



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020012497-8 A2



(22) Data do Depósito: 19/06/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 21/12/2021

(54) **Título:** DISPOSITIVO SENSOR PARA VAPORES DE ETANOL E METANOL PREPARADOS COM TINTAS CONDUTORAS AQUOSAS DE POLI(3,4-ETILENODIOXITIOFENO) (PEDOT), POLI(ESTIRENO SULFONATO) (PSS) E ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

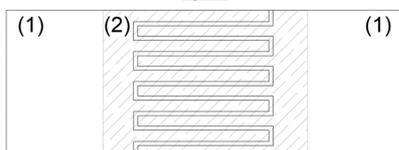
(51) **Int. Cl.:** C09D 11/52; G01N 31/22; C09D 11/02; C08F 2/44; H01B 1/12; (...).

(52) **CPC:** C09D 11/52; G01N 31/224; C09D 11/02; C08F 2/44; H01B 1/127; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) **Inventor(es):** MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES; LEILA SELEME MARIANO ALVES; JOÃO PAULO VITA DAMASCENO; OSVALDO DONATO LOURENÇO JUNIOR; ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN; LUCIMARA STOLZ ROMAN.

(57) **Resumo:** DISPOSITIVO SENSOR PARA VAPORES DE ETANOL E METANOL PREPARADOS COM TINTAS CONDUTORAS AQUOSAS DE POLI(3,4-ETILENODIOXITIOFENO) (PEDOT), POLI(ESTIRENO SULFONATO) (PSS) E ÓXIDO DE GRAFENO (GO). A presente invenção trata de dispositivos sensores capazes de detectar vapores de etanol e metanol presentes em ambiente confinado através da interação desses vapores com materiais sensíveis que compõe a camada ativa dos dispositivos, a qual é formada a partir de tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO). As tintas condutoras foram depositadas em eletrodos interdigitados de cromo e ouro feitos por fotolitografia sobre vidro. Foram exploradas quatro tintas diferentes, duas delas feitas com PEDOT:PSS comercial e duas delas com PEDOT sintetizado por vias químicas sendo que, uma das tintas formadas por PEDOT:PSS e uma das tintas formadas por PEDOT foram obtidas pela mistura dos respectivos polímeros com dispersão aquosa de GO. Os dispositivos apresentam variações em suas resistências elétricas quando submetidos aos vapores, sendo essa a resposta e o monitoramento do sensor, e a exposição aos vapores não degrada os materiais das camadas ativas. Os dispositivos constituídos pela mistura de GO e PEDOT:PSS demonstraram maior eficiência de resposta para ambos os (...).



**“Dispositivo sensor para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO)”.**

### **Campo da Invenção**

[001] A presente invenção trata de um dispositivo eletrônico para o sensoriamento de vapor de etanol ou de vapor de metanol quando esses estão presentes na atmosfera. O sensor em questão monitora a presença desses vapores através de interações desses compostos com os materiais dos dispositivos eletrônicos, os quais são sensíveis a tais vapores e são formados por tintas condutoras poliméricas preparadas a partir dos materiais óxido de grafeno (GO), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e poli(estireno sulfonato) (PSS), que foram depositadas por gotejamento de determinado volume (*drop casting*) sobre eletrodos interdigitados de cromo e ouro com posterior secagem em temperatura e pressão ambientes.

### **Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica**

[002] Existe uma ampla variedade de sensores de gases e vapores que são utilizados para a detecção de gases tóxicos ou gases de interesse comercial, podendo ser encontrados em aplicações residenciais, comerciais e industriais.

[003] Estes sensores podem ser definidos como transdutores elétricos [1, 2] pois fornecem um sinal elétrico de saída mensurável em resposta à exposição aos gases e vapores testados. Esses sensores (transdutores) podem funcionar através de mecanismos eletroquímicos, ópticos ou por medidas de massa, que adsorvem e/ou absorvem gases e apresentam massa final diferente. A interação de gases e vapores com sensores em geral pode ocorrer através de adsorção física ou

adsorção química (interações de superfície), ou por absorção (interação de volume)[3, 4].

[004] Os sensores de gases e vapores são componentes importantes de medição e controle que podem aumentar a segurança do trabalhador, especialmente quando este realiza atividades em espaço confinado, ao detectarem riscos que geralmente não são observados ou percebidos pelos sentidos humanos. O espaço confinado é definido como “qualquer área ou ambiente não projetado para ocupação humana contínua, que possua meios limitados de entrada e saída, cuja ventilação existente é insuficiente para remover contaminantes ou onde possa existir a deficiência ou enriquecimento de oxigênio”[5]. Desse modo, faz-se necessário o monitoramento constante no trabalho em espaços confinados, especialmente àqueles nos quais se desenvolvem atividades comerciais ou industriais em que determinados processos produzem ou utilizam gases ou vapores que não estejam naturalmente no ar.

[005] A literatura científica e as patentes registradas apresentam sensores que podem ser utilizados em espaço confinado, como o invento KR100787777B1 [6], onde os autores tratam de controle de gases em ambientes fechados utilizando um sistema de exaustão forçada para diminuir o tempo de detecção de vazamentos, com consequente redução do risco de explosões. Outros sensores, como o reportado no invento US20080211668A1 [7], buscam identificar a presença humana e de animais em espaços confinados através da detecção de gases produzidos pela respiração combinado com a utilização de sensores de movimento. Ao buscar por sensores de gases na literatura é possível achar aplicações diversas, sendo as mais comuns em processos de criação de animais, alimentos e combustíveis. Entretanto, não se encontram sensores de gases com possível aplicação no trabalho em

espaço confinado. O dispositivo sensor desenvolvido nesta patente é autossuficiente para detecção de gases presentes em espaços confinados, sendo vantajoso porque não há necessidade de sistemas de exaustão forçada ou sistemas complementares de detecção de movimento, e sua aplicação é direta e simples.

[006] Gases e vapores de etanol e metanol são frequentemente encontrados no trabalho em espaços confinados, como silos de grãos e tanques de combustíveis. Eles possuem potencial para causar danos à saúde se presentes na atmosfera acima de determinadas concentrações, ou por exposição prolongada, sendo considerados altamente tóxicos nessas condições. Etanol e metanol no estado de vapor são caracterizados por possuírem odores característicos, com pontos de ebulição de 78,2 °C e 64,5 °C, respectivamente. O desenvolvimento de sensores para detectar etanol geralmente é direcionado para a detecção do etanol exalado pelo corpo humano[8,9], e o desenvolvimento mais comum de sensores para detectar metanol ocorre na área de controle e qualidade de combustíveis[10,11]. Entretanto, o sensor aqui apresentado possui possível aplicação no trabalho em espaço confinado.

[007] Para a camada ativa destes sensores, que é a camada responsável pelo sensoriamento propriamente dito, são comumente utilizados polímeros condutores. Segundo Bao *et al.*[12] essa classe de polímeros são condutores elétricos por apresentarem estruturas com ligações simples e duplas alternadas ou conjugadas.

[008] Um polímero condutor útil e amplamente utilizado em diversas aplicações é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno), conhecido como PEDOT, que é um polieletrólito positivo ou polycation. Devido às suas propriedades químicas, em especial a alta hidrofobicidade, é necessária a adição de contra íons ao PEDOT para que o polímero se

torne solúvel ou dispersível em água. O contra íon mais utilizado em combinação com o PEDOT é o poli(estireno sulfonato) ou PSS, um polieletrólito de carga negativa, ou poliânion que apresenta alta hidrofiliabilidade, e por isso fornece solubilidade em água ao PEDOT quando combinados. A mistura é denominada de PEDOT-PSS e é um complexo polieletrólítico com carga total negativa, porque o PSS é adicionado em excesso usualmente [13]. Apesar do PSS ser um polímero isolante elétrico, o PEDOT-PSS é condutor elétrico e é amplamente utilizado desde a década de 1990 em aplicações eletrônicas, eletroquímicas e elétricas, apresentando boa estabilidade ao ar ou ao calor, alta transmitância óptica, e como eletrodo transparente em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos.

