



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

(11) PI 0901318-0 B1

(22) Data do Depósito: 16/06/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: SENSORES QUÍMICOS E MATRIZ POLIMÉRICA

(51) Int.Cl.: B01J 13/14

(73) Titular(es): BRASKEM S/A. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) Inventor(es): EDWIN MONCADA ACEVEDO; GILVAN POZEBON PIRES; JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS

"SENSORES QUÍMICOS E MATRIZ POLIMÉRICA".Campo técnico

[001] A presente invenção refere-se a sensores químicos, com características inorgânicas e/ou híbridas orgânico-inorgânicos, estáveis térmico - e mecanicamente, capazes de responderem às alterações de pH na presença de compostos básicos, especificamente compostos amínicos e/ou amídicos e/ou óxido-redutores, mediante mudança de cor bem como sua incorporação em matrizes poliméricas e o uso destas.

Fundamentos da invenção

[002] Sensores químicos podem ser definidos como dispositivos capazes de detectar a presença e/ou a concentração de um grupo de produtos químicos ou uma substância específica. Sensores em que a detecção de determinada substância se dá pela mudança na coloração, possui a vantagem de uma análise visual imediata, através de métodos colorimétricos ou análise de imagem.

[003] A publicação internacional W01993/04196 relata uma estrutura vítrea porosa que contém um material biologicamente ativo encapsulado, capaz de detectar, mediante técnicas fotométricas, a presença quantitativa e qualitativa de vários compostos, orgânicos ou inorgânicos, principalmente enzimas. No entanto, tal pedido não descreve que a dita estrutura vítrea porosa obtida apresenta boa estabilidade térmica e boa estabilidade mecânica, como a presente invenção.

[004] O pedido de patente US 2007/0161069 relata a invenção de compostos bio-sensores a partir de compostos complexos de Rutênio e uma enzima. O produto reivindicado atua via fluorescência dos compostos de rutênio, que acontece na região do ultravioleta (UV). Apesar do substrato utilizado poder ser polimérico, tal pedido não descreve que o biosensor obtido apresenta boa estabilidade térmica nem mecânica, além de sua resposta ocorrer na região do UV, o que limita sua utilização como sensor visível a

olho nu.

[005] A publicação internacional W0/2006/086197 A2 descreve a obtenção de elementos sensores utilizados para medir a concentração de substâncias gasosas a partir de "citocromo c" embebido em uma matriz sol-gel. Novamente, não são descritos neste documento dados de estabilidade térmica e mecânica do sensor obtido.

[006] O pedido de patente US 2007/0071789 apresenta materiais bio-ativos utilizados em implantes médicos, os quais são formados por drogas encapsuladas em uma reação sol-gel. As drogas são liberadas para o organismo por longos períodos à temperatura corporal, não sendo descritos dados deste bio-ativo a altas temperaturas, nem sob condições de estresse mecânico.

[007] O pedido de patente US 2006/0154414, por sua vez, apresenta um composto sensor aplicado na detecção e remoção de contaminantes, como pesticida, inseticida. Apesar da boa estabilidade térmica do sensor, indicada neste pedido, tais sensores, pelo fato de serem não-híbridos, dificultam a sua utilização quando misturados em compostos poliolefínicos devido à incompatibilidade entre o sensor e a matriz poliolefínica.

[008] O pedido de patente US 2006/0172431 relata o encapsulamento mediante sol-gel de cluster de Molibdênio hexanuclear / Tungstênio, com 12 ligantes aniônicos, para monitoração biológica in vivo ou in vitro do conteúdo de oxigênio. Estruturas metálicas substituídas, como a de Tungstênio utilizada neste composto, apresentam baixa estabilidade térmica, o que representa a principal diferença em relação ao presente pedido.

[009] Por fim, o pedido de patente US 2006/0257094 apresenta um sensor para dióxido de carbono (CO₂) e para a combinação de CO₂/O₂ e a aplicação deste sensor em filmes compostos por Polietileno Tereftalato (PET), Polietileno (PE) e blendas destes PET/PE, via impressão em filmes laminados. Devido à baixa estabilidade térmica, o sensor é aplicado na

superfície do filme e assim atua como sensor, o que torna o processo de fabricação da embalagem mais complexa, lenta e custosa.

