina (PANI), um agente oxidante e surfactantes, de modo a minimizar problemas de agressão ao meio ambiente e  
25 melhorar o desempenho de dispositivos e aparelhos que utilizem estas nanopartículas. A presente invenção evita e dispensa a necessidade de modificações químicas e a utilização de fluoróforos/corantes comerciais e/ou partículas metálicas que possam vir a requerer tratamentos especiais durante a produção  
30 e/ou o seu descarte, de modo a evitar que se tornem agentes contaminantes de solos, efluentes e/ou alimentos.

A presente invenção também tem como objetivo o desenvolvimento de novos sistemas fluorescentes em escala nanométrica para produção em larga escala e de baixo custo  
35 operacional.

### Solução

O ato inventivo relacionado com a presente invenção é a obtenção de nanopartículas de polianilina fluorescentes através  
5 processo específico de técnica de química molhada. Isso faz com que esta etapa única de síntese forneça uma vantagem em comparação ao estado da técnica atual através da economia de tempo e custo. Este efeito sinérgico da aplicação da técnica de química molhada para obtenção da fluorescência é o ato inventivo  
10 pedido aqui. Tentativamente, estamos atribuindo a fluorescência do polímero ao confinamento de suas cadeias no pequeno domínio no interior da micela, o que deve alterar sua forma de organização e a constante dielétrica do meio em que se encontram dispersas.

### Vantagens

Uma das vantagens é a emissão de luz na faixa do azul profundo e do verde, a depender do tipo do surfactante, do pH do meio e do estado de oxidação do polímero (Ver Fig. 1),  
20 proporcionando a construção e fabricação de dispositivos eletroluminescentes mais eficientes.

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

25 Essas nanopartículas fluorescentes podem também ser utilizadas na fabricação de nanocompósitos que apresentem simultaneamente as propriedades de magnetismo e fluorescência, sendo esses compósitos obtidos através da incorporação das nanopartículas fluorescentes a materiais magnéticos como, por exemplo, óxidos metálicos superparamagnéticos, paramagnéticos,  
30 ferromagnéticos ou combinação desses, o que representa uma vantagem adicional, pois os referidos sistemas podem ser utilizados para a purificação de materiais e componentes biológicos (como, por exemplo, proteínas, DNA, RNA, etc) e como biosensores para a  
35 detecção de patologias de interesse. A partir dessa combinação, podem ser obtidos materiais multifuncionais (fluorescentes e magnéticos) que apresentem uma promissora aplicação na área de diagnóstico.

As nanopartículas da invenção podem ser preparadas de forma a proporcionarem intensidades diferentes, de acordo com o pH, o que é uma vantagem, pois permite a aplicação desses sistemas particulados na área de sensores de pH através da fluorescência, podendo ser aplicados em laboratórios de patologia clínica, laboratórios de pesquisa e ensino e indústrias.

#### A novidade e o efeito técnico alcançado

Resumindo, a novidade da presente invenção é a fluorescência apresentada por partículas de polianilina por técnica de química molhada que, até o presente momento, não havia sido descrita na literatura científica ou patentária, ou mesmo identificada em nenhuma outra instituição de pesquisa ou ensino. É nossa hipótese de trabalho, ainda a ser confirmada, que o confinamento do polímero conjugado no interior das micelas do surfactante predispõe a uma maximização da fluorescência do polímero, pela limitação no grau de deslocalização eletrônica do sistema conjugado.

#### 20 Descrição Detalhada

Os exemplos a seguir não têm o intuito de limitar o escopo da invenção, mas apenas de ilustrar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção.

Entende-se por "material biológico" o grupo que compreende, mas não se limita a, DNAs, RNAs, proteínas, peptídeos, RNAs não-codificantes e/ou quaisquer outros materiais biológicos que possam se apresentar na forma de fita simples.

Entende-se por "material genético do paciente" o grupo que compreende, mas não se restringe, ao material biológico de qualquer organismo obtido a partir de uma pequena quantidade de sangue ou de um simples esfregaço de células epiteliais ou de mucosas.

Entende-se por "agente oxidante" o grupo que compreende, mas não se restringe a compostos contendo  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ , ou qualquer composto que apresente maior potencial de redução que o monômero.

Entende-se por "monômero" o grupo que compreende, mas não se restringe, à menor unidade repetitiva, como anilina ( $C_6H_5NH_2$ ), tiofeno ( $C_4H_4S$ ), pirrol ( $C_4H_5N$ ), ou moléculas precursoras dos respectivos polímeros, polianilina, PEDOT ((Poli(3,4-etilenedioxitiofeno) poli(estirenosulfonato)) e polipirrol, e/ou mistura das mesmas.

Entende-se por "estabilizador" o grupo que compreende, mas não se restringe a, surfactantes como Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), Brometo de Dodeciltrimetilamônio (DTAB), Brometo de Catiltrimetilamônio (CTAB), TRITON X-405 e/ou mistura dos mesmos.

De uma maneira geral consegue-se chegar à invenção adicionando um surfactante a uma solução aquosa levemente ácida agitando-a por um período não inferior a cinco minutos para a formação de micelas para receber anilina previamente destilada, posteriormente é adicionado um agente oxidante para que o processo de polimerização seja iniciado. O conjunto é então agitado por pelo menos 12 horas para que garantir que haja a polimerização completa da anilina no interior das micelas criadas, e obtenção de partículas poliméricas em escala nanométrica, obtendo assim o potencial de fluorescência.

Mais especificamente, a solução aquosa levemente ácida com surfactante pode ser feita com quantidades de HCl que podem variar de 0,01M a 0,3M e com quantidades de surfactantes que podem variar de 0,05M a 0,25M. A quantidade de anilina previamente desidratada deve ser de pelo menos 10 mM.

O exemplo a seguir mostra um caso mais específico de realização.