[009] No invento PI0817953-0 [14] foi desenvolvido um sensor com a camada ativa composta por PEDOT-PSS e vermelho de metila, que é um corante indicador de pH, nas proporções 2:1 e 3:1, onde a deposição da camada ativa é realizada através de centrifugação. Este sensor detecta vapores provenientes de combustível, entre eles o etanol. Diferentemente, no presente invento a deposição é feita por gotejamento, o que simplifica a construção do dispositivo, e procurou-se utilizar materiais para baratear o custo do dispositivo e que sejam mais ecológicos, principalmente por utilizar apenas água como solvente. Já o invento CN109470752A [15] mostra um método de preparo de um sensor de gás amônia fabricado com PEDOT-PSS preparado por impressão de jato de tinta, com camada ativa depositada em eletrodos interdigitados. Diferentemente, o presente invento remete a dispositivos sensíveis aos gases etanol e metanol.

[0010] O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, e apresenta propriedades ímpares no que tange a condutividade elétrica, alta mobilidade eletrônica, transparência na região do visível,

resistência mecânica e flexibilidade. O óxido de grafeno (GO) é a sua estrutura oxidada, com grupos carboxílicos, epóxidos e hidroxilas, além de outros defeitos estruturais. Devido à presença desses grupos juntamente com domínios hidrofílicos  $sp^2$ , o GO apresenta caráter anfifílico. O GO é obtido através da esfoliação do óxido de grafite em água e permanece estável devido a presença de grupos hidrofílicos e principalmente devido aos grupos carboxílicos nas bordas das folhas.

[0011] O compósito PEDOT-PSS com folhas ultralargas de GO ou UL-GO, denominado por PEDOT-PSS-UL-GO, foi utilizado como camada ativa de um sensor de compostos voláteis orgânicos, onde apresentou resposta à presença de vapor de metanol, sendo que a camada ativa PEDOT-PSS-UL-GO apresentou melhor resultado quando comparado ao PEDOT-PSS sozinho[16].

[0012] Um dos grandes desafios encontrados na literatura de polímeros condutores e de camadas ativas para sensores é a tentativa de se obter uma tinta composta apenas pelo polímero condutor. Por exemplo o PEDOT puro, solubilizado ou disperso em água sem a necessidade de se adicionar estabilizantes, surfactantes, ou polímeros como o PSS, que é um isolante elétrico adicionado apenas para aumentar a solubilidade do PEDOT em água. Isso tornaria a preparação da tinta e camada ativa mais barata e ecológica. Li e Kaner [17] prepararam tintas condutoras aquosas contendo apenas polianilina pura, outro polímero condutor e hidrofóbico, através da dispersão desse material em soluções aquosas de ácido clorídrico com pH 2,6 que torna o polímero estável em água sem estabilizantes e sem outros aditivos como PSS. Não há relatos na literatura de tintas condutoras aquosas estáveis e com altas concentrações mássicas de PEDOT puro sem a utilização de aditivos como PSS ou outros.

[0013] Outro fator limitante na literatura de polímeros condutores e de camadas ativas é a presença de resíduos da síntese dos respectivos polímeros, principalmente os resíduos metálicos. Corradi e Armes [18] exploraram um método de síntese para o PEDOT utilizando cloreto de ferro (III) como agente oxidante para promover a polimerização do monômero juntamente com um sal de cério, que também apresenta propriedades oxidantes e promove a polimerização do monômero EDOT. Eles obtiveram misturas condutoras, mas pouco solúveis em água, e com presença de resíduos contendo íons metálicos na mistura final. Esses íons são altamente indesejados, uma vez que são resíduos isolantes elétricos e contribuem para a diminuição da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos ou sensores elétricos e transdutores. Poucos trabalhos reportam a obtenção de amostras de PEDOT puro com baixo teor de resíduos metálicos, sendo que a presença desses compostos tem se mostrado um fator limitante para a aplicação desse polímero condutor desde a sua descoberta [13] até os trabalhos atuais.

[0014] Nesses contextos, a preparação e utilização de sensores elétricos do tipo transdutores para sensoriamento de gases e vapores, formados por camadas ativas utilizando o compósito PEDOT-PSS-GO, ou utilizando PEDOT puro sem PSS ou PEDOT-GO são de grande relevância. Camadas ativas de PEDOT-PSS-GO podem se mostrar expressivamente estáveis pela presença do GO e são capazes de atuarem como sensores de vapores por longos períodos por conta dessa estabilidade, períodos maiores que os relatados para sensores semelhantes. Camadas ativas de PEDOT puro podem ser preparadas sem a utilização de estabilizantes ou aditivos como o PSS, e com o polímero disperso diretamente em água, sem a presença de resíduos metálicos, o que aumenta ainda mais a performance e condutividade

elétrica da camada (sem a presença dos isolantes elétricos como PSS ou resíduos metálicos), de modo que tal camada ativa de PEDOT puro pode ainda ser combinada com o GO e resultar em eletrodos ainda mais resistentes. A ausência de resíduos metálicos e de aditivos, como o PSS, torna a utilização dessa camada ativa relevante do ponto de vista teórico e prático e não há relatos de sistemas semelhantes incluindo a combinação com GO atuando como sensores para gases e vapores.

### **Descrição da abordagem do problema técnico**

[0015] Gases ou vapores de substâncias como etanol e metanol são frequentemente encontrados em espaços confinados de trabalho e possuem potencial para causar danos à saúde, sendo que o limite de exposição em 48 h por semana a estes gases é da ordem de 780 e 156 ppm respectivamente. Ainda, para garantir a saúde do trabalhador, o limite de exposição é consideravelmente menor do que o definido pela NR-15 [20]. A exposição de trabalhadores a diversos gases em espaço confinado é comum, porém é um problema ainda pouco explorado.

[0016] Nesta patente, a camada ativa ou camada responsável pela resposta elétrica do sensor é composta por PEDOT, PEDOT-GO, PEDOT-PSS ou por PEDOT-PSS-GO, e a proporção destes componentes foi ajustada visando obter uma camada ativa que apresente baixo impacto ambiental com o menor custo possível. O material PEDOT-PSS foi obtido da empresa Sigma-Aldrich (1,3 % em massa de polímeros; dispersão aquosa da mistura). Os materiais PEDOT e GO foram quimicamente sintetizados, sendo que o PEDOT foi utilizado puro ou misturado com GO para se obter o composto PEDOT-GO.

[0017] O composto PEDOT-PSS-GO foi preparado pela mistura de PEDOT-PSS com dispersão aquosa de GO, sendo que a

mistura é composta em sua maioria por dispersão de GO (97 % em volume), o que torna essa camada ativa mais barata e ecológica, tendo em vista que o material está em meio aquoso e a preparação de GO envolve materiais abundantes e de baixo custo.

[0018] Muitos estudos mostram que materiais compósitos formados por GO e pelos polímeros PEDOT-PSS trazem melhoras significativas na estabilidade mecânica, bem como aumento da transmitância dos filmes finos formados e aumentam em duas ou três ordens de grandeza a condutividade do PEDOT-PSS. Os materiais formados são ecológicos, pelo solvente usado ser água. Borges *et al.* e das Neves *et al.* [21,22] mostraram que existe uma razão mássica ótima para que PEDOT-PSS e GO sejam misturados, e em ambos os trabalhos mais de 90% em volume é de dispersão de GO nesses compósitos. Nesses estudos foram demonstradas que as melhorias das propriedades citadas são em função do melhor ordenamento da cadeia polimérica, atribuída principalmente pela interação das folhas de GO com o PEDOT. Além disso, das Neves *et al.* [22] mostraram que apesar da tinta precursora do filme ser feita com maior quantidade de dispersão de GO, a condução elétrica no filme ocorre através do PEDOT, e mesmo sendo um material isolante elétrico, o GO contribui para aumentar a condutividade elétrica do compósito.

