



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

(21) BR 10 2012 007655-1 A2

(22) Data de Depósito: 03/04/2012
(43) Data da Publicação: 19/11/2013
(RPI 2237)



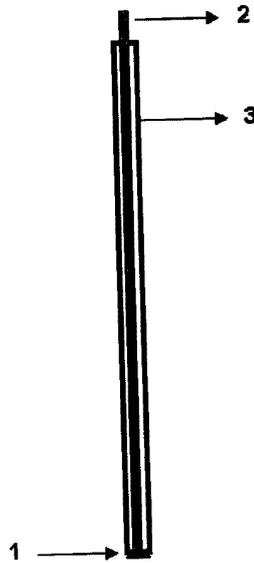
(51) Int.Cl.:
H01M 4/86
H01M 4/90
H01M 4/96

(54) Título: CELULOSE ELETRICAMENTE CONDUTORA, PROCESSO DE PRODUÇÃO E ELETRODO COMPREENDENDO O MESMO

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Aline da Silveira Nectoux, Andrea Anilda Hoffman da Rocha, Elisângela Pires Bueno, Silvio Luís Pereira Dias

(57) Resumo: CELULOSE ELETRICAMENTE CONDUTORA, PROCESSO DE PRODUÇÃO E ELETRODO COMPREENDENDO O MESMO. A presente invenção descreve um material eletrólito a base de acetato de celulose, seu processo de produção e um eletrodo utilizando o referido material, denominado celulose eletricamente condutora. A vantagem provida pela presente invenção está no fato de que os materiais utilizados na fabricação de celulose eletricamente condutora são materiais altamente atraentes devido as suas características intrínsecas tais como, baixo custo, fonte renovável, biodisponibilidade e não causam danos ao meio ambiente.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

CELULOSE ELETRICAMENTE CONDUTORA, PROCESSO DE PRODUÇÃO E ELETRODO COMPREENDENDO O MESMO

5 **Campo da Invenção**

A presente invenção descreve um novo material condutor de eletricidade a base de acetato de celulose modificado com grafite, denominado de celulose eletricamente condutora. A presente invenção também descreve o processo de produção do referido material e seu uso como eletrodo. A presente invenção se situa no campo da Eletroquímica.

Antecedentes da Invenção

O interesse na preparação de novos materiais eletrolíticos para a preparação de sensores e biossensores eletroquímicos é um campo de intensa e crescente pesquisa. Nesse sentido, biopolímeros, como o acetato de celulose, são materiais altamente atraentes devido as suas características intrínsecas. A utilização de sensores eletroquímicos à base de celulose eletricamente condutora é praticamente inexistente e se restringe somente a alguns trabalhos publicados na comunidade científica.

A presente invenção vem apresentar um novo material eletricamente condutor a base de acetato de celulose modificado com grafite, em quantidades e associações não descritas anteriormente, além de apresentar o processo para obtenção do referido material e também um eletrodo formado a partir do material acima citado.

A busca na literatura científica e patentária apontou alguns documentos relevantes para a presente invenção, os quais serão descritos a seguir.

O documento US 2004/0042931 versa sobre um sensor eletroquímico, sendo seu material eletrolítico composto de pelo menos um ou uma mistura de *arylene alkenylene oligomers*. Os sinais do sensor provêm de uma reação que ocorre com os referidos oligômeros, sendo estes sinais convertidos a sinais elétricos por meios apropriados. É também possível misturar os oligômeros

com outros materiais, dentre eles o acetato de celulose, para aumento da estabilidade e resistência mecânica.

O documento US 4,828,945 versa sobre uma folha de eletrólito sólido, compreendendo um eletrólito íon-condutor inorgânico sólido e um elastômero
5 isolante em proporções adequadas, com características melhoradas, como condutividade de íons, processabilidade, produtividade e estabilidade de armazenamento.

Os documentos de patentes acima citados diferem da presente invenção devido à utilização acetato de celulose, além de grafite, acetona e ácido acético
10 glacial, o que torna a presente invenção altamente atraente, devido às características intrínsecas dos materiais anteriormente citados, tais como baixo custo, fonte renovável, biodisponibilidade e não causam danos ao meio ambiente. Não foram encontrados documentos de patentes que utilizam acetato de celulose como material principal na preparação de materiais
15 eletrolíticos.