#### Exemplo 1. Síntese e caracterização das nanopartículas

##### Preparação de Nanopartículas

As nanopartículas de polianilina (NPs\_PANi) foram sintetizadas pelo método de polimerização química oxidativa da anilina em solução aquosa contendo surfactantes. Surfactante aniônico: SDS; Surfactante Catiônico: DTAB; Surfactante não-iônico: TRITON X-405. Para isto, inicialmente uma determinada quantidade de surfactante (0,15M) foi adicionada para 20mL de uma solução

aquosa de HCl (0,1M), sendo o conjunto agitado à temperatura ambiente por 20min, antes da introdução de 50mM de anilina. Finalmente uma solução com 30 $\mu$ M do oxidante ((NH<sup>+</sup>SzOs) foi adicionada e mantida sob agitação continuada por 24h. Nenhum precipitado foi observado durante a preparação das dispersões coloidais descritas acima e um pH final de aproximadamente 1,8 foi encontrado para todas as amostras. A Anilina (ANi - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), utilizada após destilação à vácuo, foi adquirida da Vetec (Brazil). Os outros compostos foram adquiridos da Aldrich Co. (EUA), com pureza de 99%. As medidas foram feitas até 48 horas após a obtenção das soluções.

### Caracterização das Nanopartículas

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 5E (Varian, Austrália) na região de 300 a 900 nm, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os espectros foram obtidos a partir das dispersões coloidais diluídas em água deionizada quando necessário. Propriedades de fotoluminescência foram verificadas com um espectrofluorímetro PCI (ISS, USA) a 20  $\pm$  1 °C pelo uso de uma cubeta de quartzo (1 cm e 5 mL). Análises morfológicas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JSM-5900 (JEOL, Japão). As amostras foram montadas sobre uma lamínula de vidro presa ao porta-amostras através de fita de carbono dupla face. Posteriormente, uma fina camada superficial de ouro foi depositada por sputtering, através de uma metalizadora Bal-tec SDS 050 (Japão). Um instrumento NanoZetasizer Nano-ZS90 (Malvern, UK) foi utilizado para investigar as amostras coloidais dispersas em água à temperatura de 25°C; o tamanho foi determinado por espalhamento dinâmico de luz de um laser ( $\lambda$  = 633 nm) a um ângulo de espalhamento de 90°, enquanto o método de mobilidade eletroforética foi utilizado para a determinação do potencial zeta ( $\zeta$ ) das partículas.

### Características das nanopartículas

Na metodologia empregada, o composto ((NH<sup>+</sup>SaOs) atua como agente oxidante, ou seja, como iniciador da polimerização da

anilina. Utilizamos ainda diferentes surfactantes como estabilizantes para as nanopartículas poliméricas formadas.

As dispersões coloidais obtidas com o SDS e DTAB apresentaram uma boa estabilidade, sem evidência de precipitados ou formação de agregados. O diâmetro médio das nanopartículas de polianilina utilizando SDS, DTAB e TRITON X-405 em solução aquosa foi determinado por espalhamento dinâmico de luz como sendo da ordem de 5,6 nm; 124,7 nm e 242,3 nm, respectivamente. O valor médio do potencial zeta obtido para as nanopartículas de polianilina com SDS, DTAB e TRITON X-405 foi de 60,0 mV; 59,3 mV e 0,72 mV, respectivamente, indicando a presença de uma bem definida camada de Gouy-Chapman, que confere estabilidade para as soluções coloidais (Kim et al., 2005), no caso das amostras preparadas com SDS e DTAB.

A Fig. 2 apresenta as micrografias de MEV das PANI\_NPs obtidas com os diferentes tipos de surfactantes. Na Figura 2a são observadas NPs com tamanho entre 10 nm - 60 nm, enquanto que as Figs. 2b e 2c ilustram nanoestruturas com tamanho entre 40 nm - 80 nm; e 20 nm - 120 nm, respectivamente.

A Fig. 3 mostra os espectros de absorção das PANI\_NPs preparadas com os diferentes surfactantes, os espectros de absorção das PANI\_NPs preparadas com SDS e DTAB mostram a presença de três bandas de absorção. A primeira banda em 369 nm está associada às transições eletrônicas  $\pi - \pi^*$  envolvendo anéis benzenóides e/ou quinóides. A segunda (425 nm) e a terceira banda (800 nm) estão associadas às transições eletrônicas envolvendo bandas polarônicas de maior e menor energia, respectivamente (RAY et al, 1989). Estes resultados estão de acordo com os discutidos na literatura para o espectro de absorção da PANI dopada na forma de sal de esmeraldina, enquanto que para as sintetizadas com o TRITON X-405 são observadas duas bandas de absorção, em 380 nm e 570 nm, indicando que a PANI está na forma de base de esmeraldina (WEI et al, 1994).

A Fig. 4 demonstra as mudanças nos espectros de emissão das PANI\_NPs em valores de pH que foi variado após o tratamento das nanopartículas com soluções ácidas (HCl) e básica (NaOH).

A dependência da fluorescência em função do pH do sistema de nanopartículas de polianilina com surfactantes foi testada numa

faixa de 1 a 13. Os resultados são apresentados na Fig. 5. As PANI\_NPs foram excitadas a 380 nm, com a intensidade de emissão mensurada em duas regiões, uma entre 420nm - 440 nm (curva a), e outra, com emissão medida em 470 nm - 480 nm (curva b), em função do pH. O efeito do pH sobre a intensidade de fluorescência do sistema de nanopartículas de polianilina com surfactantes pode ser explicado em termos de mudanças na absorção da polianilina, conforme bem estabelecido na literatura (Pringsheim et al, 2001), a característica da dependência de absorção com o pH é devido ao processo de protonação e desprotonação da PANI na forma esmeraldina, mudando do verde (sal de esmeraldina) para o azul (base de esmeraldina) e posteriormente para o violeta (leucoesmeraldina) na desprotonação.