[0019] O GO utilizado no compósito PEDOT-PSS-GO ou no compósito PEDOT-GO foi preparado por oxidação do grafite segundo o método de Hummers modificado [23], seguido de esfoliação em água com banho de ultrassom e centrifugação, o que resulta em uma dispersão aquosa de GO de coloração marrom claro e límpida, sendo esse um método bastante consolidado na literatura científica.

[0020] O PEDOT puro foi preparado por polimerização oxidativa do monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) com solução de

cloreto de ferro (III) anidro ( $\text{FeCl}_3$ ) em acetonitrila. Sínteses de polímeros condutores (com ligações simples e duplas conjugadas) são feitas geralmente por polimerização oxidativa dos respectivos monômeros Elschner et al. e Mumtaz [13,24]. Polimerização oxidativa é o nome de um tipo de reação de polimerização que consiste na oxidação dos respectivos monômeros e na subsequente reação dos monômeros oxidados com os monômeros livres não oxidados. O cloreto de ferro (III) anidro é solúvel em acetonitrila e apresenta alto poder de oxidação, maior do que o poder de oxidação da solução aquosa de cloreto de ferro (III). Em contato com o EDOT em acetonitrila, o cloreto de ferro oxida parte dos monômeros e promove assim a polimerização e formação do polímero condutor PEDOT na forma de um sólido azul que precipita em acetonitrila.

[0021] Polimerizações oxidativas são feitas com agentes oxidantes fortes como sais de ferro (III) ou cério (IV) ou com agentes oxidantes capazes de gerar radicais livres, como o persulfato (persulfato de amônio ou de potássio, por exemplo). Reações com persulfato usualmente são mais demoradas e por isso há preferência na utilização de agentes oxidantes mais fortes, que são geralmente sais de metais com altos estados de oxidação, os quais sofrem redução durante a polimerização oxidativa. Contudo, após a redução desses sais metálicos, usualmente se formam compostos insolúveis, ou pouco solúveis, que permanecem fortemente aderidos aos polímeros condutores, e esses resíduos são indesejados porque são isolantes elétricos e induzem perda de eficiência em dispositivos elétricos e eletrônicos preparados com polímeros condutores.

[0022] Na patente em questão foi obtido um polímero condutor (PEDOT) a partir da polimerização oxidativa do monômero com cloreto de ferro (III) e o polímero resultante apresenta um teor

ínfimo de resíduos metálicos, 0,5 % em massa, quantificado por termogravimetria em atmosfera oxidante. Esse baixo teor de resíduos no polímero condutor é melhor do que os relatos reportados na literatura em geral, tanto em artigos científicos quanto em patentes, e se deve ao fato de ter sido feita uma lavagem do sólido azul formado (PEDOT) com acetonitrila pura após a reação de polimerização. Essa lavagem promove a remoção da maior parte dos resíduos metálicos indesejados, porque tanto os reagentes cloreto de ferro (III) e EDOT (monômero) quanto os derivados do cloreto de ferro (III), que são produtos da polimerização, são solúveis em acetonitrila e são extraídos do PEDOT durante a lavagem.

[0023] Como discutido anteriormente, polímeros condutores são hidrofóbicos, apresentando pouca afinidade química por água. Por isso, em geral, o PEDOT é comercializado junto com o PSS como uma mistura de PEDOT e PSS em água em concentrações variadas que geralmente são da ordem de 1 a 2 % em massa de polímero em relação ao solvente. Nessa patente, foram obtidas dispersões aquosas de PEDOT puro em água em concentrações de até 0,115 % em massa de polímero em relação ao solvente. Apesar de ser dez vezes menor que a concentração comercializada, as dispersões dessa patente são mais concentradas que as preparadas com polímeros condutores puros e que não utilizam PSS. Essa maior concentração em relação a outras dispersões aquosas de polímeros condutores puros deve-se ao fato de as tintas terem sido preparadas com o PEDOT ainda úmido, obtido após a polimerização e as lavagens com acetonitrila e água respectivamente. O sólido úmido (pastoso) foi misturado com água e levado ao ultrassom. O procedimento análogo com as mesmas proporções de polímero e água, mas com PEDOT seco em estufa a 70 °C após as lavagens forma tintas condutoras de concentrações

menores que 0,1 % em massa. O compósito PEDOT-GO foi preparado pela adição de sólido úmido relatado anteriormente juntamente com dispersão aquosa de GO e levado ao ultrassom.

### **Descrição detalhada da Invenção**

[0024] A invenção trata de um dispositivo capaz de detectar vapores de etanol e metanol presentes no ar. Esses dispositivos sensores são constituídos por filmes formados por tintas condutoras a base de água e preparadas a partir de combinações dos materiais óxido de grafeno, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e poli(estireno sulfonato) conforme mencionado acima – resultando em quatro combinações: PEDOT, PEDOT-GO, PEDOT-PSS ou PEDOT-PSS-GO – que foram depositadas por gotejamento sobre eletrodos interdigitados com distância micrométrica de separação entres os contatos metálicos.

[0025] Os eletrodos interdigitados foram fabricados por fotolitografia utilizando-se uma máscara contendo o padrão a ser depositado, polímeros de fotolitografia, e crômio e ouro foram depositados sobre os substratos de vidro respectivamente.

[0026] O material GO foi preparado em duas etapas, por oxidação de grafite e obtenção do óxido de grafite e, em seguida, por esfoliação líquida e centrifugação que resultam na dispersão de óxido de grafeno (GO) de interesse. A oxidação do grafite foi feita segundo o método de Hummers modificado [23], obtendo-se o óxido de grafeno. A segunda etapa consiste na esfoliação do óxido de grafite para a obtenção do óxido de grafeno (GO). Em um frasco de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 25 mg de óxido de grafite, obtido conforme descrito no item anterior, juntamente com 50 mL de água deionizada. A mistura foi sonicada por 90 min em ultrassom de banho (equipamento UNIQUE-USC, modelo 1880, operando com frequência e

potência de 37 kHz e 154 W) refrigerado com porções de gelo a cada 10 min. Após esse período, a mistura foi centrifugada a 3500 rpm por 90 min em tubo de polipropileno de 50 mL, e o sobrenadante resultante foi transferido para outro tubo de 50 mL e centrifugado novamente a 3500 rpm por 90 min. A concentração de GO nessa dispersão foi de aproximadamente  $0,050 \text{ mg mL}^{-1}$ , a qual foi diluída com água deionizada para ser utilizado.

[0027] A tinta condutora PEDOT-PSS-GO foi preparada a partir da dispersão de GO em água diluída até a concentração de  $0,015 \text{ mg mL}^{-1}$ , obtida conforme o item anterior, e adição de 3 % de PEDOT-PSS (comercializado pela Sigma-Aldrich, 1,3 % em massa, sendo  $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de PEDOT e  $800 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de PSS) em volume em relação ao volume de GO, o qual representa 97 % do volume total da tinta condutora. Essa mistura foi tratada em ultrassom de banho (equipamento UNIQUE-USC, modelo 1880, operando com frequência e potência de 37 kHz e 154 W) por 30 min, sendo que ao final deste processo a tinta condutora está pronta para uso. Essa tinta foi explorada em trabalhos anteriores da literatura [21], os quais apresentam sua caracterização detalhada.

