



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0619337-4 A2



(22) Data de Depósito: 20/10/2006
(43) Data da Publicação: 27/09/2011
(RPI 2125)

(51) Int.CI.:
G01N 31/22
G01N 21/78

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE MATERIAIS PARA SENsoRES PARA A DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS COM TRAÇOS DE CONCENTRAÇÃO E MÉTODO DE USO DOS SENsoRES

(30) Prioridade Unionista: 26/10/2005 US 11/259,506

(73) Titular(es): General Electric Company

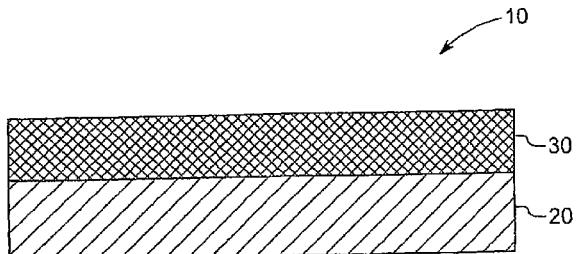
(72) Inventor(es): Andrew M. Leach, Caibin Xiao, David B. Engel, Lamyaa Hassib, Radislav A. Potyrailo; Theodore J. Cecconie, Thimothy M. Sivavec

(74) Procurador(es): Advocacia Pietro Ariboni S/C.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006041104 de 20/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/050463de 03/05/2007

(57) Resumo: Composições de materiais para sensores para a determinação de espécies químicas com traços de concentração e método de uso dos sensores. Um método para a medição quantitativa da concentração de espécies químicas em uma solução de amostra através de um filme sensor. Um filme sensor de hidrogel é preparado, o qual apresenta uma composição química que compreende um indicador que muda a sua propriedade óptica dentro da faixa de espectro do ultravioleta, visível, próximo ao infravermelho ao ser exposto às espécies químicas na solução de amostra. O filme é exposto a uma quantidade fixa da solução de amostra. A concentração da espécie química na solução de amostra é quantificada utilizando a absorção média medida pelo filme sensor.





PI0619337 - 4

Composições de materiais para sensores para a determinação de espécies químicas com traços de concentração e método de uso dos sensores.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Referencia a Pedidos de Patente Relacionados

5 O presente pedido de patente reivindica a prioridade de acordo com a regra do 35 USC § 119(e), em relação ao pedido de patente norte-americano número 11/259.506 de título "Composições de materiais para sensores para a determinação de espécies químicas com traços de concentração e método de uso dos sensores" e do pedido de patente número 11/259.712 de título "Sensores de fosfato auto contidos e método de uso dos mesmos", ambos depositados em 26 de outubro de 2005.

10 **Campo da Invenção**

15 A presente invenção se refere, em geral, aos sensores usados nas análises ópticas de amostras, e em particular se refere a composição material dos sensores e aos métodos para a medição de trações de concentração das espécies químicas utilizando os sensores.

15 **Descrição da Arte Relacionada**

20 Os métodos de detecção e os filmes sensores para a quantificação de compostos voláteis e de compostos não voláteis em fluidos são conhecidos da arte. Tipicamente, a quantificação destes parâmetros é realizada utilizando os sistemas de sensores os quais são especificamente projetados para este propósito. Os sistemas de sensores operam utilizando uma diversidade de princípios, incluindo a eletroquímica, a óptica, a acústica e o magnetismo. Por exemplo, os sistemas de sensores são usados para conduzir inspeções ópticas em amostras biológicas, químicas e bioquímicas. Foram desenvolvidos uma diversidade de sensores de 25 espectroscopia, os quais operam com líquidos colorimétricos e reagentes sólidos. De fato, os indicadores de espectrofotometria na química analítica têm se tornado os reagentes escolhidos para diversos sensores e sondas ópticas disponíveis no mercado.

30 Os sensores ópticos apresentam diversas vantagens em relação aos outros tipos de sensores, a mais importante sendo a sua ampla gama de princípios de transdução: os sensores ópticos podem responder a materiais em análise para os quais não existem outros sensores. Além disto, com os sensores ópticos é possível realizar não apenas uma detecção "direta" do material em análise, na qual são medidas as características espectroscópicas do material em análise, mas também uma determinação "indireta" do material em análise, na qual é empregado um reagente. 35 Através da interação com as espécies em análise, um tal reagente sofre uma mudança na sua propriedade óptica, p. ex., uma dispersão elástica ou inelástica, uma absorção, uma variação na intensidade de luminescência, na vida útil da luminescência ou no estado de polarização. Significativamente, este tipo de detecção indireta combina a

seletividade química com aquela oferecida pela medição por espectroscopia e pode em geral superar outros problemas relativos aos efeitos da interferência.

Devido ao fato de que os indicadores de espectroscopia terem sido originalmente desenvolvidos para aplicações em meio aquoso, a sua imobilização em um suporte sólido é uma questão chave para a sua aplicação na detecção óptica. Os materiais poliméricos para os sensores ópticos baseados em reagentes são em geral formulações complexas com diversos componentes. Os ingredientes chaves das formulações incluem um reagente quimicamente sensível (indicador), uma matriz polimérica, os aditivos auxiliares menores e um solvente comum ou uma mistura de solventes. Contudo, é difícil prever a melhor formulação para o material sensor de modo a que este apresente uma certa funcionalidade.

Por exemplo, o fosfato é uma substância freqüentemente analisada na industria do tratamento de água. A análise do fosfato também é comum no monitoramento ambiental, em diagnósticos clínicos, e em outros tipos de industrias tais como a mineração e nos processo metalúrgicos. Os sensores ópticos são usualmente usados para a análise do fosfato.

Um método óptico comumente empregado para a determinação do fosfato é o método pelo azul de molibdênio. O mecanismo básico do método pelo azul de molibdênio inclui a formação de um heteropolíácido (HPA) através da reação de um ortofosfato com um molibdato. É formado um ácido molibdênico e então reduzido utilizando uma gente de redução em condições ácidas, do que resulta a geração de cor. Também são conhecidos diversos outros métodos para a análise do fosfato em solução aquosa com base na química do HPA. Estes incluem o método do ácido vanádio-molibdênio-fosfórico, o método do cloreto de molibdênio-estanhoso e o método do complexo corante-HPA catiônico. O método HPA pode ser colorimétrico, isto é, uma mudança na cor do sensor resulta do contato com o material em análise, e/ou pode ser fotométrico, ou seja, é obtida uma mudança, passível de ser medida, em uma propriedade óptica do sensor após o contato com o material em análise.

Os métodos fotométricos conhecidos para a análise do fosfato e baseados na formação do HPA precisam de um meio fortemente ácido, necessitando do uso de soluções concentradas do ácido sulfídrico nas formulações dos sensores. No caso do método do complexo corante-HPA catiônico, são normalmente empregados os corantes de trifenilmetano. A faixa de absorção das soluções de trifenilmetano em um pH neutro normalmente supera àquela do complexo corante-HPA. Assim, o pH do meio de teste para a determinação do fosfato tem de ser controlado abaixo do pH de transição do corante de modo a revelar a mudança na absorção devida a formação do complexo corante-HPA. Os métodos fotométricos conhecidos apresentam diversas desvantagens, incluindo a necessidade de reagentes corrosivos e tóxicos e, no

caso do complexo corante-HPA, por serem altamente dependentes do pH.

A interferência do silicato é uma outra desvantagem dos métodos por HPA em relação à análise do fosfato. É sabido que um conteúdo de 3,0 ppm de silicato em uma amostra de água interfere com o método do corante catiônico e HPA. O método comumente empregado através do azul de molibdênio é conhecido por tolerar concentrações de até cerca de 10 ppm de silicato. Os silicatos são onipresentes na água natural e assim fica difícil determinar baixas concentrações de fosfato nestes casos devido à interferência do silicato.

Além do mais, os reagentes empregados nos métodos fotométricos conhecidos são usualmente incompatíveis, levando a uma solução em etapas para a determinação do fosfato. A amostra é adicionada em um reator (ou local confinado) com reagentes pré-existentes e então exposta a agentes de redução armazenados em separado. A instabilidade e a falta de compatibilidade química dos reagentes impede a solução em um reator, assim restringindo a desenvolvimento de sensores auto contidos.

Para uma aplicação conveniente e eficiente dos sensores na forma de dispositivos de teste em um único local, são necessários os sensores sólidos auto contidos. Devido ao fato dos indicadores ópticos terem sido originalmente desenvolvidos para aplicações em meio aquoso, a sua imobilização no suporte sólido é a questão chave para a sua aplicação nos sensores ópticos. A incompatibilidade dos reagentes e a necessidade de um baixo pH impedem a imobilização. Em adição, a sensibilidade dos sensores de estado sólido para as concentrações baixas também é um problema. Por exemplo, na patente americana US 5.858.797, foi descrita uma fita de teste do fosfato, baseada na química do azul de molibdênio, como senso sensível a concentrações de fosfato apenas acima de 6 ppm. Ainda mais, o reagente azul de molibdênio e o agente redutor têm de ser depositados em camadas separadas de modo a minimizar os problemas relativos a estabilidade.

Assim, ainda permanece a necessidade premente por sensores simplificados os quais podem ser facilmente usados para a realização de análises ópticas de diversos quantitativos e/ou de outros parâmetros biológicos, químicos e físicos com uma alta taxa de reprodução a qual rende uma sensibilidade melhorada para o sensor, uma menores resposta as interferências, uma maior estabilidade e outros parâmetros desejados.

SÍNTESE DA PRESENTE INVENÇÃO

Em um aspecto, a invenção é direcionada a um método para a medição quantitativa da concentração de espécies químicas em uma solução de amostra através de um filme sensor. O método inclui preparar um filme sensor de hidrogel apresentando uma composição química que compreende um indicador que

muda a sua propriedade óptica dentro da faixa de espectro do ultravioleta, visível, próximo ao infravermelho ao ser exposto às espécies químicas na solução de amostra. O método ainda inclui expor o filme a uma quantidade fixa da solução de amostra. O método ainda inclui medir o índice de absorção do filme dentro de um comprimento de onda próximo ao pico máximo de absorção (λ_{max}) do indicador utilizando um equipamento de varredura óptica. O método também inclui quantificar a concentração das espécies químicas na solução de amostra utilizando a absorção média medida para o filme sensor.

Um outro aspecto da invenção é relativo a um método para a medição quantitativa da concentração de espécies químicas em uma solução de amostra através de uma pluralidade de filmes sensores. O método inclui preparar uma pluralidade de filmes sensores de hidrogel os quais mudam a sua propriedade óptica dentro da faixa de espectro do ultravioleta, visível, próximo ao infravermelho ao serem expostos às espécies químicas na solução de amostra, sendo que a composição química adicionada nos filmes de hidrogel compreende um indicador de pH, um surfactante e um ácido. O método também inclui variar a concentração do ácido em cada um da pluralidade de filmes em um padrão predeterminado. O método também inclui expor os filmes a uma quantidade fixa da solução de amostra. O método ainda inclui medir o índice de absorção dos filmes dentro de um comprimento de onda próximo ao pico máximo de absorção (λ_{max}) do indicador, utilizando um equipamento de varredura óptica e quantificar a concentração das espécies químicas na solução de amostra utilizando a absorção média medida para os filmes sensores.

Em um outro aspecto, a invenção é direcionada aos sensores utilizados na determinação da concentração das espécies químicas em uma amostra com traços de concentração. O senso inclui um filme sensor de hidrogel, o qual compreende um sal de amônio quaternário, um sal de fosfônio quaternário, ou um sal de imidazólio quaternário e um indicador. O indicador muda a sua propriedade óptica dentro da faixa de espectro do ultravioleta, visível, próximo ao infravermelho ao ser exposto às espécies químicas na solução de amostra. O indicador é imobilizado no filme de hidrogel por meio da formação de um par de íons com o íon amônio quaternário, sendo que o sal de amônio quaternário se encontra em uma quantidade substancialmente maior que a quantidade estequiométrica necessária para o par de íons.

Em um outro aspecto, a invenção é direcionada a um sensor empregado utilizado para a determinação da concentração de espécies químicas em uma amostra com traços da concentração. O sensor compreende um filme sensor de hidrogel, o qual compreende um indicador e um aditivo o qual aumenta a sensibilidade do sensor em responder as espécies químicas, sendo que o aditivo é um polímero e sendo que o filme sensor é preparado através da dissolução do hidrogel, do indicador e do

segundo polímero em uma mistura solvente comum. O indicador muda a sua propriedade óptica na faixa de espectro do ultravioleta, do visível, próxima ao infravermelho ao ser exposto às espécies químicas na solução de amostra.

De acordo com um outro aspecto, a invenção é direcionada a um sensor de fosfato auto contido. O sensor de fosfato auto contido inclui ao menos um reagente específico do material em análise e ao menos um modificador do pH. O sensor de fosfato auto contido pode ser usado em solução ou como um dispositivo em estado sólido. Também é descrito o método para a determinação da concentração de fosfato em uma amostra de teste utilizando o sensor de fosfato auto contido.

De acordo com um outro aspecto, o reagente específico do material em análise inclui um sal de molibdato e um corante e um ácido sulfônico como o modificador de pH. O sensor de fosfato auto contido ainda pode incluir um solvente ou pode ser imobilizado em uma matriz polimérica.

De acordo com um outro aspecto, o reagente específico do material em análise inclui um complexo metálico e um corante e um ácido sulfônico como o modificador de pH. O sensor de fosfato auto contido também pode incluir um solvente não aquoso. De acordo com um outro aspecto, o reagente específico do material em análise inclui um complexo metálico e um corante e uma amina como o modificador de pH. O sensor de fosfato auto contido pode ser imobilizado em uma matriz polimérica.

De acordo com uma forma de realização da invenção, é descrito um método para a determinação do fosfato em uma amostra de teste. O método inclui colocar em contato uma amostra de teste com um sensor de fosfato auto contido supra descrito, medir uma mudança em uma propriedade óptica do sensor de fosfato auto contido produzida pelo contato da amostra de teste com o sensor de fosfato auto contido, e converter a mudança na propriedade óptica na concentração do fosfato.

A presente invenção, bem como as suas vantagens em relação ao estado da técnica, ficarão mais aparentes depois da leitura da descrição detalhada que segue e das reivindicações em anexo, com referência aos desenhos que se seguem.

30 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As características supra indicadas, e outras, desta invenção ficarão mais fáceis de serem visualizadas, bem como a própria invenção poderá ser melhor compreendida através da referência a descrição seguintes das formas de realização da invenção, feitas em conjunto com os desenhos que a acompanha, nos quais:

- A figura 1 é uma vista em secção transversal de um sensor auto contido dispostos como um filme sobre um substrato construído de acordo com uma forma de realização da invenção;

- A figura 2 é uma vista em secção transversal do sensor auto contido da figura 1 em contato com uma amostra de teste;
- A figura 3 é uma vista em secção transversal do sensor auto contido da figura 1 após o contato com a amostra de teste resultando em uma mudança na propriedade óptica do sensor de fosfato;
- A figura 4 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o complexo h-PBMB-Zn-PCVioleta em Dowanol;
- A figura 5 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o complexo h-PBMB-Zn-PCVioleta em uma matriz polimérica;
- A figura 6 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o complexo h-PBMB-Zn-PCVioleta em Dowanol, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 7 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azure C e o sal de molibdato em água;
- A figura 8 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azure C e o sal de molibdato em água, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 9 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azure B e o sal de molibdato em água;
- A figura 10 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azure B e o sal de molibdato em água, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 11 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Cresil Brilhante Azul e o sal de molibdato em água, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 622 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 12 é a curva de calibragem para baixas concentrações para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azure B e o sal de molibdato em água, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 13 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em

relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azure B e o sal de molibdato em uma matriz polimérica;

- A figura 14 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azure B e o sal de molibdato em uma matriz polimérica, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 15 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Malachite Verde e o sal de molibdato em uma matriz polimérica;
- A figura 16 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Malachite Verde e o sal de molibdato em uma matriz polimérica, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 17 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azul Básico e o sal de molibdato em uma matriz polimérica;
- A figura 18 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azul Básico e o sal de molibdato em uma matriz polimérica, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 19 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azul de Metíleno e o sal de molibdato em uma matriz polimérica;
- A figura 20 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azul de Metíleno e o sal de molibdato em uma matriz polimérica, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 21 é o conjunto de espectros para diferentes concentrações de fosfato em relação a uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azul Básico e o sal de molibdato em uma matriz polimérica plastificada;
- A figura 22 é a curva de calibragem para uma forma de realização do sensor auto contido da figura 1 compreendendo o Azul Básico e o sal de molibdato em uma matriz polimérica plastificada, obtida através da impressão dos pontos da absorção a 650 nm como uma função da concentração do fosfato;
- A figura 23 ilustra o espectro de absorção para o filme sensor de molibdato de acordo com uma outra forma de realização da invenção, para concentrações diferentes do molibdato;

- A figura 24 ilustra a curva de resposta para o filme sensor da figura 23;
- A figura 25 ilustra o espectro de absorção para o filme sensor de magnésio de acordo com uma outra forma de realização da invenção, para concentrações diferentes do magnésio;
- 5 - A figura 26 ilustra a curva de resposta para o filme sensor da figura 25;
- A figura 27 ilustra o espectro de absorção para o filme sensor de dureza de acordo com uma outra forma de realização da invenção, para concentrações diferentes do magnésio;
- A figura 28 ilustra a curva de resposta para o filme sensor da figura 27;
- 10 - A figura 29 ilustra o espectro de absorção para o filme sensor de cálcio de acordo com uma outra forma de realização da invenção, para concentrações diferentes do cálcio;
- A figura 30 ilustra a curva de resposta para o filme sensor da figura 29;
- A figura 31 ilustra o espectro de absorção para o filme sensor de sulfito de acordo 15 com uma outra forma de realização da invenção, para concentrações diferentes do sulfito;
- A figura 32 ilustra a curva de resposta para o filme sensor da figura 27;
- A figura 33 ilustra o conjunto de espectros típicos para o sensor de sulfito, de acordo 20 com uma outra forma de realização da invenção, para concentrações diferentes do sulfito;
- A figura 34 ilustra a curva de resposta para o filme sensor da figura 33;
- A figura 35 mostra uma curva de calibragem para um sensor de alcalinidade;
- A figura 36 ilustra o melhora na sensibilidade da resposta mediante a adição de 25 concentrações crescentes do polímero de Nafion no filme sensor de pHEMA; e
- A figura 37 ilustra a melhoria da figura 36 transformada em gráfico conforme o sinal do sensor, através da exposição a 2 ppm de cloro, demonstra a existência de uma região crítica e não intuitiva de concentração para o Nafion em PHEMA na qual é obtida a máxima resposta do sensor.

Os caracteres de referência correspondentes indicam partes correspondentes em todas as vistas dos desenhos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção será ora descrita através da descrição detalhada que seque, com referência aos desenhos, nas quais as formas preferidas de realização são descritas em detalhes de modo a permitir realização da invenção na prática. Apesar 35 da invenção ser descrita com referência a estas formas específicas e preferidas de realização, deve ser entendido que a invenção não está limitada a estas formas preferidas de realização. Mas pelo contrário, a invenção inclui numerosas alternativas, modificações e equivalentes, tal como ficará claro quando se levar em consideração a

descrição detalhada que se segue.

São aqui descritas composições de materiais de sensores melhoradas e métodos para a determinação da concentração de espécies químicas em uma amostra contendo traços de concentração. As formas de realização dos sensores auto contidos aqui descritos podem ser usadas tanto em solução aquosas quanto em solução não aquosas, ou como um dispositivo em estado sólido. Tais sensores auto contidos apresentam a vantagem de não ser preciso uma pós-adição de reagentes para se determinar as concentrações do material em análise e o teste de determinação do material em análise precisa de um número reduzido de etapas de procedimento. Além disto, os sensores auto contidos fornecem uma sensibilidade incrementada e um tempo de resposta menor. As formas de realização da invenção também fornecem um método para a determinação das concentrações das espécies químicas em uma amostra de teste. A concentração em uma amostra de teste pode ser quantificada utilizando uma curva de calibragem gerada por amostras em teste com concentrações conhecidas.

Em um aspecto, o sensor auto contido é um sensor óptico. Os sensores ópticos possuem diversas vantagens em relação aos outros tipos de sensores, a mais importante sendo a sua ampla faixa de princípios de transdução: os sensores ópticos podem responder aos materiais em análise para os quais não existem outros sensores disponíveis. Além disto, com os sensores ópticos é possível realizar não apenas uma detecção "direta" do material em análise, na qual são medidas as características espectroscópicas do material em análise, mas também uma detecção "indireta" do material em análise, na qual é empregado um reagente de detecção. Através da interação com as espécies em análise, um tal reagente sofre uma mudança em uma sua propriedade óptica, p. ex., espalhamento elástico e não elástico da luz, absorção, intensidade luminescente, tempo de vida da luminescência ou estado de polarização. Significativamente, este tipo de detecção indireta combina a seletividade química com aquela oferecida pela medição espectroscópica e pode, em geral, superar os problemas relativos aos efeitos da interferência.

De acordo com a invenção, os materiais sensores mudam uma sua propriedade óptica dentro da faixa de espectro do ultravioleta (UV), do visível ou próxima ao infravermelho (IR) a partir da exposição a traços de concentração das espécies químicas. O filme é uma composição baseada em um polímero que, em geral, inclui um reagente para um material em análise específico quimicamente sensível (por exemplo, um indicador fluorescente ou colorimétrico), uma matriz polimérica ou uma combinação de matrizes poliméricas, e aditivos auxiliares menores, senso que o filme é produzido a partir de uma solução dos componentes em um solvente comum ou em uma mistura de solventes. O reagente específico para o material em análise é imobilizado dentro da matriz polimérica de modo a formar um filme sensor. Exemplos de aditivos são

os surfactantes e os tampões internos. Também podem ser incluídos outros aditivos. Os polímeros utilizados no filme sensor são permeáveis aos materiais em análise selecionados sendo que o material em análise é uma certa espécie química ou uma classe de espécies químicas detectada pelo sensor. O reagente para um material em análise específico sofre mudanças em suas propriedades ópticas (p. ex., absorção, fluorescência) como uma função da concentração do material em análise. De forma desejável, o reagente para um material em análise específico sofre as mudanças nas suas propriedades ópticas fora do filme, sendo que a mudança na resposta não é afetada pela presença de espécies interferentes, tal como o que ocorre com a formação de detecção. As medições são realizadas utilizando sistemas de detecção para ultravioleta/visível/próximo ao infravermelho, conhecidos pelas pessoas com proficiência na arte.

A resposta desejada é obtida através do ajuste da composição do filme sensor, sendo que a composição inclui componentes adicionais no filme. Por exemplo, a resposta desejada do sensor é conseguida através do ajuste do potencial de oxidação do reagente para um material em análise específico imobilizado através da seleção dos componentes da matriz polimérica, no qual os componentes da matriz polimérica são polímeros adicionais. É desejado que o filme sensor seja auto contido de modo a não precisar de reagentes auxiliares de fora do filme.

Em uma forma de realização, os sensores auto contidos supra citados incluem um reagente para um material em análise específico e um modificador do pH. Tal como aqui empregada, a expressão "reagente para um material em análise específico" descreve os compostos que apresentam mudanças nas propriedades colorimétrica, foto-refração, fotocromia, termocromia, fluorescência, dispersão elástica, dispersão inelástica, polarização e em quaisquer outras propriedades ópticas úteis para a detecção de espécies físicas, químicas e biológicas. Os reagentes para um material em análise específico podem incluir complexos metálicos ou sais, corantes ou pigmentos orgânicos ou inorgânicos, nano cristais, nano partículas, pontos quantum, fluoróforos orgânicos, fluoróforos inorgânicos e as combinações entre estes.

Os modificadores de pH nos sensores servem como tampões e mantém o nível do pH das formulações de detecção em um pH constante o qual é preferido para o mecanismo de detecção. A escolha dos modificadores de pH depende da natureza do reagente para um material em análise específico usado, mas os modificadores de pH podem incluir ácidos, bases e sais.

Os sensores auto contidos aqui descritos podem ser usados em solução ou como dispositivos no estado sólido. Para o uso dos sensores como uma solução, é escolhido um solvente comum para os diversos constituintes do sensor. Alguns exemplos de tais solventes incluem, mas não estão limitados a, água desionizada

(água DI), 1-metoxi-2-propanol (Dowanol), etanol, acetona, clorofórmio, tolueno, xileno, benzeno, isopropila, álcool isopropílico, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, cloreto de metileno, tetrahidrofurano, diacetato de etileno glicol e perfluor(2-butil tetrahidrofurano).

Para o uso do sensor auto contido como um dispositivo no estado sólido, os sensores supra descritos são ligados ou imobilizados na matriz polimérica. Os sensores são então dispostos como um filme sobre um substrato. Deve ser percebido que o material polimérico usado para produzir o filme sensor pode afetar as propriedades de detecção tais como a seletividade, a sensibilidade, e o limite de detecção. Assim, os materiais apropriados para o filme sensor são selecionados a partir de materiais poliméricos aptos a fornecer o tempo de resposta desejado, uma permeabilidade desejada, uma solubilidade desejada, um grau de transparência e de dureza, e outras características similares relevantes para o material de interesse a ser analisado.

A matriz polimérica do filme sensor é, de preferência, um filme plástico, isto é, um filme de resina. A resina utilizada para formar o suporte polimérico depende das aplicações do sensor. A resina é dissolvida no solvente de forma que o reagente para um material em análise específico fica disperso no meio líquido. De forma alternativa, o reagente para um material em análise específico pode ser aplicado diretamente em um filme plástico já formado. Em uma forma de realização, é produzido um filme polimérico e um solvente é removido do filme através de qualquer meio conhecido, tal como a evaporação, seguida da exposição do filme seco a um coquetel contendo ao menos um reagente. Desta forma, um reagente é incorporado no filme. Em uma forma de realização, o filme sensor é preparado pelo revestimento de uma superfície plástica limpa por uma fina camada da mistura química e deixado para secar durante um período de tempo de diversas horas no escuro. A espessura final do filme fica, de forma desejável, entre cerca de 0,01 a cerca de 200 micra, mais preferencialmente é de 0,5 - 100 micra, e ainda mais preferencialmente é de 1 - 50 micra.

Para a avaliação da resposta, o filme é exposto a amostras aquosas do material em análise. De forma desejável, a quantidade da amostra aquosa do material em análise fica dentro da faixa de cerca de 30 µl a cerca de 50 µl de amostra, porém são contempladas outras quantidades sem com isto fugir do escopo da invenção. O tempo de exposição desejavelmente fica entre cerca de 0,5 a 1000 segundos, mais preferencialmente entre 1 a 500 segundos, e mais preferencialmente entre 5 e 300 segundos. Em uma forma de realização, a amostra de água é estan̄o removida antes da medição pelo filme sensor. Alternativamente, a amostra de água pode estar presente durante a medição. Em uma outra forma de realização, a medição é feita continuamente antes da exposição à água, durante a exposição à água, e após a exposição à água. Em

mais uma outra forma de realização, a medição é feita, de forma contínua, antes da exposição à água e durante a exposição à água.

