



* B R 1 0 2 0 2 2 0 0 3 1 4 1 A 2 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102022003141-0 A2

(22) Data do Depósito: 18/02/2022

(43) Data da Publicação Nacional:
29/08/2023

(54) **Título:** ELETRODO FLEXÍVEL A PARTIR DE UM COMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL E MATERIAL DE CARBONO, SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO E USO

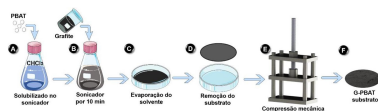
(51) **Int. Cl.:** H01M 4/04; H01M 4/62.

(52) **CPC:** H01M 4/04; H01M 4/0416; H01M 4/622.

(71) **Depositante(es):** FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS; UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS.

(72) **Inventor(es):** MARYSTELA FERREIRA; CRISTIANE CARLA MACIEL; LUCAS FELIPE DE LIMA; ANDRÉ LOPES FERREIRA; WILLIAM REIS DE ARAÚJO.

(57) **Resumo:** ELETRODO FLEXÍVEL A PARTIR DE UM COMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL E MATERIAL DE CARBONO, SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO E USO. A presente invenção pertence ao campo da eletroquímica e eletroanalítica e, de forma abrangente, refere-se a um eletrodo flexível a partir de um compósito de polímero biodegradável e material de carbono, ao método de fabricação do referido eletrodo a partir da técnica de evaporação por solvente, e uso do dito eletrodo em análises eletroquímicas. Mais especificamente, o eletrodo proporcionado pela presente invenção caracteriza-se por ser descartável, biocompatível, biodegradável, com capacidade de deformação e boa condutividade elétrica.



"ELETRODO FLEXÍVEL A PARTIR DE UM COMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL E MATERIAL DE CARBONO, SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO E USO"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção pertence ao campo da eletroquímica e eletroanalítica e, de forma abrangente, refere-se a um eletrodo flexível a partir de um compósito de polímero biodegradável e material de carbono, ao método de fabricação do referido eletrodo a partir da técnica de evaporação por solvente, e uso do dito eletrodo em análises eletroquímicas.

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[002] Os eletrodos compostos a base de carbono são conhecidos e comumente implementados nas pesquisas científicas e industriais. Os materiais compósitos à base de polímeros biodegradáveis e materiais carbonáceos são uma alternativa que tem gerado grande interesse na área de sensores devido às suas características mecânicas, elétricas e térmicas. Algumas das vantagens de trabalhar com um eletrodo de compósito a base de polímero e materiais carbonáceos, inclui o ajuste compatibilidade com solvente, padronização geométrica de eletrodo, flexibilidade, resistência mecânica, baixo custo e ecologicamente correto, que são ideais para sensores vestíveis e outros tipos de dispositivos eletroanalíticos. O uso desses materiais pode apresentar vantagens econômicas consideráveis, ao contrário dos sensores comerciais, que têm um alto valor comercial e geralmente são dispostos em substratos rígidos, dificultando a aplicação em dispositivos portáteis e flexíveis.

[003] Atualmente os eletrodos descartáveis comerciais são normalmente produzidos a partir do uso da tecnologia de serigrafia, que na década de 1990 permitiu a produção em ampla escala de sensores impressos em telas descartáveis (SPEs, do inglês "screen-printed electrodes"). No entanto, uma impressora automática pode chegar a custar aproximadamente 10.000 dólares e necessita de um operador qualificado, além disso, os SPE são tipicamente incompatíveis com os solventes orgânicos mais comuns utilizados em eletroquímica. Esses sensores apresentam também baixa atividade eletroquímica, podendo causar problemas com a detecção de múltiplos analitos, bem como limite de detecção. Para tanto os SPE são usualmente acoplados de forma grosseira a sistemas eletroquímicos complexos, impedindo o desenvolvimento da integração do eletrodo de carbono no chamado "laboratório em um chip", uma tecnologia revolucionária de sensoriamento analítico.

[004] Nesse contexto, a presente invenção surge como uma solução alternativa na obtenção de eletrodos flexíveis, principalmente por viabilizar a combinação de ao menos dois materiais para a produção do referido eletrodo: um compósito de polímero biodegradável para conferir característica flexível ao eletrodo e um material de carbono para conferir característica condutora à matriz polimérica, sendo que o compósito de polímero biodegradável compreende uma matriz polimérica PBAT (butileno adipato-co-tereftalato), e o material de carbono compreende grafite, que em comparação com outros materiais de carbono, tem como vantagem o fato de ser facilmente obtido comercialmente, além de ser um material de baixo custo.

[005] O intuito de produzir sensores flexíveis e biodegradáveis permite o estudo detalhado do poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), polímero comercial que apresenta diversas vantagens, dentre elas: ser biocompatível, biodegradável, flexível e de baixo custo. As propriedades como estabilidade térmica e propriedades mecânicas estão relacionadas à sua estrutura aromática, já características como ser flexível e biodegradável está ligada à sua estrutura alifática. Contudo, embora esses fatores característicos do PBAT permitam que este seja um excelente material polimérico para o desenvolvimento de sensores flexíveis, o mesmo não possui característica condutora, o que tornava difícil o seu uso direto como um sensor eletroquímico.

[006] Embora na literatura não patentária não haja artigos científicos que descrevam a utilização de PBAT como sensor eletroquímico, a patente chinesa (CN110672134) relaciona a utilização desse polímero como substrato para receber impressamente um material condutor, além da utilização de grafeno para conferir característica condutora à matriz polimérica. No entanto, as técnicas de produção e modo de utilização dos eletrodos são significativamente distintas. Isto posto, embora os ensinamentos do estado da arte revelem a associação de PBAT com um material de carbono (neste caso, grafeno), uma possível substituição do grafite por grafeno para obtenção de um eletrodo / sensor flexível não seria de fácil solução e tão pouco trivial, considerando que necessitaria de processos adicionais, uma vez que para se obter grafeno é necessário a realização de uma síntese complexa, a qual compreende várias etapas de produção, que

por sua vez exigem etapas adicionais. Além disso, o grafeno comercial é solúvel em solventes orgânicos altamente tóxicos, como tolueno e Tetrahidrofurano (THF). Possui a forma alotrópica de carbono puro mais abundante com hibridização sp^2 , que apresenta alta reatividade eletroquímica, rigidez mecânica e alta estabilidade térmica. A hibridização permite que o carbono estabeleça três ligações covalentes e uma de caráter mais deslocalizado, o que caracteriza sua condutividade elétrica.

[007] A literatura apresenta diversos trabalhos que apresentam a produção de sensores a base de polímeros e materiais carbonáceos. Berg *et al.* (2019), por exemplo, produziram um eletrodo condutor termoplástico (TPEs) usando uma matriz polimérica de poli (metacrilato de metila) (PMMA) e grafite. Os autores descobriram que os TPEs têm vantagens de alta condutividade, boa cinética de transferência de elétrons, baixo custo, capacidade de reutilização e fácil padronização. Xuan *et al.* (2018) usaram em suas análises um eletrodo composto de óxido de grafeno reduzido de alta qualidade (rGO) em um substrato de poliimida flexível funcionalizado com nanopartículas de ouro em sua aplicação de um sensor vestível para detectar glicose empregando suor humano.