[0028] A tinta condutora de PEDOT puro foi preparada em duas etapas: obtenção do polímero puro PEDOT sem PSS, seguida de dispersão desse polímero em água. Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 50 mL de solução de cloreto de ferro (III) anidro ( $\text{FeCl}_3$ , Sigma-Aldrich, 97 %) de concentração igual a  $8,742 \text{ mol L}^{-1}$  (709 mg em 50 mL) preparada em acetonitrila (Sigma-Aldrich, 99 %) e essa solução foi agitada a 1000 rpm. Em seguida, foram adicionados 200  $\mu\text{L}$  de monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT, Sigma-Aldrich, 99 %). Logo após a adição do monômero foi observada a formação de um sólido azul escuro. A mistura foi mantida em agitação por 1 h. Em

seguida, a mistura foi transferida para tubos de polipropileno de 50 mL e centrifugada a 3500 rpm por 30 min. O sobrenadante foi descartado e, na sequência, feita uma lavagem com adição de 40 mL de acetonitrila, agitação manual do sólido e centrifugação a 3500 rpm por 10 min, e outras duas lavagens com 40 mL de água deionizada (obtida no equipamento Elga Purelab Flex, 18,2 MΩ) com centrifugações a 3500 rpm por 10 min em cada lavagem. A água sobrenadante da última lavagem foi descartada e o polímero sólido foi utilizado ainda úmido (sólido pastoso) para a preparação da tinta condutora aquosa. Na segunda etapa de dispersão do polímero, 1,25 g de polímero úmido (sólido pastoso) e 50 mL de água deionizada foram adicionados em um balão de fundo redondo de 100 mL. Essa mistura foi tratada em ultrassom de banho (equipamento UNIQUE-USC, modelo 1880, operando com frequência e potência de 37 kHz e 154 W) refrigerado com porções de gelo a cada 10 min. Após 1 h de tratamento de ultrassom, obtém-se uma tinta aquosa de PEDOT, denominada por 'PEDOT'.

[0029] A tinta aquosa PEDOT-GO foi preparada conforme o item anterior, com o polímero PEDOT úmido, mas sonicado com mistura de dispersão aquosa de GO e água deionizada. Essa tinta foi preparada em um balão de fundo redondo de 100 mL, contendo 1,25 g de polímero úmido (sólido pastoso), 37 mL de dispersão de GO de concentração 0,05 mg mL<sup>-1</sup> (sem diluição) e 13 mL de água deionizada. Essa mistura foi tratada em ultrassom de banho refrigerado com porções de gelo a cada 10 min. Após 1 h de tratamento de ultrassom, obtém-se uma tinta aquosa de PEDOT e GO, denominada por PEDOT-GO.

[0030] O polímero PEDOT obtido após as lavagens com acetonitrila e água (sólido pastoso) foi seco em estufa a 100 °C e esse sólido seco foi analisado por termogravimetria de 30 a 1000 °C

(equipamento TA Instruments, modelo SDT Q600, com atmosfera oxidante de ar sintético e com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>). As tintas aquosas PEDOT e PEDOT-GO foram analisadas por espalhamento de luz dinâmico (DLS) para determinação dos tamanhos das partículas dispersas (equipamento Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS (ZEN3600), operando com laser vermelho de 633 nm, a 25 °C, com tempo de equilíbrio de 30 s e 20 medidas com duração de 10 s cada, e utilizando o modelo de Mark-Houwink para o cálculo de tamanho) e para a determinação do potencial zeta das partículas (equipamento Malvern, modelo ZetaSizer Nano S, a 25 °C, realizando três medidas com 20 aquisições em cada). Essas tintas também foram secas para a determinação das respectivas concentrações por gravimetria com balança analítica.

[0031] O sólido pastoso (PEDOT) obtido após a polimerização e as lavagens com acetonitrila e água, respectivamente, apresenta coloração azul escuro, que é característica do PEDOT oxidado, que é a forma condutora elétrica do polímero e de interesse prático, uma vez que o PEDOT reduzido quimicamente é um isolante elétrico. O cloreto de ferro (III) atua como agente oxidante promovendo a polimerização e atua também como agente dopante, promovendo a oxidação do PEDOT formado e tornando o polímero condutor. As tintas condutoras aquosas de PEDOT também possuem a coloração azul intensa característica do polímero na sua forma condutora. A tinta PEDOT apresenta concentração em massa próxima de 1,145 g L<sup>-1</sup>. As partículas da dispersão da tinta PEDOT apresentam potencial zeta de +44,4 mV e tamanho médio de 120 nm. A tinta PEDOT-GO apresenta concentração em massa próxima de 1,182 g L<sup>-1</sup> (massa de polímero e GO). As partículas da tinta PEDOT-GO apresentam potencial zeta de +45,8 mV e tamanho médio de 418 nm. As tintas aquosas condutoras PEDOT e

PEDOT-GO são armazenadas preferencialmente em frascos de vidro para evitar perdas por interação do polímero PEDOT com as paredes de recipientes plásticos. Com essas concentrações mássicas e esses valores médios de tamanho de partículas e de potenciais zeta, as tintas produzidas nessa patente se mantêm estáveis por pelo menos três meses se armazenadas ao abrigo de luz e calor e evitando-se a evaporação do solvente. Tintas mais diluídas preparadas pela adição de água deionizada podem permanecer estáveis por períodos ainda maiores.

[0032] Os dispositivos sensores são formados pelo eletrodo interdigitado e por uma das tintas condutoras reportadas anteriormente. Esses sensores foram preparados depositando uma gota de aproximadamente 10  $\mu$ L da tinta condutora, de forma a evitar que o material atinja as extremidades do substrato, sobre o eletrodo posicionado em uma superfície plana. Os filmes foram secos em condições ambientes ao abrigo de possíveis contaminações. Anteriormente à deposição dos filmes, os contatos elétricos foram colados nas extremidades dos eletrodos com cola condutora de prata (modelo 8331S-14G comercializada por MG Chemicals).

[0033] O dispositivo elétrico contendo a camada ativa seca (sensor) é submetido a uma baixa tensão contínua (baixo consumo elétrico), sendo que a corrente elétrica é constante no valor de 1,00 mA, e a variação do valor da resistência elétrica do dispositivo (resposta) é monitorada em função do tempo. A camada ativa do dispositivo formada por PEDOT-PSS, PEDOT-PSS-GO, PEDOT ou PEDOT-GO, é sensível aos vapores testados. A variação da resistência elétrica ocorre devido à adsorção de moléculas, por exemplo quando o dispositivo é exposto a vapores de etanol ou de metanol. A dessorção de moléculas desses vapores, que é a saída das moléculas da superfície

do dispositivo, ocorre quando a atmosfera ao redor do dispositivo é privada de tais vapores ou quando as moléculas adsorvidas sobre a superfície são evaporadas.

[0034] As amostras são conectadas eletricamente por uma sonda e então acopladas a uma câmara para serem submetidas ao fluxo dos vapores analisados. A entrada dos vapores é controlada por relés via placa de Arduino. As respostas elétricas são monitoradas por um multímetro com função de medida de resistência elétrica a duas pontas, sendo que o equipamento de controle de aquisição de dados em função do tempo é controlado por um computador.

[0035] Dispositivos que utilizam somente PEDOT, PEDOT-GO ou PEDOT-PSS como camada ativa apresentam respostas aos vapores testados, com o tempo de resposta e tempo de reversibilidade altos. Ainda, o GO puro como camada ativa do dispositivo não apresenta resposta aos vapores testados, sendo um material isolante quando aplicado neste sensor. A combinação dos materiais na forma de PEDOT-PSS-GO gerou um dispositivo que pode ser utilizado em temperatura ambiente, apresenta rápido tempo de resposta à presença dos vapores testados no ar ao seu redor, resposta em média doze vezes maior (em módulo) quando comparada aos outros materiais testados, rápido tempo de reversibilidade e reprodutibilidade.