No artigo acadêmico "*Development and characterization of a new conducting carbon composite electrode*", de MADALINA et al., um gel de acetato de celulose foi preparado por dissolução de acetato de celulose 5-15
20 %, em procedimento otimizado 15 % (m/v), em uma mistura de solventes contendo 55 % (v/v) acetona e 45 % (v/v) ciclohexano. O compósito embebido de grafite foi então preparado por adição de 10-20 % (m/v) de grafite em pó, para obter o gel CA, misturando continuamente. A suspensão de grafite obtida foi permitida secar por pelo menos 24 horas em placa de Petri e removido como uma folha fina de espessura de aproximadamente 0,7 mm, e foi então
25 cortada em pedaços de área de 5 mm x 5 mm.

O artigo acadêmico "*A new modified conducting carbon composite electrode as sensor for ascorbate and biosensor for glucose*", também realizado por MADALINA et al., dá continuidade ao artigo do parágrafo acima, sendo estudada a aplicação do material desenvolvido. No artigo, o polímero
30 poli(vermelho neutro) fenazina (PNR) foi imobilizado na forma de um filme na superfície do compósito condutor baseado no carbono por voltametria cíclica e

o material resultante foi empregado como sensor eletroquímico para ascorbato e biossensor eletroquímico para glicose.

A presente invenção difere dos artigos acima citados, pois utiliza os materiais em menor quantidade, apresenta um menor tempo de preparação e secagem do material, não há necessidade de pré-tratamento eletroquímico do
5 eletrodo e tem um maior rendimento, visto que, com as quantidades de partidas utilizadas na realização preferencial, é possível preparar-se 15 eletrodos com alta homogeneidade.

Ademais, no artigo "*A new modified conducting carbon composite electrode as sensor for ascorbate and biosensor for glucose*", os autores
10 empregaram o material desenvolvido no primeiro artigo nas condições experimentais otimizadas, acetato de celulose 15 % (m/v) e 15 % (m/v) de grafite em pó, e o utilizaram para a fabricação de um sensor e um biossensor eletroquímico imobilizando, na superfície desse material substrato, o polímero
15 poli(vermelho neutro) (PNR) fenazina como espécie eletroativa para a determinação de ascorbato e glicose, respectivamente.

Já o material eletricamente condutor desenvolvido na presente invenção demonstrou que pode ser prontamente utilizado sem qualquer modificação estrutural interna ou superficial, para a determinação de misturas complexas de
20 biomoléculas do tipo dopamina (neurotransmissor) e ácido úrico usando técnica de pulso diferencial. A determinação de ácido ascórbico pode ser realizada em amostras comerciais, sem a presença de interferentes.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção,
25 de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

Em um aspecto, a presente invenção proporciona um material
30 eletricamente condutor, mais especificamente, um composto eletrolítico feito à base de acetato de celulose modificado com grafite, denominado celulose

eletricamente condutora. A presente invenção também versa sobre o processo de obtenção do referido material, bem como a utilização deste composto em um eletrodo.

É um objeto da presente invenção celulose eletricamente condutora compreendendo base de acetato de celulose modificado com grafite.

É também um objeto da presente invenção o processo de obtenção da celulose eletricamente condutora, compreendendo os passos:

- a) dissolução de acetato de celulose em uma mistura de solventes;
- b) adição de grafite à solução formada na etapa anteriormente, misturando-se continuamente o sistema material;
- c) secar em temperatura ambiente;
- d) remover o material.

Em uma realização preferencial, as concentrações iniciais utilizadas foram de 10% m/v para o acetato de celulose, de 50% a 60% m/v para acetona, 25% m/v para o ácido acético glacial e de 5 a 15% de grafite em pó.

Em uma realização preferencial, secou-se a solução em uma estufa à 60° C por 4 horas.

Em uma realização preferencial, armazenou-se a solução em um béquer de 100 mL, durante sua secagem.

Em uma realização preferencial, a folha fina em forma de disco, obtida como produto final do processo, tem 700 µm de espessura.

É um objeto adicional da presente invenção a construção de um eletrodo a partir da celulose eletricamente condutora, compreendendo os passos:

- a) corte da folha de celulose eletricamente condutora, obtida como produto final do processo acima citado, em formas de discos menores;
- b) colagem dos discos em uma superfície de vidro, com uma cola condutora;
- c) colar junto à celulose eletricamente condutora, e dentro da superfície de vidro, um meio condutor de eletricidade capaz de conectar o material a um circuito externo.

Em uma realização preferencial, os discos formados de celulose

eletricamente condutora têm 6 mm de diâmetro.