[008] Contudo o uso de eletrodos de carbono composto tem sido empregado em uma extensa variedade de aplicações, principalmente em sensores eletroquímicos, pois são fáceis de produzir e padronizar. Apesar de seu uso generalizado com diferentes materiais poliméricos, há uma necessidade crítica de novos eletrodos de carbono composto com base polimérica que sejam altamente ativos eletroquimicamente, sejam

universais e de fácil fabricação, além de serem flexíveis e ecologicamente corretos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[009] O documento **BR 102018073950-6 A2** utiliza exopolissacarídeos, que são polímeros extracelulares produzidos por fungos ou bactérias, cujo processo de obtenção exige um trabalho minucioso, em que são necessárias etapas adicionais para a produção do polímero. Diferentemente, a presente invenção propõe o uso de um polímero comercial, flexível, biodegradável e biocompatível. Além disso, o grafite é utilizado como material condutor não só pelas características já explicitadas, mas também por ser encontrado facilmente e possuir um custo relativamente baixo quando comparado a outros materiais de carbono. Adicionalmente, a presente invenção tem como vantagem técnica o fato de o método de obtenção do eletrodo não demandar uma síntese complexa, e/ou recursos de difícil acesso e/ou equipamentos elaborados, mas apenas uma mistura em que alguns parâmetros foram aperfeiçoados, tais como proporção, temperatura e pressão.

[010] Especificamente em relação ao eletrodo em si (composto por material de carbono e polímero biodegradável), a resposta eletroquímica aumenta, além de ter a vantagem da flexibilidade quando comparado com eletrodos comerciais como óxido de estanho dopado com Índio (do inglês, ITO - Indium tin oxide) e ouro. A qualidade do eletrodo proposto no presente invento é equivalente a obtida no pedido de patente brasileiro BR 102018073950-6 A2, cuja produção exige várias etapas, diferentemente do proposto na invenção aqui

pleiteada.

[011] O documento **BR 102018071266-7 A2** consiste em um sensor eletroquímico constituído por cortiça e massa de carbono em pó preparado em óleo mineral, desenvolvido para a quantificação de analitos como cafeína e paracetamol, em baixas concentrações. No entanto, a cortiça precisa de pré-tratamento antes de ser utilizada para a confecção do sensor eletroquímico. Os grânulos de cortiça crua são processados em moinhos de bolas e em seguida peneirados, segundo normas da ABNT n° 200 ($\phi = 0,150$ mm), depois lava-se por duas vezes com água ultrapura Milli-Q, durante 2 h a cada ciclo sob a temperatura de 60°C, para remover impurezas (ácidos fenólicos e polifenóis), e finalmente a cortiça é seca por um período de 24 h a 60°C.

[012] A utilização da cortiça e carbono em pó para fabricação de um eletrodo exige procedimentos específicos para que a cortiça esteja em tamanhos adequados de grânulos para que a mistura e produção do eletrodo aconteça. Diferentemente, o invento proposto faz uso de componentes comerciais prontos, onde basta a mistura aperfeiçoada para a obtenção do eletrodo. Além disso, a vantagem técnica é que a produção desse eletrodo não requer de recursos de difícil acesso ou equipamentos elaborados, apenas materiais comuns de laboratório.

[013] O documento **BR 102018068048-0 A2** propõe a obtenção de um sensor eletroquímico utilizando o biopolímero botriosferana carboximetilada (BCM) em conjunto com o carbon black (CB) para sua aplicação na determinação individual e simultânea de dopamina (DOP) e paracetamol (PAR). No entanto, a produção de BCM exige várias etapas, incluindo tratamento

com fungo. Diferentemente do invento proposto, que se utiliza de componentes comerciais prontos, onde basta uma mistura para a obtenção de um eletrodo. Além disso, a vantagem técnica é que a produção desse eletrodo não requer de recursos de difícil acesso ou equipamentos elaborados, apenas materiais comuns de laboratório.

[014] O documento **PI 0921857-2 A2** revela o uso de grafite expandido para aumento da capacidade condutiva do material polimérico, com menor peso e maior área superficial. No entanto, para se obter esse tipo de grafite é necessário tratamentos prévios para aumentar a distância entre as folhas de grafite. Ademais, o uso do polímero do pedido de patente brasileiro PI 0921857-2 A2 em nada se assemelha com o proposto na presente invenção.

[015] O pedido de patente PI 0921857-2 A2 refere-se à utilização de dois polímeros comerciais, a poliamida PA12 e o poliéter-bloco-amida, estudando diferentes proporções entre os polímeros e o grafite expandido. Além disso, para se obter grafite expandido é necessário fazer tratamento no grafite para que se obtenha aumento na distância entre as folhas de grafite. Também é visto que a mistura dos componentes utiliza de um equipamento chamado comalaxador, utilizando 280 rpm e temperatura de 240 °C. Diferentemente do aqui descrito e proposto, que não necessita de equipamentos para realização da mistura dos componentes para se obter um material condutor. Além disso, a vantagem técnica é que a produção desse eletrodo não requer de recursos de difícil acesso, apenas materiais comuns de laboratório.

[016] O documento **CN110672134 (A)** divulga um método para preparar um novo sensor flexível verde não tóxico totalmente

orgânico. O método compreende as seguintes etapas: i) primeiro fornece duas camadas de substratos verdes não tóxicos, em seguida, coloca uma camada de material condutor orgânico em cada um dos substratos verdes não tóxicos e, em seguida, sobrepõe as duas camadas de substratos para cooperação; ii) preparar uma estrutura de circuito condutor compreendendo vários pontos de indução de contato no material condutor orgânico de uma forma de gravação de imagem de exposição; e iii) instalar de forma adequada uma placa de cobertura de proteção na estrutura do circuito condutor, para completar a montagem do sensor flexível.

[017] De acordo com o método revelado no documento de patente chinês, polihidroxicanoato (PHA), ácido polilático (PLA) e ácido poliadípico e ftalato de butila (PBAT) são selecionados como substratos, de modo que as características dos materiais de bio-poliéster de alta polimerizabilidade, não tóxicos e degradáveis possam ser totalmente utilizadas. Contudo, apesar das similaridades entre o documento supracitado e a matéria reivindicada na presente invenção, as técnicas utilizadas são completamente diferentes. Inicialmente, o documento de patente CN110672134 utiliza os materiais poliméricos como substrato para posteriormente aplicar em cima materiais condutores, tais como prata, cobre, grafeno, carbono nano condutor, camada como tubo e PEDOT. Além disso, fabrica uma estrutura de circuito condutor incluindo pontos de detecção de toque no material condutor orgânico por exposição, desenvolvimento e gravura, diferentemente da invenção ora proposta, que utiliza da mistura dos componentes o próprio sensor, sem precisar de recortes e posterior montagem para elaboração de circuito

condutor (impressão do polímero).

[018] Por fim, é importante ressaltar outras vantagens técnicas do eletrodo aqui pleiteado quando comparado ao estado da arte: não necessita de montagem de circuitos (não há impressão) e muito menos aplicação superficial de materiais condutores, tais como prata nano, cobre, grafeno, carbono nano condutor camada como tubo e PEDOT, pois o resultado da mistura dos componentes já é a obtenção do eletrodo, que pode ser imediatamente utilizado em análises eletroquímicas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[019] Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se a um ELETRODO FLEXÍVEL a partir de um compósito de polímero biodegradável e material de carbono. Além de flexível, o eletrodo proporcionado pela presente invenção é descartável, biocompatível, biodegradável, com capacidade de deformação e boa condutividade elétrica.