Deve ser entendido que o material polimérico usado para a produção do filme sensor pode afetar as propriedades de detecção tais como a seletividade, a sensitividade e o limite de detecção. Destarte, os materiais apropriados para o filme sensor são selecionados a partir de materiais poliméricos aptos a fornecer o tempo de resposta desejado, uma permeabilidade desejada, uma solubilidade desejada, um grau de transparência e de dureza, e outras características similares relevantes para o material de interesse. Os polímeros apropriados que podem ser usados como os suportes poliméricos, de acordo com a presente invenção, são os hidrogeis. Tal como aqui definido, um hidrogel é uma rede em três dimensões de polímeros hidrofílicos os quais foram unidos entre eles de modo a formar estruturas que incham com água mas que são insolúveis em água. O termo hidrogel deve ser empregado para os polímeros hidrofílicos no estado a seco (xerogel) assim como no estado úmido, tal como o quanto descrito na patente americana US 5.744.794.

Diversos métodos diferentes podem ser usados para ligar estes hidrogeis juntos. Inicialmente, pode ser utilizada a união dos hidrogeis através de radiação, ou de reticulação por radical livre dos polímeros hidrofílicos, sendo exemplos os poli(hidroxietilmétacrilatos), os poli(ácidos acrílicos), poli(ácidos metacrílicos), os poli(álcoolos vinílicos), os poli(óxidos de etileno), as poli(acrilamidas), as poli(N-acrilamidas), a poli(N,N-dimetilaminopropil-N'-acrilamida), as poli(etileno iminas), os poli(acrilatos) de sódio/potássio, os polissacarídeos tais como xantatos, alginatos, goma guar, agarose, etc., a poli(pirrolidona de vinila) e os derivados baseados na celulose. Em segundo lugar, pode ser utilizada a união através da reticulação química dos polímeros e dos monômeros hidrofílicos com os monômeros polifuncionais apropriados, exemplos dos quais incluem poli(hidroxietilmétacrilato) reticulado com agentes apropriados tais como N,N'-metilenobisacrilamida, diacrilato de polietileno glicol, diacrilato de dietileno glicol, dimetilacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de tripropileno glicol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de glicerila propoxilada, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol e outros di- ou tri-acrilatos e metacrilatos; a copolimerização dos monômeros de hidroxietilmétacrilato com agentes de reticulação de éster de dimetacrilato; poli(óxido de etileno) baseado em poliuretanas preparado através da reação do poli(glicóis de etileno) terminados em hidroxila com poliisocianatos, ou através da reação com diisocianatos na presença de monômeros polifuncionais tais como triois; e derivados de celulose reticulados com dialdeidos, diepóxidos, e ácidos polibásicos. Em terceiro lugar, unindo através da

incorporação dos monômeros e polímeros hidrofílicos em polímeros em blocos e enxertados, exemplos sendo os polímeros em blocos e enxertados do poli(óxido de etileno) com polímeros apropriados tais como poli(etileno glicol) (PEG), ácido acrílico (AA), poli(pirrolidona de vinila), poli(acetato de vinila), poli(álcool vinílico) metacrilato de N,N'-dimetilaminoetila, poli(metacrilato de acrilamida-co-metila), poli(N-isopropilacrilamida), poli(metacrilato de hidroxipropila - co - metacrilato de N,N'-dimetilaminoetila); poli(pirrolidona de vinila) -co- copolímeros de poliestireno; poli(pirrolidona de vinila) -co- copolímeros de álcool vinílico; poliuretanas; poliuretanaureias; poliuretanaureias baseadas em poli(óxido de etileno); poliuretanaureias e copolímeros de poli(acrilonitrila)-co-polí(ácido acrílico); e uma diversidade de derivados das poli(acrilonitrilas), dos poli(álcoois vinílicos) e dos poli(ácidos acrílicos). A formação de complexos moleculares também pode acontecer entre os polímeros hidrofílicos e outros polímeros, exemplos dos quais são os complexos de hidrogel do poli(óxidos de etileno) com os poli(ácidos acrílicos) e os poli(ácidos metacrílicos). Por fim, a união através da reticulação por embaraçamento de polímeros hidrofílicos de alto poso molecular, exemplos dos quais são os hidrogeis baseados nos poli(óxidos de etileno) de alto pose molecular misturados com os monômeros acrílicos ou vinílicos polifuncionais.

Tal como supra indicado, também podem ser utilizados os copolímeros ou co-policondensados dos monômeros constituintes dos polímeros supra indicados, e as misturas dos ditos polímeros. Exemplos das aplicações destes materiais se encontram em Michile e outros, "Detecção de água e pH distribuído utilizando sensores de fibras ópticas e hidrogeis" ["Distributed pH and water detection using fiber-optic sensors and hydrogels"] J. Lightwave Technol. 1995, 13, 1415-1420; Bownass, e outros, "Sensores de ponto multiplexados em série para a detecção de grande umidade em redes ópticas passivas" ["Serially multiplexed point sensor for the detection of high humidity in passive optical networks"] Opt. Lett. 1997, 22, 346-348; e na patente americana US 5.744.794.

Tal como supra indicado, o hidrogel de composição da matriz polimérica é dissolvido em um solvente apropriado incluindo, mas não limitado a, éter de di(glicol de etileno) metila e éter de fenil glicol etileno, 1-metoxi-2-propanol, etanol, acetona, clorofórmio, tolueno, xileno, benzeno, álcool isopropílico, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, cloreto de metileno, tetrahidrofurano, diacetato de etileno glicol e perfluor(2-butil tetrahidrofurano). Em geral, a concentração do solvente na solução contendo a resina é de cerca de 70 por cento em peso ou maior, com cerca de 75 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso sendo desejável e com cerca de 80 por cento em peso sendo a preferida. Um hidrogel preferido, o qual será utilizado abaixo com o propósito de exemplo, é o poli(2-hidroetilmacrilato) (pHEMA) dissolvido em um

solvete incluindo o 1-metoxi-2-propanol.

A matriz polimérica do filme sensor é, de preferência, permeável em relação aos materiais em análise selecionados. O filme sensor pode ser seletivamente permeável ao material em análise com base no tamanho (isto é, o peso molecular); nas propriedades hidrofóbicas/hidrofilicas; na fase (isto é, se o material em análise é um líquido, um gás ou um sólido); na solubilidade; na carga iônica; na capacidade de inibir a difusão do colóide ou de material particulado; ou na composição da amostra de água além do próprio material em análise (por exemplo, o pH da amostra durante a medição do cálcio).

Os reagentes para um material em análise específico são incorporados ou aplicados na matriz polimérica de modo a produzir um filme sensor. Os materiais utilizados como os reagentes para um material em análise específico incorporam os corantes e os reagentes conhecidos na arte como indicadores. Tal como ora empregado, os "reagentes para um material em análise específico" são indicadores que apresentam propriedades quais colorimetria, foto-refração, fotocromia, termocromia, fluorescência, dispersão elástica, dispersão inelástica, polarização e em quaisquer outras propriedades óticas úteis para a detecção de espécies físicas, químicas e biológicas. Os reagentes para um material em análise específico incluem os corantes ou pigmentos orgânicos ou inorgânicos, nano cristais, nano partículas, pontos quantum, fluoróforos orgânicos, fluoróforos inorgânicos e as combinações entre estes.

Exemplos de compostos que podem ser usados como os reagentes para um material em análise específico incluem os corantes orgânicos, os fluoróforos orgânicos, os corantes fluorescentes, os corantes que absorvem a luz IR, os corantes que absorvem a luz UV, os corantes fotocromáticos, os corantes termocromáticos, os corantes de sulfonoftaleína, e outros corantes conhecidos os quais podem ser usados para este propósito. Exemplos específicos de corantes incluem o vermelho de bromopírogalol, xilidila, azul I, clorofosfonazo III, verde brilhante, os corantes de xanteno tais como rodamina B, rodamina 6G, eosina, floxina B e similares, os corantes de acridina tais como acridina laranja, acridina vermelha e similares, os corantes azo tais como vermelho etila, vermelho metila, e similares, os corantes de porfirina, os corantes de ftalocianina, os corantes de cianina tais como iodeto de 3,3'-diétiltiacarbocianina, iodeto de 3,3'-diétiloxadicarbocianina e similares, os corantes de merocianina, os corantes de estirila, os corantes de oxonol, os corantes de triarilmetano, azul de metíleno, azul de fenol e similares. Também podem ser usadas outros corantes, incluindo os corantes sensíveis ao pH, tais como o azul de bromotímol e o verde de bromocresol. Os materiais fluorescentes que podem ser usados como os reagentes para um material em análise específico ligados em locais predeterminados específicos no filmes sensor e que tem fluorescência quando excitados com um comprimento de onda

óptico específico. Os comprimentos de onda apropriados estão dentro da faixa de cerca de 200 nm a cerca de 1100 nm, mais preferencialmente de cerca de 300 nm a cerca de 1000 nm, com a faixa de cerca de 350 a cerca de 950 nm sendo a mais preferida. Em outras formas de realização, podem ser usados os reagentes para um material em análise específico não fluorescentes que estão ligados a locais específicos predeterminados. Tais reagentes incluem os materiais absorventes de luz tais como os materiais absorventes da luz infravermelha próxima ao visível (NIR). Exemplos de materiais absorventes NIR incluem negro de fumo e Poli(estirenosulfonato)/poli(2,3-dihidrotieno(3,4-b)-1,4-dioxina). Em uma forma de realização, o reagente para um material em análise específico é um reagente absorvente de luz o qual absorve a luz de cerca de 620 a 670 nm. Em uma outra forma de realização, o reagente para um material em análise específico é um reagente absorvente de luz o qual absorve a luz de cerca de 750 a 820 nm. Em uma outra forma de realização, o reagente para um material em análise específico é um reagente absorvente de luz o qual absorve a luz de cerca de 380 a 420 nm. Estes corantes podem ser usados isoladamente ou em combinação dependendo da aplicação pretendida. A escolha do composto orgânico e da quantidade utilizada para uma dada aplicação depende das propriedades do composto orgânico e do propósito para o qual este será empregado. Por exemplo, os corantes fluorescentes podem ser adicionados a um ligante de resina em concentrações da ordem de partes por milhão, tal como o quanto conhecido na arte.

Em uma forma de realização da invenção, o reagente para um material em análise específico é imobilizado na matriz de hidrogel através da formação de um par íon entre o reagente para um material em análise específico e um contra íon lipofílico, tal como um íon de amônio quaternário. É sabido que os íons de amônio quaternários podem causar uma mudança no espectro de absorção dos reagentes para um material em análise específico. Contudo, foi inesperadamente descoberto que a adição dos íons de amônio quaternário, em concentrações substancialmente mais altas que a quantidade estequiométrica necessária para que o íon forme pares com um reagente para um material em análise específico, produziu uma melhoria muito significativa na seletividade e na sensibilidade do indicador. Como aqui empregado, concentrações substancialmente maiores que a quantidade estequiométrica necessária para que o íon forme pares significa que os íons de amônio quaternário são adicionados com uma concentração de cerca de 5-1000 vezes maior que as quantidades estequiométricas em relação ao indicador. A título de exemplo, e não como uma forma de limitação, foi determinado que uma relação molar preferida de 285:1 (íon de amônio quaternário : indicador) é desejável para um sensor de molibdato em particular. Em comparação, foi determinada uma relação molar ótima de 18:1 para um sensor de sulfito. Sem ficar limitado a qualquer explicação em particular, atualmente acredita-se que a

mudança física que acontece, quando as quantidades de íons de amônio quaternário maiores que a concentração crítica da micela estão presentes no filme, é a formação de micelas que unem mais de um único complexo indicador/material em análise na sua superfície. São assim formadas as relações ligante/metal maiores que a unitária na presença de micelas catiônicas e podem levar a incrementos nas respostas esperadas para a espectroscopia em ultravioleta/visível/próxima ao IR do indicador/material em análise.

Um exemplo de um par íon a ser usado abaixo com o propósito de exemplo, e não a título de limitação, é o vermelho de bromopirogalol (BR) e o cloreto de benzildimetiltetradecilamônio (Zephiramine) para o sistema indicador BP vermelho-MoO₄. A presença dos sais de amônio quaternário foi mostrada de modo a induzir um significativo deslocamento batocrômico do máximo de absorção queliforme do BP Vermelho-Mo, assim como a intensificação da banda de absorção queliforme. O sal de amônio quaternário usado neste filme foi escolhido com relação a estrutura e a massa para se conseguir um deslocamento na posição do pico de absorção (λ_{max}) para comprimentos de onda longos. A Tabela 1 lista o λ_{max} produzido pelos sais de amônio quaternário selecionados em um filme de pHEMA quando umedecidos.

Tabela 1. Efeito do Amônio Quaternário e do Sal de Fosfônio no λ_{max} do filme de pHEMA quando umedecido com água

Sal de amônio quaternário	λ_{max} (nm)
Zephiramine (cloreto de tetradecilbenzildimetilamônio)	620
TBAB (brometo de tetrabutilamônio)	615
TBPB (brometo de butilfosfônio)	613

A adição do sal de amônio quaternário com concentrações significativamente maiores que a necessária para formar pares de íons produziu uma melhora muito significativa na seletividade e na sensibilidade do indicador. Um deslocamento significativo da absorção, desejavelmente entre cerca de 10 nm e cerca de 30 nm, e mais desejavelmente de cerca de 20 nm, no λ_{max} para comprimentos de ondas maiores foi observado quando os sais de amônio quaternário foram adicionados em quantidades maiores que as quantidades estequiométricas no corante. O deslocamento permite uma melhora significativa na sensibilidade da detecção quando o filme é medido at um comprimento de onda próximo ao λ_{max} . Desejavelmente, o comprimento de onda medido fica entre cerca de 1 - 80 nm de λ_{max} . Sem ficar limitado por qualquer razão específica, acredita-se que este efeito é o resultado da formação BP vermelho-MoO₄ queliforme de ordens superiores (p. ex., uma maior relação ligante : metal) na interface da micela catiônica.

Em uma outra forma de realização da invenção, são

5 preparados diversos filmes de hidrogel transparente, os quais contêm uma composição química a qual muda de cor após ser exposta à solução de amostra de modo a se obter uma medição quantitativa da solução de amostra. Em uma exemplo desta forma de realização, são preparados diversos filmes para serem usados na determinação da alcalinidade da solução de amostra, os quais desejavelmente contêm uma composição química que muda de cor após ser exposta a espécies alcalinas da solução de amostra. Desejavelmente, entre cerca de 2 a cerca de 12 filmes transparentes, e mais preferencialmente entre cerca de 2 e cerca de 8 filmes transparentes são preparados e expostos à solução de amostra.

10 Em uma forma de realização, a composição química adicionada nos filmes de hidrogel compreende um indicador de pH, um surfactante e um ácido. Os surfactantes apropriados incluem um sal de amônio quaternário tal como o brometo de cetiltrimetilamonio, o cloreto de tridodecilmethylamonio, o cloreto de tetrabutilamonio, e diversos outros. Desejavelmente, o surfactante reduz ou substancialmente elimina a quantidade de indicador lixiviado no filme. Sem o surfactante, a lixiviação do indicador irá introduzir erros indesejáveis na medição de absorção. Os corantes indicadores de pH apropriados incluem o verde de bromocresol e o azul de bromofenol. É desejável que o corante indicador de pH apresente um valor de pKa próximo a 4,3.

20 De acordo com o método descrito nesta forma de realização, cada um dos diversos filmes de hidrogel, nesta forma de realização, contém uma quantidade diferente de dito ácido. Alguns ácidos apropriados são os ácidos carboxílicos e os ácidos aril- e alquilsulfônicos tais como o ácido p-toluenossulfônico, porém qualquer ácido que possa ser dissolvido no meio hidrogel pode ser empregado. A concentração do ácido em cada filme é diferente e varia de filme para filme dentro de um padrão predeterminado. A concentração do ácido desejavelmente varia entre cerca de 0,2 a cerca de 50 % em peso com relação ao pHEMA seco (hidrogel). De preferência, o filme que apresenta a mais baixa concentração apresenta uma concentração entre cerca de 0,2 e 20 % em peso, e mais desejavelmente entre cerca de 0,8 e 10 % em peso. De preferência, o filme que tem a concentração mais alta apresenta uma concentração entre cerca de 20 e 50 % em peso, e mais desejavelmente entre cerca de 25 e 35 % em peso. O número de filmes que são necessários para cobrir uma dada faixa de alcalinidade, caso seja empregado um ácido fraco tal como o ácido carboxílico, é menor que o empregado caso seja usado um ácido forte. Isto se deve pelo fato de que o ácido fraco apresenta uma curva de titulação mais plana que a do ácido forte. Contudo, os ácidos fracos usualmente formam complexos com os íons, tais como os íons de cálcio, os quais normalmente existem na água.

Quando uma dada quantidade da solução de amostra é

depositada nos filmes de hidrogel, as espécies alcalinas na amostra neutralizam o ácido adicionado. Uma vez que é criado um gradiente de concentração do ácido pela adição de uma quantidade diferente do ácido nas séries de filmes, obtém-se um perfil de mudança de cor quando a série de filmes (diversos filmes) é exposta à solução de amostra, correspondendo a graus de neutralização diferentes. A absorção média de todos os filmes da série é usada para a determinação quantitativa da alcalinidade da amostra.

Em um aspecto, tal como para o sensor de fosfato, o sensor auto contido inclui um sal de molibdato e um corante como o reagente para um material em análise específico e um ácido sulfônico como o modificador de pH. O sal de molibdato pode ser qualquer um dentre os diversos sais solúveis disponíveis no mercado e compatíveis com os outros constituintes. Exemplos de sais de molibdato apropriados que podem ser empregados incluem, mas não estão limitados aos sais de molibdato de amônio, de sódio, de potássio, de cálcio e de lítio.

O corante é um indicador cromatogênico, o qual mostra uma mudança em uma propriedade óptica do sensor, após o contato do corante com o sal de molibdato e o fosfato. Alguns exemplos de corantes apropriados que podem ser empregados nos reagentes para um material em análise específico incluem os corantes azo, os corantes de oxazina, os corantes de tiazina, os corantes de trifenilmetano e qualquer combinação entre estes. Em um aspecto, o reagente para um material em análise específico inclui os corantes de tiazina ou de oxazina. Alguns exemplos específicos de corantes de tiazina ou de oxazina que podem ser empregados incluem, mas não estão limitados a, Azure A, Azure B, azul básico, azul de metileno, e azul de cresil brilhante.

Os corantes de tiazina ou de oxazina são usados devido ao fato que a banda principal de absorção no espectro da maioria dos corantes de tiazina ou de oxazina, que se encontra dentro da faixa de 400 nm a 800 nm, não sofre qualquer alteração significativa quando o pH da solução em teste é ajustado em de 3 a 0,5. Isto se põe em contraste com o corante de trifenilmetano, conhecido na arte para a análise do fosfato. As solução aquosas dos corantes de trifenilmetano sofrem uma transição de cor dentro da faixa de pH de 0 a 2, mostrando uma cor intensa com uma absorção máxima dentro da faixa de 550 nm a 650 nm em pH neutro e uma cor ou coloração muito menor em pH baixo. Devido a banda de absorção da solução de corante de trifenilmetano em pH neutro normalmente sobrepor aquela do complexo corante-HPA, o pH do meio de teste para a determinação do fosfato deve ser controlado abaixo do pH de transição do corante de modo a revelar a mudança na absorção devida a formação do complexo corante-HPA. Assim, os ácidos fortes são necessários para os corantes de trifenilmetano e com os sais de molibdato. Os corantes de tiazina ou de oxazina, por outro lado, não precisam de condições ácidas muito fortes para suprimir a cor do corante. De fato, as

baixas concentrações dos modificadores de pH de baixa acidez estão aptas a persuadir a mudança de cor neste caso.

Tal como indicado, o ácido sulfônico pode ser usado como o modificador de pH no sensor auto contido supra descrito. Os ácidos sulfônicos apropriados são selecionados de modo a que o pH da formulação de detecção fique dentro da faixa de cerca de 0,5 a 3. Em um aspecto, o ácido para-toluenossulfônico é usado como o modificador de pH. A concentração do ácido sulfônico é selecionada de tal forma que a transição de cor do corante aconteça, ou ocorra uma mudança na absorção, no contato com o sal de molibdênio e o fosfato.

Por exemplo, quando os corantes de tiazina e oxazina são misturados com o molibdato em uma solução aquosa na qual a relação entre a concentração do íon de hidrogênio e a concentração do molibdato é menor que 30, é observada uma mudança significativa para o vermelho da banda de absorção principal dos corantes. Através da adição do fosfato na solução, a solução se torna azul. Por outro lado, quando o corante de tiazina ou de oxazina é misturado com o molibdato em uma solução aquosa, na qual a relação entre a concentração do íon de hidrogênio e a concentração do molibdato é mantida dentro da faixa de 30 a 120, a banda de absorção principal do corante permanece a mesma e não é observada nenhuma mudança para o vermelho. Neste caso, a banda de absorção principal decaí através da adição do fosfato na solução em teste. A redução na absorção é proporcional a concentração do fosfato.

Em um aspecto, a relação entre a concentração do íon de hidrogênio e a concentração do molibdato fica dentro da faixa de cerca de 0,1 a cerca de 150, enquanto que em outro aspecto, a relação entre a concentração do íon de hidrogênio e a concentração do molibdato fica dentro da faixa de cerca de 1 a cerca de 120, e em um outro aspecto, a relação entre a concentração do íon de hidrogênio e a concentração do molibdato fica dentro da faixa de cerca de 30 a cerca de 120.

Em um outro aspecto, o sensor auto contido aqui descrito inclui ao menos um aditivo do grupo de glicóis de polietileno, glicóis de polipropileno, éteres de polioxietileno alquila, álcoois polivinílicos, ou qualquer combinação entre estes. Os aditivos supra permitem a solubilização dos reagentes para um material em análise específico e dos corantes e também evitam a formação dos agregados fosfomolibdato-corante. Assim, e através da adição dos aditivos supra, pode ser evitada a precipitação das espécies fosfomolibdato-corante as quais resultam em perda de sinal. Em adição, quando os sensores auto contidos são imobilizados em uma matriz polimérica, os compostos supra podem funcionar como plastificantes e podem auxiliar no incremento da permeabilidade da matriz polimérica em relação as espécies em análise (fosfato, neste caso).

Em um aspecto, o polietileno glicol é usado como um aditivo

no sensor auto contido. Em um aspecto, o peso molecular do aditivo de polietileno glicol fica dentro da faixa de cerca de 100 g/mol a cerca de 10.000 g/mol, enquanto que em outro aspecto o peso molecular do polietileno glicol está dentro da faixa de cerca de 200 g/mol a cerca de 4000 g/mol, e em um outro aspecto, o peso molecular do polietileno glicol está dentro de uma faixa de cerca de 400 g/mol a cerca de 600 g/mol. Em um aspecto, a fração em peso do aditivo de polietileno glicol na formulação do sensor fica dentro da faixa de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 20 % em peso, enquanto que em outro aspecto, a fração em peso do aditivo de polietileno glicol na formulação do sensor fica dentro da faixa de cerca de 0,5 % em peso a cerca de 10 % em peso, e em um outro aspecto, a fração em peso do aditivo de polietileno glicol na formulação do sensor fica dentro da faixa de cerca de 1 % em peso a cerca de 5 % em peso.

Em um outro aspecto, o sensor auto contido aqui descrito inclui um amplificador de sinal. O amplificador de sinal pode ser formado do mesmo material que o do modificador de pH, ou pode ser formado de um material diferente. Os amplificadores de sinal podem ser usados para mascarar os isopropilmolibdatos livres que devem ser distinguidos das espécies fosfomolibdato. Se não foram mascarados, os isopropilmolibdatos livres podem formar pares iônicos com os corantes, resultando em um sinal de retorno mais alto ou em um sinal reduzido devido ao fosfato isolado. Exemplos de amplificadores de sinal apropriados incluem, mas não estao limitados a, ácidos oxálicos, ácidos sulfônicos, oxalatos, sulfonatos e quaisquer combinações entre estes.

Em um aspecto, o reagente para um material em análise específico inclui um complexo metálico e um corante. O complexo metálico é selecionado de tal forma que este apresente uma alta especificidade em relação ao material em análise (fosfato, neste caso). Exemplos de complexos metálicos apropriados que podem ser usados incluem os complexos de zinco e os complexos de cobalto. Os complexos metálicos supra ainda incluem ao menos um ligante capaz de coordenar com o cátion metálico. O complexo metal ligante é escolhido de tal forma que este promove alguma preferência geométrica da qual resulte uma ligação seletiva dos anions de um formato em particular. Exemplos de ligantes apropriados incluem as piridinas, as aminas e quaisquer outros ligantes contendo nitrogênio. Em uma forma de realização, foi empregado um complexo de zinco bi-nuclear do ligante de (2,6-Bis(bis(2-piridilmetil)aminometil)-4-metil-fenol) como o reagente para um material em análise específico.

Os corantes metalocrônicos são usados junto com os complexos metálicos. Alguns exemplos de corantes metalocrônicos que podem ser usados com os complexos metálicos incluem os corantes de catecol, os corantes de trifenilmetano, os corantes de tiazina, os corantes de oxazina, os corantes de antraceno,

os corantes azo, os corantes de ftalocianina, e quaisquer combinações entre estes. Alguns exemplos específicos dos corantes metalocrônicos incluem, mas não estão limitados a, violeta de pirocatecol, Murexide, Arsenazo I, Arsenazo III, Antipyrylazo III, Azol, Acido de crômio azul escuro K, BATA (ácido bis-aminofenoxy tetracetico), ácido Cromotropico, e XB-I (3-[3-(2,4-dimetilfenilcarbamoil)-2-hidroxinaftalen]-1-il-azo]-4-hidroxibenzeno ácido sulfônico, sal de sódio.

O modificador de pH para o reagente para um material em análise específico compreende um complexo metálico e um corante metalocrônico é selecionado de tal forma que o pH da formulação de detecção é mantido em pH = 7. Exemplos de modificadores de pH apropriados incluem os tampões biológicos tais como os tampões ou as aminas de Good. Um exemplo de um tampão biológico que pode ser usado inclui, mas não está limitado a, HEPES (ácido 2-[4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil]etanosulfônico). Exemplos de aminas apropriadas incluem, mas não estão limitados a, cicloaminas ou mais especificamente a ciclohexilaminas. A concentração do modificador de pH é selecionada de tal forma que ocorre a transição de cor do corante, ou ocorre uma mudança na absorção, com o contato do complexo metálico e co corante.

Em um aspecto, o sensor auto contido inclui um complexo metálico, um corante e um ácido sulfônico modificador de pH, os quais dissolvidos em um solvente não aquoso. Em um outro aspecto, o sensor auto contido inclui um complexo metálico, um corante e uma amina modificadora de pH, os quais são imobilizados em uma matriz polimérica de modo a formar um dispositivo de estado sólido.