Em uma realização preferencial, o meio condutor utilizado foi o fio de cobre.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados
5 pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Descrição Detalhada das Figuras

A Figura 1 representa o esquema do eletrodo compreendendo um disco
10 de celulose eletricamente condutora, onde **1** é um disco de celulose eletricamente condutora, **2** é um fio de cobre e **3** é uma superfície de vidro.

A Figura 2 representa o gráfico de um estudo voltamétrico cíclico para determinar a janela de potencial eletroquímico do eletrodo CEC lixado contendo 0,5 g grafite/1g acetato de celulose obtido em solução de eletrólito
15 suporte KCl 1,0 mol L⁻¹ (pH 7,0), velocidade de varredura 20 mV s⁻¹.

A Figura 3 representa o gráfico de um estudo voltamétrico cíclico para a avaliação da estabilidade sob operação do eletrodo CEC lixado contendo 0,5 g grafite/1g acetato de celulose durante vários ciclos de oxidação-redução em
20 solução de ferri-ferrocianeto de potássio 1mM, eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹.

A Figura 4 representa o gráfico de estudos voltamétricos em diferentes velocidade de varredura de potencial com o eletrodo CEC lixado em uma solução de ferri-ferrocianeto 1mmol/L, eletrólito KCl 0,5 mol L⁻¹.

A Figura 5 representa o gráfico de Nyquist do material, onde os pontos
25 são os resultados experimentais e a curva contínua é o ajuste de curva obtido através da função *fitting*, encontrada no software de simulação utilizado.

A Figura 6 representa o gráfico de Bode do circuito equivalente proposto para o sistema eletródico, onde **R1** representa a resistência da solução, **C1** representa a capacitância da dupla camada elétrica, **R2** representa a
30 resistência a transferência de carga e **W** representa a impedância de Warburg.

A Figura 7 apresenta a morfologia e a textura da superfície do material

CEC não-lixado.

A Figura 8 apresenta a imagem do material CEC após ser lixado, visando aumentar a uniformidade da superfície. Pode ser observado um aumento significativo de ranhuras no sentido longitudinal sem a ocorrência de ilhas do polímero acetato de celulose ou de grafite condutor.

Descrição Detalhada da Invenção

Um novo material eletricamente condutor, a base de acetato de celulose modificado com grafite, e denominado de celulose eletricamente condutora (CEC), foi desenvolvido para ser utilizado na fabricação de eletrodos modificados. O método de preparação do material CEC consiste em um processo de geleificação do acetato de celulose na presença de acetona e ácido acético glacial, seguido de dispersão de grafite em pó a solução geleificada e mistura mecânica do sistema material até a obtenção de uma suspensão homogênea. Essa suspensão foi deixada evaporar a temperatura ambiente formando um material sólido e seco. Esse sólido apresenta importantes propriedades algumas das quais podemos destacar: elevado grau de dispersão e homogeneidade de partículas de grafite na matriz de acetato de celulose, alta resistência mecânica e química, superfície renovável e facilidade de modificação. O material pode ser empregado diretamente ou modificado na construção de dispositivos eletroquímicos tais como sensores e biosensores eletroquímicos. Os eletrodos obtidos com esse material apresentam uma baixa resistência elétrica interna com alto desempenho.

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

Exemplo 1. Realização Preferencial

Uma solução de acetato de celulose (CA) foi preparado por dissolução de acetato de celulose 10% (m/v), em uma mistura de solventes contendo 50-60 % (v/v) acetona e 25 % (v/v) ácido acético glacial. Em seguida foi

adicionado 5-15 % (m/v) de grafite em pó ao gel formado (quantidade ótima de 5 % (m/v)), misturando continuamente o sistema material. A suspensão final obtida foi permitida secar em estufa à 60°C por 4 horas em um béquer de 100 mL e removido como uma folha fina na forma de um disco de espessura de aproximadamente 0,7 mm que então foi cortada em círculos de diâmetro de aproximadamente 6 mm. Os discos foram colados na superfície de um tubo de vidro com cola condutora. O contato elétrico externo foi feito com um fio de cobre (Figura 1 e Anexo 1). O rendimento ficou em torno de 15 eletrodos de área geométrica de 0,28 cm². O novo material obtido foi denominado de celulose eletricamente condutora (CEC).