[020] Em um segundo aspecto, a presente invenção refere-se ao MÉTODO de fabricação do eletrodo flexível, conforme definido acima, sendo que o referido método é realizado partir da técnica de evaporação por solvente, e compreende as etapas de dissolução do material polimérico em solvente orgânico saturado de cadeia curta sob agitação; adição do material de carbono e agitação em um dispositivo ou equipamento que promova a formação de uma mistura homogênea; evaporação do solvente e formação do substrato em um recipiente estático; remoção do substrato flexível e condutor após evaporação completa do solvente; compressão mecânica do material com o objetivo de compactar as

partículas de grafite e aumento da condutividade do material.

[021] Particularmente no que se refere ao material polimérico utilizado na produção do referido eletrodo, este pode ser selecionado dentre: Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT); de fonte renovável, tais como polissacarídeos (amido, quitosana, lignocelulósico); de micro-organismo, tais como poli (ácido hidroxibutírico) (PHA), Poli(3-hidroxivalerato) (PHV) e poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV); sintético, tais como: poli (ácido lático) (PLA), poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido glicólico-ácido lático) (PGLA) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Já o material de carbono, este pode ser selecionado dentre grafite em pó, pontos quânticos de carbono (Carbon Dots (CDs)), nanotubo de carbono, grafeno ou resíduos orgânicos carbonizados, sendo que o solvente pode ser, preferencialmente, o clorofórmio.

[022] Particularmente no que se refere à proporção percentual de massa de material de carbono e de material polimérico para a produção do eletrodo flexível, conforme proposto no presente invento, foi possível estabelecer as proporções selecionadas dentre 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20, conforme às concretizações realizadas; sendo que a temperatura de evaporação do solvente compreende uma faixa de 25°C a 90°C; e a pressão aplicada na compressão do substrato compreende uma faixa de 5,0 a 10,0 ton.

[023] Em um terceiro aspecto, a presente invenção refere-se ao USO do eletrodo flexível, conforme definido acima, como sensor ou biossensor em análises eletroquímicas de moléculas poluentes, tóxicas e metais pesados.

[024] Alternativamente, o eletrodo flexível, conforme

definido acima, pode ser usado em eletrônica, capacitores, baterias, eletrocromismo, têxteis inteligentes, robótica leve e ferramentas de diagnóstico médico.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[025] A Figura 1 apresenta a representação esquemática do PBAT: substrato de fabricação de grafite pelo processo auxiliado por solvente. (a) dissolução de PBAT em clorofórmio sob agitação; (b) adição de grafite e agitação em um sonicador para formar uma mistura homogênea; (c) a mistura é vertida no vaso para evaporar o solvente; (d) remoção do substrato flexível e condutor após evaporação completa do solvente; (e) compressão do material para compactar as partículas de grafite e (f) substrato final para padronizar os eletrodos.

[026] A Figura 2 apresenta otimizações de variáveis obtidas para compósito flexível de grafite /PBAT por meio de técnicas VC e EIS; (A-B) estudo de proporção de massa realizado para 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (m/m; grafite: PBAT); (C-D) temperatura de evaporação do solvente a 25 °C, 40 °C, 60 °C e 90 °C. (E-F) pressão aplicada na superfície do substrato durante 10 min: 0 ton, 5 ton, e 10 ton.

[027] A Figura 3 apresenta (A) gráficos de VC e (B) gráficos de Nyquist para o estudo de comparação do comportamento eletroquímico entre os eletrodos comerciais mais comuns e o g-PBAT: eletrodo impresso de carbono comercial (ECC), ITO, ouro e g-PBAT deste invento.

[028] A Figura 4 apresenta (A) representação da flexibilidade do sensor g-PBAT; (B) testes de flexibilidade

do sensor representando 20 ciclos de flexão de aproximadamente 180° . O teste foi realizado por VC com $0,75 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HQ}$, foi utilizado em uma faixa de potencial de $-0,3 \text{ V}$ a $+0$, com taxa de varredura de 50 mV s^{-1} . (C) curva do comportamento do sensor na detecção HQ com base na quantidade de curvatura.

[029] A Figura 5 apresenta análise do ângulo de contato realizada em (A) PBAT e (B) substrato flexível g-PBAT.

[030] A Figura 6 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do sensor flexível de grafite e PBAT (70:30 grafite: PBAT obtido a 25° C e comprimido por 10 ton).

[031] A Figura 7 apresenta os gráficos de (A) Espectroscopia Raman do eletrodo g-PBAT, (B) difratograma de raios-X do eletrodo flexível g-PBAT (curva azul) e do PBAT (curva vermelha).

[032] A Figura 8 apresenta os gráficos de (A) Espectroscopia FT-IR de PBAT e sensor g-PBAT; (B) estudo de fotodegradação do sensor g-PBAT com irradiação de luz UVC: 0h, 6h, 12h, 18h, 24h e 30h; ampliação do espectro para visualização do comportamento das bandas mais evidentes: (C) região de 3000 a 2800 cm^{-1} e (D) região de 1890 a 1165 cm^{-1} .

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[033] 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.

[034] Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se a um ELETRODO FLEXÍVEL a partir de um compósito de polímero biodegradável e material de carbono, sendo que em

um dos exemplos de concretização o pó de grafite foi utilizado como material de carbono e o Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) foi utilizado como material polimérico biodegradável. Além de flexível, o eletrodo proporcionado pela presente invenção é descartável, biocompatível, biodegradável, com capacidade de deformação na faixa de $161,50 \pm 9,19$ a $3,89 \pm 0,33$ e boa condutividade elétrica (da ordem de $0,88 \pm 0,05$ (mA / cm²) para densidade de corrente e RCT igual a $0,04$ (K Ω)).

[035] Em um segundo aspecto, a presente invenção refere-se ao MÉTODO de fabricação do eletrodo flexível e biodegradável, conforme definido acima, com base na técnica de evaporação de solvente, sendo que em um dos exemplos de concretização o pó de grafite foi utilizado como material de carbono, o Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) foi utilizado como material polimérico biodegradável e o clorofórmio foi utilizado como solvente. Mais especificamente, o método proposto no presente invento compreende as seguintes etapas: primeiramente, uma determinada massa de PBAT é adicionada a um frasco volumétrico com 10 mL de clorofórmio, sob agitação constante até a dissolução completa (Figura 1-A). Em seguida, uma certa massa de grafite é adicionada ao frasco e mantida em agitação por 10 min (Figura 1-B). A mistura compreendendo PBAT e grafite é então transferida para uma placa de Petri com 7 cm de diâmetro, mantida estática até a completa evaporação do solvente e formação do substrato (Figura 1-C, D). O substrato é posicionado na prensa manual para compressão mecânica por meio da aplicação de uma determinada força para compactação e aumenta a condutividade do material para medidas

eletroquímicas (Figura 1-E, F). A Figura 1 ilustra um esquema simplificado para a fabricação de substratos condutores e flexíveis.

[036] Foram realizados alguns testes variando a massa na proporção (%) 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (m/m; grafite/PBAT), a temperatura de evaporação do solvente a 25°C, 40°C, 60°C e 90°C e a pressão aplicada na compressão do substrato a 5,0 ton e 10,0 ton. Todos os testes foram realizados por meio de medidas eletroquímicas.