A matriz polimérica do filme sensor é permeável aos materiais em analise selecionados. O filme sensor pode ser seletivamente permeável aos materiais em analise com base no tamanho, isto é, no peso molecular; nas propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas; na fase, isto é, se o material em análise é um líquido, um gás ou um sólido; na solubilidade; na carga iônica; ou na capacidade de inibir a difusão do colóide ou de material particulado. Em um aspecto, os aditivos tais como os glicóis de polietileno, os glicóis de polipropileno, os éteres de polioxietileno alquila, os álcoois polivinílicos, ou qualquer combinação entre estes podem ser adicionados nos sensores auto contidos. Estes aditivos podem auxiliar na aumento da permeabilidade da matriz polimérica em relação as espécies em análise (fosfato, neste caso) através da plastificação da matriz polimérica.

O filme sensor aqui descrito pode ser auto portante ou ainda disposto sobre um substrato tal como vidro, plástico, papel ou metal. O filme sensor pode ser aplicado ou depositado sobre um substrato usando qualquer técnica conhecida pelos peritos na arte, por exemplo, pintura, aspersão, cobertura centrífuga, imersão, pintura em tela, e similares. Em um aspecto, a matriz polimérica é dissolvida em um solvente comum

para o reagente para um material em análise específico e para o modificador de pH e então revestido por imersão sobre uma superfície plástica limpa de modo a formar uma camada fina a qual é então deixada para secar por um período de tempo de diversas horas no escuro. Alternativamente, o reagente para um material em análise específico pode ser aplicado diretamente em um filme polimérico pré-formado.

A concentração da solução usada para revestir a superfície do substrato é mantida baixa, por exemplo, dentro da faixa de cerca de 20 % em peso de sólidos a cerca de 30 % em peso de sólidos, de modo a não afetar adversamente a espessura do filme e as suas propriedades ópticas. Em um aspecto, a espessura do filme fica dentro da faixa de cerca de 1 micron a cerca de 60 micra, em outro aspecto, a espessura do filme fica dentro da faixa de cerca de 2 micra a cerca de 40 micra, em uma outra forma de realização, a espessura do filme fica dentro da faixa de cerca de 5 micra a cerca de 20 micra.

Em um aspecto, o reagente para um material em análise específico é ligado ou é incorporado em um filme sensor, o qual é então disposto em uma mídia óptica em disco tal como um CD ou um DVD.

Em um aspecto, o reagente para um material em análise específico no filme sensor forma pontos sensores quando aplicado no substrato do meio de armazenamento óptico. Tal como ora empregado, "pontos sensores" e "regiões de detecção" são usados de forma intercambiável para descrever materiais sensores dispostos na superfície ou em uma projeção disposta na superfície mas que não penetra a região que contém as informações digitais, de um meio de óptico de armazenagem em uma posição espacial predeterminada para a detecção empregando um drive de mídia óptica. Dependendo da aplicação, os pontos sensores respondem mudanças físicas, químicas e biológica, ou outras, no ambiente. Em alguns aspectos, o filme sensor aplicado na mídia óptica de armazenamento pode ser submetido a um tratamento de modo a formar estes pontos sensores. Os métodos para a aplicação são conhecidos pelas pessoas com perícia na arte e podem incluir os sistemas de mascaramento superficial e as aplicações fotoresistentes tanto positivas quanto negativas. Alternativamente, uma vez que a mídia óptica de armazenamento tenha sido revestida com um filmes polimérico, o reagente para um material em análise específico e o modificador de pH podem ser aplicados como pontos sensores no artigo mídia óptica de armazenamento.

O sensor é então empregado na análise quantitativa e qualitativa da presença das espécies químicas em uma amostra de teste aquosa. Em um aspecto, um método para se determinar a concentração em uma amostra de teste inclui colocar em contato uma amostra de teste com o sensor auto contido aqui descrito, medir a mudança na propriedade óptica do sensor auto contido produzida pelo contato da

amostra de teste com o sensor auto contido de fosfato, e converter a mudança na propriedade óptica na concentração.

A colocação em contato do sensor com a amostra de teste pode ser realizada através de qualquer técnica ou mecanismo apropriado, dependendo de se o sensor se encontra em uma solução ou no estado sólido. Alguns exemplos através dos quais pode ocorrer o contato incluem, mas não estão limitados a, a mistura de uma solução do sensor com uma solução da amostra de teste, a imersão de uma fita do sensor na solução da amostra de teste, pontear um filme sensor em ao menos uma solução da amostra de teste, fazer fluir uma amostra de teste através de um dispositivo de teste que apresenta o sensor, e similares.

Após o contato, é medida uma mudança na propriedade óptica do sensor. A mudança na propriedade óptica pode ser simplesmente quantitativa, tal como uma mudança na cor do sensor. De forma alternativa, a mudança pode ser qualitativa, por exemplo, uma mudança na dispersão elástica ou inelástica, na absorção, na intensidade da luminescência, no tempo de duração da luminescência ou no estado de polarização. A título de exemplo, quando um sensor que apresenta o molibdato de amônio, um corante de tiazina tal como o Azure C, e o ácido para-toluenossulfônico é posto em contato com uma amostra, a cor do sensor muda de violeta para azul e acontece uma mudança no pico de absorção a 650 nm. Medindo-se a mudança no pico de absorção (aumento ou redução), pode ser determinada a absorção.

Em uma forma de realização, as medições das respostas ópticas podem ser realizadas utilizando um sistema óptico, o qual inclui uma fonte de luz branca (tal como uma lâmpada de tungstênio disponibilizada pela comercializada pela Ocean Optics, Inc. de Dunedin, FL) e um espectrômetro portátil (tal como o modelo ST2000 fornecido pela Ocean Optics, Inc. de Dunedin, FL). O espectrômetro é equipado com uma grade de 600 furos/mm marcado a 400 nm e um grupo detector CCD linear. Desejavelmente, o espectrômetro cobre a faixa do espectro de 250 a 800 nm e até 1100 com uma eficiência maior que 30%. A luz da lâmpada é focalizada em um dos braços de uma sonda de reflexão em fibra óptica bifurcada de tipo "seis ao redor de um" (tal como o modelo R400-7-UV/VIS disponibilizada pela Ocean Optics, Inc. de Dunedin, FL). O braço comum da sonda ilumina o material sensor. O segundo braço da sonda é acoplado ao espectrômetro. Para medir a fluorescência, a luz de uma fonte é pré-filtrada de modo a selecionar um comprimento de onda de excitação de interesse. A emissão fluorescente é capturada com o mesmo ajuste mas incluindo um filtro de emissão passa longo. Também podem ser usados outros métodos conhecidos para medir a resposta.

Após medir a mudança na propriedade óptica, a concentração da amostra pode ser determinada através da conversão da mudança na propriedade óptica na concentração do fosfato. Esta conversão pode ser realizada

utilizando uma curva de calibragem. A curva de calibragem pode ser gerada através da medição das mudanças em uma propriedade óptica de um sensor após o contato com amostras de teste de concentrações conhecidas. Após a curva de calibragem ser gerada, a concentração de uma amostra de testes desconhecida pode ser determinada através do uso da curva de calibragem. Em um aspecto, a mudança na absorção do sensor após o contato com a amostra de teste é diretamente proporcional à concentração. Os sensores auto contidos das formas de realização da invenção podem ser usados para detectar as espécies químicas dentro de uma ampla faixa de concentração.

Os filmes podem ser preparados através do depósito da solução polimérica em nos poços de uma placa de vidro ou através de qualquer outro método apropriado conhecido pelas pessoas com proficiência na arte. Como um exemplo, os poços podem ser criados através de uma camada de mascaramento polimérica com adesivo na parte traseira e cortada através de um molde. Os filmes são então expostos a uma quantidade fixa da solução de amostra. Após os filmes serem expostos, é medida a absorção de cada filme utilizando os métodos conhecidos em um comprimento de onda próximo ou no pico máximo de absorção do indicador. A absorção média medida pelos filmes sensores é usada para quantificar a alcalinidade da amostra. Este método está baseado na medição da absorção e também irá funcionar mesmo que todos os filmes mudem de cor. Além disto, em adição as medições colorimétricas, é possível a medição da fluorescência e outras medições ópticas.

Em uma outra forma de realização da invenção, nós descobrimos, de forma inesperada, que a adição de um certo polímero como um aditivo (ou mistura) na formulação do polímero, gera um aumento do sinal caso este polímero esteja com uma certa concentração. Acima e abaixo desta concentração, o efeito é diminuído. Este efeito foi descoberto na aplicação do corante de perclorato de 2-[2-[3-[(1,3-Dihidro-3, 3-dimetil-1-propil- 2H- indol-2-ilideno) etilideno] -2-fenoxy- 1-ciclohexen-1-il] etenil]-3,3-dimethyl-1- propilindolio conhecido como preclorato IR 768. A adição do Nafion resultou na melhoria da resposta relativa do filme sensor quando a mudança do sinal do sensor é normalizada através da absorção remanescente na mais alta concentração em teste.

Um método para se determinar as concentrações através do uso do sensor auto contido pode ser ainda descrito com referência as figuras que acompanham. A figura 1 é uma vista em secção transversal de um sensor auto contido disposto como um filme 30 sobre um substrato 20. O filme 30 inclui um reagente para um material em análise específico 50 e um modificador de pH 60 (figura 3). O reagente para um material em análise específico 50 inclui um sal de molibdênio ou um complexo metálico e um corante.

A figura 2 é uma secção transversal do sensor auto contido

10 em contato com a amostra de teste 40. Um método para colocar em contato o sensor
 10 com a amostra 40 pode ser através de qualquer meio convencional conhecido pelos
 peritos na arte e todo o sensor 10, ou parte deste, pode ficar em contato dom a amostra
 de teste 40.

5 A figura 3 é uma vista em secção transversal do sensor auto
 contido 10 após o contato com a amostra de teste 40, do que resulta uma mudança na
 propriedade óptica do sensor 80. Além disto, a figura 3 ilustra uma porção ampliada da
 mudança na propriedade óptica conseguida através do contato do reagente para um
 material em análise específico 50 e do modificador de pH 60 com a espécie a ser testada
 10 70.

As aplicações para os sensores auto contidos 10 podem incluir, mas não estão limitadas a, análises de substâncias no setor de tratamento de águas, no monitoramento ambiental, no diagnóstico clínico, e em outros setores tais como em processos de mineração e metalúrgicos.

15 A presente invenção será ora descrita mais especificamente e com referência aos exemplos que seguem. Deve ser percebido que os exemplos seguintes são trazidos com os propósitos de ilustração e de descrição; estes não pretendem exaurir ou limitar a invenção em relação a forma precisa descrita.

EXEMPLO 1. SENSOR DE FOSFATO

20 Nos teste que seguem, os produtos de reação foram analisados utilizando a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H [^1H NMR] a spectrometria de massa por cromatografia a gás (GC/MS), e spectrometria por bombardeamento rápido do átomo (FAB). A resposta do dispositivo sensor foi medida usando um espectrômetro Ocean Optics equipado com uma sonda de fibra óptica. A sonda foi orientada com um ângulo dentro de uma faixa de cerca de 45° a cerca de 90° com relação ao dispositivo.

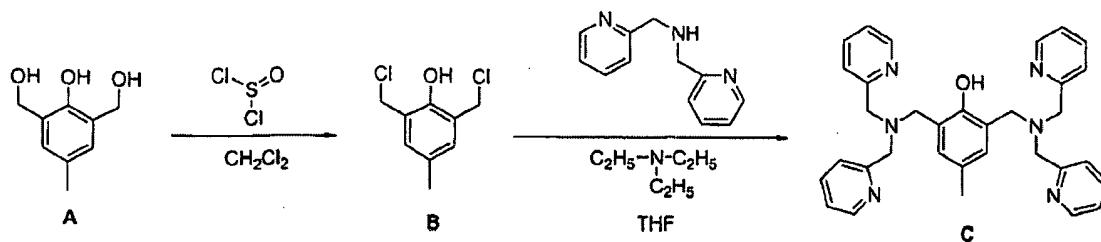
TESTE 1. Síntese do h-BPMP (2,6-Bis(bis(2-piridilmetil)aminometil)-4-metil-fenol)

30 A síntese do h-BPMP foi realizada de acordo com o esquema 1. O 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol (A no esquema 1) foi clorado utilizando o cloreto de tionila em ion diclorometano com 85% de rendimento. O produto 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol (B no esquema 1) foi exposto à amina de bispiridina de modo a produzir o ligante (C no esquema 1) comum rendimento de 70%.

35 Síntese do 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol: Uma suspensão do 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol em 25 ml de diclorometano (DCM) foi adicionada a uma solução de cloreto de tionila em 50 ml de DCM. Após a adição, a mistura foi agitada por 10 minutos. Rapidamente ocorreu uma reação dissolvendo os sólidos. A solução âmbar foi agitada por 48 horas. A realização foi limpada em 100 g de gelo e a camada de água foi neutralizada até o pH = 7 com NaOH. Os materiais orgânicos foram separados e a

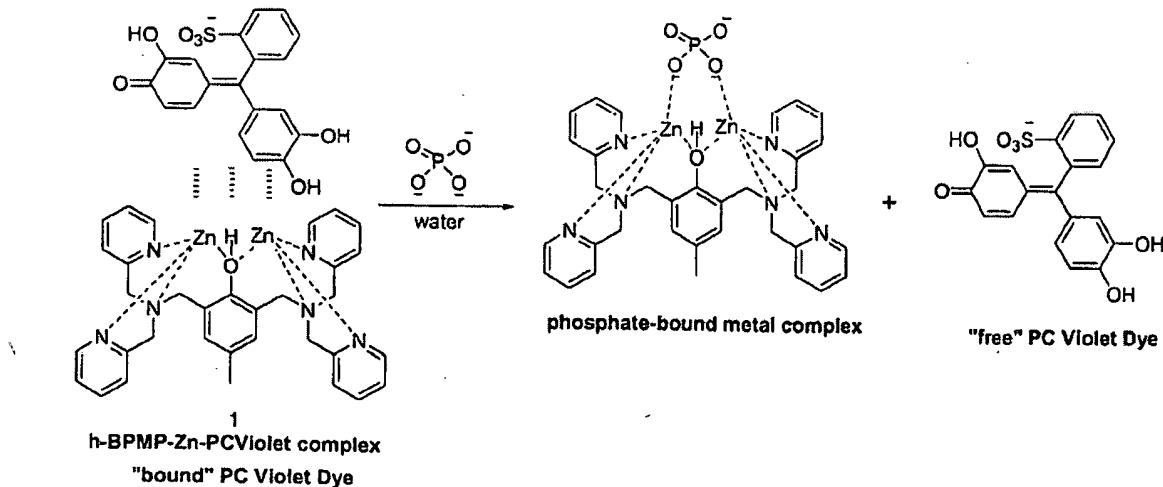
camada aquosa extraída com 3 x 50 ml de DCM. As camadas orgânicas combinadas foram secadas com MS, filtradas e evaporadas até ficarem secas. Isto rendeu 5,2 g (85%) do material B, um óleo âmbar. A ^1H NMR indicou a formação do produto com cerca de 90%. A GCMS mostrou o correto pico iônico molecular (M^+) a 205 m/z. O produto cru da reação supra foi usado neste estado na próxima etapa. O produto não estável foi utilizado dentro das 24 horas seguintes.

Síntese do h-BPMP: O 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol foi dissolvido em 15 ml de THF e tratado sob N₂ com uma solução da amina de bis(2-piridina) e a trietilamina em 5 ml de THF. A adição foi realizada a 0 °C por 1 hora. A suspensão final foi agitada por 48 horas, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo foi tratado com 20 ml de água e extraído com DCM (3 x 30 ml). Os materiais orgânicos filtrado a seco e evaporados. O resíduo foi enxertado em cromato em SiO₂ e purificado com acetona. Isto rendeu 1,71 g (70%) do material C na forma de um sólido âmbar. FAB: mostrou o correto pico iônico molecular (M^+) a 531 m/z. ^1H NMR confirmou o produto correto.



Esquema 1. Síntese do h-BPMP (2,6-Bis(bis(2-piridilmetil)aminometil)-4-metil-fenol)

Nos exemplos que seguem será novamente ilustrada a preparação e o teste dos sensores de fosfato auto contidos, tal como descritos em algumas das formas de realização. O esquema 2 ilustra o mecanismo de detecção do fosfato em uma amostra aquosa de teste, de acordo com o quanto descrito nos exemplos 2 e 3. O esquema 3 ilustra o mecanismo de teste do fosfato em uma amostra aquosa de teste de acordo com o quanto descrito nos exemplo 4 a 14.



Esquema 2. Mecanismo de detecção do fosfato em uma amostra aquosa de teste tal como descrito nos exemplos 2 e 3

TESTE 2. Preparação e teste do sensor compreendendo o complexo h-BPMP-Zn-VioletaPC em Dowanol

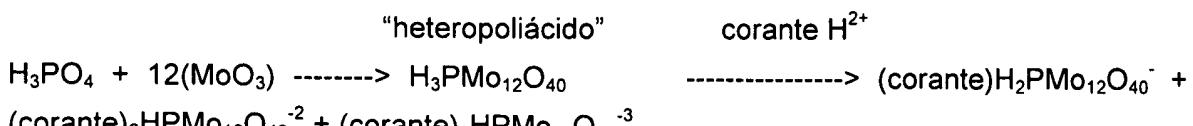
5 Foram preparadas três soluções básicas em 100 ml de
Dowanol: A) ZnBr (FW 145,3), 7,7 mg, 0,053 mmoles; B) h-BPMP (FW=530), 28 mg,
0,053 mmoles; e C) Violeta PC (FW 408,4), 21,5 mg, 0,053 mmoles. Em uma alíquota de
1,0 ml de A foi adicionado 1,0 ml de B seguido por 1,0 ml de C. Nesta mistura foi
10 adicionada uma solução com pH = 7 de ácido 2-[4-(2-hidroxietil)-1-
piperazinil]etanosulfônico (HEPES) em Dowanol obtendo-se uma solução com cor azul
acinzentada. Uma alíquota de 1,0 ml da solução foi diluída com 2 ml de Dowanol e
exposta a uma solução aquosa de PO_4^{3-} em pH=6.9 usando água DI de pH=6.9 como
padrão com 3 min de exposição. O espectro UV-Vis foi indicado como entre 400 - 900
nm.

15 A figura 4 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito.

TESTE 3. Preparação e teste do sensor compreendendo o complexo h-BPMP-Zn-VioletaPC em uma matriz polimérica

Foram preparadas três soluções básicas em 100 ml de Dowanol: A) ZnBr (FW 145,3), 7,7 mg, 0,053 mmoles; B) h-BPMP (FW=530), 28 mg, 0,053 mmoles; e C) Violeta PC (FW 408,4), 21,5 mg, 0,053 mmoles. Em, uma alíquota de 0,6 ml de A foram adicionados 0,6 ml de B seguido por 0,6 ml de C. Nesta mistura foram adicionados 1,8 ml pMMA/pHEMA (1:3) a 20% em Dowanol e 3 % em peso da diciclohexilamina obtendo uma solução azul acinzentada. Uma folha de policarbonato com 5 x 10 cm (0,5 mm de espessura) foi revestida (usando dois filmes presos por fitas da 3 M modelo Scotch Magic com ~12 micra) com a solução supra. A folha revestida supra foi secada em ar por 2 horas e exposta a uma solução aquosa de PO_4^{3-} em pH=6.9 usando água DI de pH=6.9 como padrão com 3 a 5 min de exposição. A leitura do filme foi feita utilizando um espectrômetro da Ocean Optics entre 400 - 900 com um ângulo de 45° ou 90° empregando o policarbonato sobre um papel branco de fundo.

A figura 5 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito. A figura 6 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito e obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.



Esquema 3 Mecanismo de detecção do fosfato em uma amostra aquosa de teste tam

como descrito nos Exemplos 4 a 14

TESTE 4. Preparação e teste do sensor compreendendo Azure C e sal de molibdato em água: reação de violeta a azul

O ácido p-toluenossulfônico (TsOH), o molibdato de amônio e o Azure C foram dissolvidos em água desionizada DI nas concentrações necessárias. Uma solução de 2 ml a 0,05 M de TsOH foi misturada com 0,25 ml de uma solução a 0,068 M de molibdato de amônio seguido de 0,1 ml de uma solução de Azure C (10 mg em 10 ml de água, Aldrich 242187) em uma cubeta descartável com 1 cm. Cerca de 0,5 ml das amostras aquosas de fosfato, com concentrações diferentes, foram adicionadas na solução supra. O espectro UV-Vis foi indicado como entre 400 - 900 nm.

A figura 7 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito. A figura 8 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito e obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.

TESTE 5. Preparação e teste do sensor compreendendo Azure B e sal de molibdato em água: reação de violeta a azul

O ácido p-toluenossulfônico (TsOH), o molibdato de amônio e o Azure B foram dissolvidos em água desionizada DI nas concentrações necessárias. Uma solução de 2 ml a 0,05 M de TsOH foi misturada com 0,25 ml de uma solução a 0,068 M de molibdato de amônio seguido de 0,1 ml de uma solução de Azure B (4 mg em 10 ml de água, Aldrich 227935) em uma cubeta descartável com 1 cm. Cerca de 0,5 ml das amostras aquosas de fosfato, com concentrações diferentes, foram adicionadas na solução supra. O espectro UV-Vis foi indicado como entre 400 - 900 nm.

A figura 9 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito.

TESTE 6. Preparação e teste do sensor compreendendo Azure B e sal de molibdato em água: reação de azul para violeta

O ácido p-toluenossulfônico (TsOH), o molibdato de amônio e o Azure B foram dissolvidos em água desionizada DI nas concentrações necessárias. Uma solução de 2 ml a 0,05 M de TsOH foi misturada com 0,25 ml de uma solução a 0,068 M de molibdato de amônio seguido de 0,1 ml de uma solução de Azure B (4 mg em 10 ml de água, Aldrich 227935) em uma cubeta descartável com 1 cm. Cerca de 0,5 ml das amostras aquosas de fosfato, com concentrações diferentes, foram adicionadas na solução supra. O espectro UV-Vis foi indicado como entre 400 - 900 nm.

A figura 10 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito e obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.

TESTE 7. Preparação e teste do sensor compreendendo Azul de Cresil Brilhante e sal de

molibdato em água: reação de azul para violeta

O ácido p-toluenossulfônico (TsOH) foi dissolvido em água desionizada DI nas concentrações necessárias. Uma solução a 0,0068 M de molibdato de amônio (em TsOH a 0,154 M) foi misturada com 0,1 ml da solução a 0,178mM de BCB (Aldrich 858374) (em TsOH a 0,166 M) em uma cubeta descartável com 1 cm.
5 Cerca de 2 ml das amostras aquosas de fosfato, com concentrações diferentes, foram adicionadas na solução supra. O espectro UV-Vis foi indicado como entre 400 - 900 nm.

A figura 11 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito é obtida através da marcação dos pontos de absorção a 622 nm, como uma função da concentração do fosfato.
10

TESTE 8. Preparação e teste do sensor compreendendo Azure B e sal de molibdato em água: calibragem para uma faixa de baixa concentração

Uma amostra de 20 ml de ortofosfato (contendo de 0 a 800 ppb de fosfato como PO_4) foi disposta em uma cubeta de 2 polegadas, cujo comprimento óptico da trajetória era de 2,43 cm. Então, 0,914 g de Azure B a 0,174 mM (em 1,54 mol/kg de TsOH) e 1,063 g a 0,068 mol/kg de molibdato de amônio (em 1,54 mol/kg de TsOH) foram adicionados na cubeta. A absorção a 650 nm com o DR2000 da Hach foi medido três minutos após os reagentes terem sido adicionados na amostra.
15

A figura 12 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato. O coeficiente molar de extinção para este método foi calculado a partir da inclinação da curva de calibragem como sendo de 140700 l/(mol cm).
20

TESTE 9. Determinação da concentração de fosfato em uma amostra de água de batoque com um sensor compreendendo o sal de molibdato e Azure B
25

O ácido p-toluenossulfônico (TsOH), o molibdato de amônio e o Azure B foram dissolvidos em água desionizada DI nas concentrações necessárias. Uma solução de 2 ml a 0,02 M de TsOH foi misturada com 0,25 ml de uma solução a 0,034 M de molibdato de amônio seguido de 0,1 ml de uma solução de Azure B (4 mg em 10 ml de água) em uma cubeta descartável com 1 cm. Cerca de 0,5 ml da amostra de água de batoque foi adicionada na solução supra. O espectro UV-Vis foi indicado como entre 400 - 900 nm. A curva de calibragem foi obtida a partir de soluções padrão de fosfato preparadas a partir de uma grade ACS de trisódio fosfato, a qual foi padronizada através do método Hach PhosVer 3: $[\text{PO}_4]/\text{ppm} = -2,867 \cdot A_{650} + 5,915$. A concentração de fosfato desconhecida na amostra foi determinada como sendo de 1,45 ppm. Este valor confirmou o valor de 1,47 ppm analisado pelo ICP e de 1,25 ppm através do método Hach. Foi realizada uma inspeção em relação a outros contaminantes nesta amostra de água utilizando um espectrômetro de emissão ICP. As espécies em maior
30
35

quantidade eram: Ca, 62 ppm; Mg, 16 ppm; Si, 5.2 ppm.

TESTE 10. Preparação e teste do sensor compreendendo Azure B e sal de molibdato em uma matriz polimérica

O molibdato de amônio e o Azure B foram dissolvidos de água desionizada ou em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM) nas concentrações necessárias. Em 0,15 ml de uma solução a 9,12 mM de Azure B foram adicionados 0,05 mL do molibdato de amônio a 0,68 M, e 0,33 g de TsOH em 5 g de solução a 20% de pHEMA em Dowanol. O dispositivo sensor foi preparado por meio do revestimento de fluxo de uma folha de policarbonato com uma fina camada da mistura química e deixada para secar por um período de diversas horas no escuro. A espessura final do filme era de entre 5 e 20 micra. O dispositivo sensor foi exposto a cerca de 50 µL das amostras aquosas do fosfato com diversas concentrações através do gotejamento sobre a superfície do filme. A amostra líquida foi removida 2 minutos após a amostra ser gotejada e secada através de um fluxo de ar constante. O dispositivo sensor foi então medido em relação a resposta do fosfato. O dispositivo foi colocado em uma sala escura sobre uma superfície plana. A resposta do dispositivo sensor foi medida usando um espectrômetro equipado com uma sonda de fibra óptica. A sonda estava orientada com um ângulo de 90° com relação ao dispositivo. O policarbonato foi disposto sobre papel branco como fundo.

A figura 13 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito. A figura 14 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito, obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.