[0036] Nas Figuras 2-5, que serão reportadas a seguir, as respostas representadas nos eixos y são mostradas em porcentagem e seus valores são dados pela divisão da variação da resistência elétrica pela resistência elétrica inicial. Além disso, os valores iniciais de resistências de todos os dispositivos retornam aos valores iniciais quando o contato com o etanol ou metanol é cessado.

[0037] Para testar a reprodutibilidade foram feitos 16 dispositivos no total, testados dois a dois e expostos a 30 ciclos de

exposição a cada vapor. Por exemplo, a tinta PEDOT foi testada com dois sensores e 30 ciclos para cada vapor (etanol ou metanol), totalizando 60 testes para cada vapor. Isso foi repetido para as tintas PEDOT-GO, PEDOT-PSS e PEDOT-PSS-GO e para ambos os vapores de álcoois.

### **Citação de Figuras**

[0038] As figuras em anexo têm como propósito melhorar o entendimento do dispositivo no que tange sua estrutura e sua resposta à presença de vapor de etanol ou vapor de metanol. Além disso, servem para caracterizar as tintas não comerciais PEDOT e PEDOT-GO e mostrar os dispositivos sensores preparados com as tintas condutoras PEDOT-PSS, PEDOT-PSS-GO, PEDOT e PEDOT-GO.

[0039] A Figura 1 mostra um esquema do eletrodo interdigitado fabricado por fotolitografia, contendo canais micrométricos, constituído por uma camada de crômio sobre o vidro e outra de ouro sobre o crômio, depositadas segundo o padrão ilustrado. Estão indicadas as regiões metalizadas que recebem a conexão elétrica (1) e a região com os eletrodos interdigitados propriamente que recebem a tinta condutora (2).

[0040] A Figura 2 apresenta as curvas de resposta em função do tempo para a exposição ao vapor de etanol dos dispositivos preparados com as tintas condutoras PEDOT (a) e PEDOT-GO (b). Os valores de resistência elétrica dos dispositivos sofrem diminuição com a presença do vapor de etanol em contato com as camadas ativas.

[0041] A Figura 3 mostra as curvas de resposta em função do tempo para a exposição ao vapor de etanol para dispositivos preparados com as tintas condutoras PEDOT-PSS (a) e PEDOT-PSS-GO (b). Os valores de resistência elétrica dos dispositivos sofrem aumento

com a presença do vapor de etanol em contato com as camadas ativas.

[0042] A Figura 4 mostra as curvas resposta em função do tempo para a exposição ao vapor de metanol dos dispositivos preparados com as tintas condutoras PEDOT (a) e PEDOT-GO (b). Os valores de resistência elétrica dos dispositivos sofrem diminuição com a presença do vapor de metanol em contato com as camadas ativas.

[0043] A Figura 5 apresenta as curvas de resposta em função do tempo para a exposição ao vapor de metanol para dispositivos preparados com as tintas condutoras PEDOT-PSS (a) e PEDOT-PSS-GO (b). Os valores de resistência elétrica dos dispositivos sofrem aumento com a presença do vapor de metanol em contato com as camadas ativas.

[0044] A Figura 6 mostra a curva de perda de massa (TGA) em função da temperatura obtida por termogravimetria em atmosfera oxidante de ar sintético até 1000 °C do polímero sintetizado quimicamente, PEDOT sólido seco em estufa a 100 °C após as etapas de lavagem. A curva de TGA mostra que a massa residual após a análise conduzida até 1000 °C é de aproximadamente 0,5 % da massa inicial, referente a resíduos metálicos derivados do cloreto de ferro (III) que é o agente oxidante, e essa massa residual indica que a amostra apresenta baixo teor de resíduos metálicos.

[0045] A Figura 7 apresenta curvas de números de partículas em função do tamanho obtidas por espalhamento de luz dinâmico (DLS) para a tinta PEDOT, com máximo de intensidade próximo a 120 nm e distribuição de tamanhos entre 50 e 250 nm, para exemplificar a medida de tamanhos de partículas por DLS.

## Referências

1. CARR, J.J., *Sensors and circuits: sensors, transducers, and supporting circuits for electronic instrumentation, measurement, and control*. 1993: PTR Prentice Hall Englewood Cliffs.
2. JANATA, J., *Principles of chemical sensors*. 2010: Springer Science & Business Media.
3. JUBINVILLE, P., et al. *Selective in-plane Fabry-Pérot gas sensor functionalized with polymer*. in *Optical MEMS and Nanophotonics (OMN), 2017 International Conference on*. 2017. IEEE.
4. EISING, M., et al., *Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. **245**: p. 25-33.
5. BRASIL, M.D.T.E.E., *NR-33 Segurança e saúde nos trabalhos em espaço confinado*. 2012: Rio de Janeiro.
6. HI-HO, M., et al., *Improved gas detection and ventilation system for boil-off gas treating facility in the confined room*. KR100787777B1. 2007.
7. DIXON, W.V., A.M. LEACH, and M. KORNFEIN, *Method and system to detect humans or animals within confined spaces with a low rate of false alarms*. US20080211668A1. 2007.
8. SWETTE, L.L., A.E. GRIFFITH, and A.B. LACONTI, *Potential and diffusion controlled solid electrolyte sensor for continuous measurement of very low levels of transdermal alcohol*. US5944661A. 1997.
9. PHILIPS, M.F. and J.S. HAWTHORNE, *Blood alcohol monitor*. US5220919A. 1991.
10. NOGAMI, Y. and H. NUNOKAWA, *Fuel sensor for sensing the mixture ratio of gasoline and methanol*. US4939467A. 1988.
11. BOSTAPH, J., C. KORIPPELLA, and A. FISCHER, *Direct methanol fuel cell system including an integrated methanol sensor and method of fabrication*. US20020076589A1. 2000.
12. BAO, H., et al., *Conductive inks and conductive polymeric coatings*. US9803097B2. 2012.
13. ELSCHNER, A.; KIRCHMEYER, S.; LÖVENICH, W.; MERKER, U.; REUTER, K. *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.
14. REIS, M.A.L.d., *Elemento sensor orgânico nano e micro-estruturado para detecção de vapor combustível*. PI0817953-0. 2008.
15. DAWU, L., et al., *A kind of preparation method of PEDOT:PSS base flexibility ammonia gas sensor*. CN109470752A. 2018.
16. HASANI, A., et al., *Sensor for volatile organic compounds using an interdigitated gold electrode modified with a nanocomposite made from poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly*

- (styrenesulfonate) and ultra-large graphene oxide. *Microchimica Acta*, 2015. **182**(7-8): p. 1551-1559.
17. LI, D. and KANER, R. B., *Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids*. *Chemical Communications*, 2005. p. 3286-3288.
  18. CORRADI, R.; ARMES, S. P. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals*, v. 84, n. 1-3, p. 453-454, 1997.
  19. BRASIL, M.D.T.E.E., *NR-15 Atividades e operações insalubres*. 2012: Rio de Janeiro.
  20. GODINHO, J.P., et al., *Análise crítica sobre os limites de tolerância de agentes químicos do anexo 11 da NR-15-atividades e operações insalubres/Critical analysis about of limits of tolerance of chemical agents of annex 11 of nr-15-unhealthy activities and operations*. *Brazilian Applied Science Review*, 2019. **3**(5): p. 2085-2103.
  21. BORGES, B. G. A. L., et al., *Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and PEDOT:PSS composites*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019. **21**: p. 736-743.
  22. DAS NEVES, M. F. F., et al., *Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/PEDOT:PSS electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics*. *Journal of Applied Physics*, 2019. **126**: p. 215107.
  23. MEHL, H., et al., *Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite*. *Química Nova*, 2014. **37**(10): p. 1639-1645.
  24. MUMTAZ, M. *Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polyaniline and their metal-composite nano-objects by dispersion polymerization*, 2009. University of Bordeaux.