Tabela II - Valores de  $\Phi$  para diferentes tipos de polianilinas.

| Material                                   | $\Phi$ (%)                 |
|--------------------------------------------|----------------------------|
| PANI (leucoesmeraldina em solução)         | 0,12 (Antonel et al, 2004) |
| PANI (esmeraldina em solução)              | 0,10 (Antonel et al, 2004) |
| PANI (SDS usado como surfactante)          | 0,68 (presente patente)    |
| PANI (DTAB usado como surfactante)         | 0,19 (presente patente)    |
| PANI (TRITON X-405 usado como surfactante) | 0,29 (presente patente)    |

O rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi$ ) das PANI\_NPs em solução aquosa foi obtido pela integração do espectro de emissão das PANI\_NPs em condições ácidas ( $\lambda_{exc} = 350$  nm) e utilizando como molécula padrão de referência uma solução de Sulfato de Quinina 0,1 M em  $H_2SO_4$  ( $\phi = 0,54\%$ ) (Valeur, 2001). Nós encontramos um  $\Phi = 0,68$ , 0,19 e 0,29% para o sistema de nanopartículas de polianilina com SDS, DTAB e TRITON X-405, respectivamente, o que são valores elevados de rendimento quântico, quando comparado com aqueles anteriormente reportados na literatura para filmes de polianilina em superfícies metálicas (Ver Tabela II); de fato, até o presente momento nenhum outro estudo reporta valores de rendimento quântico para partículas de polianilina pura.

## REIVINDICAÇÕES

1. NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE DE POLIANILINA caracterizada por ser obtida a partir de uma solução contendo um surfactante em solução aquosa ácida onde, após agitação de cinco minutos ou mais, se adiciona anilina destilada e se agita a solução resultante por 10 minutos ou mais, sendo posteriormente adicionado um agente oxidante, sendo o conjunto mantido sob agitação vigorosa por doze horas ou mais.
2. NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE DE POLIANILINA, conforme reivindicação 1, caracterizada pelo fato do referido agente oxidante ser  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  ou  $\text{CuSO}_4$ , ou qualquer composto que apresente maior potencial de redução que o monômero.
3. NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE DE POLIANILINA, conforme reivindicação 1, caracterizada pelo fato do referido o estabilizador ser Dodecil Sulfato de sódio (SDS), Brometo de Dodeciltrimetilamônio, (DTAB) ou TRITON X-405, ou qualquer derivado que possua a capacidade surfactante.
4. NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE DE POLIANILINA, conforme reivindicação 1, caracterizada pelo fato do referido monômero ser anilina.
5. NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE DE POLIANILINA, conforme reivindicação 1, caracterizada pelo fato do referido monômero ser qualquer composto que possa ser polimerizado pela ação do agente oxidante conforme a reivindicação 2.
6. NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE DE POLIANILINA, conforme reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato dos referidos compósitos fluorescentes compreendem partículas com cerca de 250 nm de diâmetro ou menos.
7. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES, caracterizado por uma etapa de adição de um surfactante a uma solução aquosa ácida, sendo então essa solução agitada por um período não inferior a cinco minutos, e por outra etapa onde anilina previamente destilada é adicionada à referida solução, sendo então essa mistura do surfactante com anilina agitada por não menos que dez minutos, até a adição de um agente oxidante, com a solução final sendo mantida sob vigorosa agitação por não menos de 12 horas.
8. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES, conforme reivindicação 7, caracterizado pelo fato de

que o referido agente oxidante ser selecionado do grupo de agentes oxidantes que compreende  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

5 9. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES, conforme reivindicação 7, caracterizado pelo fato do referido agente estabilizador ser SDS, DTAB ou TRITON.

10. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES, conforme reivindicação 7, caracterizado pelo fato do referido agente estabilizador ser qualquer outro agente surfactante de caráter aniônico, catiônico ou não-iônico.

10 11. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES conforme reivindicação 7, caracterizado pelo fato do referido monômero ser anilina.

12. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES conforme reivindicação 7, caracterizado pelo fato do referido monômero ser qualquer composto que possa ser polimerizado pela ação do agente oxidante conforme a reivindicação 3.

13. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES conforme reivindicação 7, caracterizado pelo fato do referido solvente ser água.

20 14. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES, conforme reivindicações 7-13, caracterizado pelo fato de que a referida agitação ocorre com velocidade entre 600 e 1.200 rpm.

15. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE EM SI, conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para a fabricação de reativos e/ou insumos para diagnóstico.

16. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE EM SI, conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes, misturados a pelo menos um polímero fluorescente.

17. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE EM SI, conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para a fabricação de dispositivos de LED orgânico ou dispositivo fotovoltaico.

18. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE EM SI, conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para a fabricação de lâmpada fluorescente.

19. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE EM SI, conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para a fabricação de dispositivo ou substância para teste de fluorescência de detecção rápida de ataque de bioterrorismo ou ataque por armas biológicas.

20. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para desenvolvimento e fabricação de sensores e dispositivos.

5 21. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE EM SI conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para fabricação de dispositivos ou substância para marcação de proteínas nativas e desenhadas.

22. USO DA NANOPARTÍCULA FLUORESCENTE EM SI conforme reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 para fabricação de pigmento fluorescente para tintas baseadas em resinas orgânicas.

## 6. APRESENTE AS FIGURAS

A Figura 1 apresenta a curva de cromaticidade das nanopartículas de polianilina preparadas com os diferentes surfactantes em diferentes valores de pH.

A Figura 2 apresenta as imagens da microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de polianilina preparadas com DTAB (a), SDS (b) e TRITON X-405 (c).

A Figura 3 representa o espectro de absorção das dispersões coloidais das nanopartículas de polianilina com TRITON X-405 (a), SDS (b) e DTAB (c).

A Figura 4 apresenta os espectros de emissão de fotoluminescência (PL) das nanopartículas de polianilina sintetizadas com SDS (a), DTAB (b) e TRITON X-405 (c), sob condições de pH ácido e básico, quando excitadas em  $\lambda_{exc}=380$  nm.

A Figura 5 apresenta o máximo da intensidade de fluorescência das nanopartículas de polianilina sintetizadas com SDS (a), DTAB (b) e TRITON X-405 (c), sob vários valores de pH, quando excitadas em  $\lambda_{exc}=380$  nm.

