



IPI INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102015010960-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102015010960-1

(22) Data do Depósito: 13/05/2015

(43) Data da Publicação Nacional: 15/08/2017

(51) Classificação Internacional: G01N 27/26; B82Y 15/00.

(54) Título: DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS AMÔNIA (NH₃) BASEADO EM COMPÓSITO FORMADO POR NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua João Negrão, 280 2º andar, Curitiba, PR, BRASIL(BR), 80010-200

(72) Inventor: LUCIMARA STOLZ ROMAN; MARCELO EISING; RODRIGO VILLEGAS SALVATIERRA; ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN; CARLOS EDUARDO CAVA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 13/05/2015, observadas as condições legais

Expedida em: 29/03/2022

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS AMÔNIA (NH₃) BASEADO EM COMPÓSITO FORMADO POR NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA

Campo da Invenção

[001]. A presente invenção trata de um dispositivo (sensor químico) capaz de detectar gás amônia presente na atmosfera através de interações de adsorção com um material sensível formado pelos materiais nanotubos de carbono e polianilina, dopada com diferentes agentes dopantes, depositados através de um método automontado (sistema bifásico) sobre eletrodos interdigitados de cromo e ouro.

Histórico da Invenção

[002]. De acordo com *Dorf R. C.* em *The electrical engineering handbook: Sensors, nanoscience, biomedical engineering, and instruments*. [Third ed. The electrical engineering handbook series. (2006)] e *Janata J. R.* em *Principles of chemical sensors* [2nd ed. Dordrecht ; New York: Springer. xv, 373 p (2009)], um termo amplamente utilizado para dispositivos sensores é de *transdutor elétrico*. Sendo este um dispositivo que fornece um sinal de saída utilizável em resposta a uma medida específica, como por exemplo, reações químicas observáveis entre certos materiais, reações estas que podem ser observadas nas mudanças de comportamentos elétricos e ópticos, e mudanças morfológicas e de PH do material usado como base do dispositivo sensor. *Ho et al* em *Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants* [Ed. Medium, 33 pages. (2001)] descrevem sistemas convencionais de detecção de gases que incluem tecnologias de cromatografia e espectrometria, sensores eletroquímicos, sensores de massa e sensores ópticos.

[003]. Gases como amônia (NH_3) são tóxicos aos seres vivos ou prejudiciais ao meio ambiente. De acordo com *Felix et al* em *Atmospheric ammonia: Sources, transformation, sinks, and methods of analysis* [Química Nova. 27(1): p. 123-130 (2004)], nas condições normais de temperatura e pressão, a amônia é um gás incolor, possui um odor pungente e densidade de 0,6942 g/L (é menos densa que o ar e que a água). Devido aos pontos de fusão e ebulição serem muito baixos ($-77,7$ °C e $-33,35$ °C, respectivamente) e ao fato de ser altamente solúvel em água, sendo que à temperatura de 20 °C e pressão de 1 atm, um volume de água dissolve 702 volumes de amônia, resultando em uma solução alcalina, é encontrada comercialmente como solução aquosa de dosagem 28-30 % e massa molar 35,05 g/mol, com a denominação de Hidróxido de amônio (NH_4OH) (ou amoníaco). A fim de se garantir a integridade física do ambiente e seus indivíduos contra os malefícios de emissões e ou vazamentos de amônia, sistemas de prevenção são criados. Inventos como PI1003645-8 apresentam sensores de gás amônia baseados em fibras de algodão natural capazes de adsorver moléculas de gás amônia, indicando a presença mudando de cor, porém funcionando apenas para altas concentrações do gás. Outros inventos como PI9904427-7 se utilizam de um sistema catalítico para redução de óxidos de nitrogênio e processo para minimização de descarga de NH_3 em gases de combustão.