[0010] Dentre os sensores mais utilizados destacam-se os sensores para detecção de oxigênio tanto de organismos vivos como não vivos, além de sensores sensíveis a compostos orgânicos como açúcares e aminoácidos, entre outros. Normalmente estes tipos de sensores não possuem estabilidade térmica nem mecânica para serem processados industrialmente.

[0011] Os sensores relatados nos pedidos de patente referenciados acima não apresentam simultaneamente características híbridas e de estabilidade térmica nem estabilidade mecânica, capazes de responderem a alterações de pH na presença de compostos amínicos, amídicos e óxido-redutores mediante mudança de cor. Sensores com característica híbrida apresentam boa compatibilidade com a matriz poliolefínica, o que favorece sua dispersão na massa polimérica durante o processamento e conseqüentemente melhor efetividade de suas propriedades sensoriais. Sensores com estabilidade térmica e mecânica podem ser misturados com os polímeros mediante procedimentos de extrusão convencional, que normalmente acontece em temperaturas em torno de 200°C, sem perder sua atividade.

[0012] O sensor da presente invenção apresenta compatibilidade com a matriz poliolefínica utilizada, além de suportar as condições de extrusão (200°C)

[0013] necessárias para a mistura. Tal efeito é evidenciado pela alteração de cor na presença de amins e amidas, assim como na presença de qualquer substância que possa mudar o pH do sensor como, por exemplo, compostos óxido-redutores. Estas substâncias, ao interagirem com o sensor ou o sensor incorporado numa matriz polimérica, fazem com que o mesmo apresente alteração de cor.

[0014] A literatura constante no estado da técnica não descreve, nem

sugere a matéria descrita e reivindicada no presente pedido, pois não apresenta um sensor químico estável térmico - e mecanicamente com características híbridas, capaz de responder às alterações de pH na presença de compostos amínicos, amídicos e óxido-redutores por mudança de cor no contato direto ou por vapores destes. O sensor pode se apresentar na forma de suspensão, em pó ou disperso em uma matriz, para ser aplicado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, ambientais, petroquímica e de detecção analítica.

[0015] Sumário da invenção

[0016] A presente invenção refere-se a sensores químicos, com características inorgânicas ou híbridas, estáveis térmico - e mecanicamente, e capazes de responderem às alterações de pH na presença de compostos amínicos, amídicos e óxido-redutores mediante mudança de cor. Também consiste a presente invenção na incorporação destes sensores em matrizes poliméricas cujo material resultante poderá ser usado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, petroquímicas e ambientais, entre outros. O método de incorporação destes sensores em resinas poliméricas é realizado através de extrusão utilizando condições de processamento convencionais.

[0017] A presente invenção também se refere aos produtos obtidos da incorporação dos sensores nas matrizes poliméricas.

[0018] O sensor, de acordo com a presente invenção, compreende particularmente os seguintes componentes:

 a) Composto sensível às mudanças das características do ambiente onde está sendo utilizado, através da mudança de cor;

 b) Encapsulamento do composto sensível mediante técnicas de reação sol-gel para conferir estabilidade térmica e mecânica e características inorgânicas ou híbridas.

[0019] O sensor assim obtido é então incorporado à matriz polimérica através de técnicas de processamento conhecidas, para o uso deste material final nas mais variadas aplicações.

[0020] Assim, a presente invenção descreve sensores de diferentes compostos que mudam de cor em resposta ao analito. O sensor possui compostos sensíveis que alteram sua coloração segundo as faixas de pH a que forem submetidos, tais como antocianinas, púrpura de bromocresol, verde de bromocresol, vermelho de metila, vermelho de fenol, vermelho de cresol, azul de bromotimol e 4- nitrofenol. Ou ainda, compostos sensíveis que alteram sua coloração mediante condições de oxidação e redução, como ácido N-fenantranílico, resazurina e ferroína.