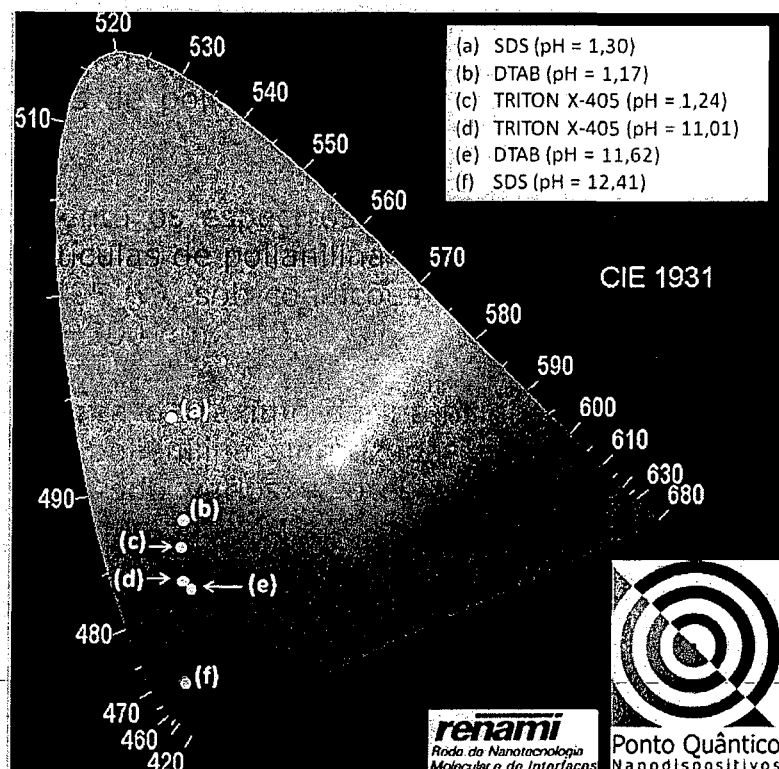


Figura 1

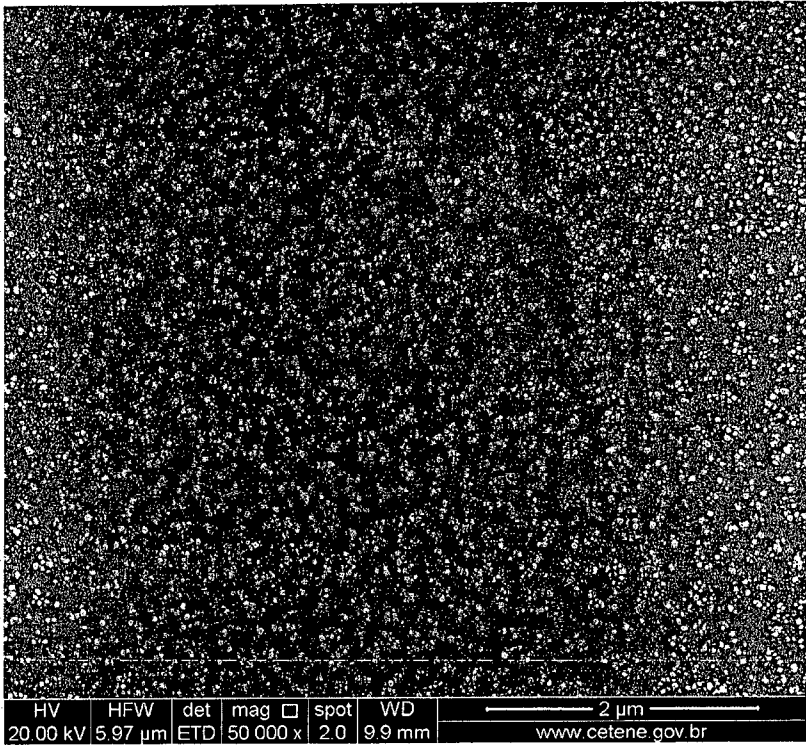


Figura 2a

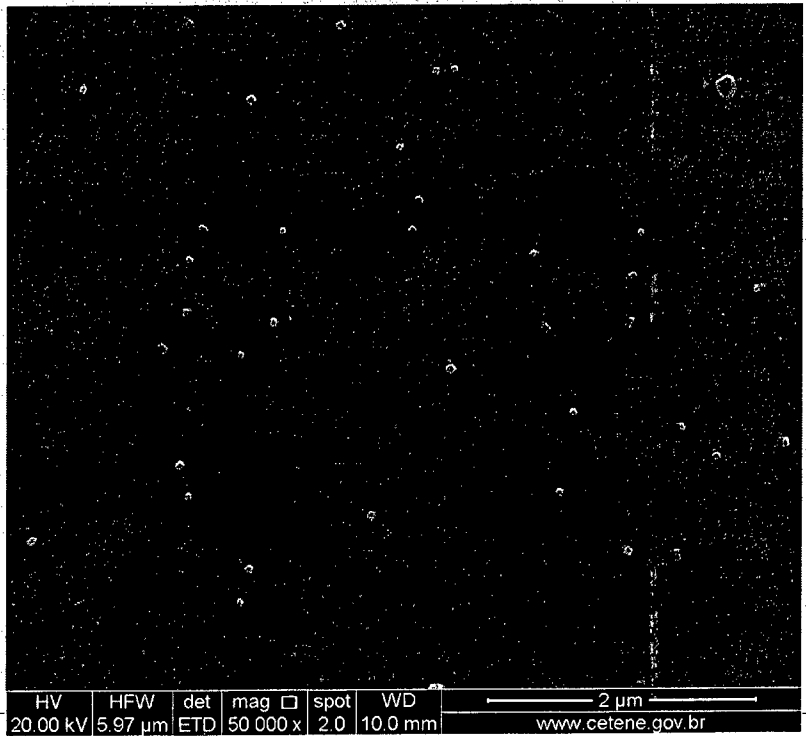


Figura 2b

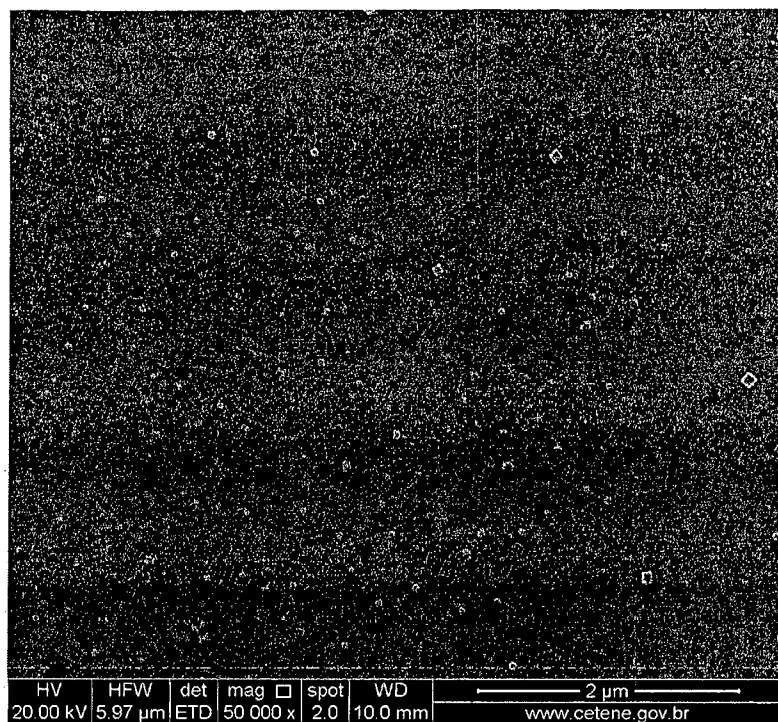


Figura 2c

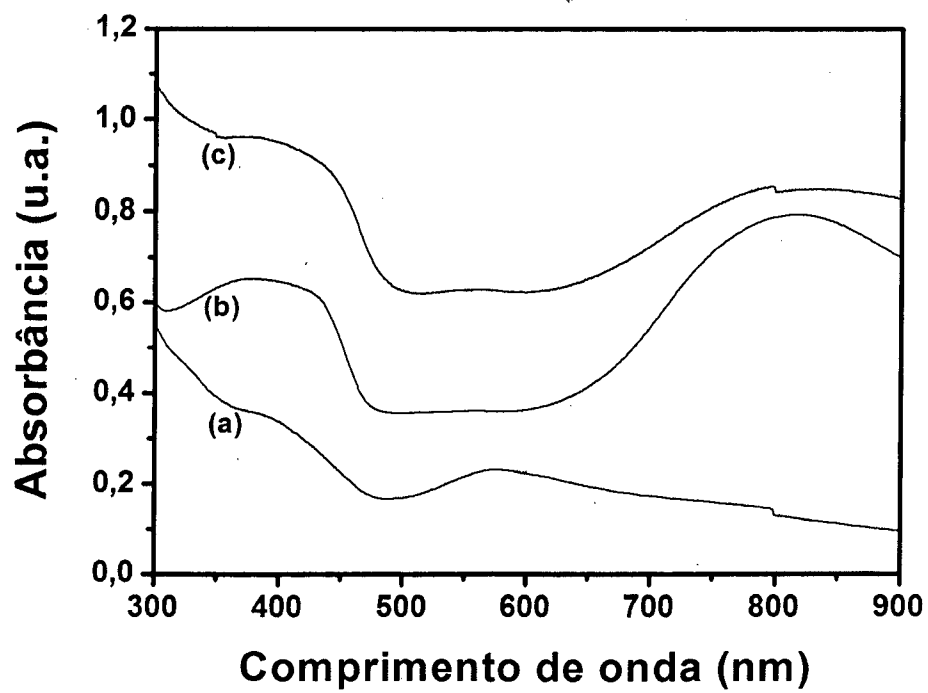


Figura 3

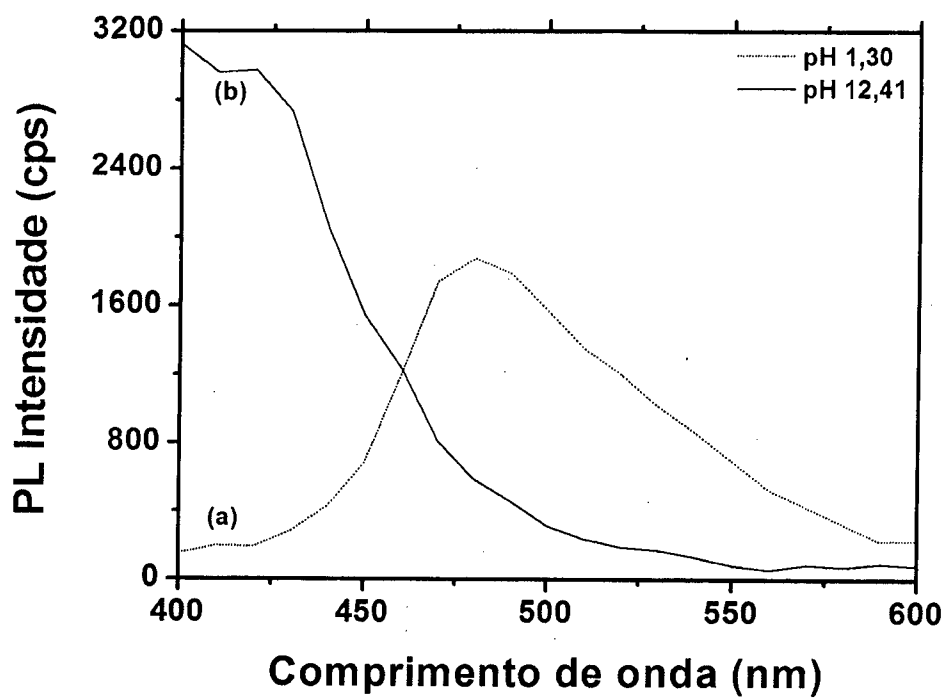


Figura 4a

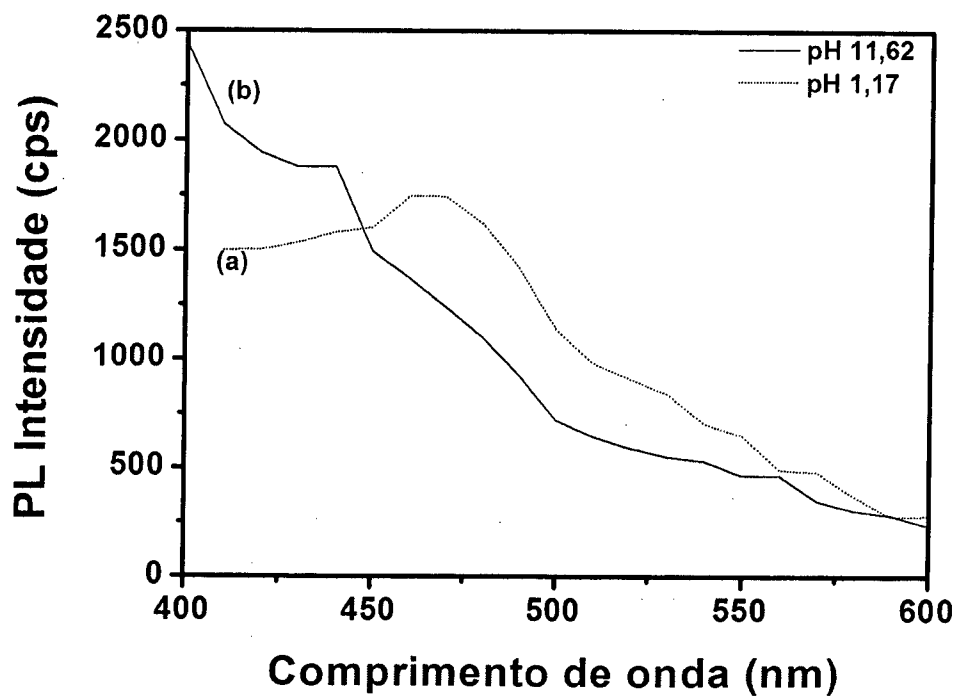


Figura 4b

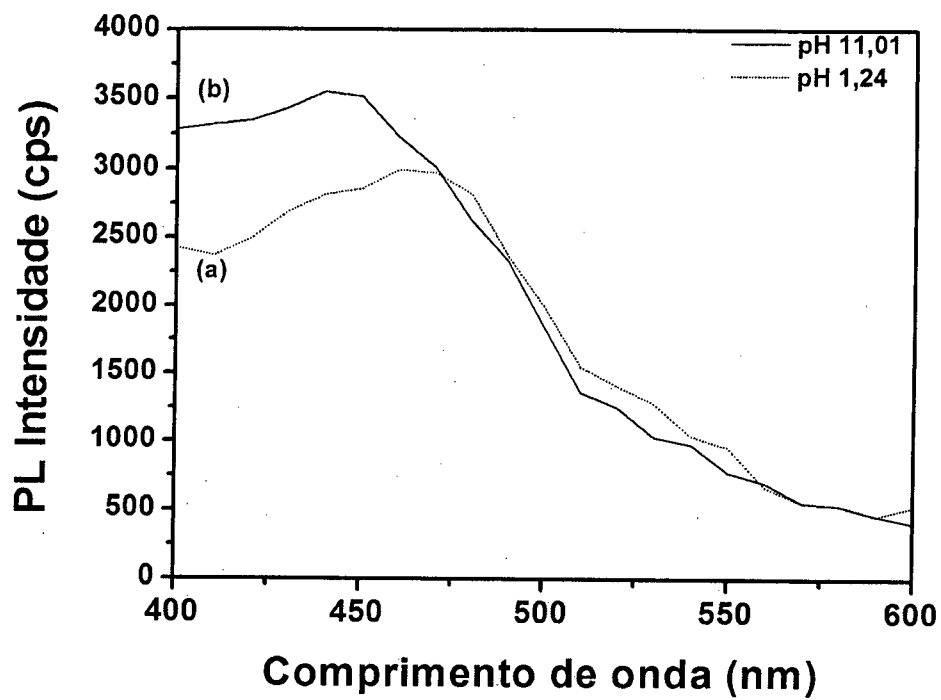


Figura 4c

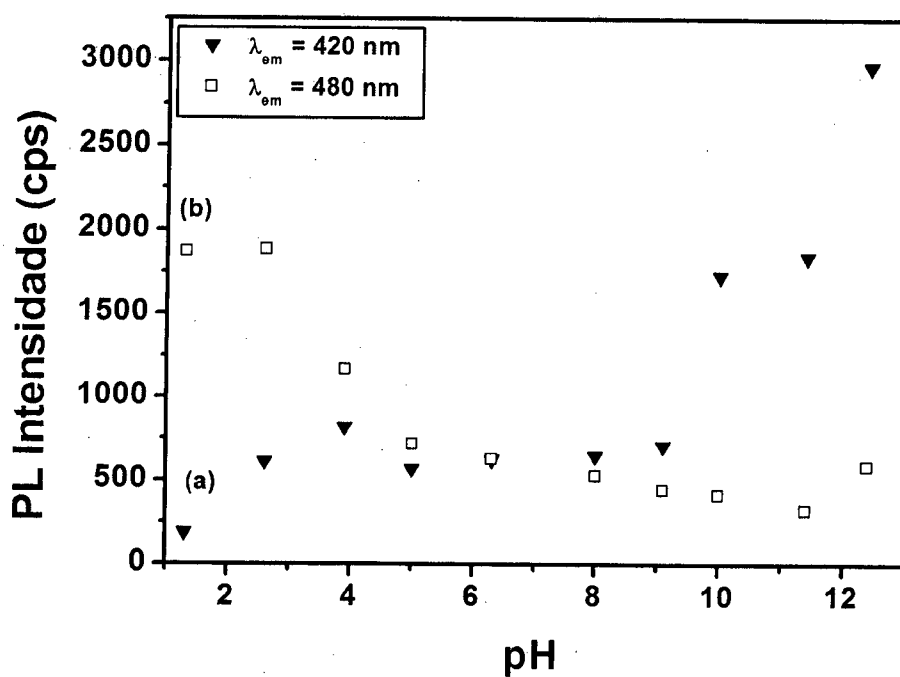


Figura 5a

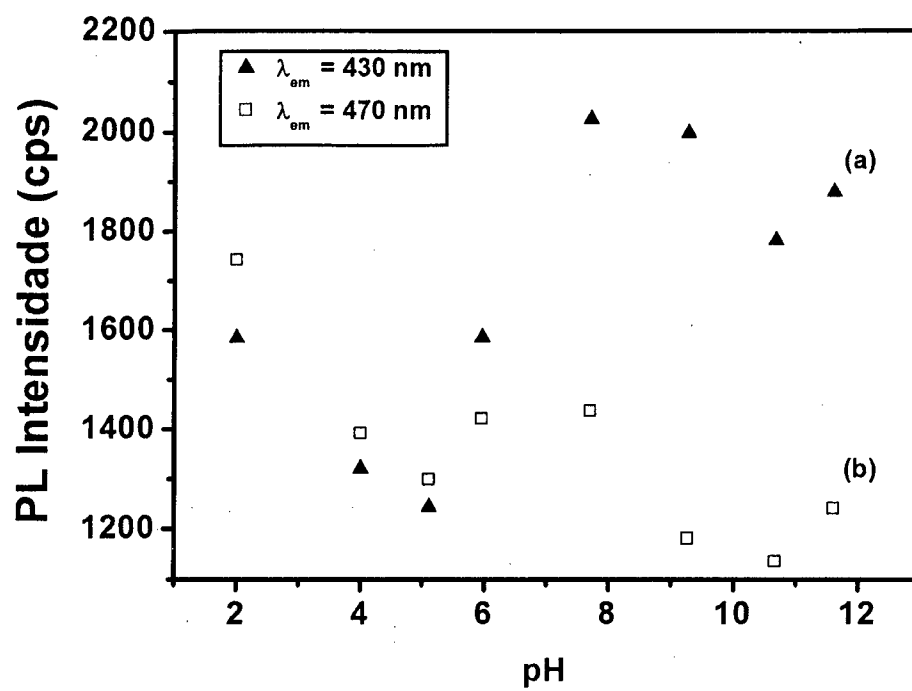


Figura 5b

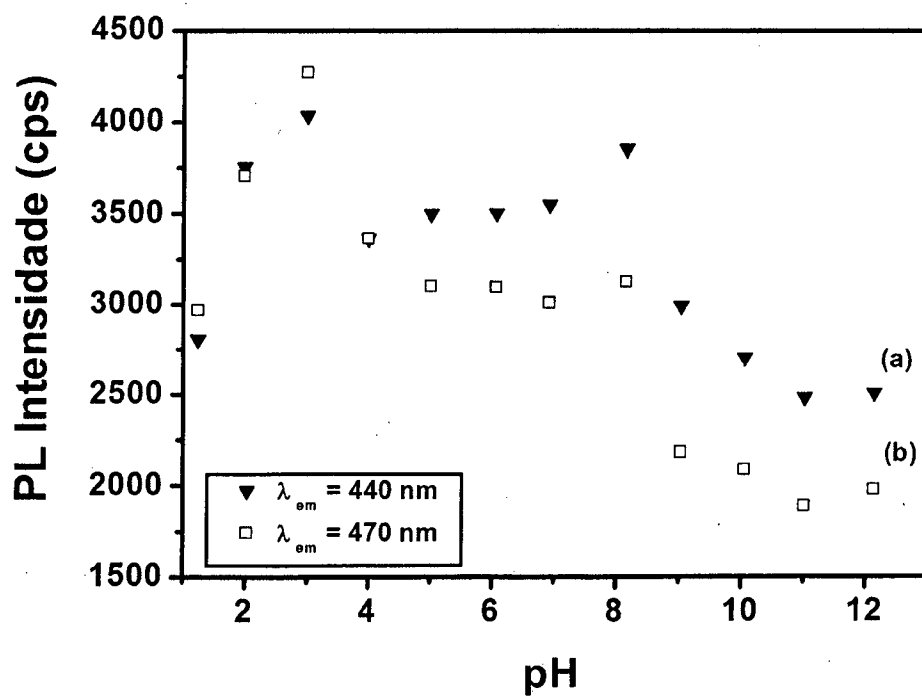


Figura 5c

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000321

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>B82B1/00, B82B3/00, C08J3/02, C08J3/20, C08L25/00, C08L-23/00, C08L35/00, C08L83/00, C09K1 1/02, C09K1 1/06, C09K11/07, C12Q1/00, A61K49/00, A61K47/34, A61K47/42, A61K47/48, A61K9/51, G01 