TESTE 11. Preparação e teste do sensor compreendendo Verde de Malachite e sal de molibdato em uma matriz polimérica

Verde de Malachite (8 mg), TsOH (105 mg) e 0,050 ml de uma solução de molibdato de amônio a 0,51 M foram misturados em 2,5 g uma solução a 20% de pHEMA. O dispositivo sensor foi preparado por meio do revestimento de fluxo de uma folha de policarbonato com uma fina camada da mistura química e deixada para secar por um período de diversas horas no escuro. A espessura final do filme era de entre 5 e 20 micra. O dispositivo sensor foi exposto a cerca de 50 µL das amostras aquosas do fosfato com diversas concentrações através do gotejamento sobre a superfície do filme. A amostra líquida foi removida 2 minutos após a amostra ser gotejada e secada através de um fluxo de ar constante. O dispositivo sensor foi então medido em relação a resposta do fosfato. O dispositivo foi colocado em uma sala escura sobre uma superfície plana. A resposta do dispositivo sensor foi medida usando um espectrômetro equipado com uma sonda de fibra óptica. A sonda estava orientada com um ângulo de 90° com relação ao dispositivo. O policarbonato foi disposto sobre papel branco como

fundo.

A figura 15 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito. A figura 16 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito, obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.

TESTE 12. Preparação e teste do sensor compreendendo Azul Básico e sal de molibdato em uma matriz polimérica

Azul Básico (5 mg), TsOH (105 mg) e 0,025 ml de uma solução de molibdato de amônio a 0,51 M foram misturados em 2,5 g uma solução a 20% de pHEMA. O dispositivo sensor foi preparado por meio do revestimento de fluxo de uma folha de policarbonato com uma fina camada da mistura química e deixada para secar por um período de diversas horas no escuro. A espessura final do filme era de entre 5 e 20 micra. O dispositivo sensor foi exposto a cerca de 20 μL das amostras aquosas do fosfato com diversas concentrações através do gotejamento sobre a superfície do filme. A amostra líquida foi removida 2 minutos após a amostra ser gotejada e secada através de um fluxo de ar constante. O dispositivo sensor foi então medido em relação a resposta do fosfato. O dispositivo foi colocado em uma sala escura sobre uma superfície plana. A resposta do dispositivo sensor foi medida usando um espectrômetro equipado com uma sonda de fibra óptica. A sonda estava orientada com um ângulo de 90° com relação ao dispositivo. O policarbonato foi disposto sobre papel branco como fundo.

A figura 17 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito. A figura 18 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito, obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.

TESTE 13. Preparação e teste do sensor compreendendo azul de metileno e sal de molibdato em uma matriz polimérica

Em 2,5 g de uma solução a 20% de pHEMA em um éter de hidroxila baseado em solvente foram adicionados 2 mg de azul de metileno, 5 mg de oxalato de sódio, 10 μl do $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 0,64 M e 105 mg de TsOH. A mistura foi agitada a 21 °C no escuro até que todos os sólidos estivessem dissolvidos. O dispositivo foi preparado por meio do revestimento de uma folha plástica limpa com uma fina camada da mistura química e deixada para secar por um período de diversas horas no escuro. A espessura final do filme era de entre 5 e 20 micra. O dispositivo sensor foi exposto a cerca de 50 μL das amostras aquosas do fosfato com diversas concentrações. O tempo de exposição foi, em geral, de cerca de 120 segundos. A amostra de água foi então removida e o filme foi secado através de um fluxo de ar constante. O dispositivo sensor foi então medido em relação a resposta do fosfato. O dispositivo foi colocado em

uma sala escura sobre uma superfície plana. A resposta do dispositivo sensor foi medida usando um espectrômetro equipado com uma sonda de fibra óptica. A sonda estava orientada com um ângulo de 90° com relação ao dispositivo. O policarbonato foi disposto sobre papel branco como fundo.

A figura 19 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito. A figura 20 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito, obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.

TESTE 14. Preparação e teste do sensor compreendendo Azul Básico e sal de molibdato em uma matriz polimérica plastificada

Azul Básico 3 (9 mg), TsOH (672 mg), polietileno glicol 400 (302 mg), molibdato de amônio (0,076 ml de uma solução aquosa a 0,68 M) e oxalato de sódio (24 mg) M foram misturados em 10,0 g uma solução a 20% de pHEMA. O dispositivo sensor foi preparado por meio de impressão em tela sobre um substrato de policarbonato com uma camada fina da mistura química e deixado para secar a 70 °C por 5 minutos. O sensor foi então armazenado no escuro e a temperatura ambiente e sob umidade ambiente por um período de 11 dias. A espessura final do filme era de entre 5 e 20 micra. O dispositivo sensor foi exposto a cerca de 20 µl das amostras aquosas do fosfato com diversas concentrações através de gotejamento sobre o filme. A amostra de água foi removida 2 minutos após o depósito da amostra e secado através de um fluxo de ar constante. O dispositivo foi colocado em uma sala escura sobre uma superfície plana. A resposta do dispositivo sensor foi medida usando um espectrômetro equipado com uma sonda de fibra óptica. A sonda estava orientada com um ângulo de 75° com relação ao dispositivo. O policarbonato foi disposto sobre papel branco como fundo.

A figura 21 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do fosfato para o dispositivo descrito. A figura 22 mostra a curva de calibragem para o dispositivo descrito, obtida através da marcação dos pontos de absorção a 650 nm, como uma função da concentração do fosfato.

EXEMPLO 2. SENSOR DE MOLIBDATO

Em 10,0 g de uma solução a 20% de pHEMA (peso molecular 300.000) em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM) foram adicionados 20 mg de vermelho de Bromopirogalol e 40 mg de ácido para-toluenossulfônico. Após agitar por 1 hora, forma adicionados 200 mg de cloreto de benzoldimetiltetradecilamonio (Zephiramine). Após uma agitação adicional por 1 hora, foram adicionados 40 mg de ácido L-ascórbico e a mistura agitada em temperatura ambiente até que todos os sólidos fossem dissolvidos (mínimo de 12 horas).

O filme sensor foi preparado por meio do revestimento de uma folha plástica limpa com uma fina camada da mistura química e deixada para secar

por um período de diversas horas no escuro. A espessura final do filme era de entre 10 e 20 micra.

O filme sensor foi exposto a cerca de 30 μ l das amostras aquosas do molibdato com diversas concentrações. O tempo de exposição foi, em geral, de cerca de 120 segundos. A amostra de água foi então removida e o filme foi secado através de um fluxo de ar constante. O dispositivo sensor foi então medido em relação a resposta ao molibdato.

O filme sensor foi colocado em uma sala escura sobre uma superfície plana. A resposta do filme sensor foi medida usando um espectrômetro da Ocean Optics equipado com uma sonda de fibra óptica. A sonda estava orientada com um ângulo de 90° com relação ao dispositivo.

A figura 23 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do molibdato para o filme sensor descrito. A figura 24 mostra as curvas típicas de resposta para o filme sensor descrito.

EXEMPLO 3. SENSOR DE MAGNÉSIO

Preparação da mistura química: Em 10,0 g de uma solução a 20% de pHEMA (peso molecular 300.000) em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM) foram adicionados 50 mg de azul de Xylidyl 1, sal de sódio e 300 mg de brometo de tetrabutilâmônio (TBAB). Após agitação por 1 hora, forma adicionados 500 mg de uma solução a 40% (peso/peso) de polietilenoimina (baixo peso molecular Mn de aproximadamente 1000, livre de água) em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM). Após uma agitação adiciona de 1 hora, foram adicionados 400 mg de ácido de etileno glicol-bis(aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético, sal de tetrasodio (EGTA-Na4) e a mistura foi agitada em temperatura ambiente até que todos os sólidos fossem dissolvidos (mínimo de 12 horas).

A figura 25 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes do magnésio para o filme sensor descrito. A figura 26 mostra as curvas típicas de resposta para o filme sensor descrito.

EXEMPLO 4. SENSOR DE DUREZA

Preparação da mistura química: Em 10,0 g de uma solução a 20% de pHEMA (peso molecular 300.000) em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM) foram adicionados 50 mg de azul de Xylidyl 1, sal de sódio e 500 mg de uma solução a 40% (peso/peso) de polietilenoimina (baixo peso molecular Mn de aproximadamente 1000, livre de água) em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM). A mistura foi agitada em temperatura ambiente até que todos os sólidos fossem dissolvidos (mínimo de 12 horas).

A figura 27 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes de dureza para o filme sensor descrito. A figura 28 mostra as curvas típicas de resposta para o filme sensor descrito.

EXEMPLO 5. SENSOR DE CÁLCIO

Preparação da mistura química: Em 10,0 g de uma solução a 20% de pHEMA (peso molecular 300.000) em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM) foram adicionados 25 mg de Clorofosfonazo III e 200 mg do ácido para-toluenossulfônico. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 1 hora antes de que fossem adicionados 60 mg do cloreto de tridodecilmetilamonio (TDMAC). A mistura foi agitada em temperatura ambiente até que todos os sólidos fossem dissolvidos (mínimo de 12 horas).

A figura 29 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes de dureza para o filme sensor descrito. A figura 30 mostra as curvas típicas de resposta para o filme sensor descrito.

EXEMPLO 6. SENSOR DE SULFITO

Preparação da mistura química: Em 10,0 g de uma solução a 20% de pHEMA (peso molecular 300.000) em 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM) foram adicionados 8 mg de Verde Brilhante e 120 mg de brometo de tetrabutilamônio (TBAB). A mistura foi agitada em temperatura ambiente até que todos os sólidos fossem dissolvidos (mínimo de 12 horas).

A figura 31 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes de sulfito para o filme sensor descrito. A figura 32 mostra as curvas típicas de resposta para o filme sensor descrito.

EXEMPLO 7. SENSOR DE SULFITO II

(preparado para suportar amostras de água com pH alto e altamente alcalinas)

A exemplo que segue serve para ilustrar como é possível tamponar um filme químico (sulfito) através de revestimento de um primeiro filme com um segundo filme tampão. O filme de duas camadas fornece um método o qual permite a medição de um material em análise desejado (sulfito) em um ambiente extremo em água (pH muito alto (pH 12) e com alcalinidade alta (1000 mg/l alcalinidade M)). Sem o revestimento do primeiro filme pelo segundo filme tampão, o filme sensor tende a responder ao pH alto da amostra de água e não ao material em análise (sulfito).

Preparação da mistura química I: Em 10,0 g de uma solução a 20% de pHEMA (peso molecular 300.000) em uma mistura a 65/35 % em peso entre o éter de di(etileno gliocl) metila (Dowanol DM) e o 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM), foram adicionados 8 mg de Verde Brilhante e 120 mg de brometo de tetrabutilamônio (TBAB), e 36 mg de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) dissolvido em 200 ml de água. A mistura foi agitada em temperatura ambiente até que todos os sólidos fossem dissolvidos (mínimo de 12 horas). O filme sensor foi preparado por meio do revestimento de uma folha plástica limpa com uma fina camada da mistura química e deixada para secar por um período de diversas horas no escuro. A espessura final do filme era de

entre 5 e 20 micra.

Preparação da mistura química II: Em 10,0 g de uma solução a 20% de pHEMA (peso molecular 300.000) em uma mistura a 65/35 % em peso entre o éter de di(etileno gliocl) metila (Dowanol DM) e o 1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM), foram adicionados 8 mg de Verde Brilhante e 120 mg de brometo de tetrabutilâmônio (TBAB), e 36 mg de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) dissolvido em 200 ml de água. A mistura foi agitada em temperatura ambiente até que todos os sólidos fossem dissolvidos (mínimo de 12 horas). A mistura química II foi aplicada como revestimento sobre o filme a partir da mistura química I seca preparado sobre uma superfície plástica limpa e foi deixada para secar por um período de diversas horas no escuro. A espessura final do filme era de entre 10 e 40 micra.

A figura 33 mostra um típico conjunto de espectros para concentrações diferentes de sulfito para o filme sensor descrito. As concentrações de sulfito foram preparadas em uma matriz de água altamente alcalina (1000 mg/l alcalinidade M) e com alto pH (pH 12). A figura 34 mostra as curvas típicas de resposta para o filme sensor descrito.

EXEMPLO 8. SENSOR DE ALCALINIDADE

O ácido utilizado neste exemplo foi o ácido paratoluenossulfônico e o indicador usado era o verde de bromocresol ($\text{pK}_a = 4,9$ em fase aquosa). As composições da solução polimérica estão listadas na Tabela 2. Os filmes foram preparados através do depósito de 8 μl da solução polimérica nos poços da placas de vidro. Os poços (5,4 mm de diâmetro e 0,32 mm de profundidade) foram criados a partir de uma camada de mascaramento de polímero com fundo em adesivo e cortadas por meio de um molde de corte. A camada de mascaramento não foi removida durante o teste. A absorção média a 650 nm foi usada para quantificar a alcalinidade total da amostra. A curva de calibração é mostrada na figura 35.

Tabela 2 - Composição da solução polimérica

Ponto No.	TsOH (%)	pHEMA = 10 %
1	0,08	BCG = 0,1 %
2	0,16	CTAMB = 0,2 %
3	0,32	
4	0,40	
5	0,48	
6	0,64	

EXEMPLO 9. SENSOR DE CLORO

Em uma forma de realização, o polímero Nafion foi adicionado na formulação do sensor. A adição do Nafion resultou em uma melhora na

resposta relativa do filme sensor quando a mudança de sinal do sensor é normalizada pela absorção remanescente na mais alta concentração testada. Acima e abaixo desta concentração, o efeito foi reduzido. Um indicador apropriado é o perclorato de 2-[2-[3-[(1,3-Dihidro-3, 3-dimetil-1-propil- 2H- indol-2-ilideno) etilideno] -2-fenoxi-1-ciclohexen-1-il] etenil]-3,3-dimetil-1-propilindolio, conhecido por perclorato IR 768.

A figura 36 mostra a melhora na sensibilidade de resposta quando medida a 566 nm através da adição de quantidades cada vez maiores da solução de Nafion em 2000 µl da formulação de corante. Esta melhoria pode ser transformada em gráfico conforme o sinal do sensor mediante exposição a 2 ppm de cloro, tal como ilustrado na figura 37. Esta figura demonstra a existência de uma região crítica não intuitiva de concentração de Nafion em pHEMA quando se obtém a resposta máxima do sensor.

Apesar da invenção ter sido descrita e ilustrada a partir das suas formas típicas de realização, esta não deve ser entendida como estando limitada pelos detalhes mostrados, uma vez que podem ser feitas diversas modificações e substituições sem com isto fugir de qualquer modo do espírito da presente descrição. Deste modo, outras modificações e equivalentes da quanto aqui descrito poderão ocorrer aos pessoas condecoradas da arte através do emprego de não mais que testes de rotina, e todas estas modificações e equivalentes acredita-se estejam contidos no escopo da descrição, tal como definido pelas reivindicações em anexo.

Reivindicações

1. Método para medir quantitativamente a concentração de uma espécie química em uma solução de amostra através de um filme sensor, o dito método compreendendo:

- 5 - colocar em contato a dita amostra com um filme sensor auto contido;
- medir a mudança em uma propriedade óptica de dito filme sensor auto contido, produzida pelo contato de dita amostra com o dito filme sensor auto contido; e
- converter a dita mudança na propriedade óptica em dita concentração.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é auto contido de modo que este não precisa de reagentes auxiliares de forma do filme para medir a concentração das espécies químicas e sendo que a resposta óptica nas faixas do espectro UV, visível ou próxima ao IR com a dita mudança na propriedade óptica compreendem uma mudança na dispersão elástica, na dispersão inelástica, na absorção, na intensidade da luminescência, no tempo de duração da luminescência ou no estado de polarização e a dite conversão é realizada através do uso de uma curva de calibragem.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é preparado através do revestimento de uma superfície plástica limpa através de uma camada fina de uma mistura química sendo deixada para secar, o dito filme apresentando uma espessura entre 10 e 20 micra.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, ainda compreendendo preparar um filme sensor de hidrogel que apresenta uma composição química a qual compreende um indicador que muda as suas propriedades ópticas mediante a exposição às espécies químicas da solução de amostra e da exposição do filme a uma quantidade fixa da solução de amostra.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, ainda compreendendo medir a absorção do filme em um comprimento de onda próximo ao do pico de absorção máxima (λ_{max}) do indicador usando um equipamento de varredura óptica; e quantificar a concentração das espécies químicas na solução de amostra utilizando a absorção média medida a partir do filme sensor.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, no qual a composição química adicionada nos filmes de hidrogel compreende um sal ou surfactante orgânicos e um ácido.

7. Método, de acordo com a reivindicação 5, no qual o filme sensor compreende ao menos um reagente para um material em análise específico, o qual compreende um sal de molibdato e um corante e um modificador de pH compreendendo ao menos um ácido sulfônico.

8. Método, de acordo com a reivindicação 5, no qual o

indicador é imobilizado no filme de hidrogel através da formação de um par iônico entre o indicador e amônio quaternário, fosfônio quaternário, imidazólio quaternário, piridio quaternário, piridinio quaternário ou íon sulfônio quaternário, sendo que a concentração do sal de amônio quaternário, de fosfônio quaternário, de imidazólio quaternário, de piridio quaternário, de piridinio quaternário ou do íon sulfônio quaternário é substancialmente mais alta que a quantidade estequiométrica necessária para a formação do par iônico com o indicador.

5

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, no qual a concentração do sal de amônio quaternário, do sal de fosfônio quaternário, do sal de imidazólio quaternário, do sal de piridio quaternário, do sal de piridinio quaternário ou do sal do íon sulfônio quaternário é de cerca de 5-1000 vezes maior que as quantidades estequiométricas relativas ao indicador.

10

10. Método, de acordo com a reivindicação 5, no qual o indicador tem o pH modificado no filme de hidrogel através do uso de um ácido selecionado do grupo que consiste de ácido sulfônico, ácido fosfônico, ácido carboxílico e fenol, sendo que a concentração do acido é substancialmente maior que a quantidade estequiométrica necessária para formar o par iônico com o indicador.

15

11. Método, de acordo com a reivindicação 5, no qual o filme sensor é selecionado do grupo que consiste de um sensor de fosfato, um filme sensor de molibdato, um filme sensor de magnésio, um filme sensor de dureza, um filme sensor de cálcio, um filme sensor de alcalinidade e um filme sensor de cloro.

20

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filmes sensor de molibdato, o qual é preparado através da adição de Vermelho de Bromopirogalol, um filme sensor de cálcio preparado através da adição de Clorofosfonazo III, ácido para-toluenossulfônico e cloreto de benzildimetiltetradecilamonio (Zephiramine) em pHEMA.

25

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de magnésio, o qual é preparado através da adição de Azul de Xilidil 1, sal de sódio e brometo de tetrabutilamonio (TBAB) polietilamina, ácido de etileno glicol-bis(aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético, sal de tetrasodio (EGTA-Na₄) em pHEMA.

30

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de dureza, o qual é preparado através da adição de corantes oxazina, tiazina, azo, trifenilmetano, cianina, carbocianina ou inolina, sal metálico e polialquilenoimina em pHEMA.

35

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de molibdato, cálcio ou sulfito, o qual é preparado através da adição de um corante oxazina, tiazina, azo, trifenilmetano, cianina, carbocianina ou

inolina, ácido sulfônico, ácido fosfônico, ácido carboxílico ou um fenol em um amônio quaternário, fosfônio quaternário, piridinio quaternário, pirrolidinio quaternário ou sal de sulfonio em pHEMA (peso molecular 300.000).

5 16. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de sulfito, o qual é preparado através da adição de Verde Brilhante e brometo de tetrabutilamonio (TBAB) em pHEMA.

10 17. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de cloro, o qual é preparado através da adição de Nafion em um corante oxazina, tiazina, azo, trifenilmetano, cianina, carbocianina ou inolina em pHEMA.

15 18. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de fosfato, o qual é preparado com ao menos um reagente para um material em análise específico compreendendo um complexo metálico e um corante, um modificador de pH compreendendo ao menos um ácido sulfônico e ao menos um solvente não aquoso.

20 19. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de duas camadas, preparado através da sobreposição de um filme contendo um corante oxazina, tiazina, azo, trifenilmetano, cianina, carbocianina ou inolina, um amônio quaternário, fosfônio quaternário, imidazólio quaternário, piridio quaternário, piridinio quaternário ou um sal de sulfônio e um sal metálico de fosfato em pHEMA, com um segundo filme contendo um amônio quaternário, fosfônio quaternário, imidazólio quaternário, piridio quaternário, piridinio quaternário ou um sal de sulfônio e um sal metálico de fosfato em pHEMA.

25 20. Método, de acordo com a reivindicação 1, ainda compreendendo adicionar um aditivo polimérico durante a formação do filme sensor de hidrogel, o dito aditivo sendo Nafion para a criação de um filme sensor para a medição do cloro.

30 21. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual o filme sensor é um filme sensor de cloro e um aditivo polimérico super ácido tal como o Nafion e o indicador é o perclorato de 2-[2-[3-[(1,3-Dihidro-3,3-dimetil-1-propil-2H-indol-2-ilideno)etilideno]-2-fenoxy-1-ciclohexen-1-il]etenil]-3,3-dimetil-1-propilindolio.

22. Método para medir quantitativamente a concentração de espécies químicas em uma solução de amostra através de uma pluralidade de filmes sensores, o dito método compreendendo:

35 - preparar uma pluralidade de filmes sensores de hidrogel os quais mudam as suas propriedades ópticas na faixa do espectro ultravioleta, visível ou próximo ao IR mediante a exposição às espécies químicas na solução de amostra, na solução de amostra, sendo que a composição química adicionada nos filmes de hidrogel

compreende um indicador de pH, um surfactante, e um ácido;

- variar a concentração do ácido em cada um dentre a pluralidade de filmes de acordo com um padrão determinado;
- expor os filmes a uma quantidade fixa a solução de amostra;
- 5 - medir a absorção dos filmes em um comprimento de onda próximo ao pico máximo de absorção do indicador, utilizando um equipamento de varredura óptica; e
- quantificar a concentração das espécies químicas utilizando a absorção média medida a partir dos filmes sensores.

23. Método, de acordo com a reivindicação 22, no qual os filmes sensores são filmes sensores de alcalinidade e sendo que a concentração do ácido no filme que apresenta a menor concentração de ácido é de cerca de 0,8% em peso com relação ao pHEMA seco (hidrogel), e que a concentração do ácido no filmes que apresenta a maior concentração de ácido é de cerca de 35% em peso com relação ao pHEMA seco.

15 24. Sensor auto contido, compreendendo:

- ao menos um reagente para um material em análise específico compreendendo um sal de molibdato e um corante; e
- um modificador de pH compreendendo ao menos um ácido sulfônico.

25 25. Sensor auto contido, de acordo com a reivindicação 24, no qual o dito corante compreende ao menos um dentro o grupo que consiste de corantes azo, corantes de oxazina, corantes de tiazina, corantes de trifenilmetano, e quaisquer combinações entre estes.

26. Sensor auto contido, de acordo com a reivindicação 24, ainda compreendendo ao menos um aditivo do grupo que consiste de glicóis de polietileno, glicóis de polipropileno, éteres de alquila polioxietileno, álcoois polivinílicos, e quaisquer combinações entre estes.

30 27. Sensor auto contido, de acordo com a reivindicação 24, ainda compreendendo um amplificador de sinal que compreende ao menos um dentro o grupo que consiste de ácidos oxálicos, ácidos sulfônicos, oxalatos, sulfonatos, e quais combinações entre estes.

28. Sensor auto contido, de acordo com a reivindicação 27, no qual o dito amplificador de sinal e o dito modificador de pH são formados do mesmo material.

29. Sensor auto contido, de acordo com a reivindicação 24, ainda compreendendo uma matriz polimérica.

35 30. Sensor auto contido, de acordo com a reivindicação 29, no qual a matriz polimérica compreende ao menos um hidrogel do grupo que consiste de poli(hidroxietilmacrilatos), poli(metilmacrilatos), poli(ácidos acrílicos), poli(ácidos

metacrilicos), poli(metacrilato de glicerila), poli(álcocois vinílicos), poli(óxidos de etileno), poli(acrilamidas), poli(N-acrilamidas), poli(N,N-dimetilaminopropil-N'-acrilamida), poli(etileno iminas), poli(acrilatos) de sódio/potássio, polissacarídeos, poli(pirrolidona de vinila) e os copolímeros destes.

31. Sensor de fosfato auto contido, compreendendo:

- ao menos um reagente para um material em análise específico compreendendo um complexo metálico e um corante;
 - um modificador de pH compreendendo ao menos um ácido sulfônico; e
 - ao menos um solvente não aquoso.

10 32. Sensor de fosfato auto contido, de acordo com a reivindicação 31, no qual o dito complexo metálico compreende ao menos um dentre o grupo que consiste de complexos metálicos de zinco, complexos metálicos de cobre, e qualquer combinação entre estes.

33. Sensor de fosfato auto contido, de acordo com a reivindicação 31, no qual o corante compreende ao menos um do grupo que consiste de corantes de catecol, os corantes de trifenilmetano, os corantes de tiazina, os corantes de oxazina, os corantes de antraceno, os corantes azo, os corantes de ftalocianina, e quaisquer combinações entre estes.

34. Sensor de fosfato auto contido, de acordo com a
20 reivindicação 31, ainda compreendendo uma matriz polimérica.

35. Sensor de fosfato auto contido, de acordo com a reivindicação 34, no qual a dita matriz polimérica compreende ao menos um hidrogel do grupo que consiste de poli(hidroxietilmétacrilatos), poli(metilmétacrilatos), poli(ácidos acrílicos), poli(ácidos metacrílicos), poli(metacrilato de glicerila), poli(álcoois vinílicos), poli(óxidos de etileno), poli(acrilamidas), poli(N-acrilamidas), poli(N,N-dimetilaminopropil-N'-acrilamida), poli(etileno iminas), poli(acrilatos) de sódio/potássio, polissacarídeos, poli(pirrolidona de vinila) e os copolímeros destes.

30 36. Sensor usado para determinar a concentração de espécies químicas em uma amostra com trações de concentração, o sensor compreendendo um filme sensor de hidrogel compreendendo um amônio quaternário, fosfônio quaternário, imidazólio quaternário, piridio quaternário, piridinio quaternário ou um sal de sulfônio quaternário e um indicador, corante, pigmento ou reagente e/ou as suas combinações, sendo que o indicador, corante, pigmento ou reagente e/ou as suas combinações mudam uma sua propriedade óptica dentro da faixa de espectro ultravioleta, visível ou próxima ao infravermelho quando são expostos às espécies químicas na solução de amostras, e sendo que o indicador é imobilizado no filme de hidrogel através da formação de um par iônico com o amônio quaternário, fosfônio quaternário, imidazólio quaternário, piridio quaternário, piridinio quaternário ou o sal de

sulfônio, sendo que a concentração do sal de amônio quaternário é substancialmente maior que a quantidade estequiométrica necessária para a formação do par iônico.