[0021] Os compostos sensíveis são encapsulados por material inorgânico ou híbrido gerado pela reação sol-gel. O objetivo do encapsulamento é dar aos sensores características híbridas e de estabilidade térmica e mecânica, que permitem a utilização em matrizes poliméricas, as quais são processadas sob altas temperaturas, podendo ser o material final utilizado em indústrias alimentícias, farmacêuticas, petroquímicas e ambientais.

Descrição detalhada

[0022] Os sensores da presente invenção são obtidos através das seguintes etapas:

a) Preparar uma solução do composto sensível;

b) Realizar a adição dos componentes da reação Sol-Gel por reação hidrolítica ou reação não-hidrolítica, estabelecendo as condições de tempo e temperatura da reação, razão alcóxidos de silício/água ou titânio/água, tipo de catalisador, e valor de pH;

c) Obtenção dos sensores em suspensão ou em pó;

[0023] É importante salientar que os alcóxidos utilizados no item b podem estar ou não substituídos com grupamentos alquil. Os grupamentos alquil são responsáveis por uma melhor compatibilidade do sensor com a matriz polimérica.

[0024] Enfim, após a obtenção do sensor devidamente encapsulado, a

etapa final consiste na incorporação à matriz polimérica via processamento convencional normalmente utilizado para aditivação dos polímeros.

[0025] No decorrer do presente relatório, os termos abaixo têm a seguinte conotação:

- Reações sol-gel: reação hidrolítica via catálise básica ou ácida ou reação não-hidrolítica catalisada por um ácido de Lewis (FeCl_3 , AlCl_3 , etc). Ambas empregando diferentes alcóxidos de silício, ou titânio, como precursores e reguladores das propriedades finais do material.

-Reação hidrolítica: reação empregando alcóxidos, água, ácido ou base, conduzida à temperatura, tempo e agitação controlados.

-Reação não-hidrolítica: reação empregando alcóxidos de silício ou titânio, tetracloreto de silício (SiCl_4), ácido de Lewis, conduzida à temperatura, tempo e agitação controlados.

-Estabilidade térmica: consiste na capacidade do sensor suportar temperaturas de processamento das resinas sem mudar suas características.

-Estabilidade Mecânica: consiste na capacidade do sensor suportar esforços de cisalhamento gerados no processamento das resinas sem mudar suas características;

-Híbrido – composto com características orgânicas e inorgânicas.

[0026] O preparo da solução do composto sensível é obtido através da dissolução de determinada quantidade deste composto em determinada quantidade de solvente. As quantidades do composto sensível variam de 0,01 gramas a 5 gramas dissolvidas numa faixa de 1,0 mL a 100 L, em temperatura ambiente, obtendo-se amplas faixas de concentração.

[0027] Obtida a solução, são adicionados os compostos da reação sol-gel. Inicialmente condiciona-se o valor de pH através de adição de um ácido ou de uma base, conhecidos pelo estado da técnica. Estabelecido o pH

desejado, adicionam-se os alcóxidos de silício ou titânio determinados para gerar o encapsulamento do composto sensível. Quando se deseja obter o sensor em pó, é necessária a solidificação do meio reacional e conseqüente moagem, lavagem e secagem do mesmo.

[0028] O encapsulamento através da adição dos alcóxidos de silício ou titânio ocorre pelo controle de tipo de alcóxidos, pH, temperatura, tempo e razão de alcóxidos/água. Com a determinação destas variáveis, controla-se o tamanho da partícula, sua morfologia, o percentual relativo de grupos orgânicos e inorgânicos, ou seja, seu grau de hibridez.

[0029] As determinações das variáveis do tipo de alcóxidos de silício ou de titânio, da razão deste com a água e do pH permitem a determinação da morfologia.

[0030] A variação da temperatura, pH e do tempo são responsáveis pela determinação do tamanho da partícula.