N21/64, G01N33/533-(2006.01)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br><b>B82B, C08J, C08L, C09K, C12Q, A61K, G01N</b><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br><b>EPODOC</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                       |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                    | Relevant to claim No.                                                                                 |
| E, X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>US 2012252002 A1 (UNIV FED DE PERNAMBUCO UFPE [BR])</b><br><b>4 October 2012 (2012-10-04)</b><br><b>Abstract.</b>                                                                                                                  | 1-22.                                                                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>WO 20091 17798 A2 ( PINTO DE MELO CELSO [BR])</b><br><b>1 October 2009 (2009- 10-01)</b><br><b>Abstract. Page 1, line 5 - Page 2, line 26. Page 5, line 1 -</b><br><b>Page 10, line 14. Example 1. claims n<sup>os</sup> 1-26.</b> | 1-22.                                                                                                 |
| E, X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>WO 2012 118136 A1 ( OZEKI EIICHI [JP])</b><br><b>7 September 2012 (2012-09-07)</b><br><b>Abstract.</b>                                                                                                                             | 1-5, 15,16, 20-22.                                                                                    |
| P, X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>WO 20120263 16 A1 ( TEMMA TAKASHI [JP])</b><br><b>1 March 2012 (2012-03-01)</b><br><b>Abstract.</b>                                                                                                                                | 1-5, 15,16, 20-22.                                                                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                       |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                       |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>22 November 2012</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                       | Date of mailing of the international search report<br><b>26 November 2012</b>                         |
| Name and mailing address of the ISA/<br>INSTITUTO NACIONAL DA<br>PROPRIEDADE INDUSTRIAL<br>Rua Sao Bento n° 1, 17° andar<br>Cep. 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                       | Authorized officer<br><b>José Rufino de Oliveira Júnior</b><br>+55 21 3037-3493/3742<br>Telephone No. |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000321