## REIVINDICAÇÕES

1. Sensores para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO) caracterizados por utilizar como camada ativa do sensor tintas condutoras aquosas compostas por PEDOT, PEDOT e GO (PEDOT-GO), PEDOT e PSS (PEDOT-PSS), ou por PEDOT e PSS e GO (PEDOT-PSS-GO).

2. Sensores para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO) caracterizados por detectarem vapores de etanol e metanol presentes na atmosfera ao redor do sensor através de mudanças na resistência elétrica da camada ativa do sensor obtida com os materiais conforme a reivindicação 1.

3. Sensores para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO) caracterizados por utilizar como camada ativa tintas condutoras compostas por PEDOT-PSS-GO, conforme reivindicação 1 e obtidas a partir da mistura da tinta PEDOT-PSS com dispersão aquosa de GO.

4. Sensores para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO) caracterizados por utilizar como camada ativa tintas condutoras compostas por PEDOT,

conforme reivindicação 1 e formadas por nanopartículas de PEDOT que são estáveis em água deionizada sem utilizar nenhum aditivo.

5. Sensores para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO) caracterizados por utilizar como camada ativa tintas condutoras de PEDOT e GO (PEDOT-GO), conforme reivindicação 1 e obtidas a partir da mistura da tinta PEDOT, descrita na reivindicação 4, com dispersão aquosa de GO.

Figura 1

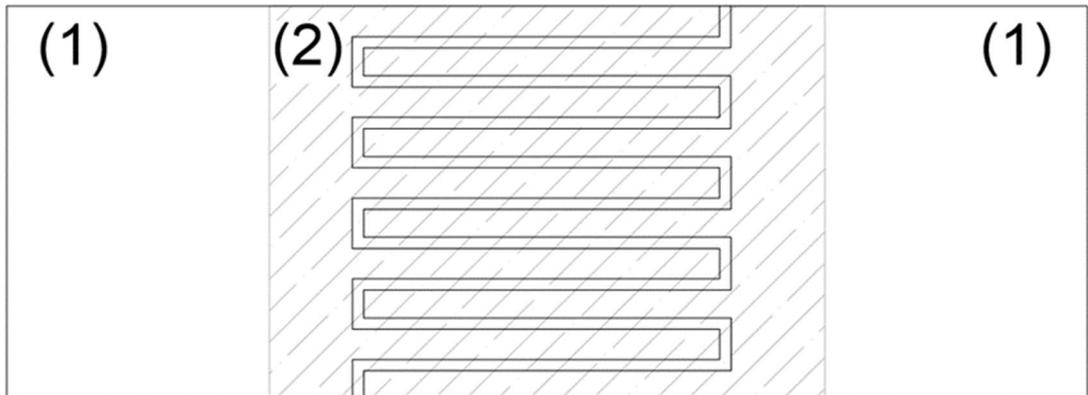


Figura 2 (a)

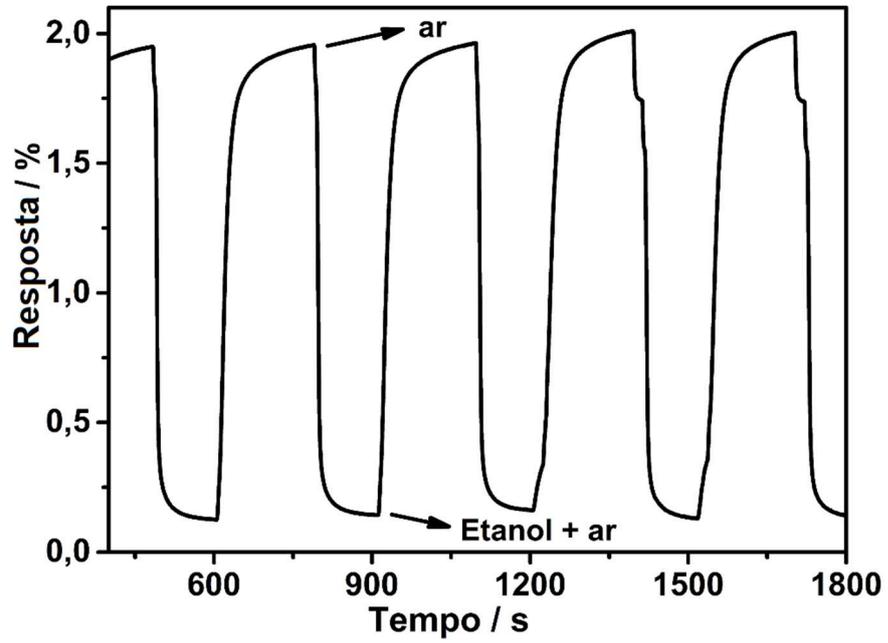


Figura 2 (b)

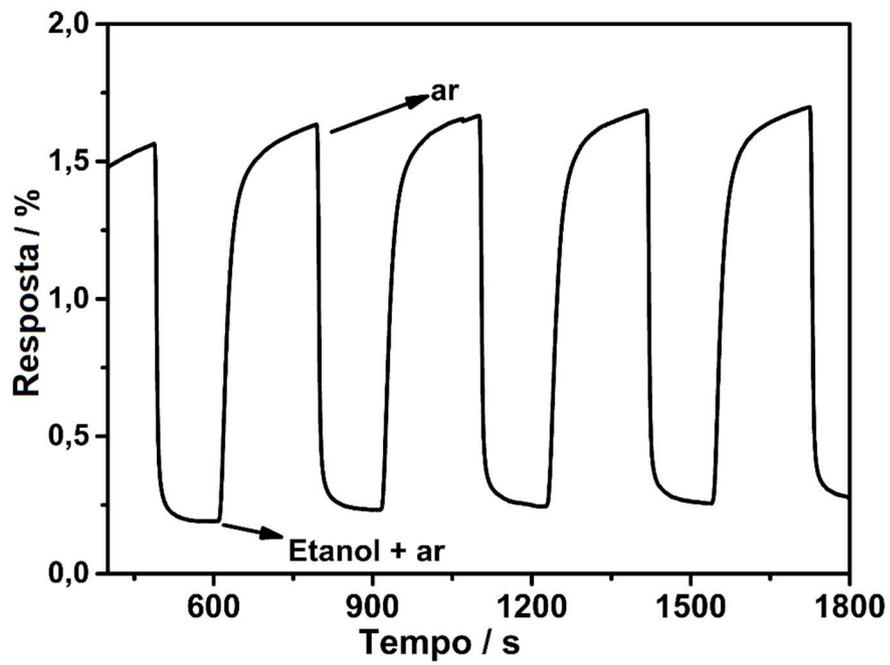


Figura 3 (a)

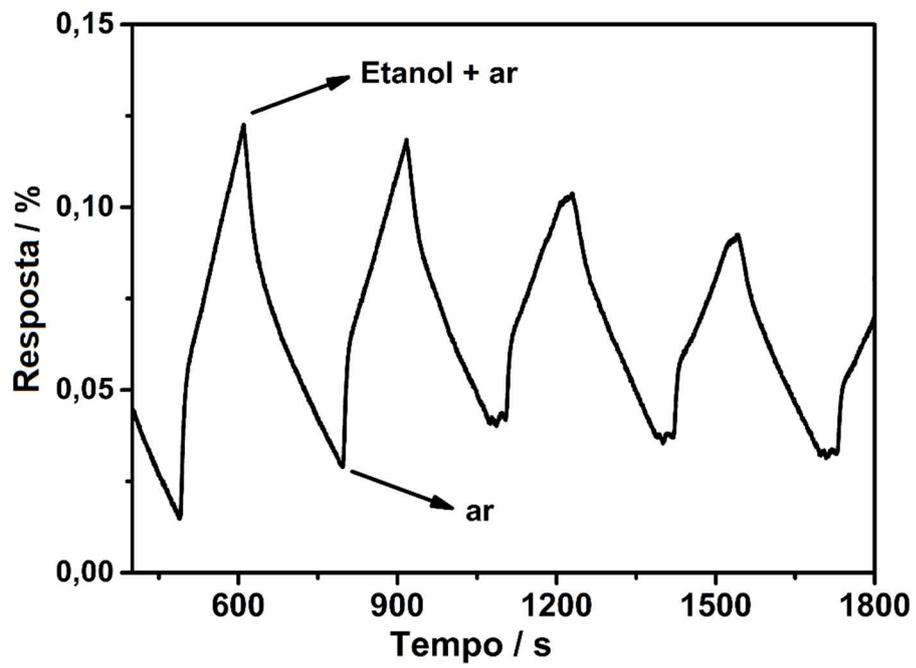


Figura 3 (b)