[0031] Os alcóxidos de silício usados são preferencialmente o etiltriatoxisilano, metiltriatoxisilano, feniltriatoxisilano, o metiltrimetoxisilano, o n-octiletoxisilano e o nbutiletoxisilano. Os alcóxidos de titânio usados são preferencialmente o tetraetoxititânio, etiltriatoxititânio, metiltriatoxititânio, feniltriatoxititânio, octiletoxititânio, n-butiletoxititânio. A presença do silício e titânio fornece ao sensor as suas características de estabilidade térmica e mecânica, sendo a hibridez garantida segundo o tipo e o número de substituições na estrutura do alcóxido utilizado.

[0032] O sensor descrito e reivindicado pela presente invenção é utilizado como indicador das condições de um determinado ambiente, alimento, superfície, composto, etc, em contato com o dito sensor.

[0033] Como indicado, a presente invenção é aplicada a embalagens em geral, ambientes onde é preciso conhecer suas condições, como áreas de trabalho, e analitos para identificação e quantificação de compostos químicos em química analítica.

[0034] Uma melhor compreensão pode ser obtida avaliando-se os exemplos a seguir, que são descritos aqui no propósito meramente ilustrativo e não são limitativos, podendo ser outros os meios pelos quais a invenção pode ser realizada.

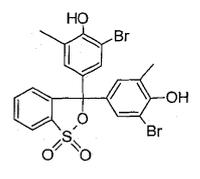
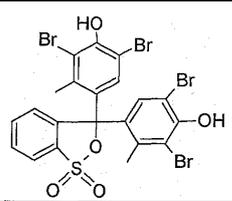
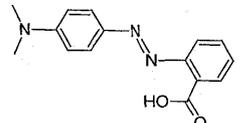
Exemplos

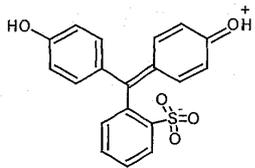
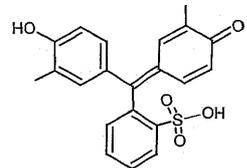
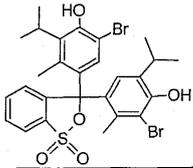
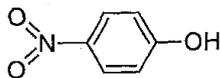
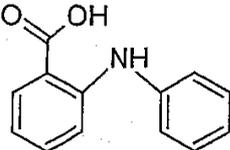
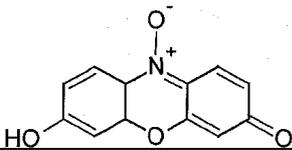
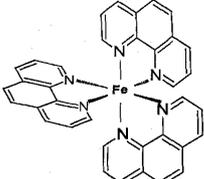
[0035] Para atingir uma melhor compreensão da presente invenção, são apresentados, a seguir, exemplos relativos aos testes que representam a presente invenção.

[0036] Os exemplos a seguir são relacionados à obtenção dos sensores, sua atividade de identificação de analitos e a incorporação destes sensores em matrizes poliméricas.

[0037] Os compostos sensíveis apresentados na Tabela 1 são exemplos de compostos que podem ser utilizados na preparação do sensor químico da presente invenção.

Tabela 1: Características dos compostos sensíveis utilizados na preparação do sensor.

Compostos sensíveis	Estrutura	Faixa de viragem de pH	Decomposição (°C)
Antocianinas		1-14'	-
Púrpura de bromocresol		5,2-6,8	241
Verde de bromocresol		3,8-5,4	218
Vermelho de metila		4,4-6,2	175

Vermelho de fenol		6,8-8,4	285
Vermelho de cresol		7,2-8,0	250
Azul de Bromotimo		6,0-7,6	204
4-nitrofenol		5,0-7,0	279
Ácido N-fenantranílico		Redox	187
Resazurina		Redox	273
Ferroína		Redox	-

^a Substituintes R e R₁ podem ser H, OH e OCH₃.

^b Diferentes cores são observadas em toda faixa de pH.