1/27

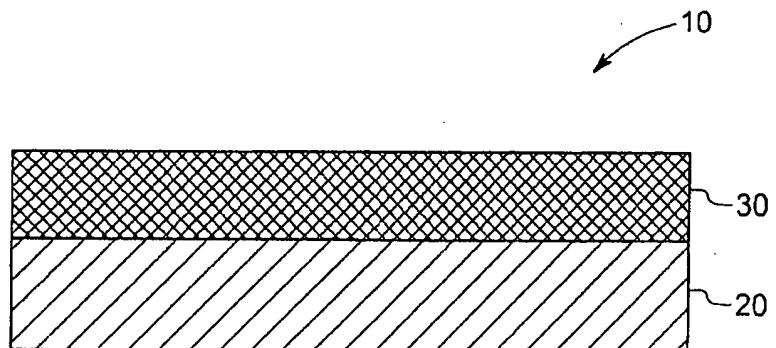


FIG. 1

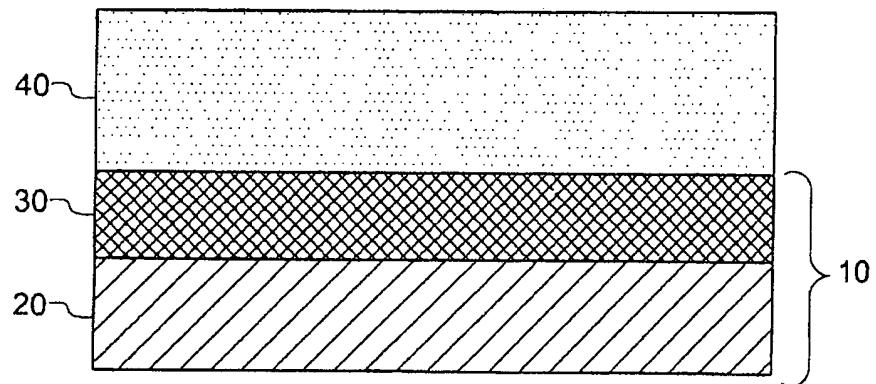
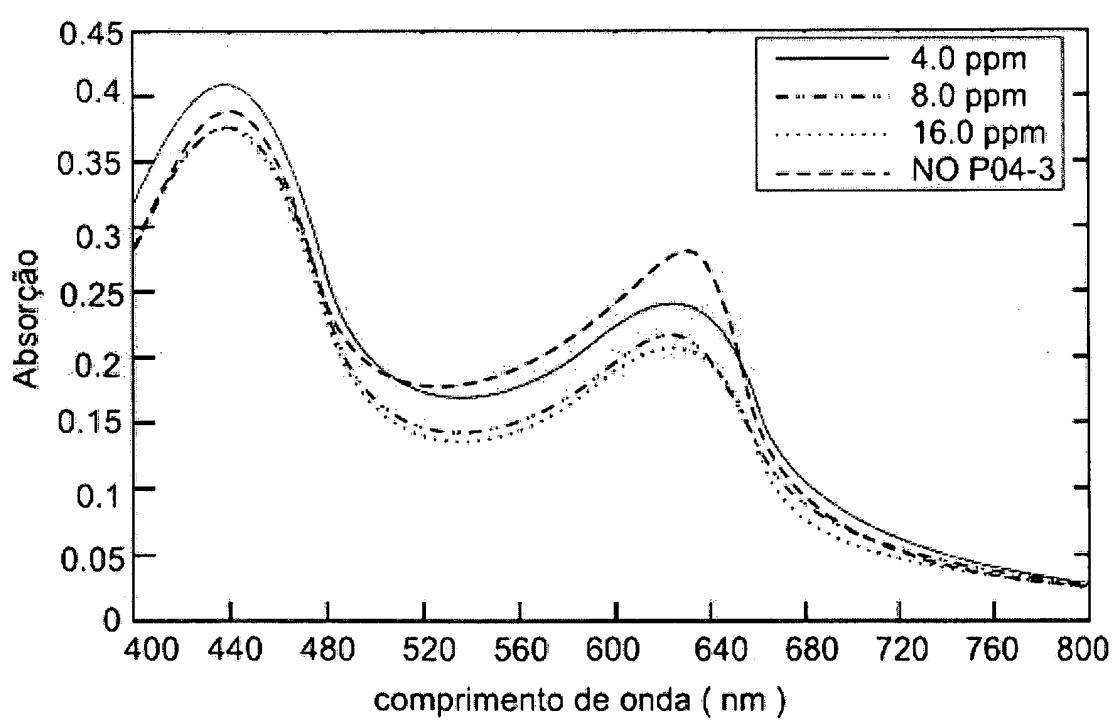
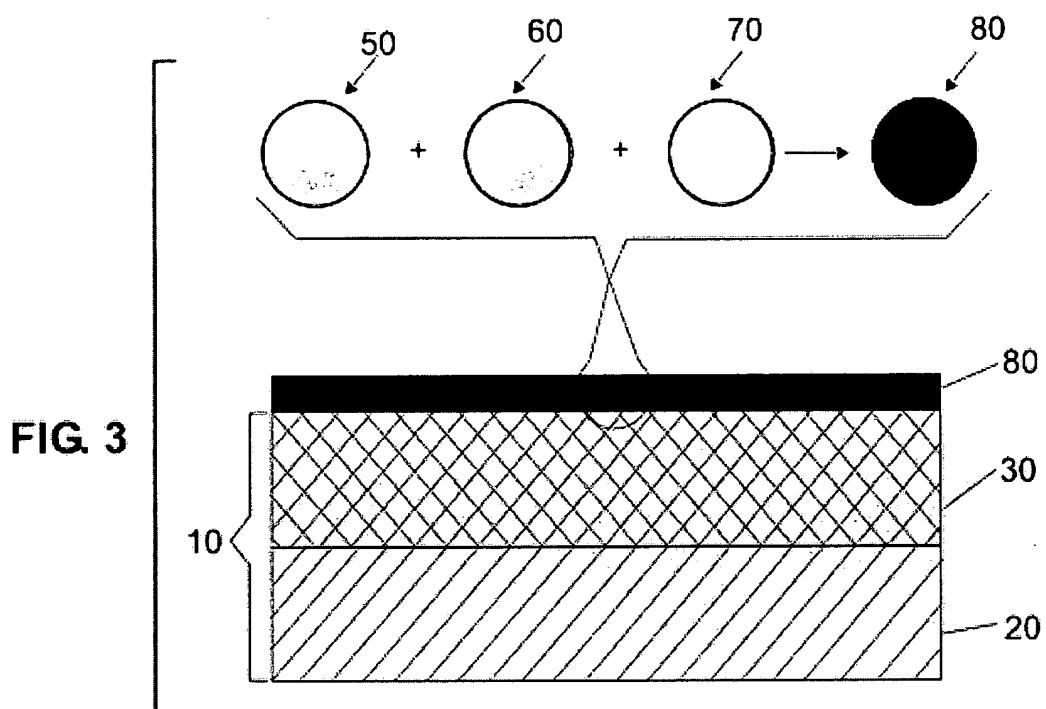