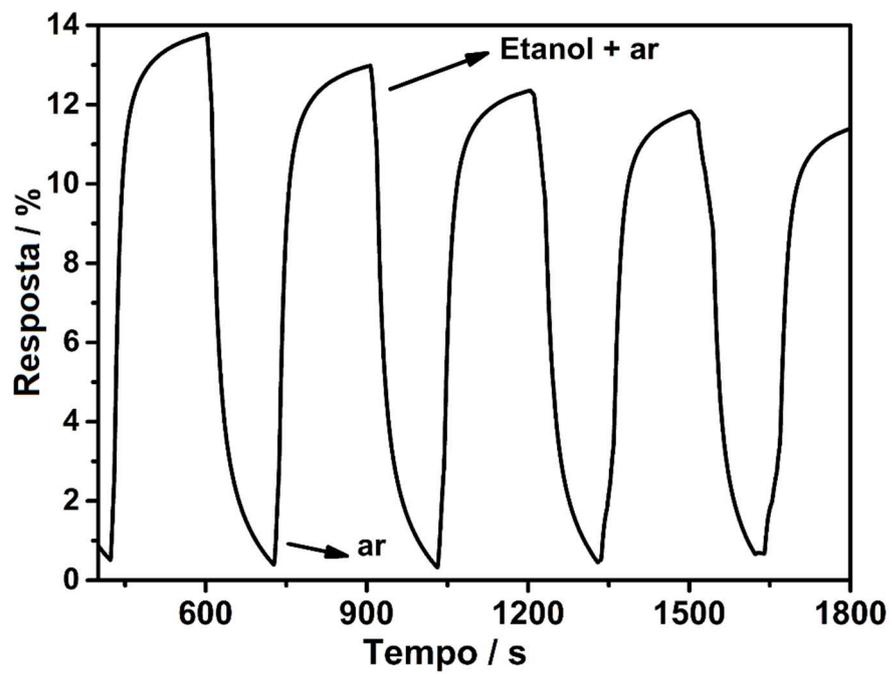


Figura 4 (a)

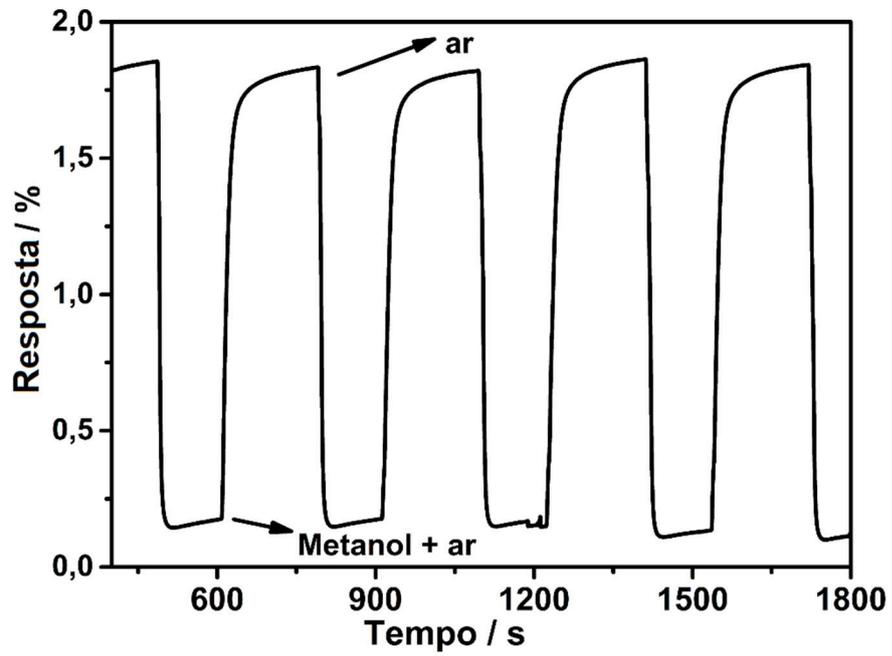


Figura 4 (b)

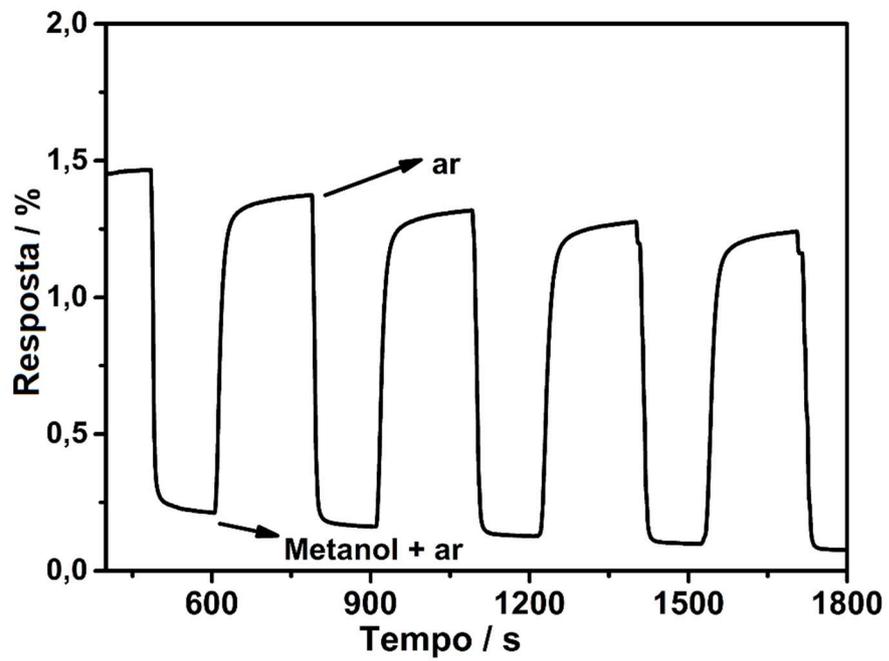


Figura 5 (a)

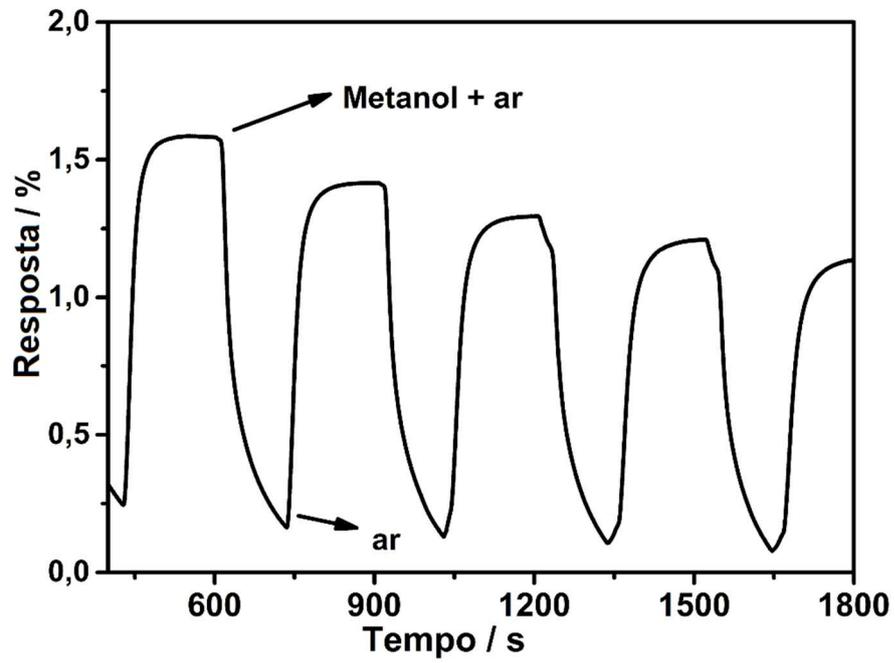


Figura 5 (b)