Exemplo 2. Morfologia e Textura

A morfologia e a textura da superfície do material CEC não-lixado e lixado foram avaliadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens são apresentadas nos Anexos 1 e 2, respectivamente. Pode ser observado no Anexo 2 que a superfície do material CEC não-lixado apresenta características de um material amorfo e heterogêneo, constituída de pontos ou áreas claras (brancas) associadas ao polímero acetato de celulose com caráter isolante o qual proporciona maior resistividade ao material CEC e predomínio de áreas escuras contendo sulcos ou cavidades relacionadas ao grafite condutor.

No Anexo 3 é apresentado a imagem do material CEC após ser lixado visando aumentar a uniformidade da superfície. Pode ser observado um aumento significativo de ranhuras no sentido longitudinal sem a ocorrência de ilhas do polímero acetato de celulose ou de grafite condutor. Ficou demonstrado o aumento da rugosidade e da porosidade em toda a extensão do material CEC, com cavidades de dimensões variáveis abaixo de 15 µm. Esses fatores podem contribuir para o aumento da área eletroativa do material CEC.

Exemplo 3. Estudo Voltamétrico

Na Figura 2 é apresentado um estudo voltamétrico cíclico para determinar a janela de potencial eletroquímico do eletrodo CEC lixado contendo 0,5 g grafite/1g acetato de celulose obtido em solução de eletrólito suporte KCl 1,0 mol L⁻¹ (pH 7,0), velocidade de varredura 20 mV s⁻¹. O eletrodo CEC apresentou uma janela de potencial relativamente ampla ao redor de 2,0 V, fazendo dele um bom candidato para futuras aplicações eletroanalíticas. O eletrodo CEC apresentou uma sobrevoltagem de redução de hidrogênio em potenciais característicos para eletrodos à base de grafite ao redor de -1,0 V.

Na Figura 3 é apresentado um estudo voltamétrico cíclico para a avaliação da estabilidade sob operação do eletrodo CEC lixado contendo 0,5 g grafite/1g acetato de celulose durante vários ciclos de oxidação-redução em solução de ferri-ferrocianeto de potássio 1mM, eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹. Os resultados obtidos após 500 ciclos de operação em velocidades de varredura de 20 e 100 mV s⁻¹ mostram que as correntes de pico anódico e catódico permaneceram praticamente constantes indicando que o eletrodo CEC apresenta excelente estabilidade acima de 100 ciclos com baixíssima perda de sinal. Também foi observado que o eletrodo CEC manteve alta estabilidade e performance após 5 meses de uso rotineiro.

Na Figura 4 são apresentados estudos em diferentes velocidade de varredura de potencial com o eletrodo CEC lixado em uma solução de ferri-ferrocianeto 1mmol/L, eletrólito KCl 0,5 mol L⁻¹. A velocidade de varredura é um parâmetro que pode afetar o processo de transferência de elétrons, bem como o seu estudo fornece informações sobre o processo que ocorre na interface eletrodo-solução. O gráfico das correntes de pico anódico, I_{p_a} e catódico, I_{p_c} , versus $v^{1/2}$ (Figura inserida) em que v é a velocidade de varredura mostra que uma correlação linear foi obtida. Tal comportamento é indicativo que as reações ocorridas são controladas por processos de difusão das espécies. As curvas voltamétricas obtidas em diferentes velocidades de varredura mostram também que a separação do potencial de pico, $\Delta E = E_{p_a} - E_{p_c}$, na faixa entre 5 a 500 mV s⁻¹, aumenta ligeiramente com o incremento na velocidade de varredura, indicando que a velocidade de transferência de elétrons não é

rápida. Além disso, a razão de corrente, i_{p_a}/i_{p_c} , próxima da unidade é característica de um processo eletroquímico quase-reversível.

Exemplo 4. Gráficos de Impedância

5 A impedância Z de um sistema é um parâmetro que indica o grau de resistência física global de um dado material em um dado meio. Portanto, quanto maior a impedância do sistema, mais passivo será o sistema, ou seja, maior a restrição do eletrodo à passagem de corrente. Os espectros de impedância obtidos quando se varia a frequência, são geralmente
10 apresentados em gráficos de Nyquist (Figura 5) onde esses relacionam a impedância imaginária (Z_{im}) e a impedância real (Z_{re}) e através do gráfico de Bode (Figura 6) que relaciona a impedância ou o ângulo de fase com a frequência, cuja principal vantagem é a de demonstrar claramente a dependência com a frequência, além de o espaçamento logarítmico permitir
15 uma visualização melhor dos processos físico-químicos envolvidos. Na Figura 6 é apresentado a simulação do circuito equivalente (CE) proposto para o sistema eletrodico, onde R_1 representa a resistência da solução, C_1 representa a capacitância da dupla camada elétrica, R_2 representa a resistência a transferência de carga e W a impedância de Warburg. A técnica EIS foi
20 utilizada para caracterização do eletrodo. O potencial foi fixado em 260 mV com base nos resultados obtidos por voltametria cíclica em solução de ferri-ferro cianeto de potássio. A faixa de frequência estudada foi de 100 kHz – 0,1 Hz com uma amplitude de 10 mV. No presente estudo foi obtido um ângulo de fase máximo perto de 40° em baixas frequências que pode ser evidenciado
25 pelo gráfico de Bode caracterizando um comportamento difusional. Esse comportamento também foi evidenciado no gráfico de Nyquist através de um semi-círculo em regiões de alta frequência (sendo uma resistência e uma capacitância) e uma impedância de Warburg.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e
30 poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