FIG. 2

**FIG. 4**

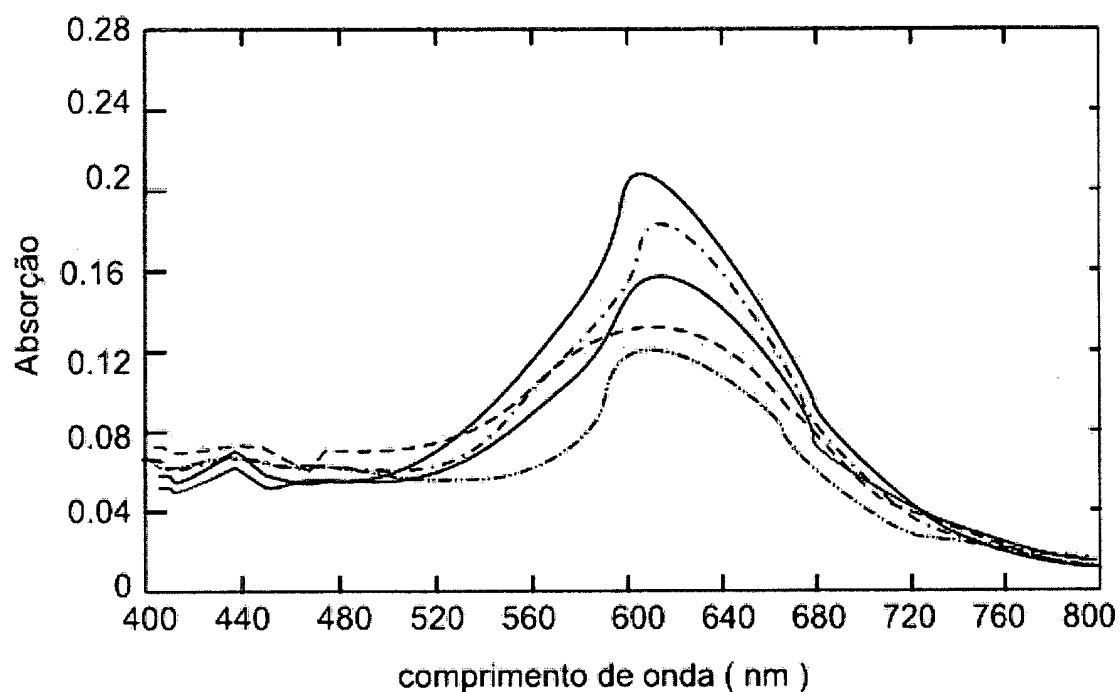


FIG. 5

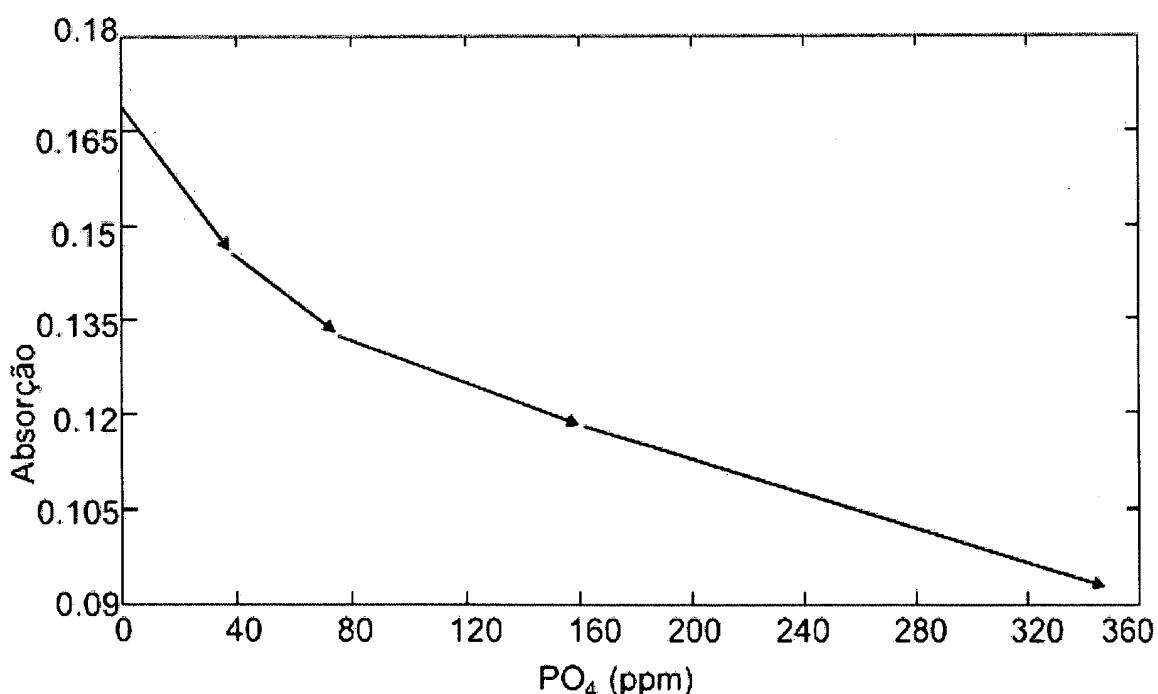


FIG. 6

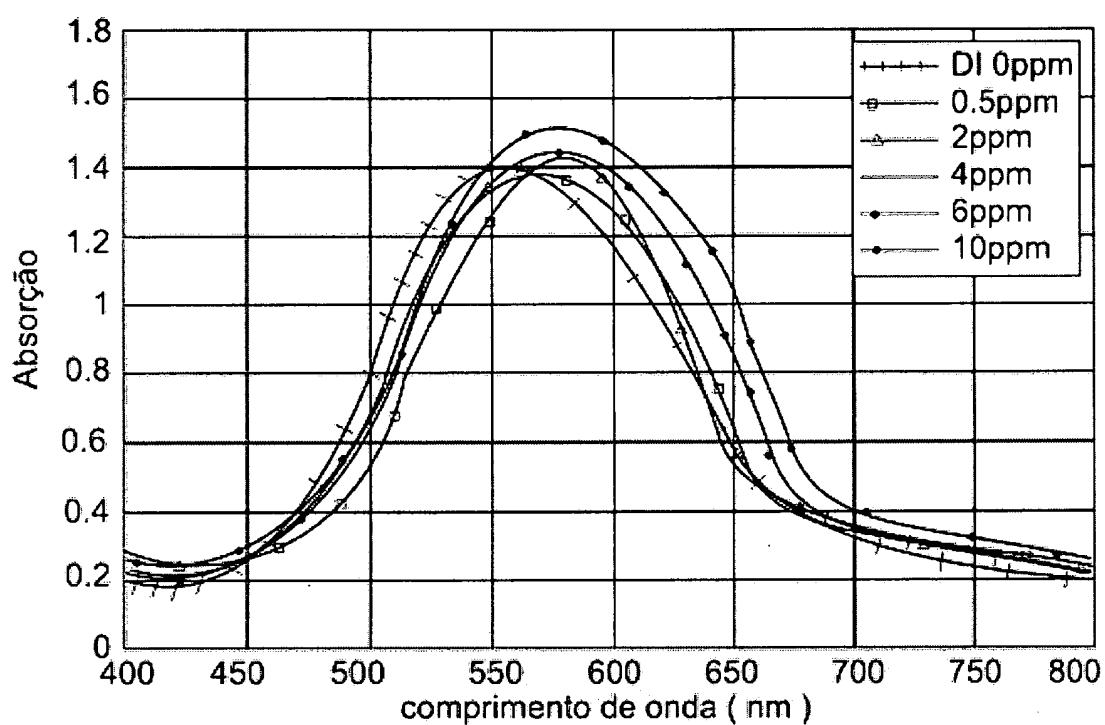


FIG. 7

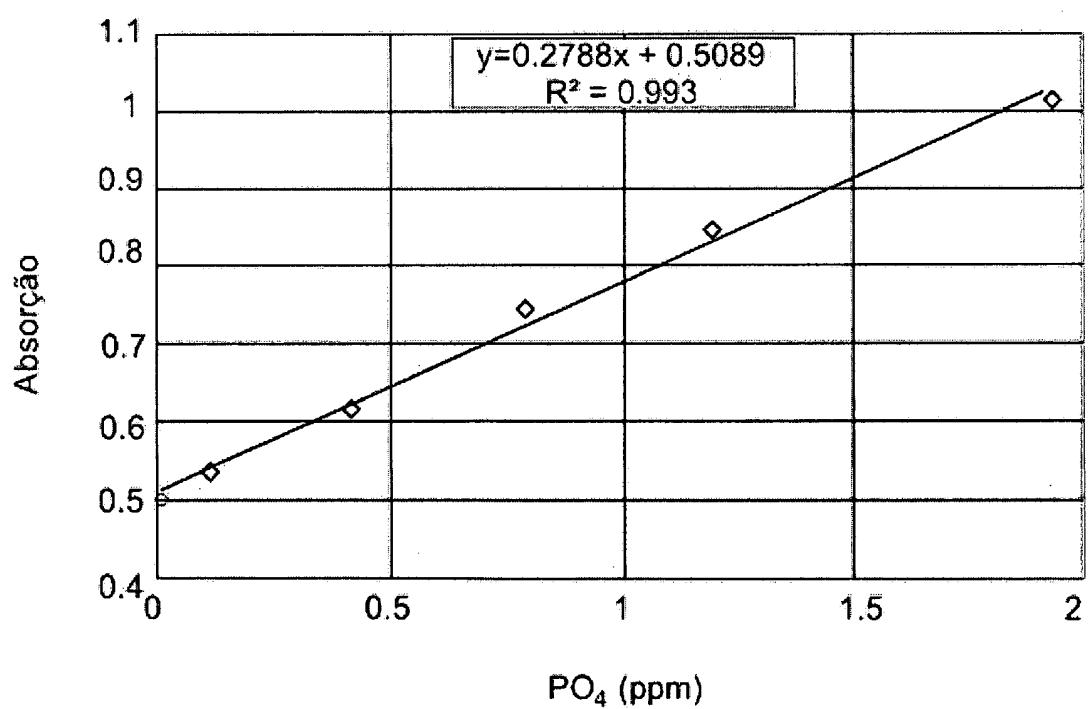


FIG. 8

5/27

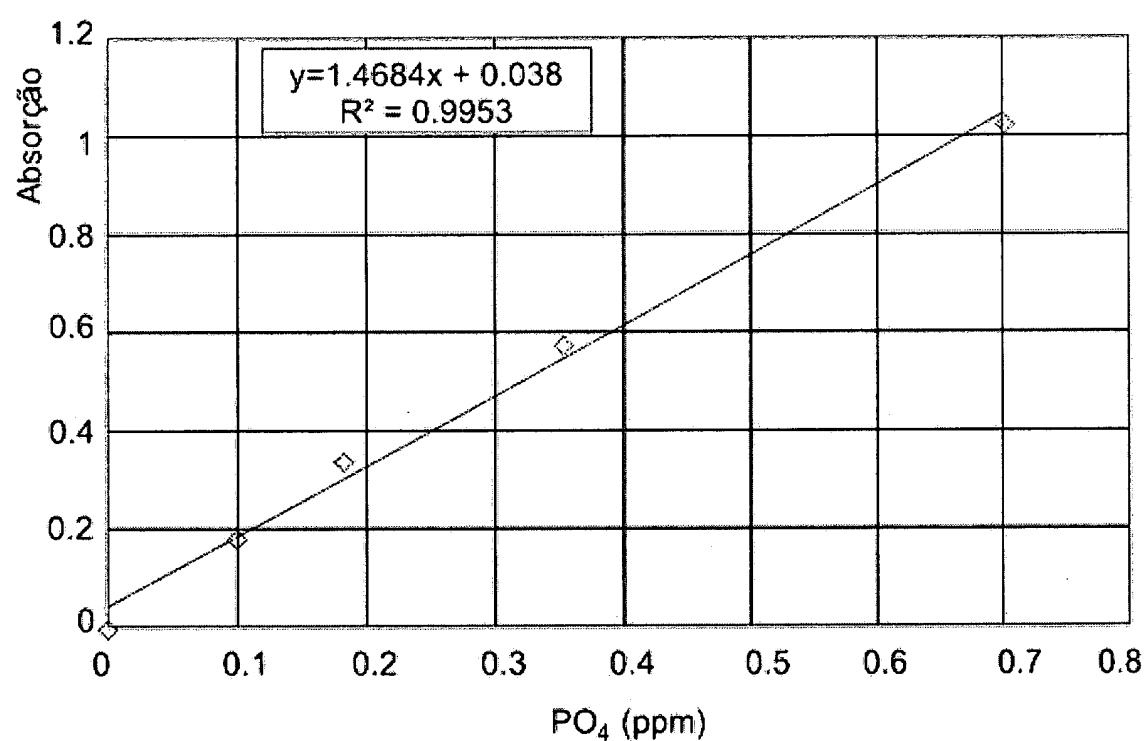


FIG. 9

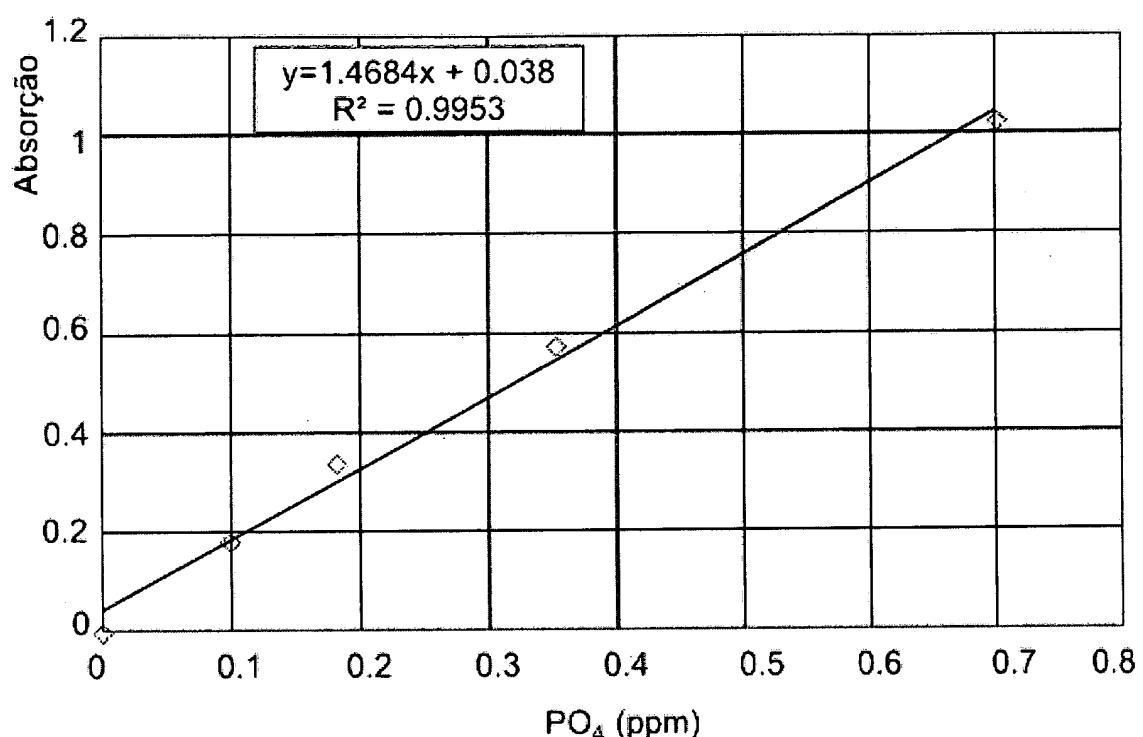


FIG. 10

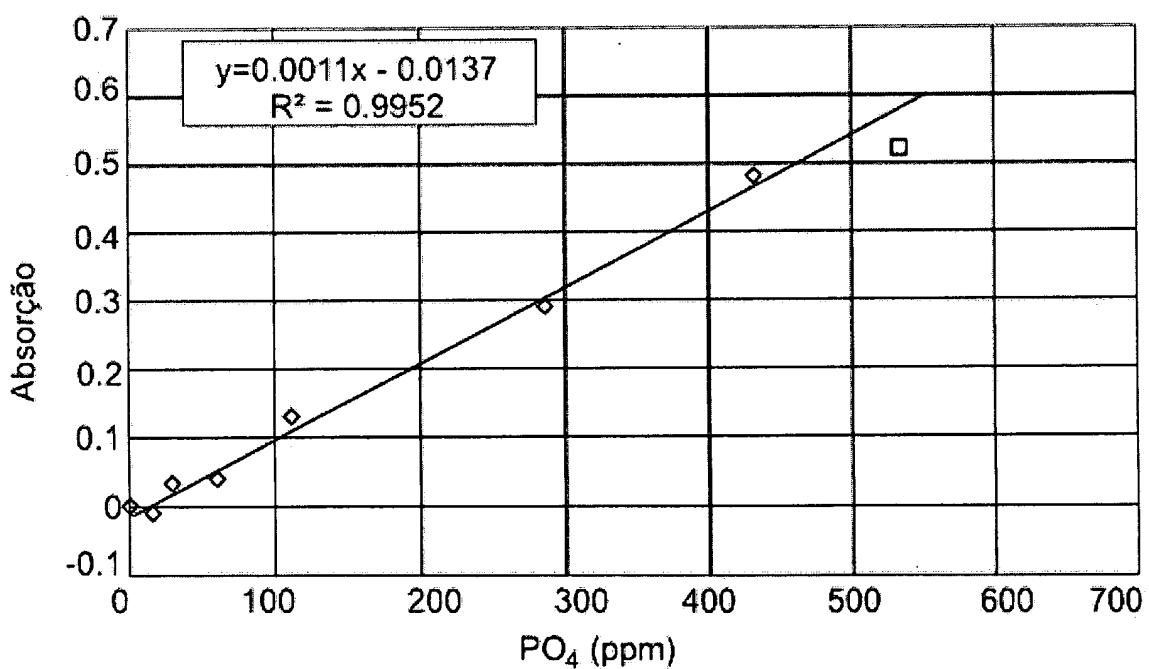
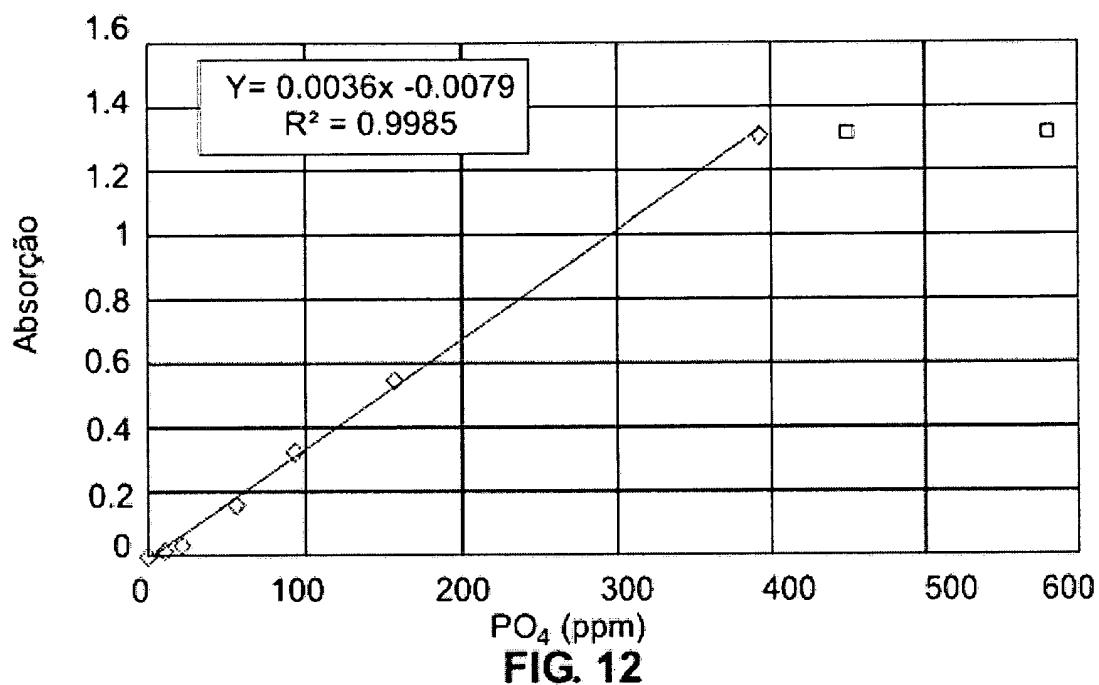
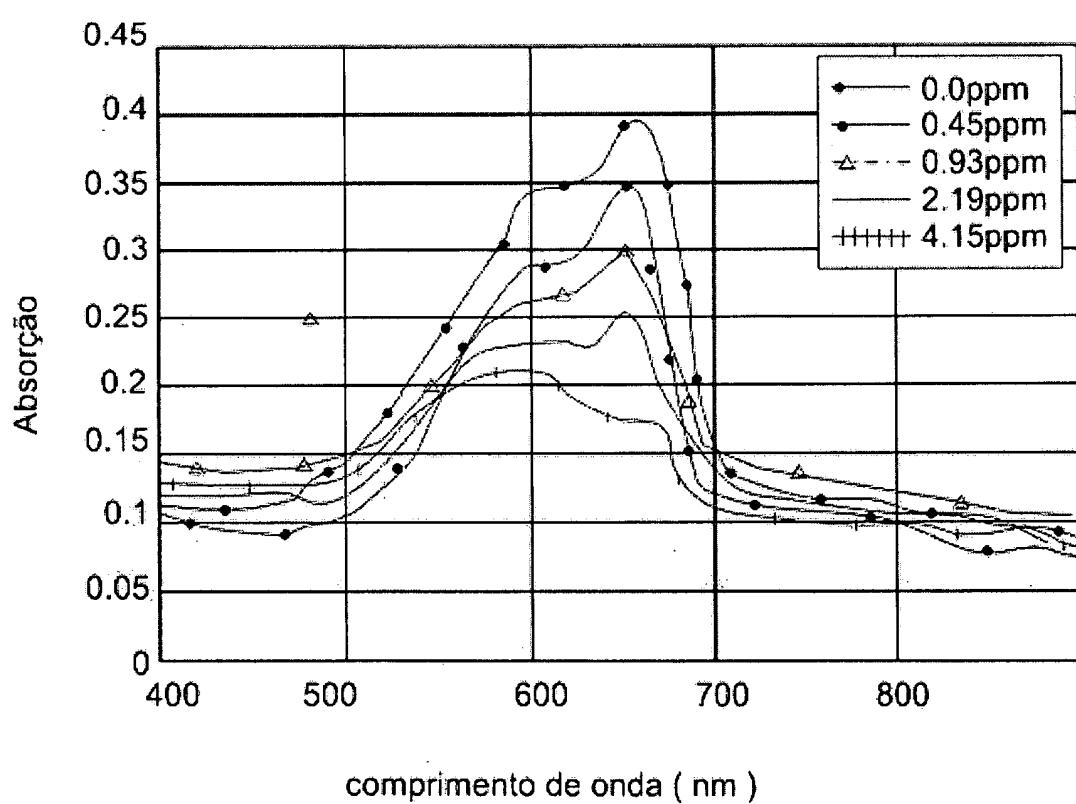
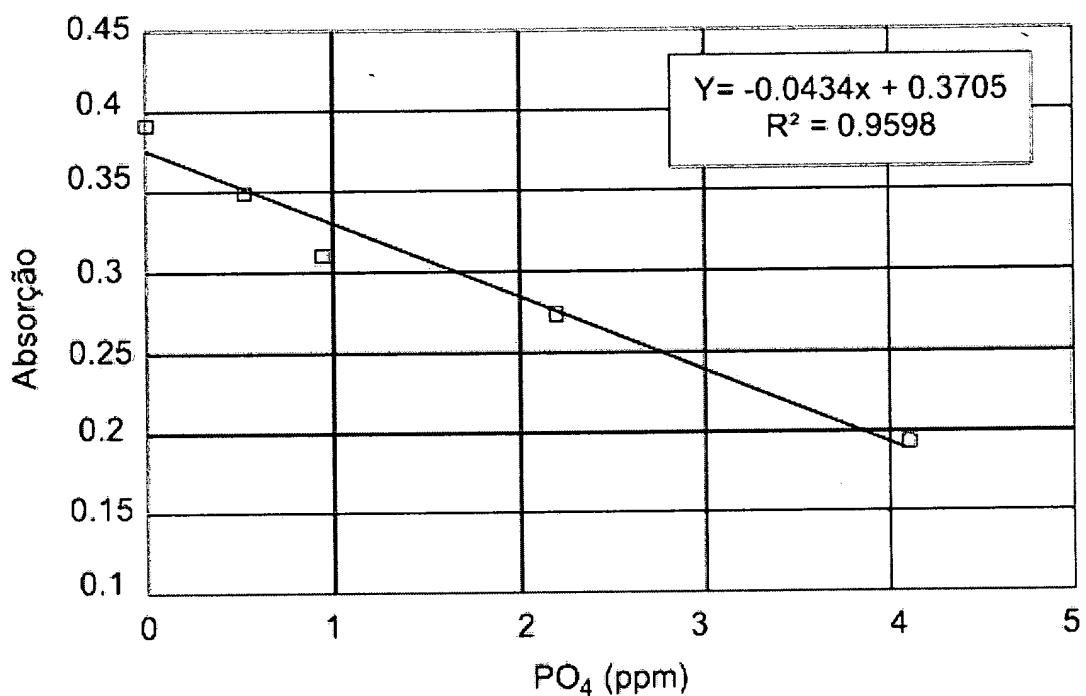
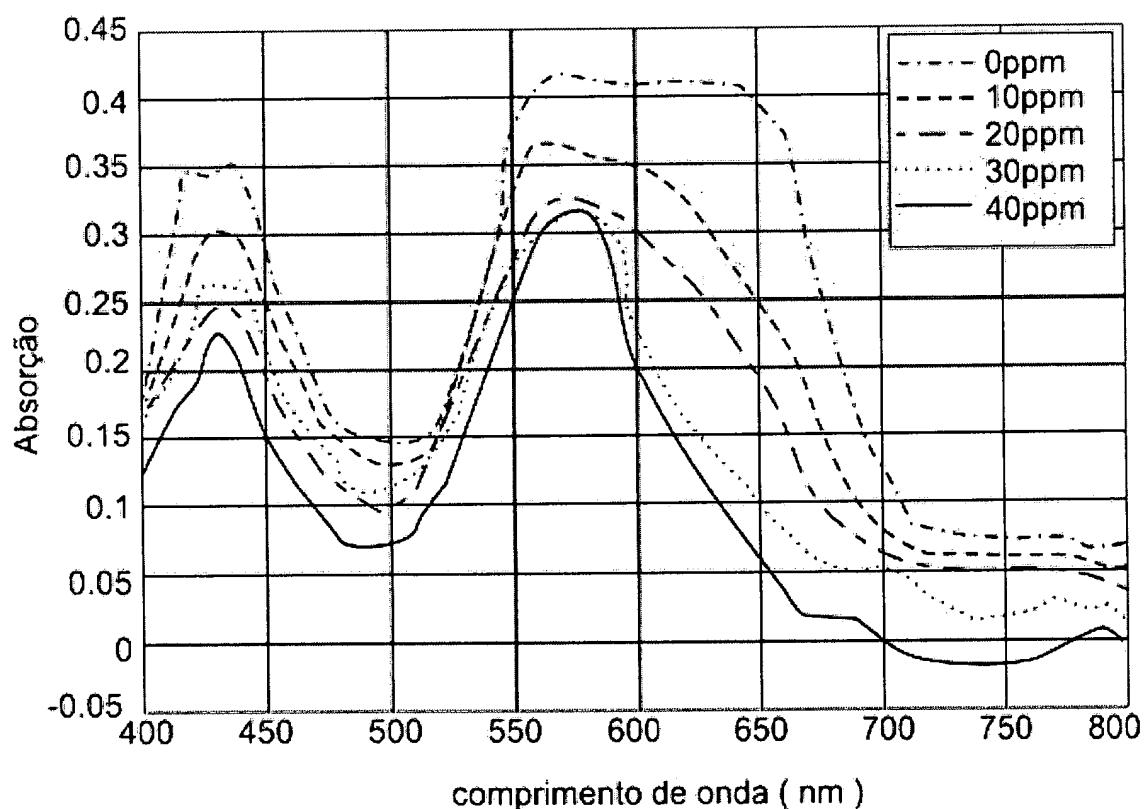


FIG. 11

**FIG. 12****FIG. 13**

**FIG. 14****FIG. 15**

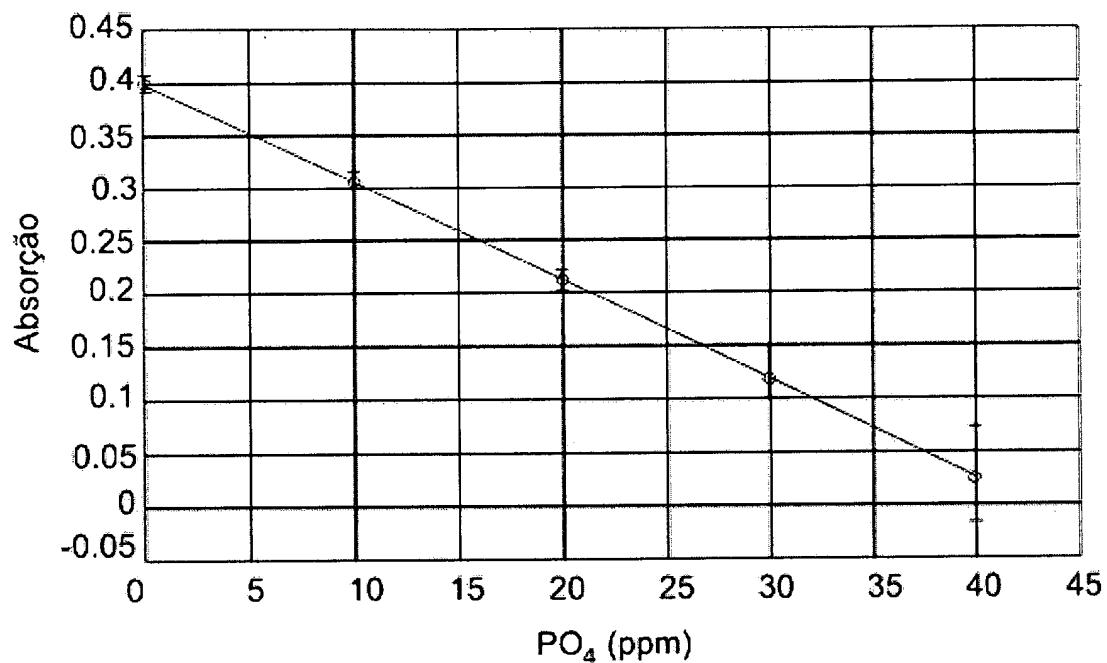


FIG. 16

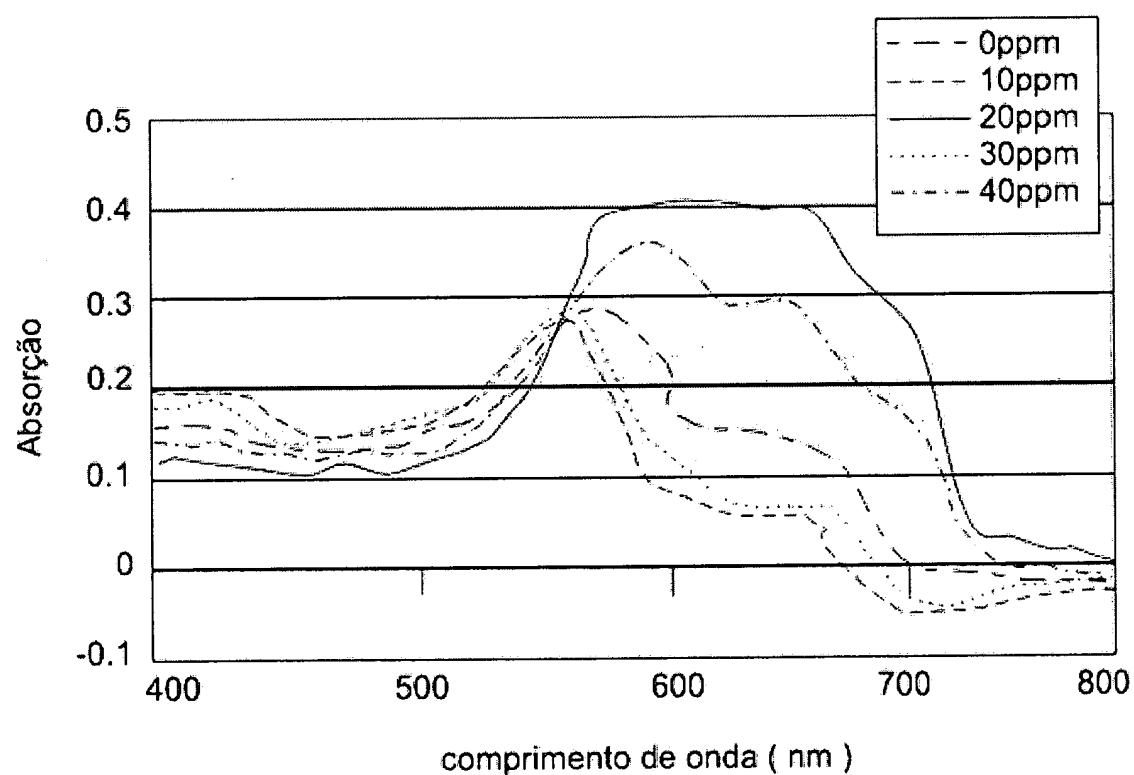


FIG. 17

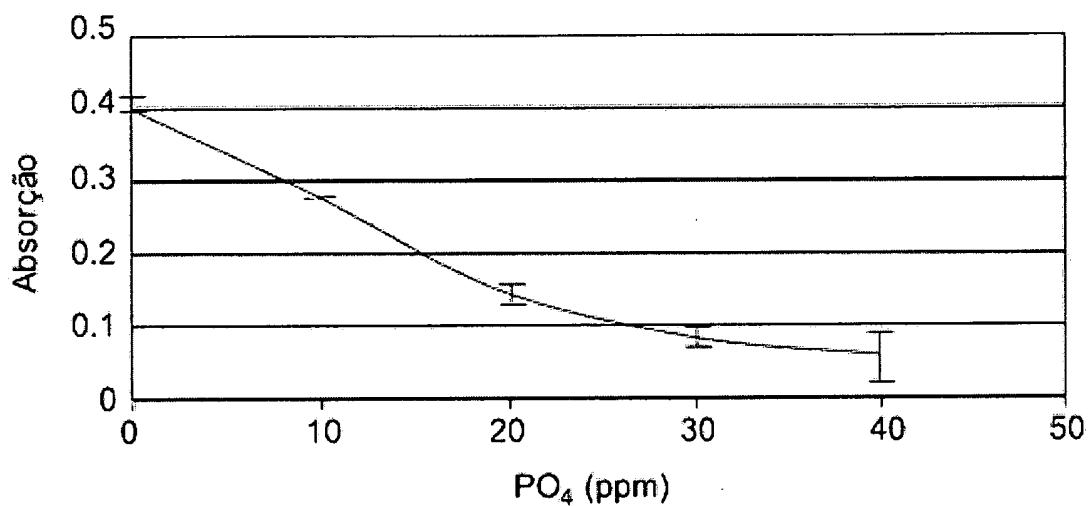


FIG. 18

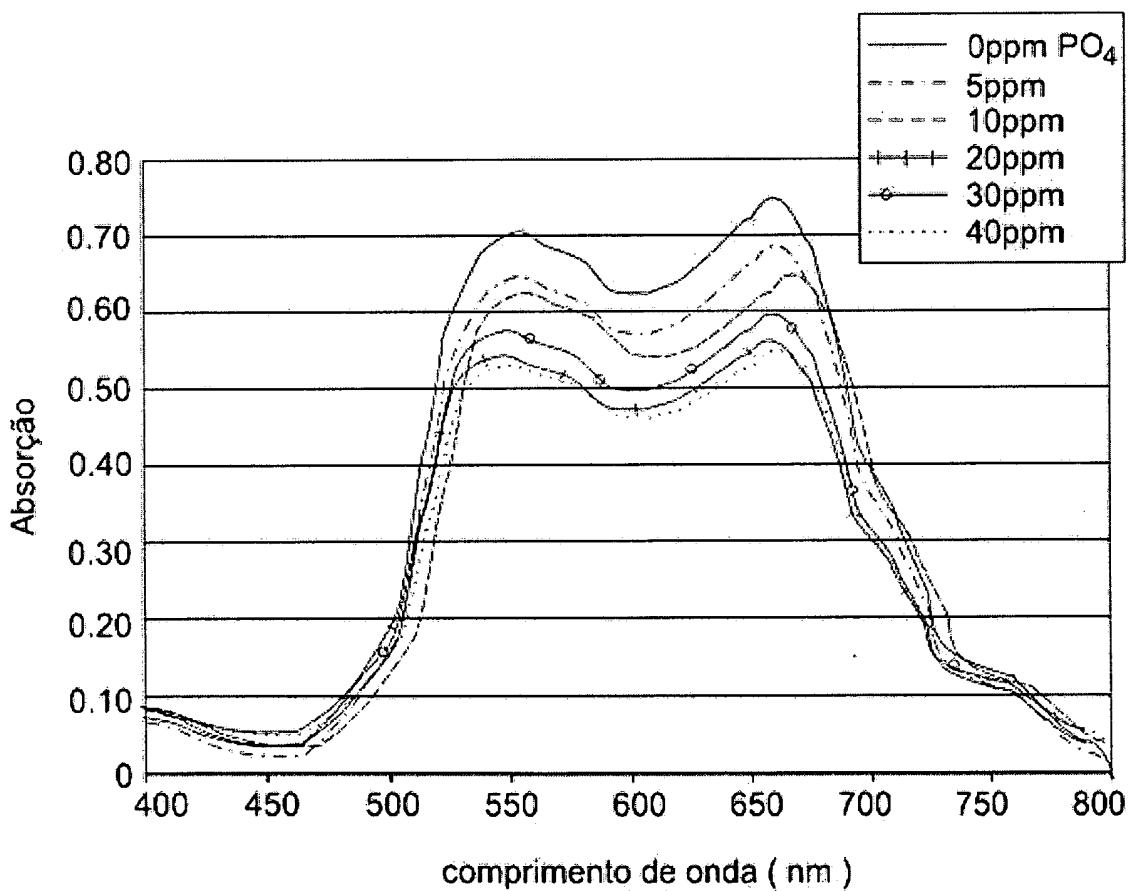
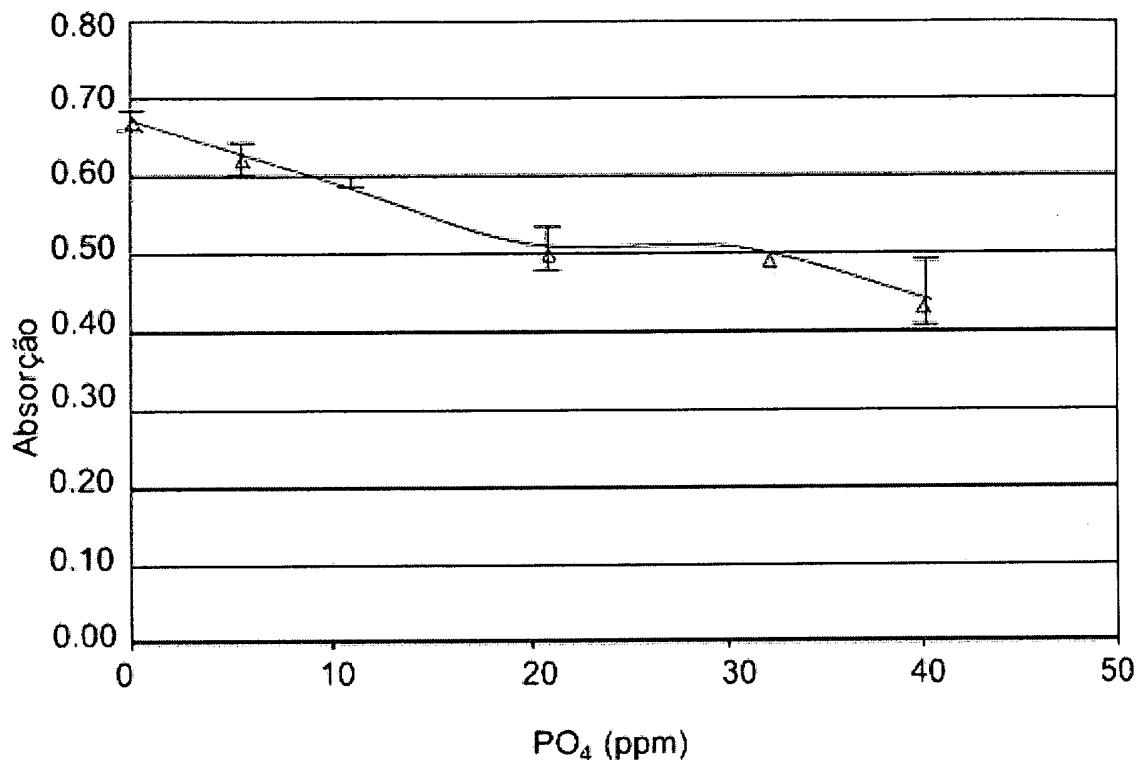
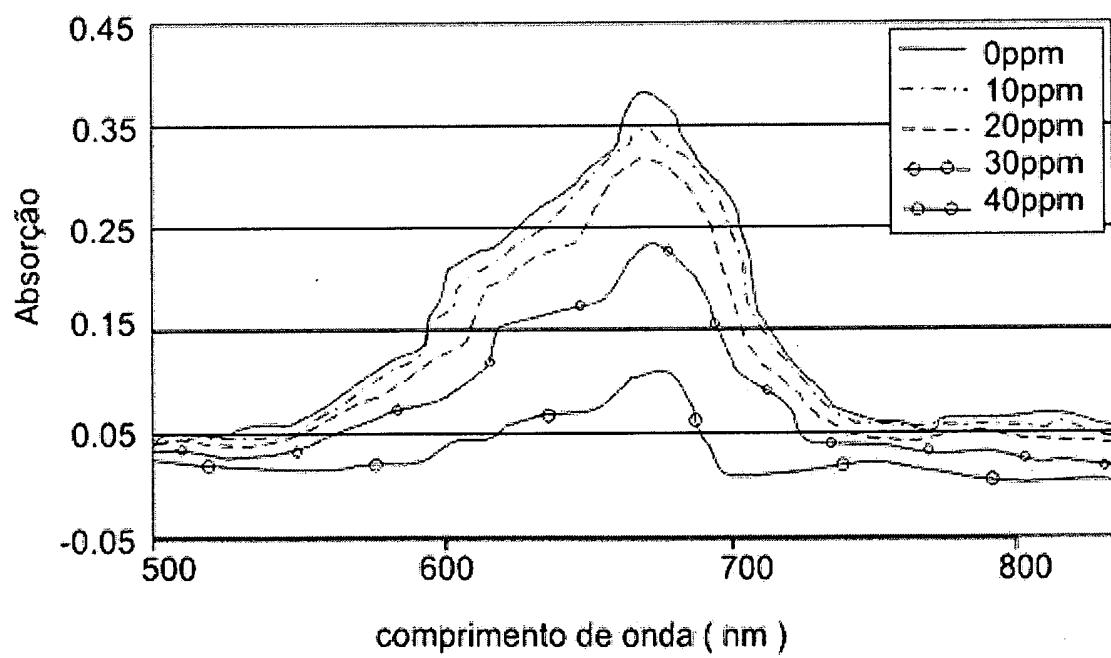