Exemplo 1 – Preparação do Sensor e comprovação de sua eficiência a diferentes temperaturas

[0038] Foi feito um encapsulamento do composto sensível mediante uma reação sol-gel a qual confere ao composto sensível estabilidade mecânica e térmica além de características superficiais inorgânicos e/ou híbridas. Além disso, realizou-se um teste de eficiência do sensor à temperatura ambiente e a 300°C. A metodologia utilizada está descrita abaixo.

[0039] O sensor foi obtido pela seguinte metodologia: 9,0 mg do composto sensível (vermelho de fenol) forem dispersos em uma mistura de 8,1 mL de TEOS (tetraetilortosilicato), 5,0 ml de MTMS

(metiltrimetoxisilano). Após foi adicionado 9,7 mL de HCl 0,2M. O composto reage por 1 hora, à temperatura ambiente e sob agitação mecânica. Transcorrido esse tempo, o sólido foi moído, até o tamanho da partícula atingir a faixa de microns, lavado com água até o resíduo de lavagem tornar-se incolor e em seguida seco em estufa a 80°C. Obtém-se por fim um sensor químico em pó de coloração amarela.

[0040] Para fins de comprovação do efeito sensor, o sensor obtido no exemplo 1 foi submetido a um gás básico (NH_3) à temperatura ambiente. O sólido passa a apresentar a cor vermelha ao reagir com a amônia, o que comprova sua sensibilidade à identificação de compostos amínicos à temperatura ambiente.

[0041] Para fins de comprovação do efeito sensor a altas temperaturas, realizou-se um teste a 300°C com o sensor obtido no Exemplo 1. Neste ensaio foi usado óleo mineral (EMCA350) aquecido a 300°C em presença do sensor, permanecendo nessa temperatura durante 2 minutos e sendo resfriado a temperatura ambiente. Após alcançar a temperatura ambiente, borbulhou-se NH_3 e constatou-se a alteração de cor amarela para vermelho, o que comprova sua sensibilidade a compostos amínicos a altas temperaturas.

[0042] A Figura 1 mostra as quatro etapas, com diferentes colorações, pelas quais o material passa quando da alteração da atmosfera a temperatura ambiente. Na primeira etapa (Figura 1 a), o material se apresenta na coloração amarela. Já na segunda etapa (Figura 1b), com a adição do gás NH_3 , o material passa a ter uma coloração rosada na parte superior, e vai intensificando, conforme mostram as etapas 3 (Figura 1c) e 4 (Figura 1d), até chegar à coloração rosa forte, acusando a alteração do pH no meio e não mais retornando a cor original.

[0043] A Figura 2 mostra três estados do óleo à temperatura de 300°C, onde no primeiro verifica-se o óleo sem o sensor, em cor dourada

(Figura 2a), o segundo mostra o óleo com o sensor (Figura 2b), na cor verde amarelado, num tempo de 2 minutos e, no terceiro estado (Figura 2c) é mostrado o óleo à temperatura ambiente com o sensor e o analito (gás básico), o que causa uma mudança de cor para uma coloração alaranjada. Fica demonstrado que a mudança de cor se dá apenas no meio onde é borbuhlado o gás básico, comprovando o efeito sensor perante o analito e a estabilidade térmica do sensor a 300°C.

[0044] A Figura 3 mostra a mudança de cor da resina, filmes e peças, de materiais contendo os sensores. A figura 3a mostra os pellets de um material sem interação com amônia, na coloração amarela. A figura 3b mostra o filme, transparente, do material sem interação com amônia e a figura 3c mostra a peça, de coloração marrom, sem interação com amônia. A figura 3d mostra pellets, na cor rosada, de um material depois de interagir com amônia. A figura 3e mostra o filme, com pontos na cor rosa, depois de interagir com amônia; e a figura 3f mostra a peça, já na coloração rosa-forte, depois do material interagir com amônia.