CELULOSE ELETRICAMENTE CONDUTORA, PROCESSO DE PRODUÇÃO E ELETRODO COMPREENDENDO O MESMO

- 5 1. Celulose eletricamente condutora **caracterizada por** compreender acetato de celulose, mistura de solventes e grafite.
2. Processo de obtenção de celulose eletricamente condutora **caracterizado por** compreender as etapas de:
- a) dissolução de acetato de celulose em uma mistura de solventes;
- 10 b) adição de grafite à solução formada na etapa anteriormente, misturando-se continuamente o sistema material;
- c) secar em temperatura ambiente;
- d) remover o material.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por**
- 15 **compreender** as concentrações iniciais de: a) 10% m/v de acetato de celulose; 50% a 60% m/v de solvente acetona; c) 25% m/v de solvente ácido acético glacial; d) 5% a 15% de grafite em pó.
4. Processo, de acordo com as reivindicações 2-3, **caracterizado por** compreender a etapa de secar a solução obtida em uma estufa à 60°C por 4
- 20 horas.
5. Processo, de acordo com as reivindicações 2-4, **caracterizado por** compreender a etapa de armazenar a solução em um béquer de 100 mL durante sua secagem.
6. Processo, de acordo com as reivindicações 2-5, **caracterizado por**
- 25 compreender a obtenção de uma folha filha em forma de disco com 700 µm de espessura como produto final.
7. Eletrodo **caracterizado por** compreender celulose eletricamente condutora compreendendo acetato de celulose, mistura de solventes e grafite.
8. Processo de produção de eletrodo **caracterizado por** compreender
- 30 as etapas de:
- a) corte de folha de celulose eletricamente condutora em formas de

discos menores;

b) colagem dos discos em uma superfície de vidro, com uma cola condutora;

5 c) colar junto à celulose eletricamente condutora, e dentro da superfície de vidro, um meio condutor de eletricidade capaz de conectar o material a um circuito externo.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** cortar a folha de celulose eletricamente condutora em formas de discos com 6 mm de diâmetro.

10 10. Processo, de acordo com as reivindicações 8-9, **caracterizado por** utilizar um condutor de cobre como meio condutor.