[004]. De acordo com *Kukla et al* em *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films* [Sensors and Actuators B. 37(135) (1996)] e *Adhikari et al* em *Polymers in sensor applications* [Progress in polymer science. 29(700) (2004)], a polianilina (PANI, em sua forma sal esmeraldina) apresenta uma sensibilidade esperada à amônia (NH_3), pois nesta interação ocorre a desprotonação da PANI (sal esmeraldina), ocasionando um aumento em sua resistência elétrica. A reação

reversível: $\text{PANI H}^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{PANI} + \text{NH}_4^+$ ocorre para a direita, quando a atmosfera onde se encontra o dispositivo sensor está tomada por moléculas de NH_3 e as ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio da PANI se quebram, ocorrendo ligação entre o átomo de nitrogênio da amônia e o orbital livre do próton dopante (H^+) (desaparecimento de portadores de carga e aumento de resistência elétrica), e para a esquerda (reversibilidade) quando o fluxo de gás onde se encontra o sensor não contém amônia (a amônia volatiliza). Inventos como PI9105139-8 e o trabalho de *Paul et al* em *Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices* [The Journal of Physical Chemistry. 89(8): p. 1441-1447 (1985)] indicam que a polianilina pode ser utilizada como sensor para gases como NH_3 , SO_2 , H_2S , NO_2 , HNO_3 , HCl e HF . Regaço M. P., no trabalho *Sensor de amônia baseado em filmes finos de polianilina para criadouros de frango de corte* [Dissertação de mestrado. Escola Politécnica – USP – Universidade de São Paulo (2006)], construiu e testou um dispositivo baseado em polianilina capaz de detectar diversas concentrações de NH_3 , porém, com processo de polimerização da anilina *in situ*, a sensibilidade do dispositivo é baixa.

[005]. Nanotubos de carbono (NTC) também se apresentam como bom material para sensores, e tem sido o objeto de estudo de muitos pesquisadores, isto devido a mudanças em suas propriedades elétricas quando expostos a gases na atmosfera ao seu redor, em particular, exposição a O_2 , NO_2 ou NH_3 , como evidenciado por *Chopra et al* em *Carbon nanotube based resonant circuit sensor for ammonia* [Appl. Phys. Lett. 80. (2002)], *Valentini et al* em *Sensors for sub-ppm NO_2 gas detection based on carbon nanotube thin films* [Applied Physics Letters. 82(6): p. 961-963 (2003)], *Chopra et al* em *Selective gas*

detection using a carbon nanotube sensor [Applied Physics Letters. 83(11): p. 2280-2282 (2003)], *Cava et al em Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices* [Chemical Physics Letters, 2007. 444(4–6): p. 304-308 (2007)] com patente sob número de registro PI0901075, *Collins et al em Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes* [Science, 2000. 287(5459): p. 1801-1804. (2000)], *Jing Li et al em Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection* [Nano Letters. 3(7): p. 5. (2003)] e *Cava et al em Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection* [Carbon. 50(5): p. 1953-1958. (2012)]. Estudos teóricos mostram que estas mudanças se dão devido à adsorção das moléculas do gás na superfície do nanotubo (fisissorção, onde as moléculas do gás e da superfície encontram-se unidas por forças de Van der Waals). Para tanto, várias técnicas de sínteses e deposições de NTCs, tanto de paredes únicas quanto de paredes múltiplas, são elaboradas e descritas em diferentes dispositivos, mostrando sensibilidades para quantidades gases e vapores desde PPB a altas concentrações. *Nicolas-Debarnot et al em Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors* [Analytica Chimica Acta. 475(1–2): p. 1-15. (2003)] testou diferentes sínteses e métodos de deposição da polianilina, sendo que o dispositivo tem como base o silício.

[006]. *Jing Li et al em Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection* [Nano Letters. 3(7): p. 5. (2003)], demonstram um dispositivo sensor onde NTC de paredes simples são depositados por *casting* sobre eletrodos interdigitados de ouro, trabalhando a temperatura ambiente e conseguindo detecções para valores inferiores limites de 44 PPB para NO₂ e 262 PPB para nitrotolueno, com tempos para detecção da ordem de segundos e tempos de recuperação da

ordem de minutos, apresentando sensibilidades da ordem de 6%. Chopra *et al*, no trabalho *Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia* [Appl. Phys. Lett. 80. (2002)], um dispositivo constituído de um disco circular ressonante recoberto de NTC de paredes simples apresenta sensibilidades para concentrações abaixo de 100 PPM para gases polares, como NH₃ e CO, e também para gases não polares, como He, Ar, N₂ e O₂. Cava *et al* em *Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection* [Carbon. 50(5): p. 1953-1958. (2012)] (PI0901075-0) aplicam NTC de paredes múltiplas, depositados sobre eletrodos interdigitados através de um método automontado, em dispositivos sensores de gases, que apresentam sensibilidades para detecção de O₂ 3,4 vezes maiores que para dispositivos fabricados com deposição de NTC por *casting*, operando a temperaturas em torno de 160°C apresentando tempos de recuperação de 0,9s.