FIG. 19

**FIG. 20****FIG. 21**

12/27

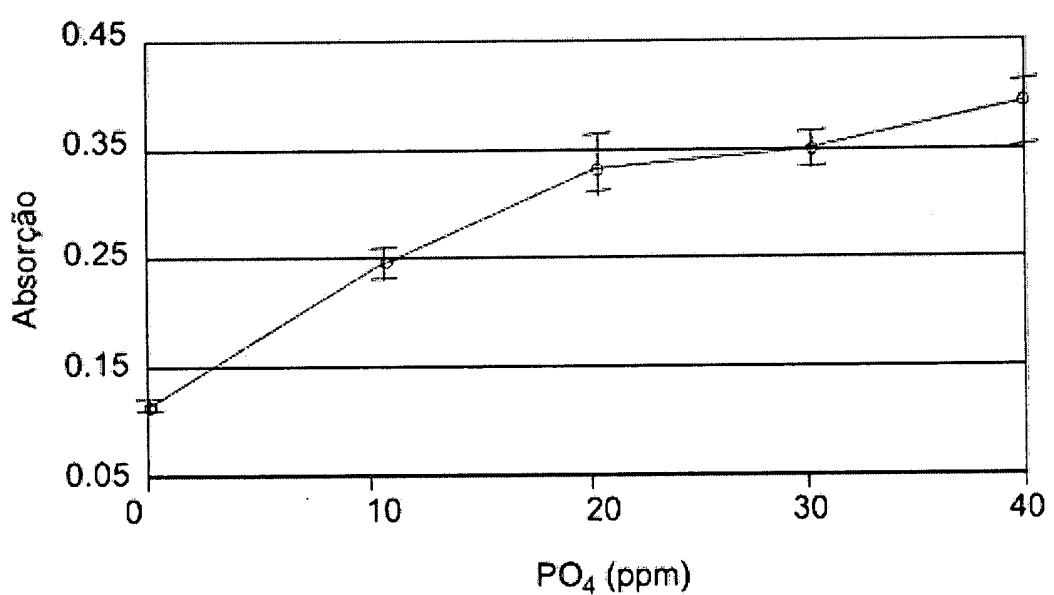


FIG. 22

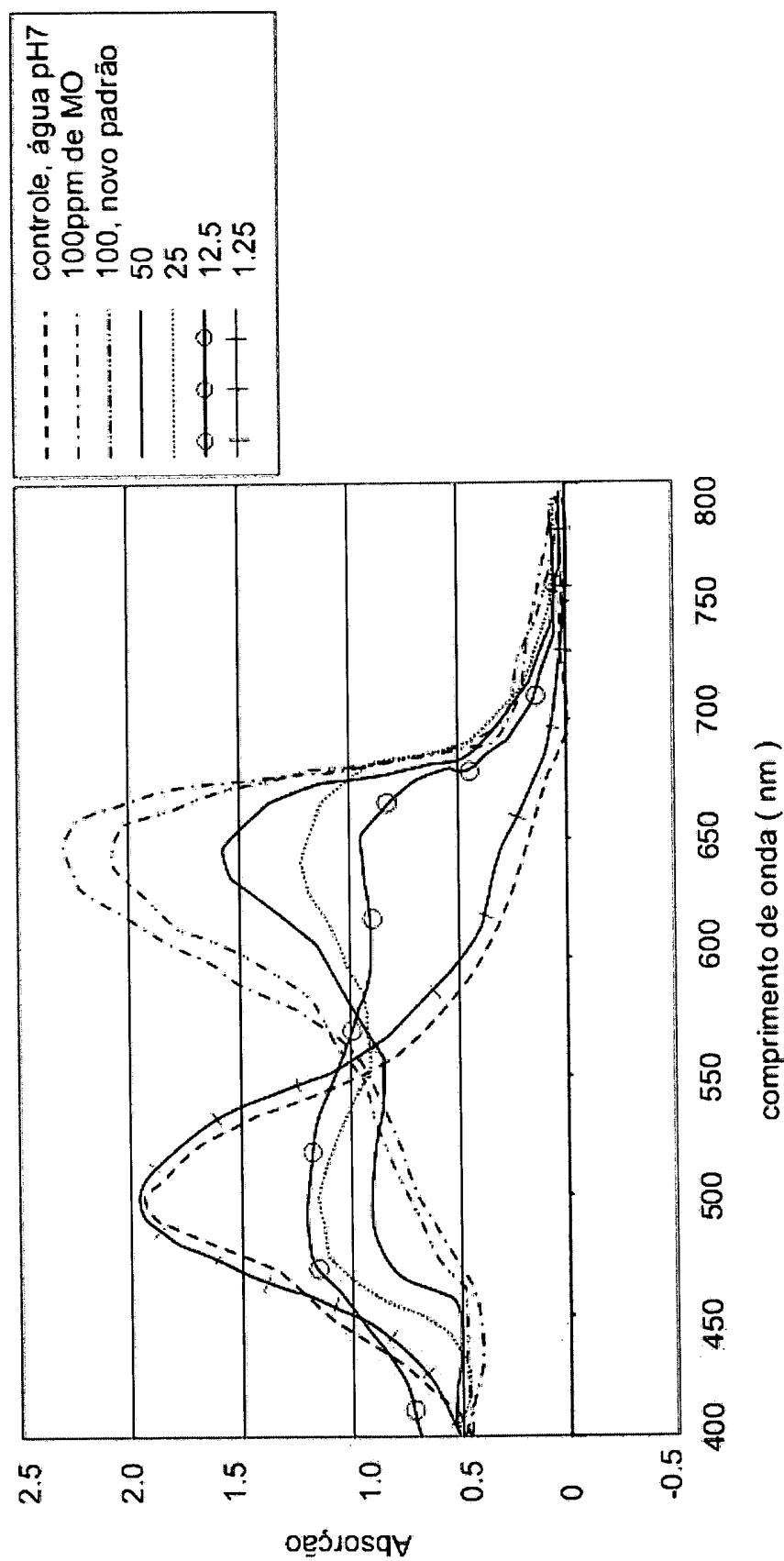


FIG. 23

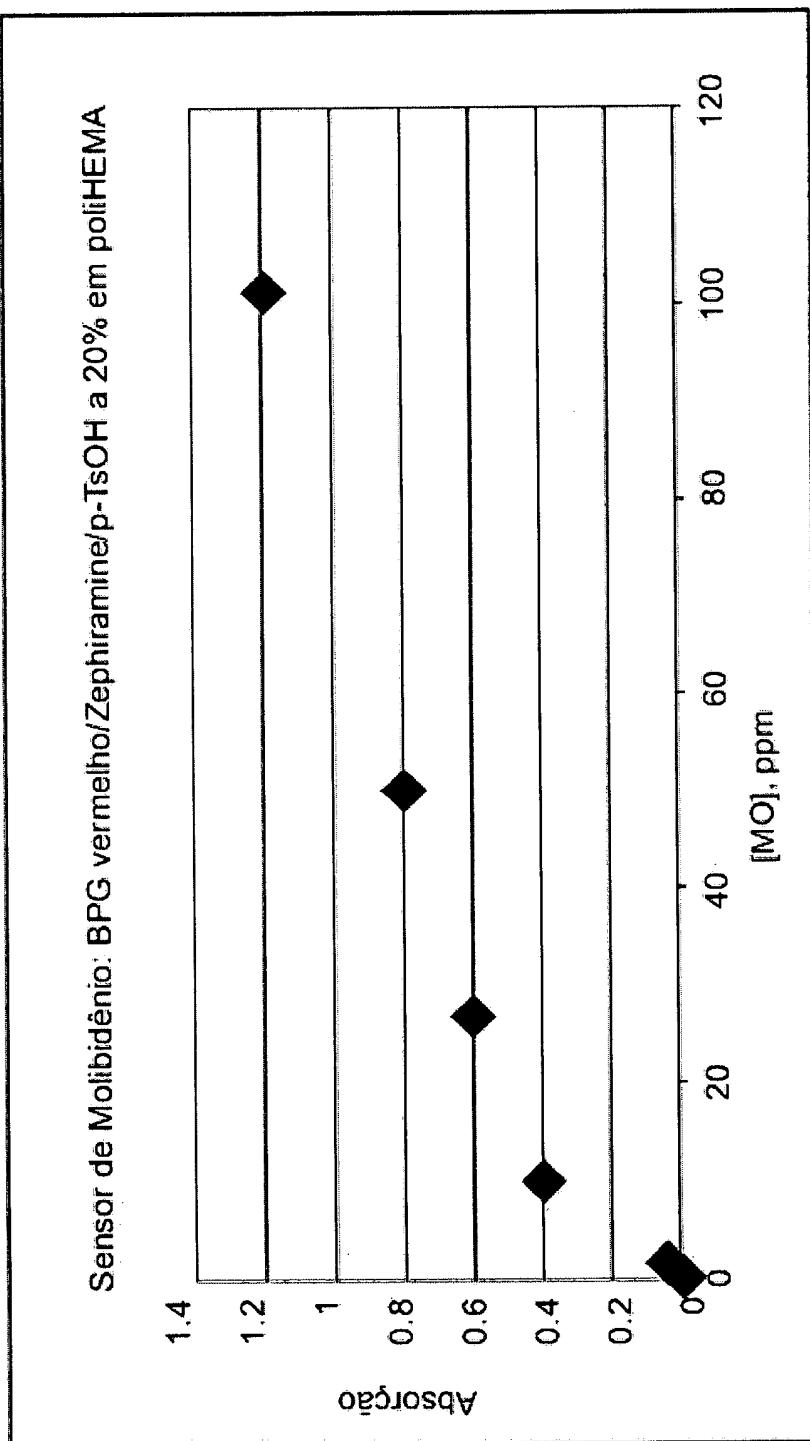


FIG. 24

Azul de Xilitil 1 /PEI/EGTA sobrecamada (2)

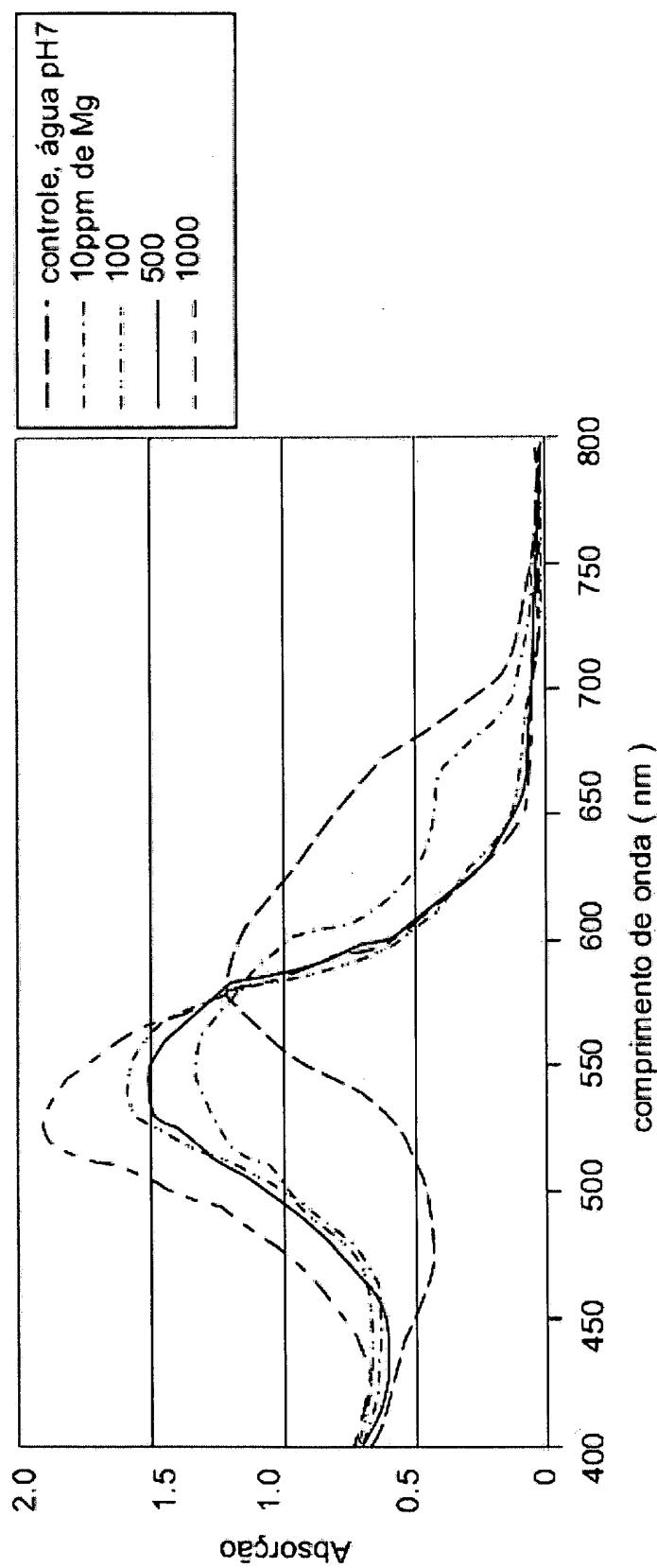


FIG. 25

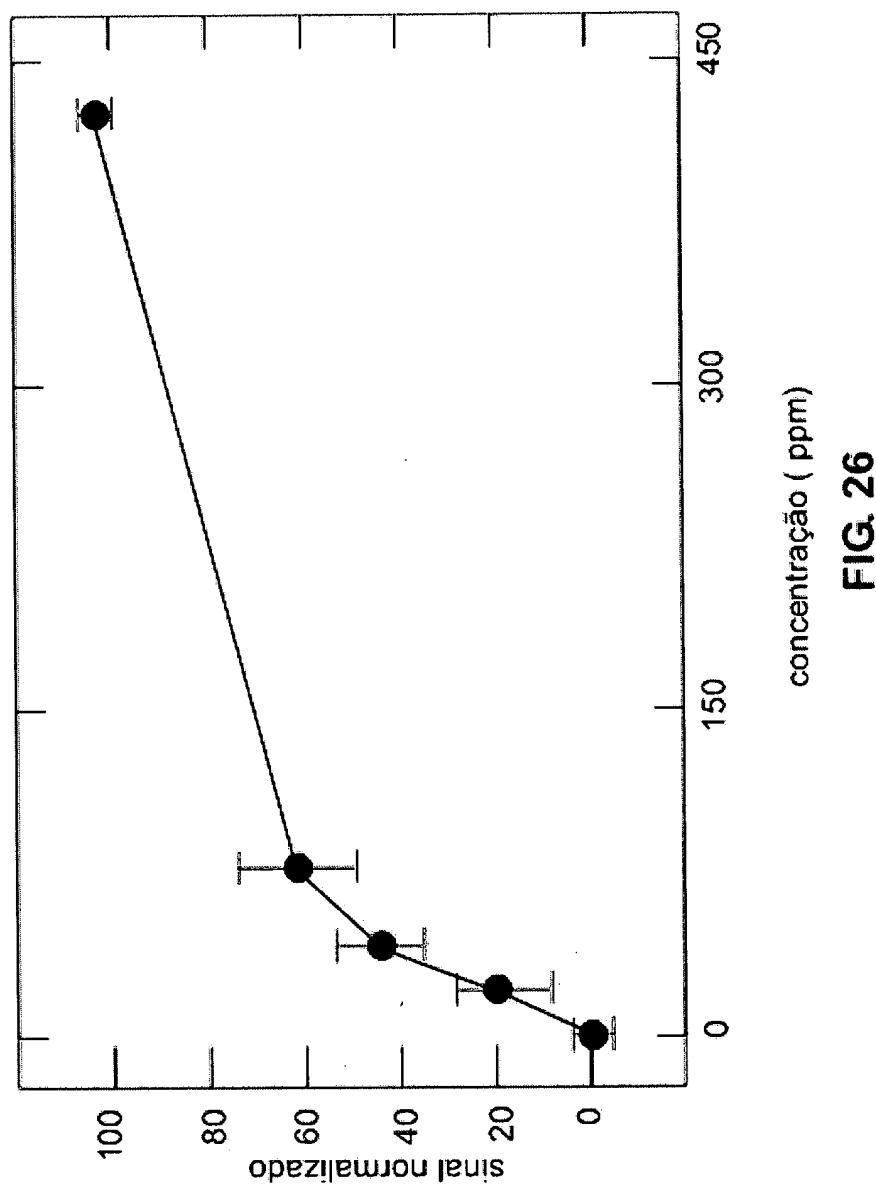


FIG. 26

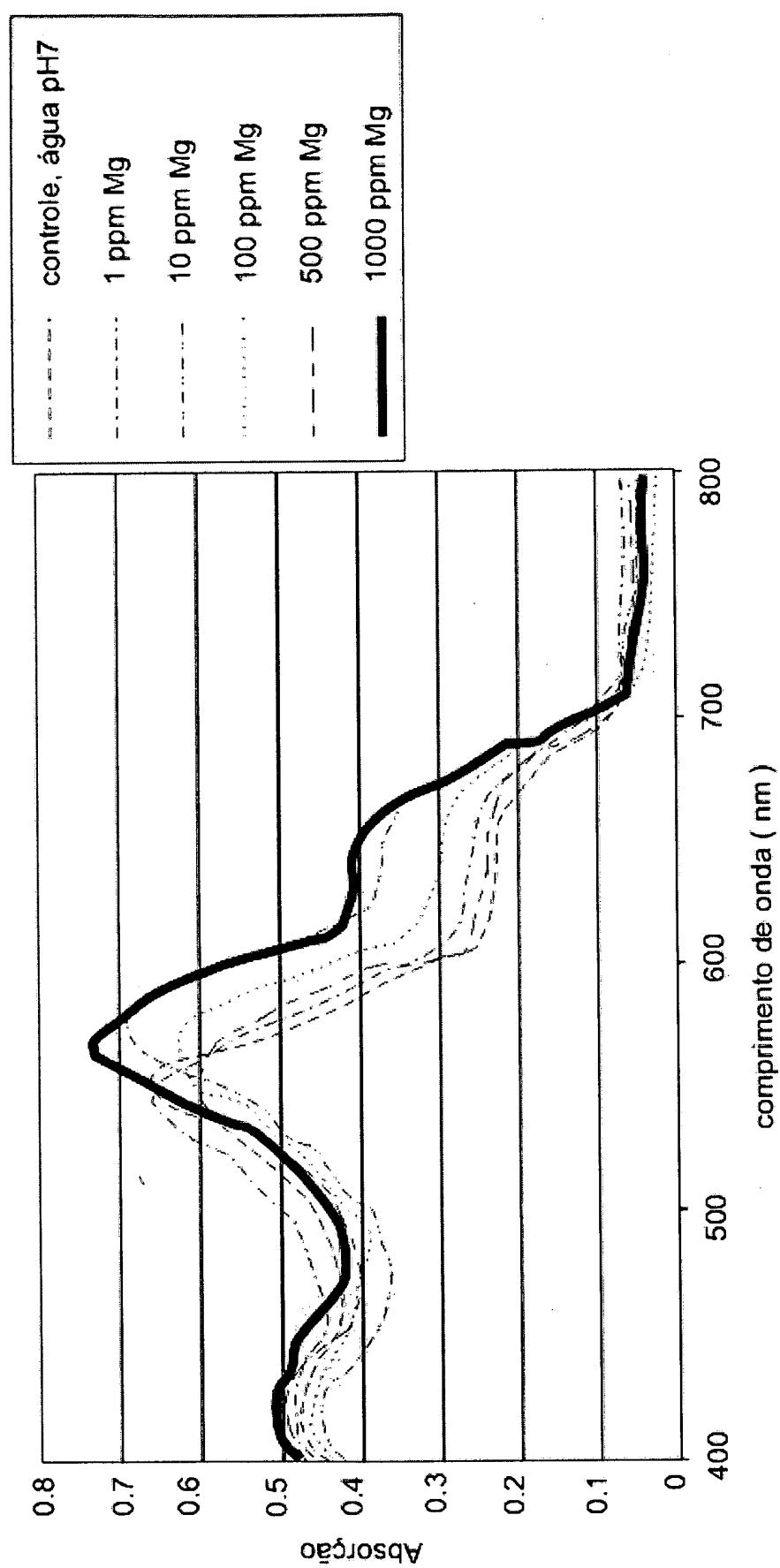


FIG. 27

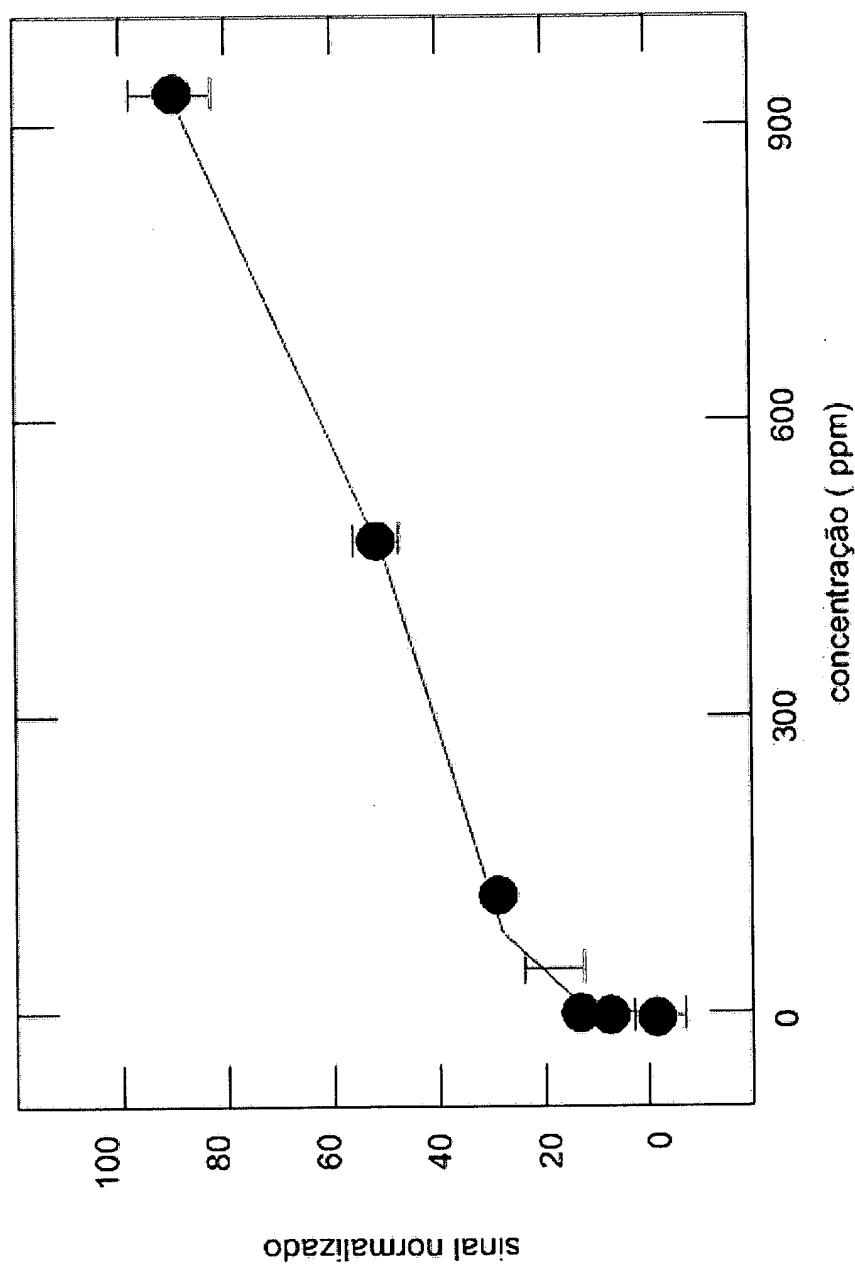
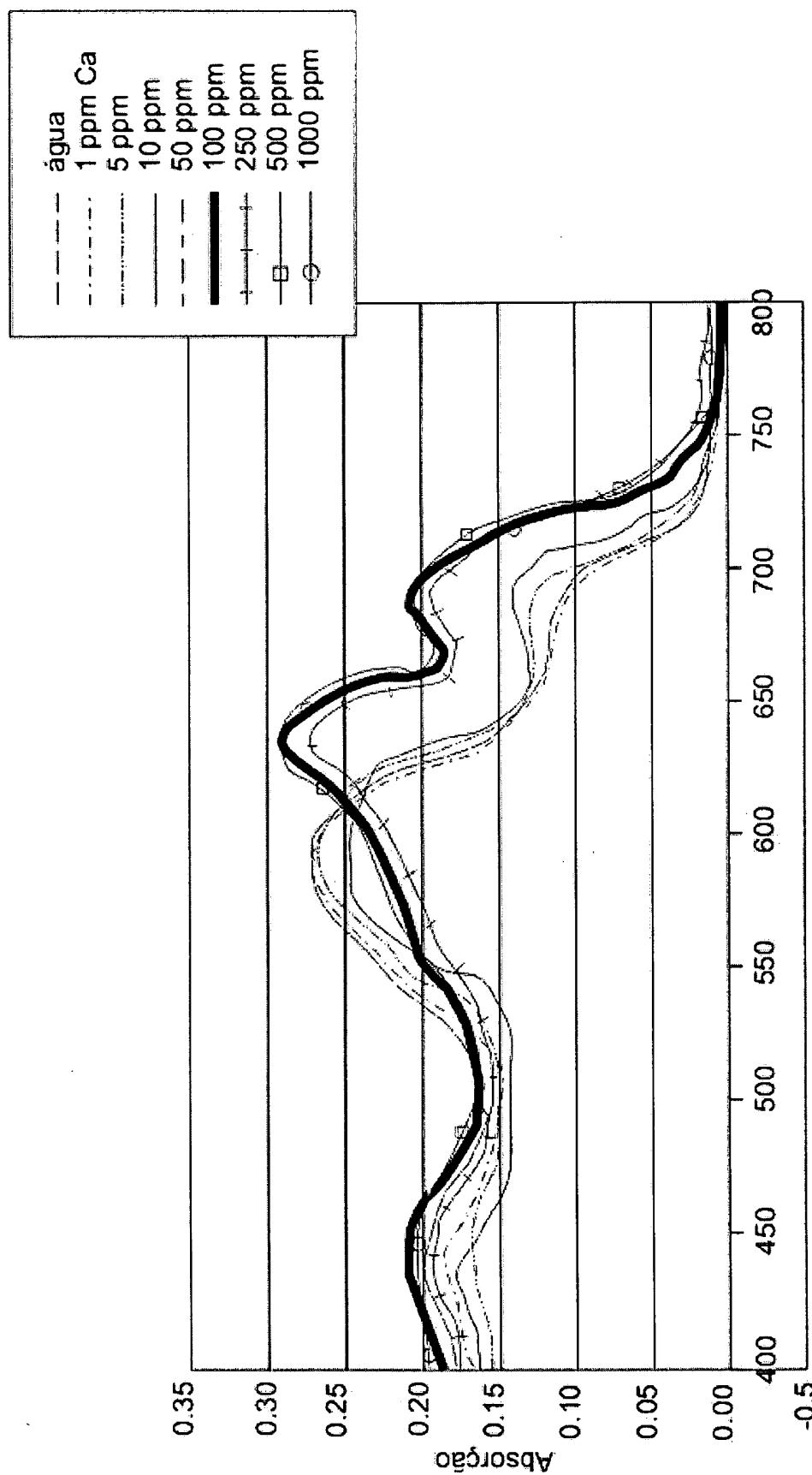


FIG. 28

FIG. 29
comprimento de onda (nm)