FIGURAS

Figura 1

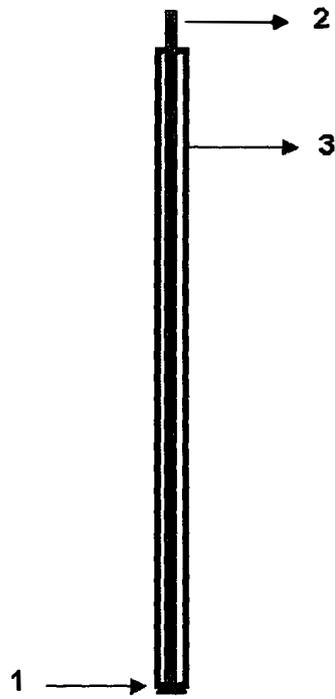


Figura 2

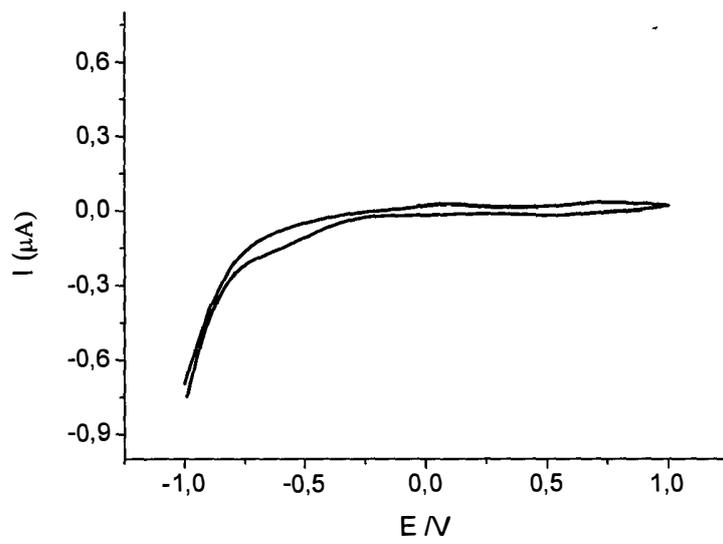


Figura 3

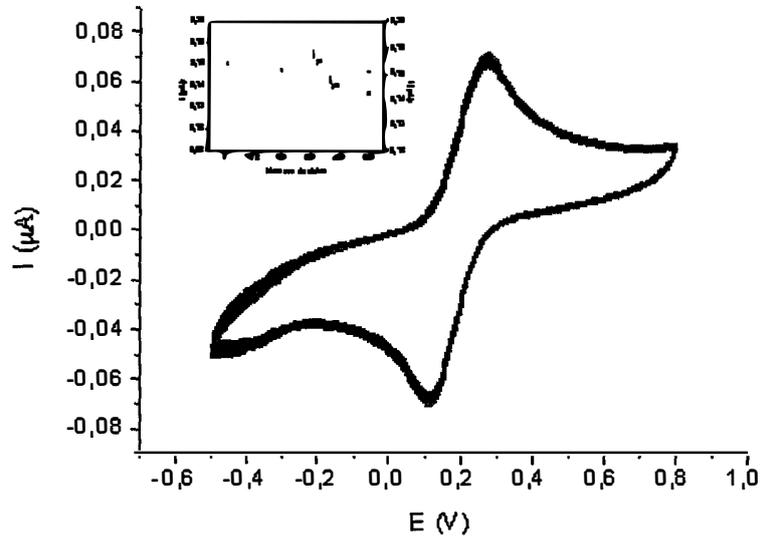


Figura 4

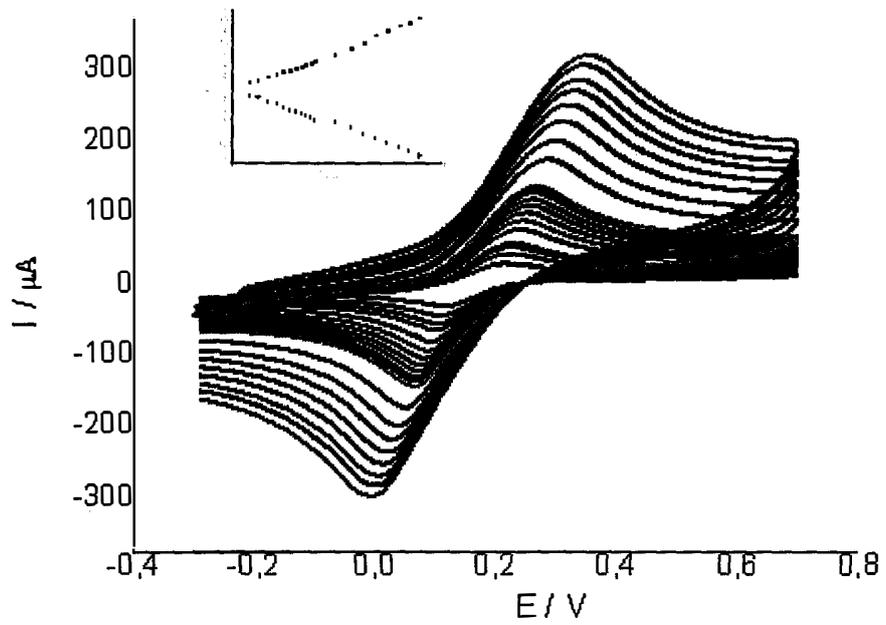


Figura 5

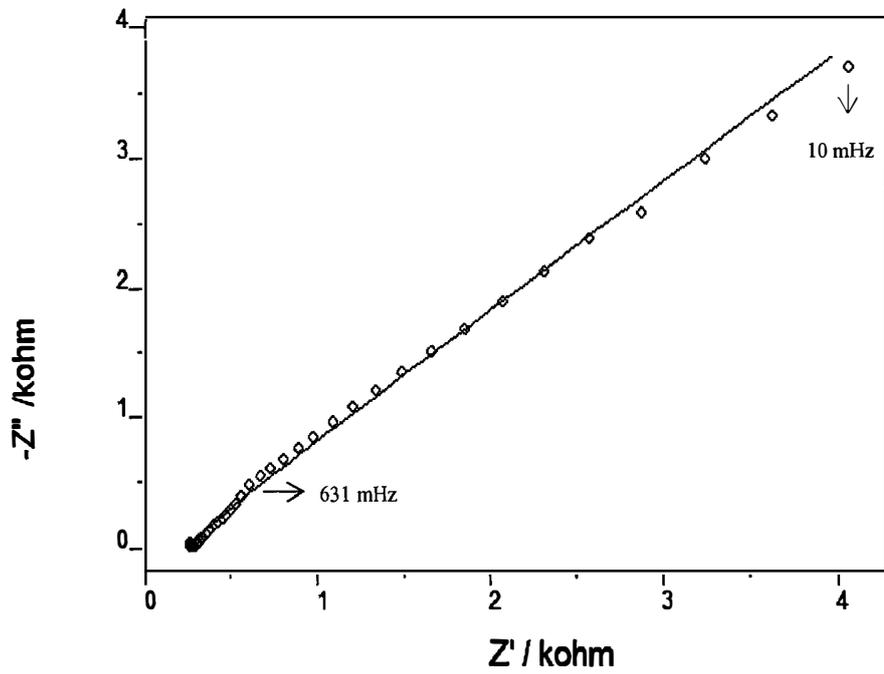


Figura 6

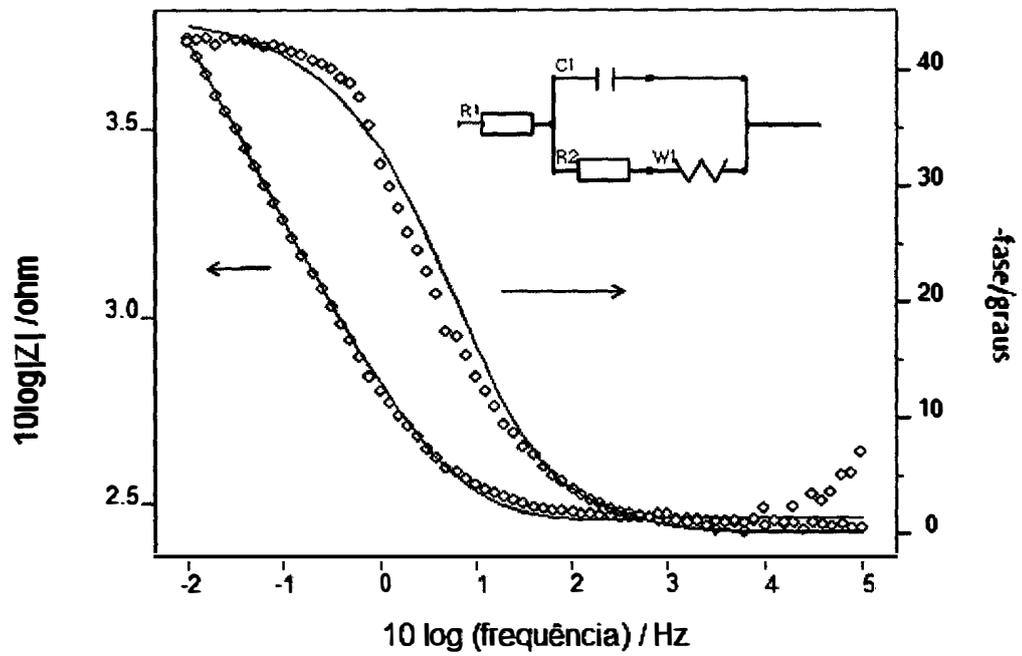


Figura 7