Medidas Eletroquímicas

Voltametria cíclica (VC) e Impedância

[037] As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostático, modelo PGSTAT30 da Autolab (Eco Chemie, Utrecht, Holanda) e uma célula eletroquímica de três eletrodos com volume de 10 mL. O eletrodo de referência foi Ag / AgCl (3 mol L⁻¹ KCl), uma folha de platina de 1,0 cm² foi usada como eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho foi fixado em um substrato de vidro por uma fita adesiva. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas na presença de 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ Fe(CN)₆^{-3/4} e 0,1 mol L⁻¹ KCl por VC (taxa de varredura de 50 mV s⁻¹ e faixa de potencial de -0,4 V a 0,8 V) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (faixa de frequência de 1x10⁵ Hz a 0,1 Hz e 10 mV de amplitude).

[038] Inicialmente, foi realizado uma análise com base nas proporções de massa de grafite e PBAT de 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (m/m; grafite: PBAT) a fim de otimizar a melhor resposta eletroquímica e com a melhor flexibilidade. O solvente foi utilizado para obter o controle preliminar da

homogeneidade e dispersão do filme. A Figura 2A mostra o comportamento do sensor para diferentes proporções de grafite: polímero, em ordem crescente de proporção os valores de densidade de corrente (J) foram $0,03 \pm 0,01$, $0,06 \pm 0,03$, $0,85 \pm 0,04$ e $0,50 \pm 0,03$ (mA/cm²) com Valores de Rct iguais a $5,26$, $0,97$, $0,04$ e $0,28$ (K Ω cm²), respectivamente.

[039] A tendência dos valores de J é $0,88 \pm 0,05$ (mA / cm²) e RCT igual a $0,04$ (K Ω), influenciada pela quantidade de grafite (por peso) adicionada sobre uma quantidade deliberadamente constante de PBAT. É visto que com o aumento da proporção de grafite na unidade sensorial, sua condutividade elétrica melhora, conforme indicado pelos valores obtidos. No entanto, esse aumento também afeta a flexibilidade do material. O compósito de proporção grafite 80:20: PBAT, por exemplo, tem densidade de corrente menor e valor Rct maior em comparação com a relação 70:30, isso está relacionado ao fato de que a quantidade de grafite está saturada na matriz polimérica e, portanto, apresenta um comportamento mais rígido e quebradiço, esses resultados também são confirmados por outros autores que utilizaram outras matrizes poliméricas. Devido ao comportamento eletroquímico do sensor em diferentes proporções, 70:30 (m / m) foi considerado o parâmetro preferencial da presente invenção.

[040] O segundo parâmetro avaliado foi o efeito da temperatura no processo de fabricação (25, 40, 60 e 90 °C) no sensor selecionado, Figura 2B. O experimento mostrou que não houve diferenças drásticas nos valores de densidade de corrente para as temperaturas de 25, 40 e 60 °C, que apresentaram J de $0,85 \pm 0,02$, $0,62 \pm 0,03$ e $0,78 \pm 0,04$

(mA/cm²), respectivamente. Os valores de Rct aumentaram com o incremento da temperatura, pois foram obtidos 0,04, 0,05 e 0,09 (KΩ cm²) para 25, 40 e 60 ° C, respectivamente. Porém, a temperatura de 90 ° C apresentou uma queda na densidade de corrente de 0,49 ± 0,05 (mA/cm²) sem um grande incremento do Rct (0,08 KΩ cm²). Este teste do efeito da temperatura na fabricação do sensor composto permitiu verificar que 25 ° C proporcionou maior homogeneidade e resposta eletroquímica.

[041] Para finalizar a otimização do sensor, foi realizado um teste da aplicação de pressão sobre o filme flexível (Figura 2C). O resultado mostra que os sensores comprimidos por 10 ton apresentaram um aumento significativo na resposta eletroquímica, com densidade de corrente de 0,88 ± 0,05 (mA/cm²) e Rct de 0,04 (KΩ), ao contrário do sensor sem aplicação de pressão e prensagem de 5 ton, que obteve valores de 0,58±0,06 e 0,61±0,05 para densidade de corrente (mA/cm²) e Rct de 0,07 e 0,05 (KΩ cm²), respectivamente. A aplicação de pressão permite a compactação de micropartículas de grafite na matriz polimérica e, portanto, potencializa a condutividade elétrica. Com base nos resultados apresentados na Figura 2, o presente invento otimizou o principal processo de fabricação do sensor em termos de proporção, temperatura e pressão como 70:30 (m/m), 25 °C e 10 ton, respectivamente.

Comparação com eletrodos comerciais

[042] As técnicas eletroquímicas VC e EIS foram empregadas para determinar alguns parâmetros como área eletroativa (A), resistência à transferência de carga (Rct) e constante de taxa de transferência de elétrons heterogênea

(k^0). A Figura 3A mostra a voltametria cíclica de diferentes eletrodos comerciais em comparação com o eletrodo composto produzido na presente invenção, enquanto a Figura 3B mostra os voltamogramas e gráficos de Nyquist para alguns eletrodos comerciais e o eletrodo fabricado g-PBAT.

[043] Por meio da equação de Randles-Sevcik (EQ.1), a área eletroativa dos eletrodos comerciais, eletrodo impresso de carbono comercial (ECC), ITO (óxido de índio dopado com estanho), Au (ouro) e o eletrodo g-PBAT produzido na presente invenção foram determinados. Para isso, a medição de VC foi realizada na faixa de potencial de -0,2 a 0,65 V variando a taxa de varredura de 20 a 250 mV s^{-1} , utilizando $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KCl.

$$I_p = \pm (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

[044] Onde I_p é a corrente de pico, no número de elétrons transferidos, A representa a área eletroativa (cm^2), D o coeficiente de difusão de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4} \text{ mol L}^{-1}$ e a taxa de varredura (V s^{-1}). As áreas eletroativas correspondentes foram 0,17, 0,32, 0,33 e 0,52 cm^2 , conforme descrito na Tabela 1 para os eletrodos impresso de carbono comercial, ITO, Au e g-PBAT, respectivamente. A partir desses resultados, foi possível concluir que a área eletroquimicamente ativa do sensor g-PBAT apresentou um aumento de 2,1 vezes em relação à sua área geométrica (0,25 cm^2).

Tabela 1: parâmetros eletroquímicos obtidos por medições VC e eis para eletrodos comerciais e sensor g-PBAT. A área geométrica para Au, ITO e g-PBAT foi de 0,25 cm² e 0,096 cm² para ECC.

| Sensor | Parâmetros | | | |
|--------|----------------------------|--|----------------------|--------------------------------------|
| | J (mA/cm ²) | R _{ct} (KΩ cm ²) | A (cm ²) | k ⁰ (cm s ⁻¹) |
| ECC | 0,75 ± 0,02 | 0,024 | 0,17 | 1,23x10 ⁻⁰³ |
| ITO | 0,48 ± 0,01 | 0,083 | 0,32 | 6,10x10 ⁻⁰⁴ |
| Au | 0,60 ± 0,06 | 0,062 | 0,33 | 7,86x10 ⁻⁰⁴ |
| g-PBAT | 0,98 ± 0,11 | 0,005 | 0,52 | 4,55x10 ⁻⁰³ |

[045] A partir do gráfico de Nyquist obtido pelo EIS, foi possível encontrar os valores de R_{ct} para cada sensor (Tabela 1). Os resultados mostram um R_{ct} inferior para o sensor g-PBAT (0,005 KΩ cm²) em comparação com os eletrodos comerciais, indicando que o processo de transferência de elétrons é mais rápido no sensor g-PBAT. Posteriormente, embora os valores A e R_{ct}, a constante da taxa de transferência de elétrons (k) foi determinada a partir da equação 2:

$$k = \frac{RT}{F^2 A C R_{CT}} \quad \text{Equação 2}$$

[046] Onde R é a constante molar do gás (8,314 J mol⁻¹K⁻¹), T a temperatura termodinâmica (298 K), F a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A a área do eletrodo do eletrodo (Tabela 1), e C a concentração de espécies eletroativas (5x10⁻⁶ mol L⁻¹). Como esperado, o valor k⁰ obtido para a unidade do sensor g-PBAT é significativamente maior em comparação com os sensores comerciais, indicando que a atividade eletroquímica é maior

para o sensor fabricado na presente invenção.