Exemplo 2 — Incorporação do sensor na matriz polimérica e comprovação de sua eficiência a altas temperaturas

[0045] A incorporação do sensor na matriz polimérica foi feita utilizando procedimentos padrões de extrusão, como perfil de temperatura, tipo de rosca e tipo de extrusora normalmente utilizada em processo de aditivação. Depois da incorporação do sensor no polímero forem feitos filmes em uma extrusora de filme balão e peças injetadas em uma injetora. A espessura dos filmes foi de 10 a 80 µm. As peças injetadas têm espessura entre 1 e 4 mm.

[0046] Para fins de comprovação da estabilidade térmica do sensor após a incorporação na matriz polimérica mediante a mudança de cor do pellet, do filme e da peça injetada, estes foram expostos a vapores de amônia. Pode ser observada na Figura 3, a mudança de cor dos materiais descritos,

confirmando a estabilidade do sensor às temperaturas de aditivação das resinas (incorporação do sensor) assim como às temperaturas de processamento/injeção/extrusão dos materiais obtidos a partir destas resinas, como filmes e peças injetadas, o que evidencia a estabilidade térmica do sensor em dois processos térmicos consecutivos.

[0047] Estes filmes e peças injetadas, compostos por resina que já foi processada por duas vezes, a primeira para incorporação do sensor e a segunda para confecção do filme ou peça, apresentam mudança de cor na presença de compostos básicos tipo aminas. Para os pellets pode ser observada a mudança de cor de amarelo para vermelho depois de interagir com os compostos básicos. Para o filme, inicialmente transparente é observada a presença de pontos de coloração vermelha no filme depois de interagir com a amônia e finalmente para a peça observa-se uma mudança de cor de marrom para vermelho na presença de compostos de amônia.

[0048] Com isto fica demonstrada a mudança de cor do sensor depois de disperso na matriz polimérica quando em contato com vapores de amônia, assim como a estabilidade térmica e mecânica deste às condições de processamento das poliolefinas.

[0049] Deve ficar evidente aos conhecedores da técnica que a presente invenção pode ser configurada de outras formas específicas sem apartar-se do espírito ou do escopo da invenção. Particularmente, deve-se compreender que a invenção pode ser configurada nas formas descritas.

[0050] Portanto, os exemplos e configurações presentes devem ser considerados como ilustrativos e não restritivos, e a invenção não deve ser limitada aos detalhes fornecidos neste documento, mas podem ser modificados dentro do escopo e equivalência das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. **"SENSORES QUÍMICOS"**, caracterizados por terem em sua composição compostos sensíveis encapsulados por reação sol-gel usando alcóxidos de silício ou de titânio, com ou sem substituição de um ou mais grupos alcóxidos por cadeias alquílicas,

em que os compostos sensíveis alteram sua coloração segundo as faixas de pH a que forem submetidos ou mediante condições de oxidação e redução.

2. **"SENSORES QUÍMICOS"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por serem estáveis até a temperatura de 300°C e aos processos mecânicos usualmente utilizados para processamento de polímeros, identificando mudanças no pH mediante a alteração de cor

3. **"SENSORES QUÍMICOS"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por serem compostos inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos.

4. **"SENSORES QUÍMICOS"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por serem em pó.

5. **"SENSORES QUÍMICOS"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por serem em suspensão.

6. **"SENSORES QUÍMICOS"** de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados por apresentarem morfologia esférica, fibrilar, laminar ou amorfa.

7. **"SENSORES QUÍMICOS"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo encapsulamento dos compostos sensíveis ser realizado com alcóxidos de silício do tipo tetraetoxisilano (TEOS), etiltrimetoxisilano (ETMS), metiltrimetoxisilano (MTMS), feniltrimetoxisilano (PTMS), n-octiletosisilano, n-butiletosisilano.

8. **"SENSORES QUÍMICOS"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo encapsulamento dos compostos

sensíveis ser realizado com alcóxidos de titânio do tipo tetraetoxititânio, etiltriétoxítitânio, metiltriétoxítitânio, feniltriétoxítitânio, n-octiletoxítitânio, n-butiletoxítitânio.

9. "SENSORES QUÍMICOS" de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizados** por serem incorporados em matrizes poliméricas.