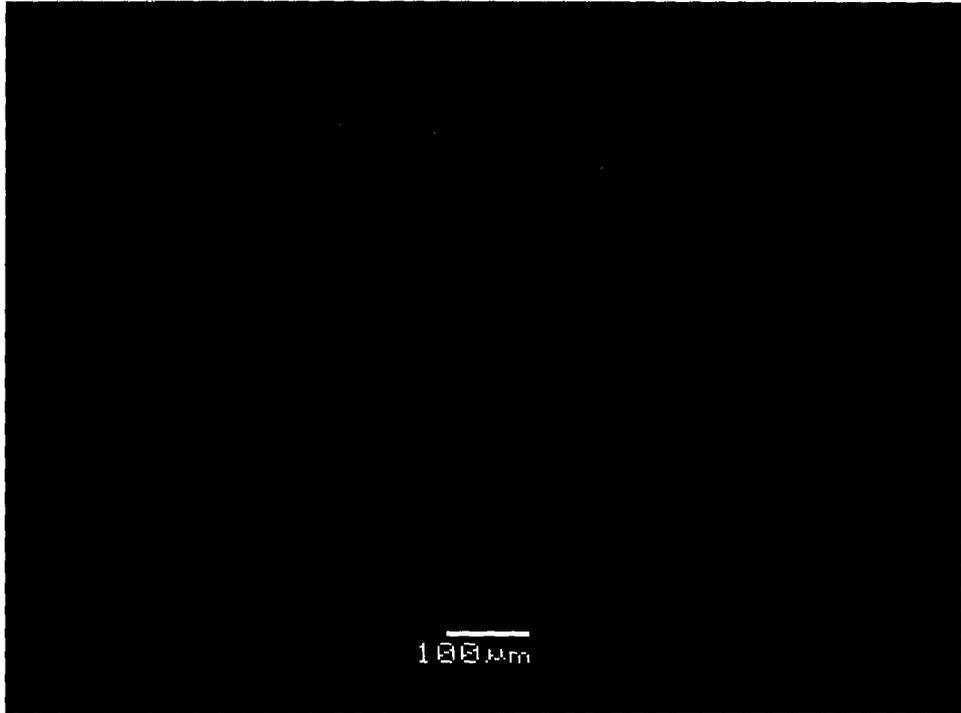
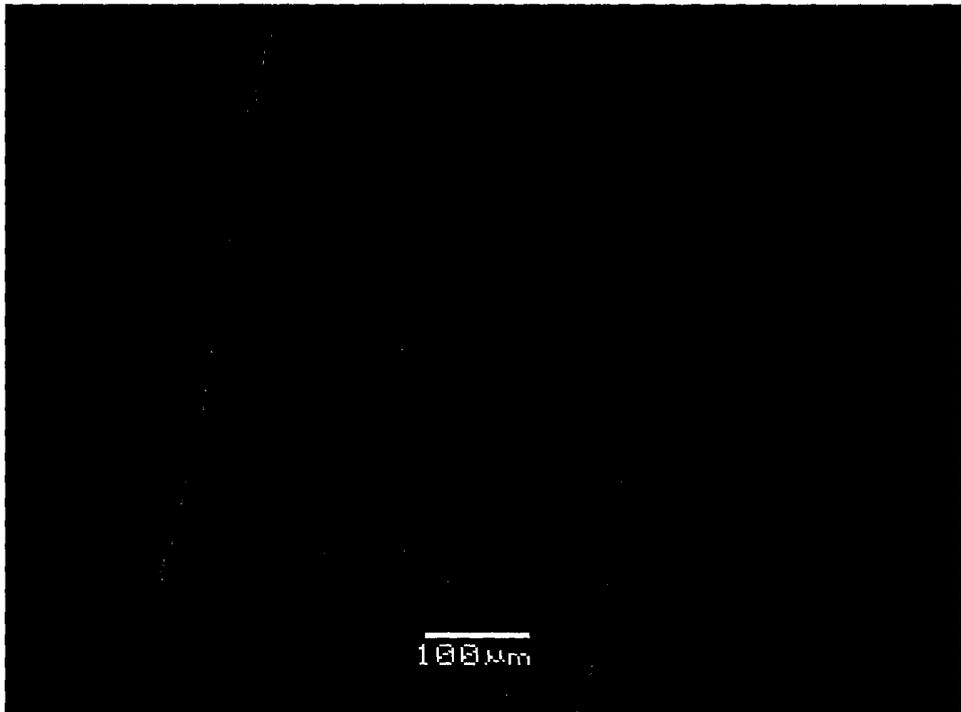


Figura 8



Resumo**CELULOSE ELETRICAMENTE CONDUTORA, PROCESSO DE PRODUÇÃO E
ELETRODO COMPREENDENDO O MESMO**

5 A presente invenção descreve um material eletrólito a base de acetato de celulose, seu processo de produção e um eletrodo utilizando o referido material, denominado celulose eletricamente condutora. A vantagem provida pela presente invenção está no fato de que os materiais utilizados na fabricação da celulose eletricamente condutora são materiais altamente
10 atraentes devido as suas características intrínsecas tais como, baixo custo, fonte renovável, biodisponibilidade e não causam danos ao meio ambiente.