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                   |                         |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Category*                                             | Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages | Relevant to claim No. . |
| X                                                     | CN 101701 15 1 A.(UMV BEIJING)<br>05 May 2010 (2010-05-05)<br>Abstract:           | 1-22.                   |
| X                                                     | KR 20070074073 A (LG CHEMICAL LTD (KR))<br>12 July 2007 (2007-07-12)<br>Abstract. | 1-14, 16, 22.,          |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR201 2/000321

|                  |            |                    |            |
|------------------|------------|--------------------|------------|
| US 2012252002 A1 | 2012-10-04 | BR PI0805991 A2    | 2009-11-17 |
|                  |            | EP 2268571 A2      | 2011-01-05 |
|                  |            | JP 201 1523960 A   | 2011-08-25 |
|                  |            | WO, 2009 117798 A2 | 2009-10-01 |
| -----            |            |                    |            |
| WO 2009117798 A2 | 2009-10-01 | BRPI0805991 A2     | 2009-11-17 |
|                  |            | EP 2268571 A2      | 2011-01-05 |
|                  |            | JP 201 1523960 A   | 2011-08-25 |
|                  |            | US 2012252002 A1   | 2012-10-04 |
|                  |            | WO 2009 117798 A3  | 2010-09-23 |
| -----            |            |                    |            |
| WO 2012118136 A1 | 2012-09-07 | NONE               |            |
| -----            |            |                    |            |
| WO 2012026316 A1 | 2012-03-01 | NONE               |            |
| -----            |            |                    |            |
| CN 101701151 A   | 2010-05-05 | NONE               |            |
| -----            |            |                    |            |
| KR 20070074073 A | 2007-07-12 | KR 101000331 BI    | 2010-12-13 |
| -----            |            |                    |            |

## RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000321

## A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B82B1/00, B82B3/00, C08J3/02, C08J3/20, C08L25/00, C08L23/00, C08L35/00, C08L83/00, C09K11/02, C09K11/06, C09K11/07, C12Q1/00, A61K49/00, A61K47/34, A61K47/42, A61K47/48, A61K9/51, G01N21/64, G01N33/533- (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

## B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

B82B, C08J, C08L, C09K, C12Q, A61K, G01N

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoria* | Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado                                                                                                                                           | Relevante para as reivindicações N° |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| E, X       | US 2012252002 A1 (UNIV FED DE PERNAMBUCO UFPE [BR])<br>04 outubro 2012 (2012-10-04)<br>Abstract.                                                                                                                | 1-22.                               |
| X          | WO 20091 17798 A2 (PINTO DE MELO CELSO [BR])<br>01 outubro 2009 (2009-10-01)<br>Abstract. Página 1, Jinha 5 - Página 2, linha 26. Página 5, linha 1<br>Página 10, linha 14. Exemplo 1. Reivindicações nºs 1-26. | 1-22.                               |
| E, X       | WO 2012 118136 A1 (OZEKI EIICHI [JP])<br>07 setembro 2012 (2012-09-07)<br>Abstract.                                                                                                                             | 1-5, 15, 16, 20-22.                 |
| P, X       | WO 20120263 16 A1 (TEMMA TAKASHI [JP])<br>01 março 2012 (2012-03-01)<br>Abstract.                                                                                                                               | 1-5, 15, 16, 20-22.                 |

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

\* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é dominado comum outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&amp;" documento dentro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

22 NOVEMBRO 2012

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

261112

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA  
PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
Rua São Bento nº 1, 17º andar  
cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

N° de fax: +55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

José Rufino de Oliveira Júnior

N° de telefone: +5521 3037-3493/3742

## RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000321

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoria* | Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado              | Relevante para as reivindicações N° |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| X          | CN 101701151A.(UMV BEIJING)<br>05 maio 2010 (2010-05-05)<br>Abstract.              | 1-22.                               |
| X          | KR 20070074073 A (LG CHEMICAL LTD [XR])<br>12 julho 2007 (2007-07-12)<br>Abstract. | 1-14, 16, 22.                       |

**RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL**

Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº

PCT/BR20 12/00.0321

| Documentos de patente citados no relatório de pesquisa | Data de publicação | Membro(s) da família de patentes                                                           | Data de publicação                                                 |
|--------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| US 2012252002 A1                                       | 2012-10-04         | BR PI0805991 A2<br>EP 2268571 A2<br>JP 201 1523960 A<br>WO, 2009 117798 A2                 | 2009-11-17<br>2011-01-05<br>2011-08-25<br>2009-10-01               |
| WO 2009117798 A2                                       | 2009-10-01         | BRPI0805991 A2<br>EP 2268571 A2<br>JP 2011523960 A<br>US 2012252002 A1<br>WO 2009117798 A3 | 2009-11-17<br>2011-01-05<br>2011-08-25<br>2012-10-04<br>2010-09-23 |
| WO 2012118136 A1                                       | 2012-09-07         | Nenhum                                                                                     |                                                                    |
| WO 2012026316 A1                                       | 2012-03-01         | Nenhum                                                                                     |                                                                    |
| CN 101701151 A                                         | 2010-05-05         | Nenhum                                                                                     |                                                                    |
| KR 20070074073 A                                       | 2007-07-12         | KR 101000331 BI                                                                            | 2010-12-13                                                         |