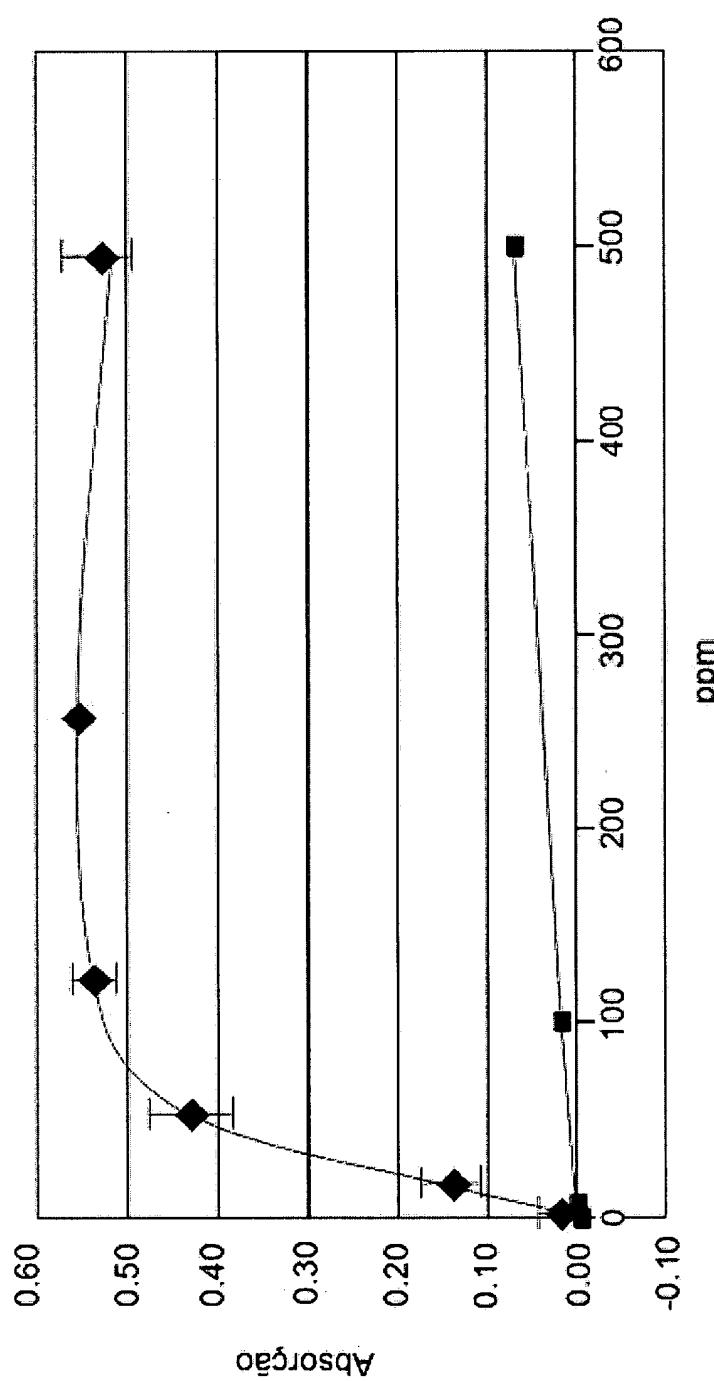


FIG. 30

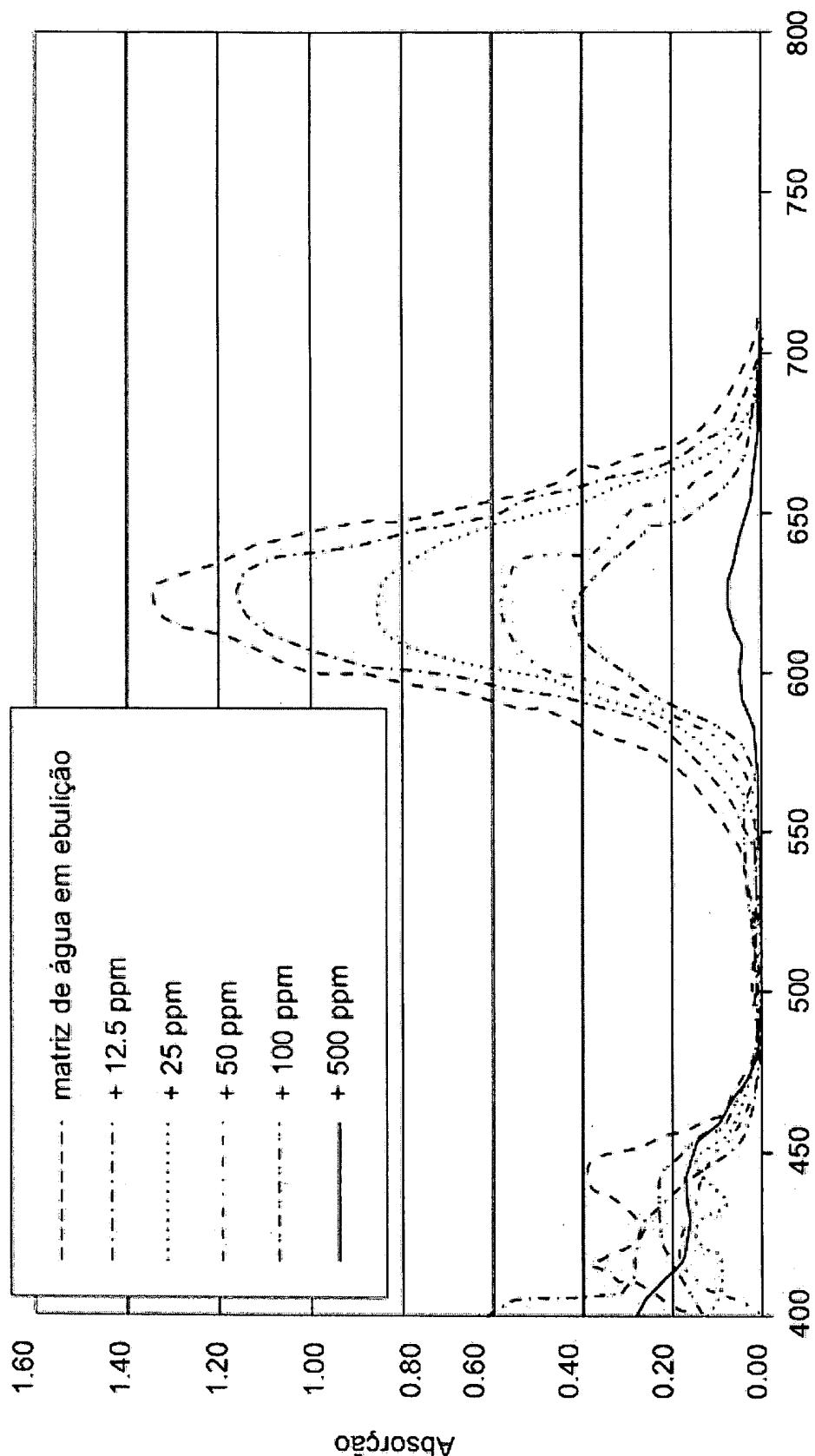


FIG. 31 comprimento de onda (nm)

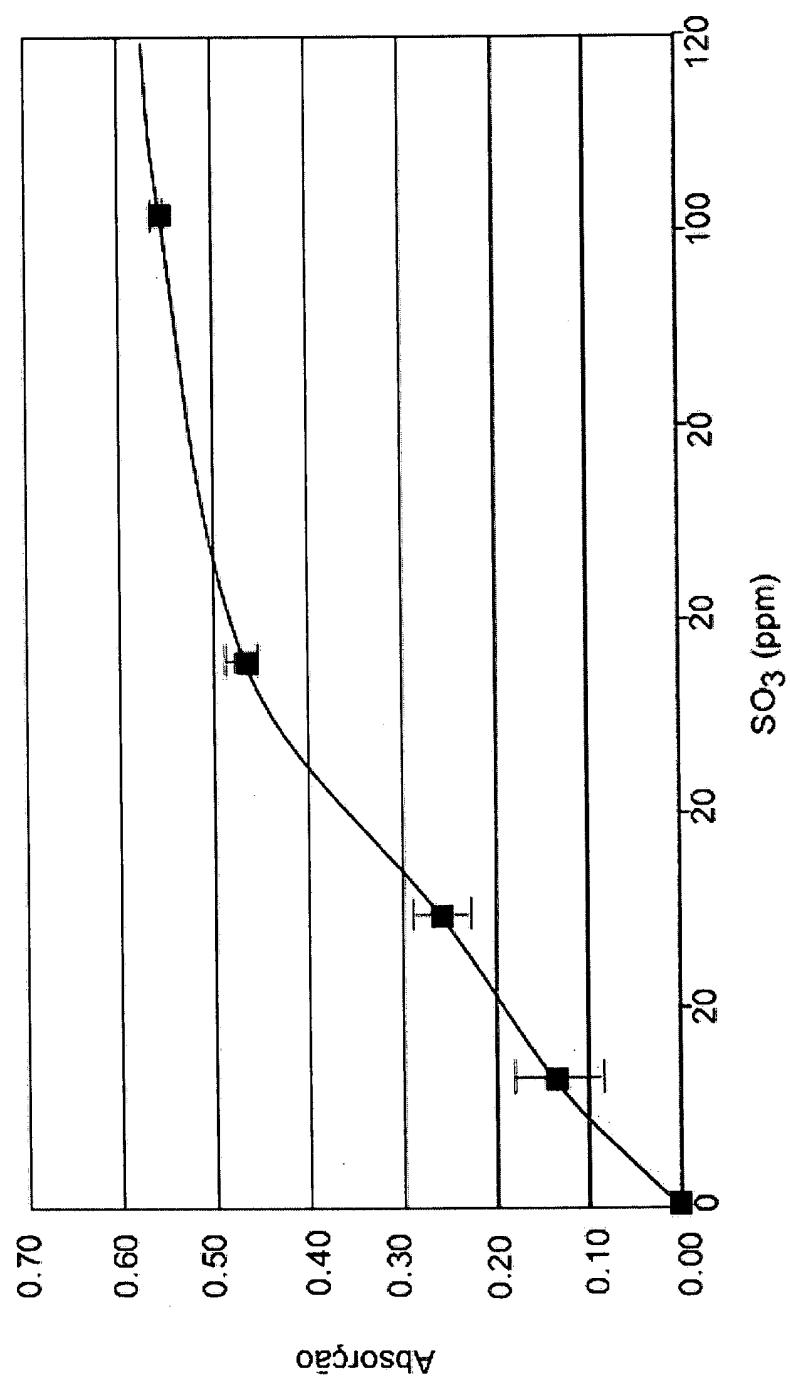


FIG. 32

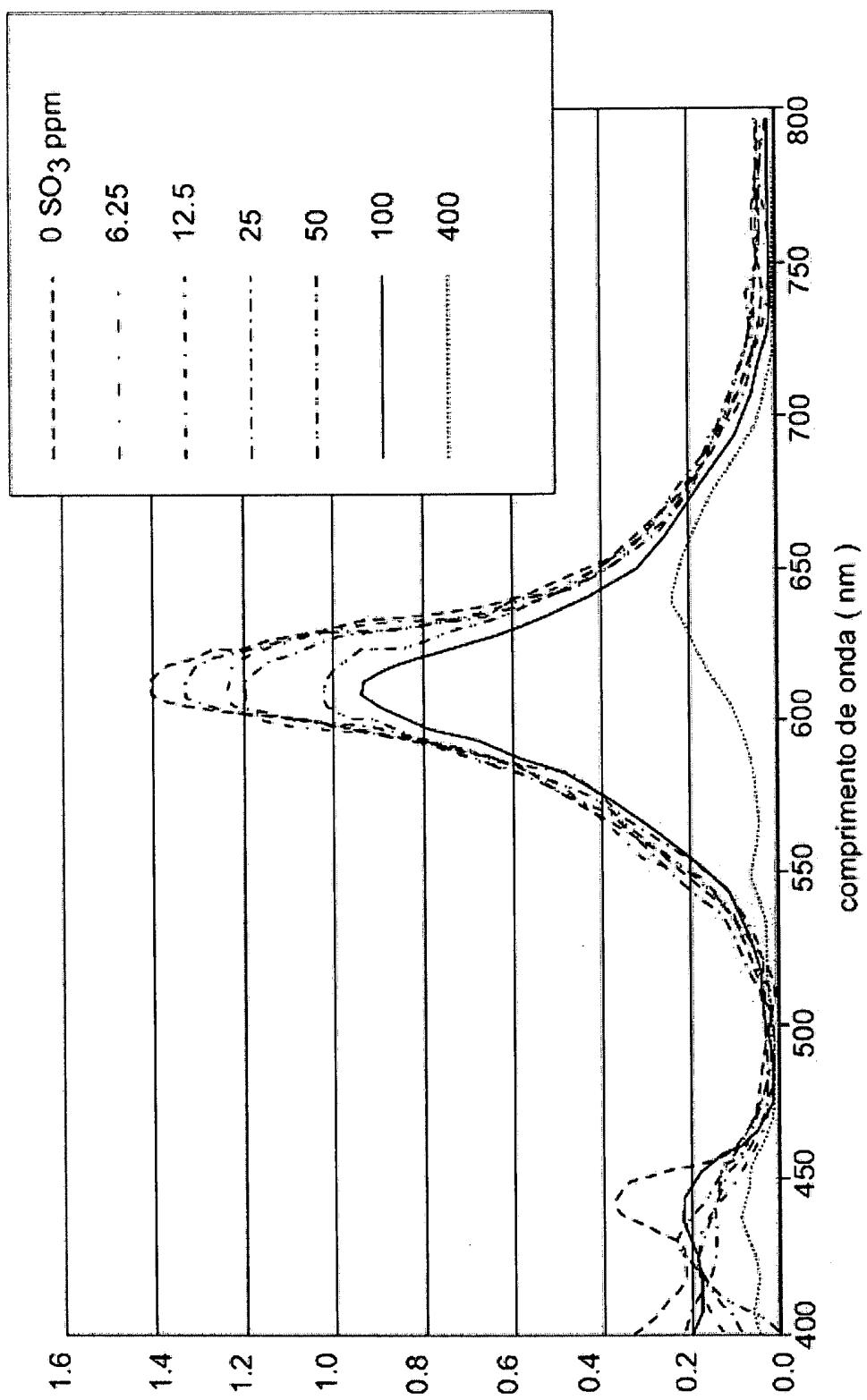


FIG. 33

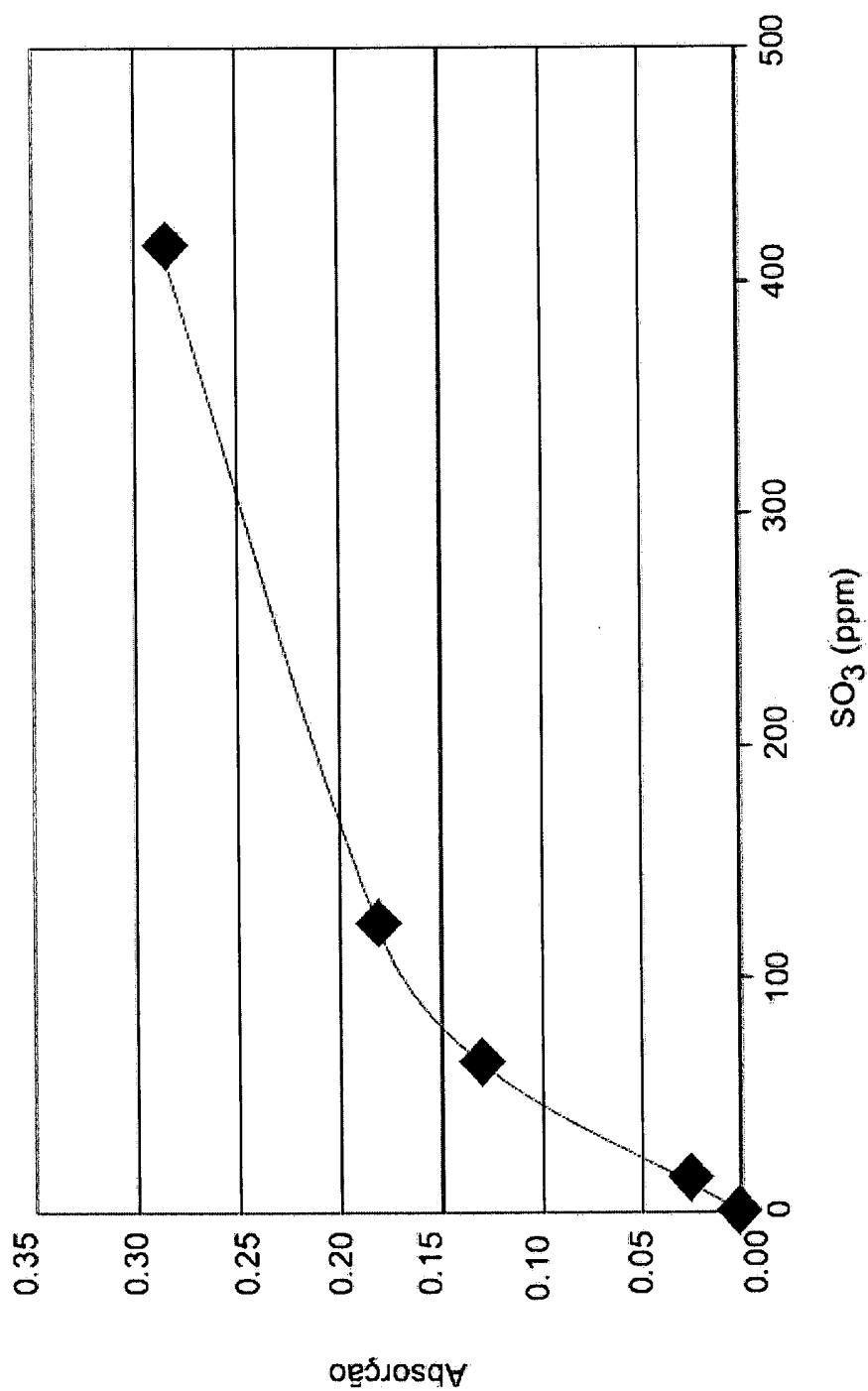


FIG. 34

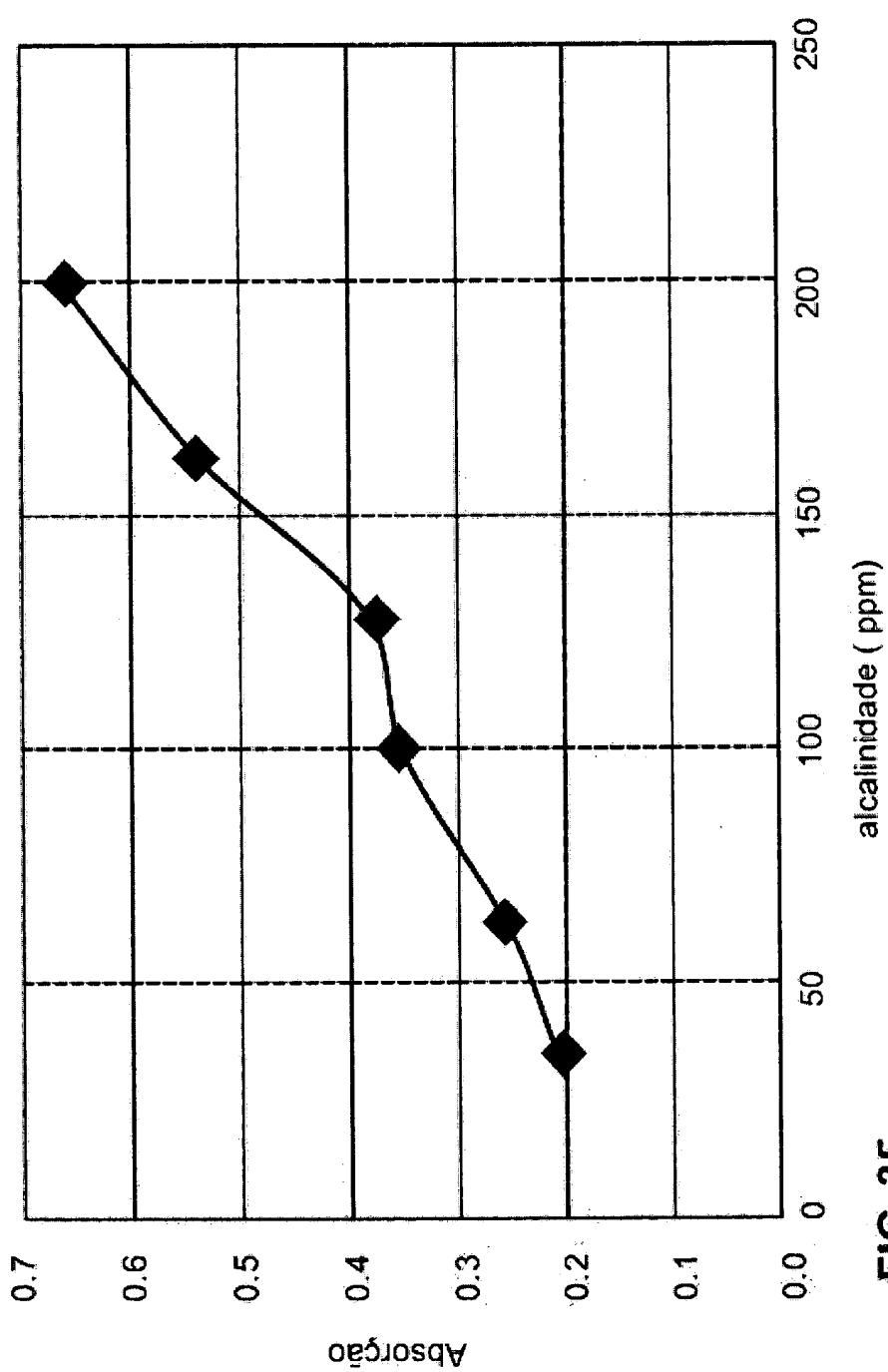


FIG. 35

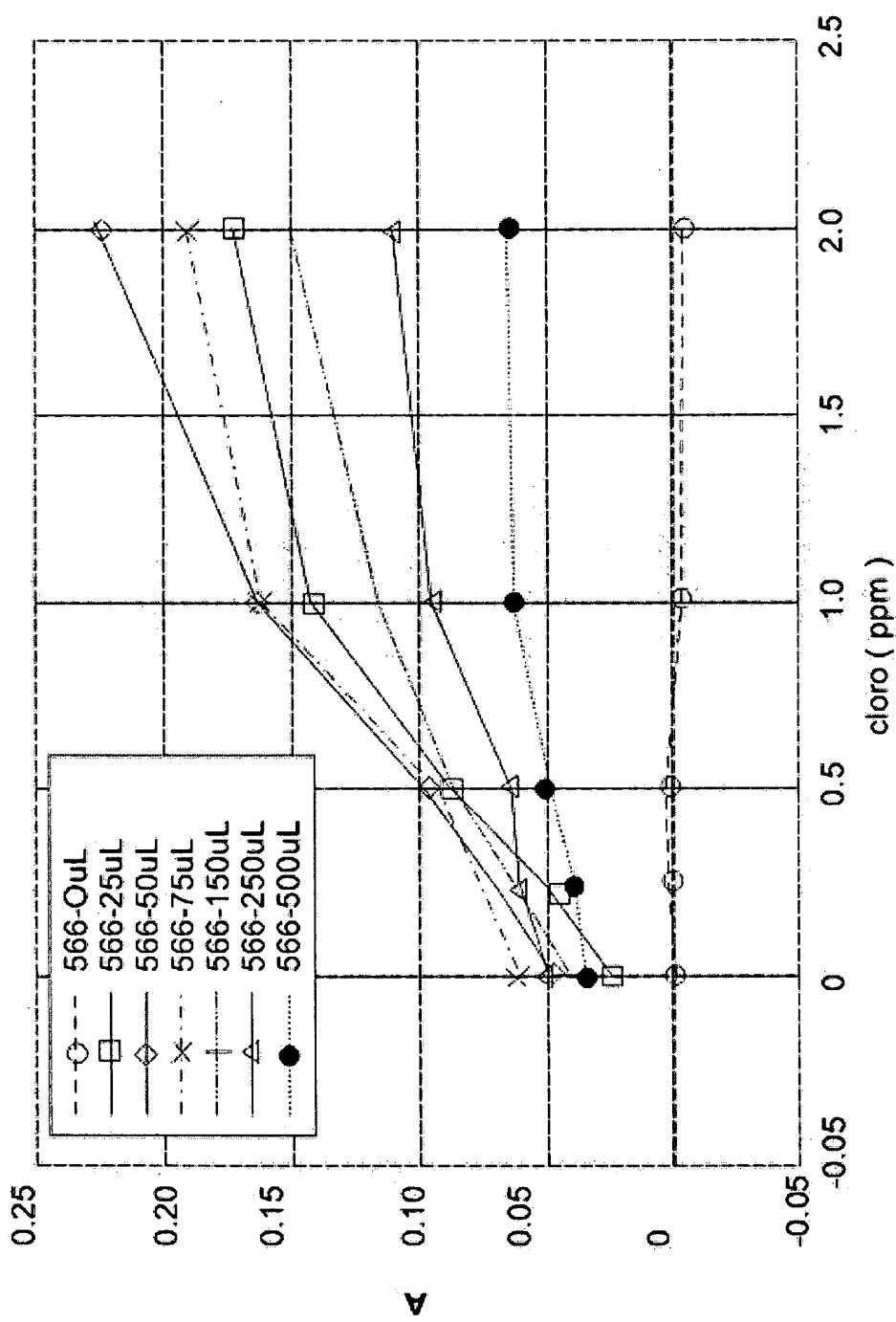


FIG. 36

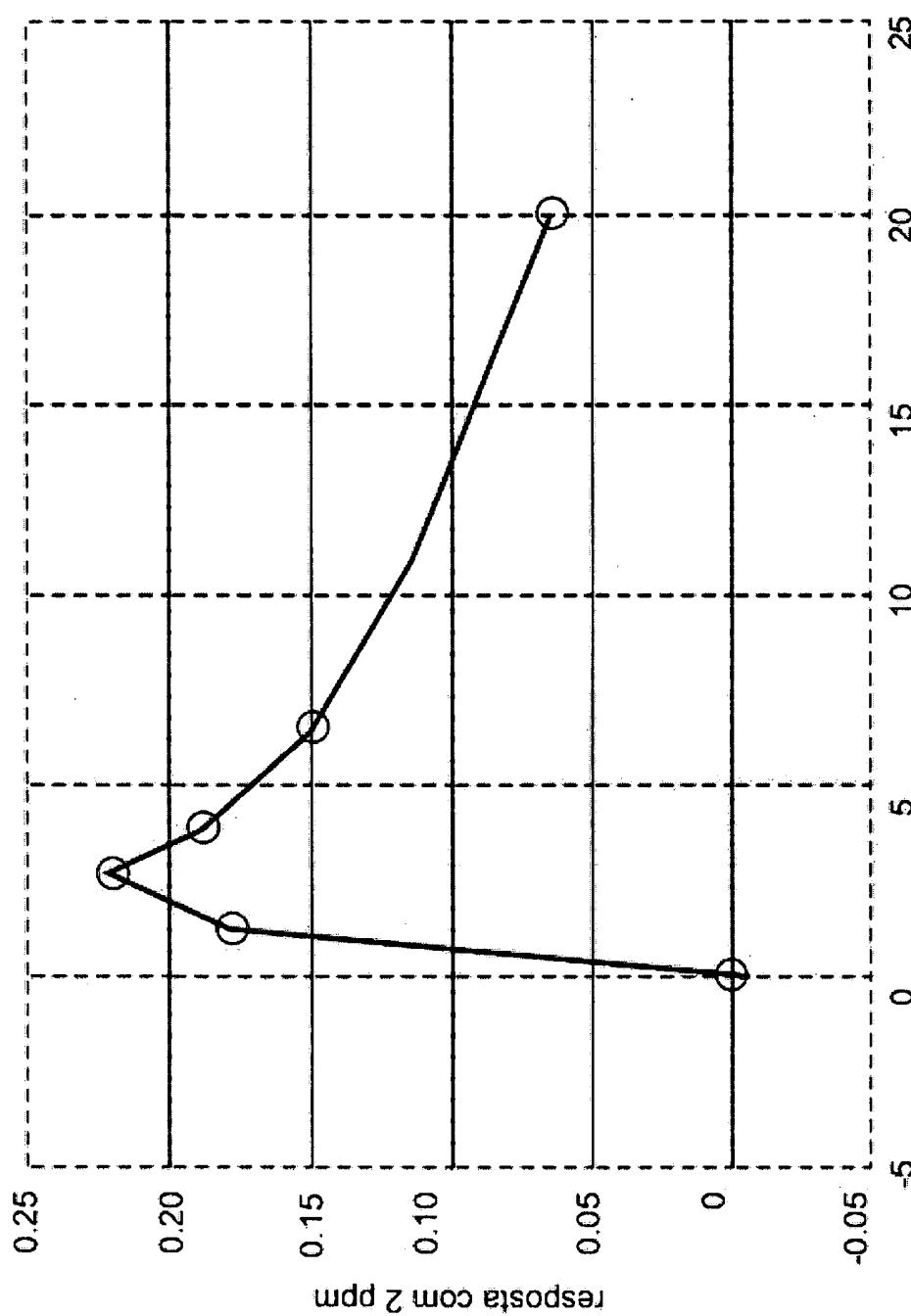


FIG. 37 additivo polimérico (% vol)

R06_9337-4

Resumo

Composições de materiais para sensores para a determinação de espécies químicas com traços de concentração e método de uso dos sensores.

5 Um método para a medição quantitativa da concentração de espécies químicas em uma solução de amostra através de um filme sensor. Um filme sensor de hidrogel é preparado, o qual apresenta uma composição química que compreende um indicador que muda a sua propriedade óptica dentro da faixa de espectro do ultravioleta, visível, próximo ao infravermelho ao ser exposto às espécies
10 químicas na solução de amostra. O filme é exposto a uma quantidade fixa da solução de amostra. A concentração da espécie química na solução de amostra é quantificada utilizando a absorção média medida pelo filme sensor.