Flexibilidade do dispositivo

[047] A propriedade de flexibilidade do sensor g-PBAT foi examinada manualmente, o sensor foi submetido a 10 seções de 20 curvas com aproximadamente 180° de curvatura antes da medição eletroquímica por VC, conforme mostrado na Figura 4A. A medição foi realizada com o analito muito utilizado em cosméticos, conhecido como Hidroquinona, com uma concentração de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ e com faixa de potencial de $-0,3$ a $+0,6 \text{ V}$. A Figura 4B mostra os VCs obtidos para cada ciclo testado, com boa simetria em várias densidades de corrente, indicando que o aumento da flexibilidade permitiu que o sensor melhorasse a transferência de elétrons e, portanto, revela um comportamento eletroquímico adequado.

[048] Conforme observado na Figura 4C até aproximadamente 80 flexões observa-se um comportamento mais significativo entre as seções na resposta eletroquímica, porém, a partir deste ponto é possível observar que o aumento das flexões não causa diferenças significativas na densidade de corrente do sensor. Pelos resultados analisados pode-se perceber que mesmo com deformação mecânica o sensor não apresentou queda na propriedade de detecção eletroquímica, ou seja, não afetou o desempenho do dispositivo, exibindo alta flexibilidade e resistindo à deformação sem destruir seu físico.

Caracterização do sensor g-PBAT

[049] A molhabilidade do substrato flexível foi medida pela técnica da gota séssil em goniômetro Ramé Hart (modelo

100-00) com água deionizada. Para cada amostra, três gotas de água foram depositadas em diferentes pontos da superfície, cada uma com 10 medidas de ângulo de contato. Os resultados correspondem à média de 30 medições. A caracterização morfológica foi feita por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo TM3000, com tensão de aceleração aplicada de 15 kV. Picos $\geq 0,4$ cps/eV (contagens elétron-volt por segundo) foram considerados em todo o 0 a 10 keV (quilo-elétron-volt). A difração de raios X (XRD) foi realizada em difratômetro XRD-6100 SHIMADZU, modelo (XRD-6100) com radiação Cu K α , com passo de 0,1/seg, velocidade de 5°/minuto utilizando tensão do gerador e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um laser com comprimento de onda de 532 nm em um espectrômetro Raman confocal (Horiba LabRAM HR Evolution model, HORIBA France SAS).

Ângulo de Contato

[050] O teste da molhabilidade permite compreender a capacidade de duas fases imiscíveis, sólida e líquida, de manterem contato uma com a outra por meio de forças intermoleculares de coesão e adesão. Para verificar a alteração da molhabilidade do sensor produzido, foram realizadas medições do ângulo de contato com a água, Figura 5. É possível visualizar a imagem do polímero (A) e do sensor g-PBAT (B) com seus respectivos valores de ângulo de contato. A inserção do grafite na matriz polimérica PBAT ocasionou um aumento no ângulo, esse comportamento permite entender que houve um aumento na força de coesão, que busca contrair a queda até uma superfície geométrica mínima, sendo

a forma geométrica que possui uma menor relação área/volume. O PBAT apresentou ângulo de $82,55 \pm 1,27^\circ$, um caráter um pouco mais hidrofílico, valores próximos consistentes com análises anteriores que caracterizaram a superfície do polímero. O sensor g-PBAT mostrou um valor de ângulo maior, $96,55 \pm 0,33^\circ$, indicando um aumento no caráter hidrofóbico do material.

Microscopia Eletrônica de Varredura

[051] A morfologia do sensor g-PBAT foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ilustrada na Figura 6. É possível observar que o sensor possui uma morfologia supostamente ordenada de partículas de grafite interrompidas por algumas ilhas de material polimérico não condutor, pontos brancos destacados na imagem de aumento 200x. Posteriormente, na imagem de aumento de 1000x, foi verificada a orientação compacta das partículas de grafite na matriz polimérica, parâmetro este responsável por produzir uma grande área de superfície no sensor. Assim, a análise morfológica mostra que as condições ótimas escolhidas para a produção do sensor permitiram compactação aleatória do grafite resultando em um excelente sensor eletroquímico.

Raman e DRX

[052] A partir dos parâmetros otimizados do sensor g-PBAT, foi realizada uma análise por espectroscopia Raman, que é amplamente utilizada para caracterizar materiais à base de carbono. A Figura 7A mostra o espectro Raman para o sensor g-PBAT, no qual é possível verificar três bandas características do grafite. A banda em 1344 cm^{-1} , que está

relacionada à banda de distorção (banda D), tem origem nos carbonos sp^3 e é fortemente influenciada pela quantidade de carbono presente nesta hibridização. Uma banda muito intensa em 1581 cm^{-1} , conhecida como banda G, está associada aos carbonos sp^2 e a terceira banda do espectro em 2717 cm^{-1} , que consiste na banda 2D de segunda ordem. Ainda é possível observar que o espectro Raman apresenta uma relação ID/IG de defeitos estruturais igual a 0,163, que está em uma faixa aproximada de valores encontrados na literatura que utiliza a incorporação do grafite em polímeros. Portanto o uso do grafite com outros materiais como polímeros e o tipo de fabricação do compósito que envolve temperatura e pressão podem estar associados a um aumento no defeito do material, conseqüentemente, há um aumento na relação ID/IG.

[053] A técnica de XRD foi utilizada para determinar as estruturas cristalográficas das amostras de PBAT e do sensor g-PBAT, os difratogramas resultantes da análise estão representados na Figura 7B. A mostra o difratograma da matriz polimérica biodegradável (PBAT), que tem a característica de uma estrutura semicristalina (curva vermelha). O polímero exibe cinco picos em 2θ , com ângulos de 14,12, 16,82, 20,25, 23,19 e $25,01^\circ$. A Figura também mostra o difratograma do sensor g-PBAT flexível (curva azul), neste caso específico é possível observar um sinal 2θ muito forte a $26,5^\circ$ correspondendo aos planos 002 do grafite. Porém, é possível verificar que o pico intenso e definido do grafite se destaca sobre os picos do polímero, validando a cristalinidade do grafite inserido no material polimérico.

Fotodegradação

[054] A caracterização estrutural dos substratos fotodegradados foi realizada utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Nicolet summit IR 200 FTIR em modo de refletância, utilizando varreduras de 20, resolução nominal de 4,0 cm^{-1} , na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

[055] A fotodegradação é um processo de superfície que ocorre a partir da combinação de luz e oxigênio e, conseqüentemente, atua diretamente nos grupos cromóforos dos materiais, por exemplo, em C=O. A análise FT-IR foi usada para monitorar as bandas principais do sensor g-PBAT, a Figura 8A mostra os espectros do PBAT e do sensor g-PBAT, então é possível ver que a intensidade das bandas PBAT estão enfraquecidas, sugerindo que o sensor estava totalmente circundado por grafite, bem como, não foram observadas novas bandas no compósito, indicando que nenhuma nova ligação química foi formada entre eles.