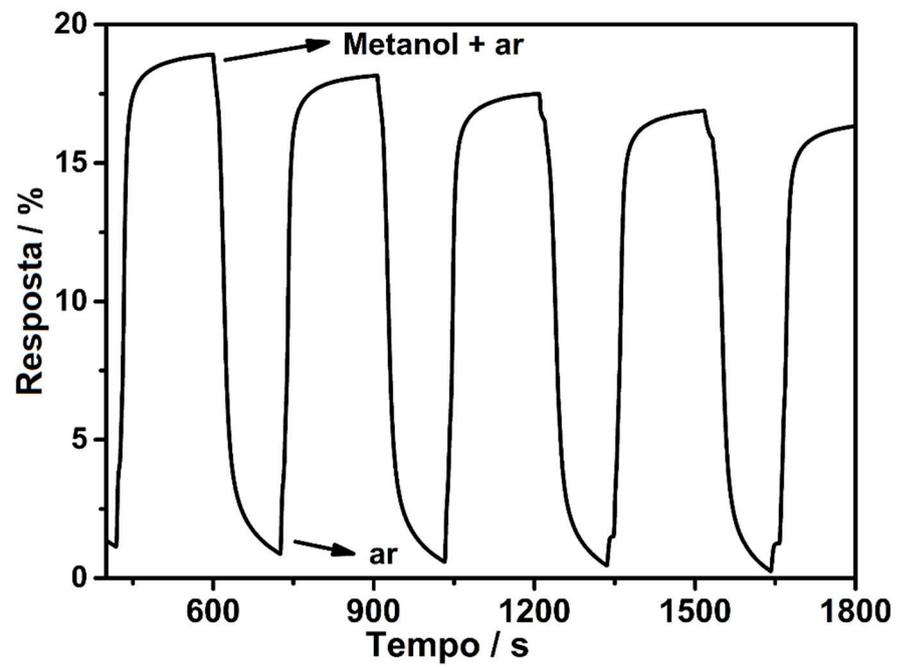


Figura 6

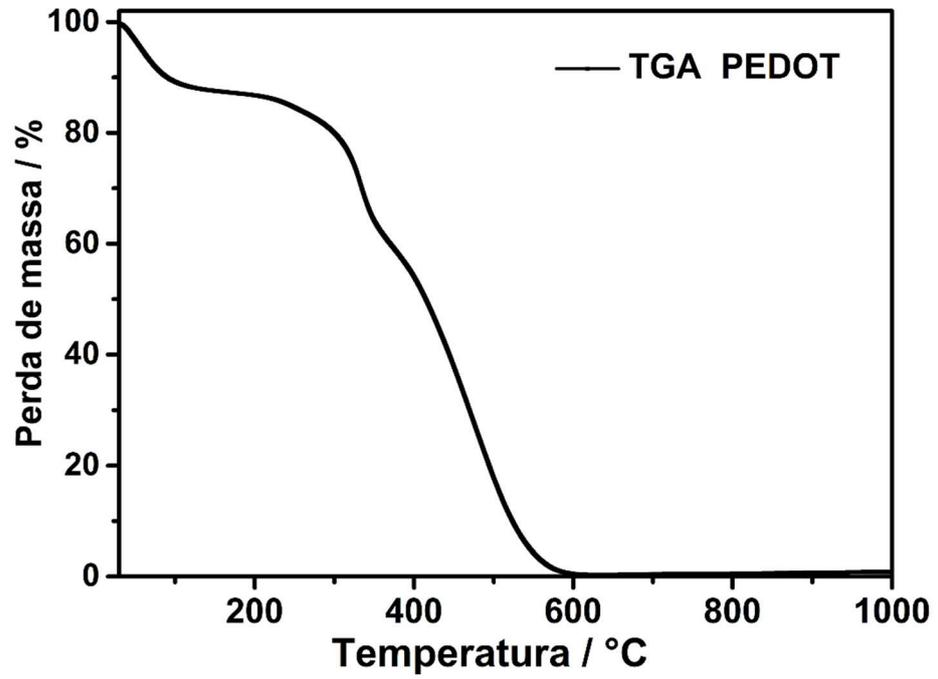
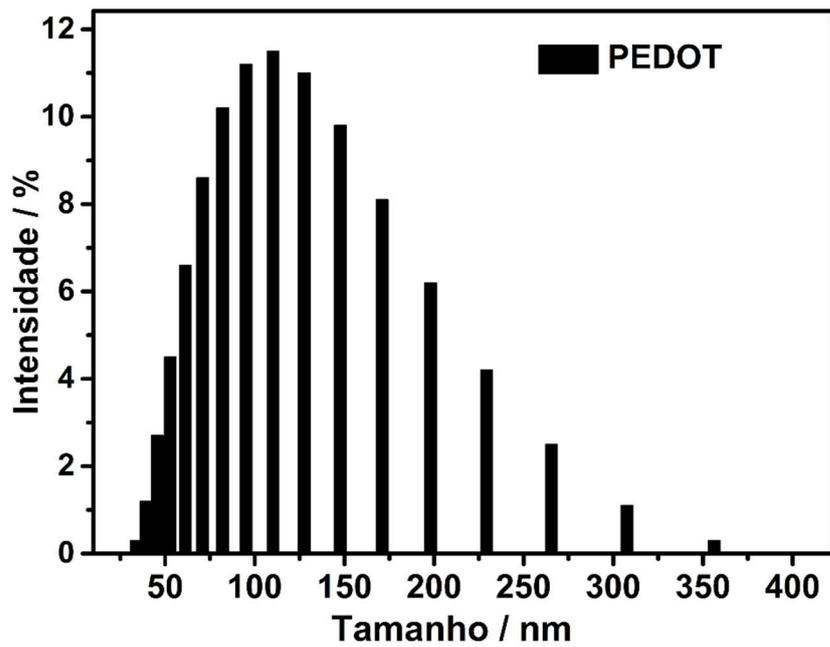


Figura 7



## **RESUMO**

### **“Dispositivo sensor para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO)”.**

A presente invenção trata de dispositivos sensores capazes de detectar vapores de etanol e metanol presentes em ambiente confinado através da interação desses vapores com materiais sensíveis que compõe a camada ativa dos dispositivos, a qual é formada a partir de tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO). As tintas condutoras foram depositadas em eletrodos interdigitados de cromo e ouro feitos por fotolitografia sobre vidro. Foram exploradas quatro tintas diferentes, duas delas feitas com PEDOT-PSS e duas delas com PEDOT sintetizado por vias químicas sendo que, uma das tintas formadas por PEDOT-PSS e uma das tintas formadas por PEDOT foram obtidas pela mistura dos respectivos polímeros com dispersão aquosa de GO. Os dispositivos apresentam variações em suas resistências elétricas quando submetidos aos vapores, sendo essa a resposta e o monitoramento do sensor, e a exposição aos vapores não degrada os materiais das camadas ativas. Os dispositivos constituídos pela mistura de GO e PEDOT-PSS demonstraram maior eficiência de resposta para ambos os vapores testados.