10. "SENSORES QUÍMICOS" de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelos compostos sensíveis a faixas de pH serem preferencialmente selecionados de um grupo consistindo de antocianinas, púrpura de bromocresol, verde de bromocresol, vermelho de metila, vermelho de fenol, vermelho de cresol, azul de bromotimol e 4-nitrofenol.

11. "SENSORES QUÍMICOS" de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelos compostos sensíveis a condições de oxidação e redução serem preferencialmente selecionados de um grupo consistindo de ácido N-fenantranílico, resazurina e ferroína.

12. "MATRIZ POLIMÉRICA" **caracterizada** por conter sensores químicos que tem em sua composição compostos sensíveis encapsulados por reação sol-gel usando alcóxidos de silício ou de titânio, com ou sem substituição de um ou mais grupos alcóxidos por cadeias alquílicas.

13. "MATRIZ POLIMÉRICA" de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** por ser de polímeros orgânicos termoplásticos ou termorrígidos principalmente poliolefinas tipo Polietileno (PE) e/ou polipropileno (PP), e/ou Policloreto de Vinila (PVC), e/ou blendas ou compósitos destes polímeros.

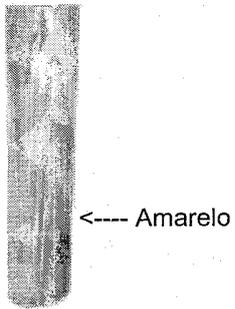


Figura 1a

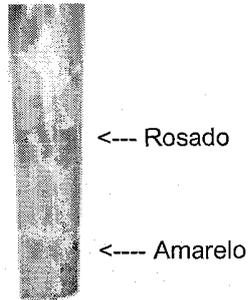


Figura 1b

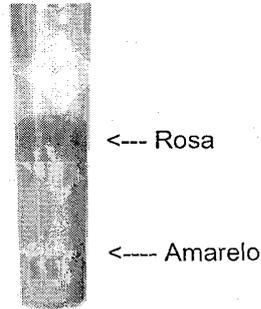


Figura 1c

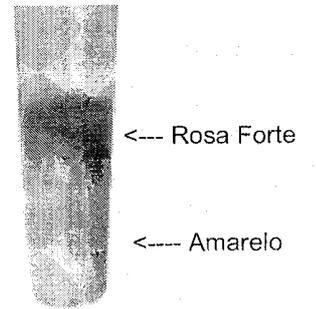


Figura 1d

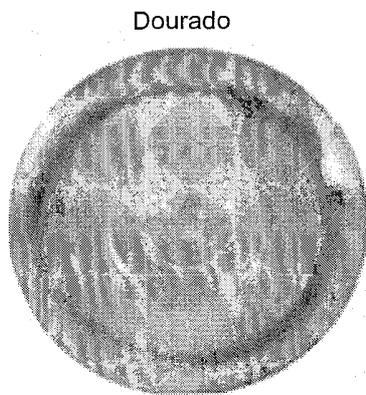


Figura 2a



Figura 2b



Figura 2c

Amarelo -->

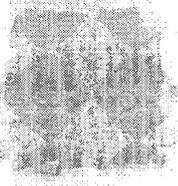


Figura 3a

Transparente -->

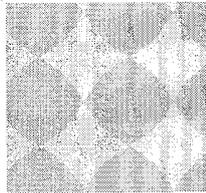


Figura 3b

Marrom -->

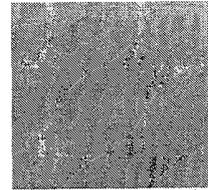


Figura 3c

Rosado -->



Figura 3d

Rosa -->

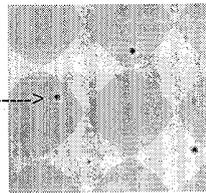


Figura 3e

Rosa Forte -->

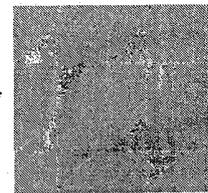


Figura 3f