[056] O teste focou em três bandas principais intensas para monitorar o comportamento superficial do sensor fotodegradado. Em 2957 cm^{-1} , o PBAT mostra uma banda de intensidade média que está relacionada ao trecho CH das frações aromáticas, uma banda intensa em 1709 cm^{-1} que se refere ao C=O (carbonilas) do éster e uma banda a 1250 cm^{-1} que corresponde à ligação CO da extensão da ligação éster. A introdução do grafite na matriz polimérica corresponde a 70% em massa, e conseqüentemente é possível verificar que ao longo da fotodegradação tempo (Figura 8B) há uma redução dos grupos funcionais destacados (Figuras 8C e 8D). Portanto, é possível observar que a quantidade de material polimérico no sensor g-PBAT pode ser facilmente fotodegradada, uma vez que

em 30 horas de fotodegradação as bandas características do PBAT estão quase extintas no espectro.

Ensaio de Tração

[057] O ensaio mecânico de tração foi realizado em máquina universal de ensaios mecânicos modelo Emic DL10000, com velocidade de 5 mm min⁻¹ e célula de carga de 200N.

[058] O teste de tensão-deformação foi realizado para determinar o comportamento do sensor g-PBAT em relação à sua resistência à tração, deformação específica e módulo de elasticidade (Tabela 2). Em primeiro momento é possível verificar uma queda na propriedade de resistência máxima comparado com o sensor de menor quantidade de grafite (50:50), apresentando diminuição de 39,40% comparado com o polímero. Para a deformação específica, o decréscimo foi ainda maior, aproximadamente 97,60% comparado ao sensor 70:30, ao contrário do módulo de elasticidade que apresentou um ganho de aproximadamente 431,50% em relação ao PBAT, no entanto, os resultados corroboram revelando que o material que menos tenciona apresenta maior módulo de elasticidade.

[059] Esse comportamento do sensor pode estar diretamente ligado à inserção do grafite na matriz polimérica, o que tende a diminuir a resistência à tração e as propriedades específicas de deformação do material. Em comparação, o módulo de elasticidade é fortemente aumentado, o que de fato explica o comportamento do material rígido que o grafite possui. Assim, os resultados obtidos no ensaio mecânico do sensor, possivelmente estão relacionados à rigidez das partículas de grafite e sua fraca ligação com a matriz polimérica, uma vez que a proporção de grafite (70%)

no sensor é maior que a do polímero (30%).

Tabela 2: resultados do teste de tração obtidos para o polímero PBAT e o sensor g-PBAT em várias proporções.

| | Tensão Máxima (Mpa) | Tensão Ruptura (Mpa) | Força Máxima (N) | Deformação Específica (%) | Módulo de Elasticidade (Mpa) |
|---------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|---|
| | 8,91 ± | 8,33 ± | 27,00 ± | 161,50 ± | 61,00 ± |
| | 0,22 | 0,32 | 1,41 | 9,19 | 8,48 |
| g-PBAT | 5,40 ± | 5,04 ± | 8,22 ± | 4,89 ± | 327,67 ± |
| 50:50 | 0,62 | 0,67 | 0,83 | 0,78 | 29,79 |
| g- PBAT | 6,04 ± | 5,89 ± | 9,11 ± | 4,56 ± | 393,89 ± |
| 60:40 | 0,65 | 0,67 | 0,93 | 0,53 | 31,49 |
| g- PBAT | 6,20 ± | 6,09 ± | 9,44 ± | 3,89± | 387,22 ± |
| 70:30 | 0,60 | 0,61 | 0,88 | 0,33 | 18,86 |

Reivindicações

1- Método de fabricação de um eletrodo flexível **CARACTERIZADO POR** ser a partir de um material polimérico e um material de carbono, compreender a técnica de evaporação por solvente e as etapas de:

- a) Dissolver o material polimérico em um solvente orgânico saturado de cadeia curta sob agitação;
- b) Adicionar o material de carbono e manter sob agitação em um sonicador ou equipamento equivalente até a formação de uma mistura homogênea;
- c) Verter a mistura homogênea obtida na etapa (b) em um recipiente estático até completa evaporação do solvente e formação do substrato;
- d) Remover o substrato flexível e condutor após evaporação completa do solvente;
- e) Submeter o material obtido a compressão mecânica para promover a compactação das partículas de grafite e o aumento da condutividade do material.

2- MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO PELO** fato de o material polimérico compreender um material selecionado dentre:

- A) Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT); ou
- B) De fonte renovável: polissacarídeos (amido, quitosana, lignocelulósico); ou
- C) De micro-organismo: poli (ácido hidroxibutírico)

(PHA), Poli(3-hidroxivalerato) (PHV) e poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV); ou

D) Sintético: poli (ácido lático) (PLA), poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido glicólico-ácido lático) (PGLA) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL).

3- MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO PELO** fato de o material de carbono compreender um material selecionado dentre grafite em pó, pontos quânticos de carbono (Carbon Dots (CDs)), nanotubo de carbono, grafeno ou resíduos orgânicos carbonizados.

4- MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO PELO** fato de o solvente orgânico saturado de cadeia curta ser clorofórmio.

5- MÉTODO, de acordo com quaisquer uma das reivindicações enumeradas de 1 a 3, **CARACTERIZADO PELA** proporção percentual de massa material de carbono/material polimérico compreender proporções selecionadas dentre 50:50; 60:40; 70:30; e 80:20.

6- MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO PELA** proporção percentual de massa material de carbono/material polimérico ser, preferencialmente, 70:30.

7- MÉTODO, de acordo com quaisquer uma das reivindicações enumeradas de 1 a 6, **CARACTERIZADO PELA** temperatura de evaporação do solvente estar compreendida na faixa de 25°C a 90°C.

8- MÉTODO, de acordo com a reivindicação 7,

CARACTERIZADO PELA temperatura de evaporação do solvente ser, preferencialmente, 25° C.

9- MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO PELA** pressão aplicada na compressão do substrato realizada na etapa (e) estar compreendida na faixa de 5,0 a 10,0 ton.

10- MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO PELA** pressão aplicada na compressão do substrato realizada na etapa (e) ser, preferencialmente, 10 ton.

11- Eletrodo flexível, obtido conforme reivindicações de 1 a 10, **CARACTERIZADO POR** ser a partir de um compósito de polímero biodegradável e um material de carbono.

12- ELETRODO, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO POR** ser descartável, biocompatível, biodegradável, com capacidade de deformação e boa condutividade elétrica.

13- ELETRODO, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO POR** a capacidade de deformação estar compreendida na faixa de $161,50 \pm 9,19$ a $3,89 \pm 0,33$.

14- ELETRODO, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO POR** possuir condutividade elétrica da ordem de $0,88 \pm 0,05$ (mA / cm²) para densidade de corrente e RCT igual a 0,04 (KΩ)

15- Uso do eletrodo flexível, conforme definido nas reivindicações 11 a 14, **CARACTERIZADO POR** ser utilizado como

sensor ou biossensor em análises eletroquímicas de moléculas poluentes, tóxicas e metais pesados.

16- Uso do eletrodo flexível, conforme definido nas reivindicações 11 a 14, **CARACTERIZADO POR** ser usado em eletrônica, capacitores, baterias, eletrocromismo, têxteis inteligentes, robótica leve e ferramentas de diagnóstico médico.

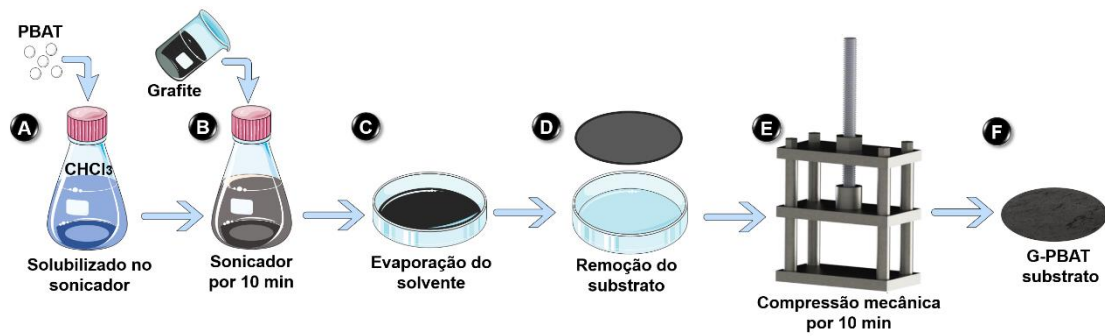


Figura 1

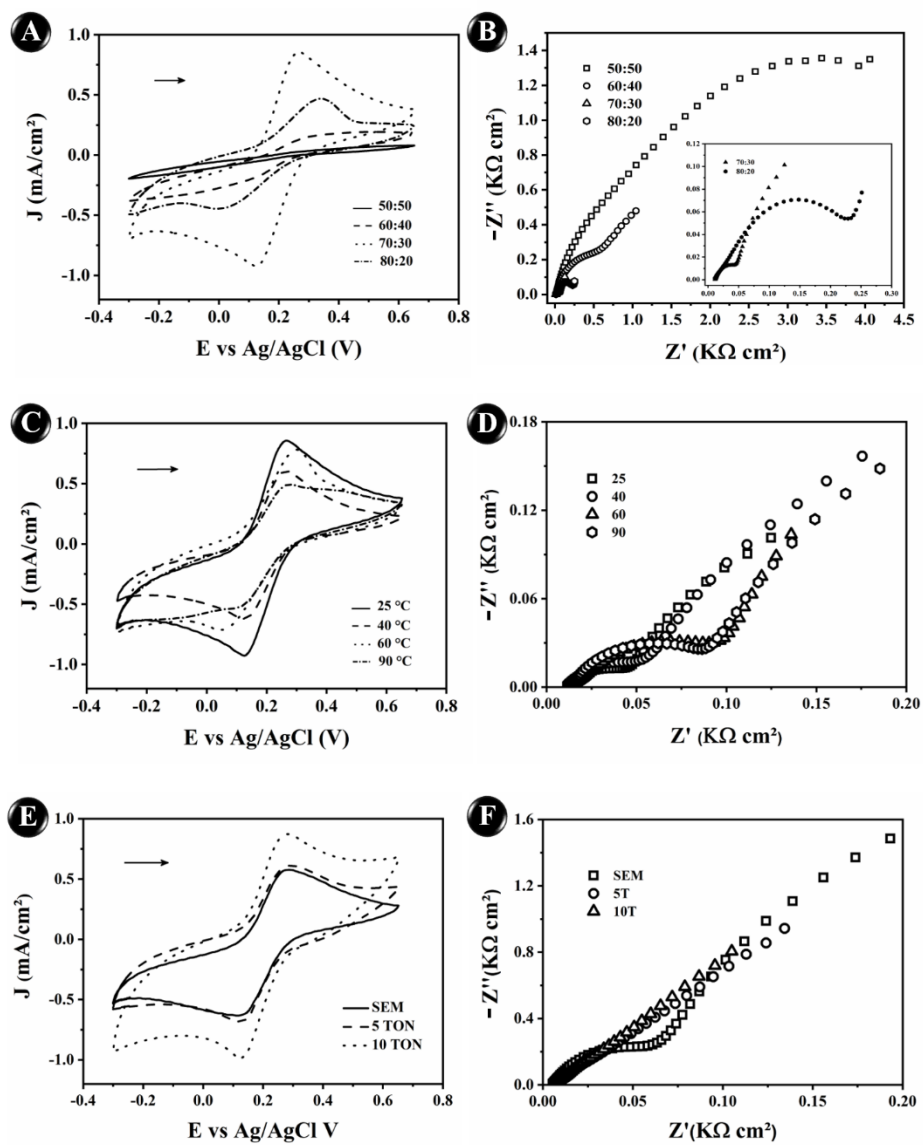


Figura 2

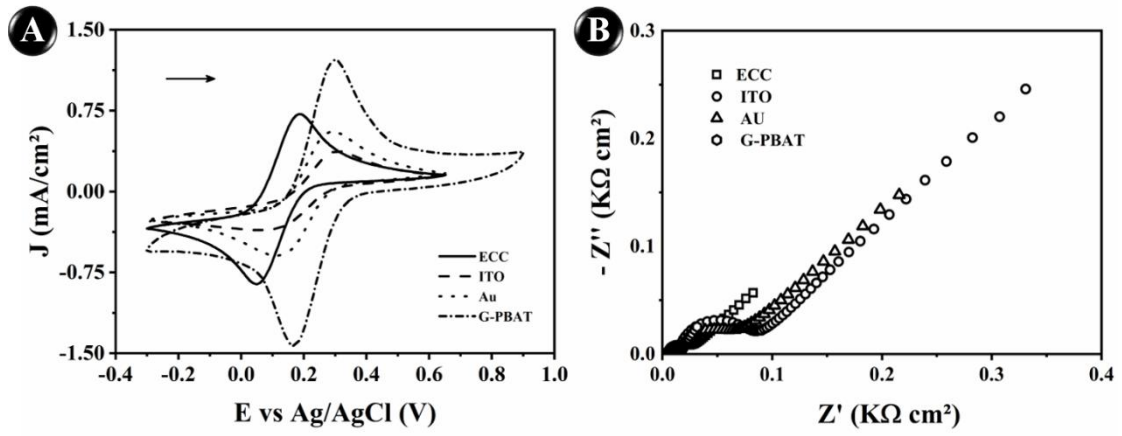


Figura 3

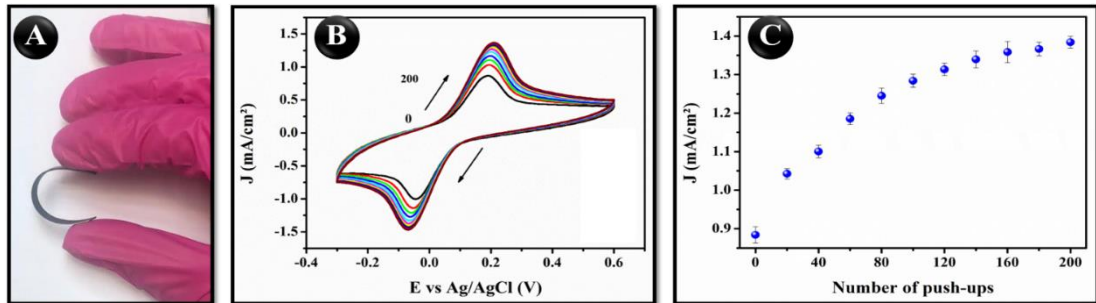


Figura 4



Figura 5

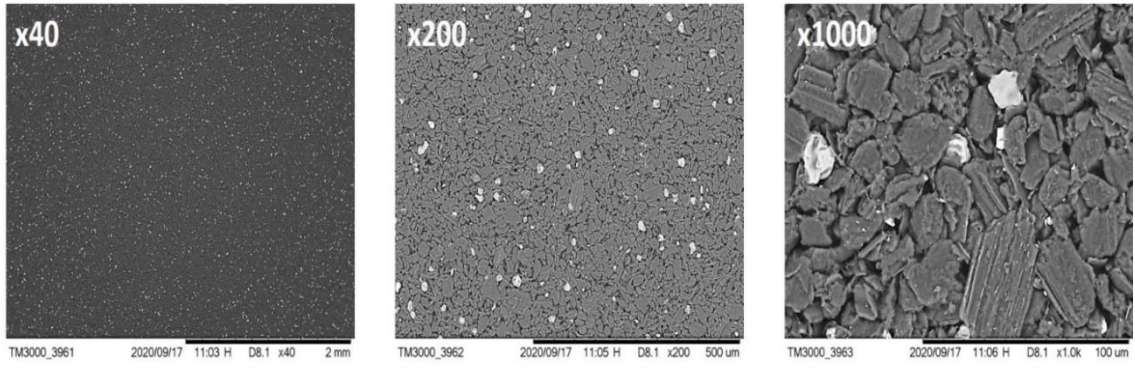


Figura 6

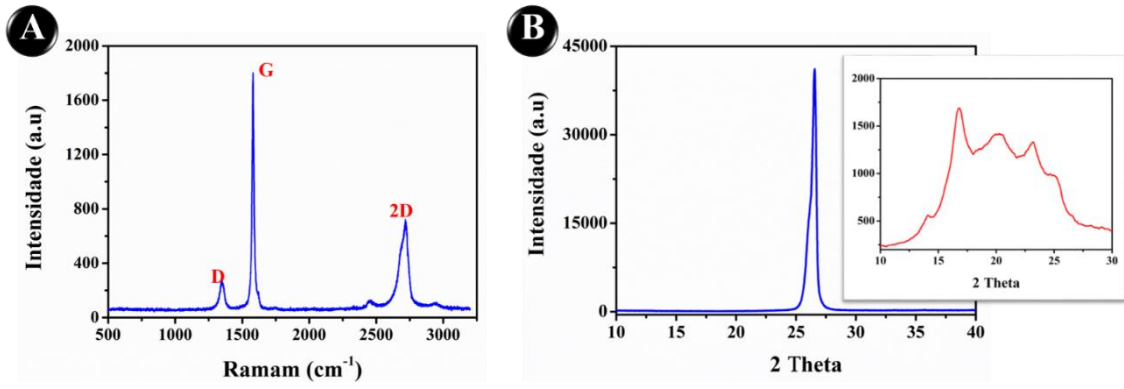


Figura 7

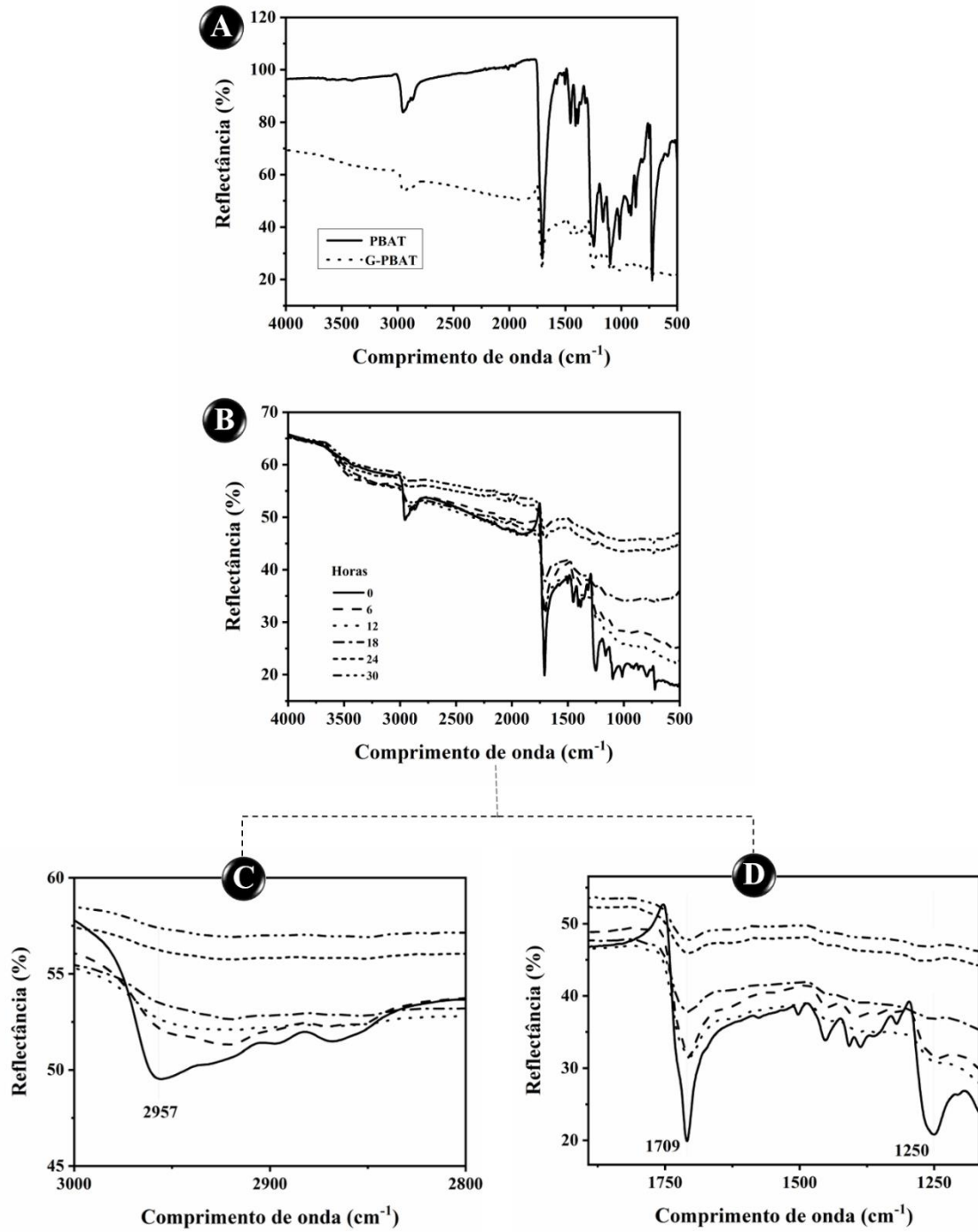


Figura 8

RESUMO

“ELETRODO FLEXÍVEL A PARTIR DE UM COMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL E MATERIAL DE CARBONO, SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO E USO”

A presente invenção pertence ao campo da eletroquímica e eletroanalítica e, de forma abrangente, refere-se a um eletrodo flexível a partir de um compósito de polímero biodegradável e material de carbono, ao método de fabricação do referido eletrodo a partir da técnica de evaporação por solvente, e uso do dito eletrodo em análises eletroquímicas. Mais especificamente, o eletrodo proporcionado pela presente invenção caracteriza-se por ser descartável, biocompatível, biodegradável, com capacidade de deformação e boa condutividade elétrica.