[007]. Dispositivos com camada ativa de filmes de NTC/PANI também foram construídos, como WO2013040190 (também publicado como US20140021067), onde a PANI encontra-se dopada com ácido camforsulfônico, porém, com filme entre eletrodos de platina (o nosso eletrodo é de cromo e ouro), e com síntese do filme de NTC/PANI utilizando clorofórmio e uma solução de octadecilamina (nosso dispositivo contém filme ativo de NTC/PANI produzidos a partir de um método interfacial de síntese polimérica, visto em BR 10 2012 015545 1).

Citação das Figuras

[008]. As figuras em anexo servirão para proporcionar um melhor entendimento da estrutura do dispositivo e da sua resposta à presença de amônia.

[009]. A Figura 1 ilustra o eletrodo interdigitado, constituído de uma camada de cromo (Cr) e outra de ouro (Au) (1), com a camada ativa constituída de um filme compósito de nanotubos de carbono e polianilina (NTC/PANI) (2) que apresenta sensibilidade à amônia.

[010]. A Figura 2 ilustra as curvas de repostas para dispositivos com proporção NTC/PANI 1/1, com filme dopado primariamente com H_2SO_4 em (a), filme dopado primariamente com HCSA em (b), e filme dopado secundariamente com HCSA mais *m*-cresol em (c), expostos a atmosferas intercaladas de ar seco e ar seco mais 1000 PPM de amônia (NH_3). O valor da resistência elétrica do dispositivo aumenta com a presença de amônia, e diminui voltando aos valores iniciais quando a presença de amônia cessa e/ou esta volatiliza.

[011]. A Figura 3 ilustra as curvas de repostas para dispositivos com proporção NTC/PANI 1/3, com filme dopado primariamente com H_2SO_4 em (a), filme dopado primariamente com HCSA em (b), e filme dopado secundariamente com HCSA mais *m*-cresol em (c), expostos a atmosferas intercaladas de ar seco e ar seco mais 1000 PPM de amônia (NH_3). O valor da resistência elétrica do dispositivo aumenta com a presença de amônia, e diminui voltando aos valores iniciais quando a presença de amônia cessa e/ou esta volatiliza.

[012]. A Figura 4 ilustra as curvas de repostas para dispositivos com proporção NTC/PANI 1/7, com filme dopado primariamente com H_2SO_4 em (a), filme dopado primariamente com HCSA em (b), e filme dopado secundariamente com HCSA mais *m*-cresol em (c), expostos a atmosferas intercaladas de ar seco e ar seco mais 1000 PPM de amônia (NH_3). O valor da resistência elétrica do dispositivo aumenta com a presença de amônia, e diminui voltando aos valores iniciais quando a presença de amônia cessa e/ou esta volatiliza.

[013]. A Figura 5 ilustra as curvas de repostas para dispositivos com proporção NTC/PANI 1/10, com filme dopado primariamente com H_2SO_4 em (a), filme dopado primariamente com HCSA em (b), e filme dopado secundariamente com HCSA mais *m*-cresol em (c), expostos a atmosferas intercaladas de ar seco e ar seco mais 1000 PPM de amônia (NH_3). O valor da resistência elétrica do dispositivo aumenta com a presença de amônia, e diminui voltando aos valores iniciais quando a presença de amônia cessa e/ou esta volatiliza.

Descrição Detalhada da Invenção

[014]. A invenção trata de um dispositivo capaz de detectar gás amônia presente no ar. É constituído de um filme de compósito formado por Nanotubos de carbono de múltiplas camadas e polianilina (dopada de pelo menos três formas: dopagem primária com H_2SO_4 , dopagem primária com HCSA, e dopagem secundária com HCSA mais *m*-cresol) sintetizado por polimerização em método bifásico interfacial e depositado sobre um eletrodo interdigitado (com distância micrométrica entre eletrodos) construído de cromo e ouro sobre vidro. Sobre este dispositivo é aplicado uma baixa tensão contínua (baixo consumo elétrico) sendo que a corrente que o atravessa é constante, no valor de 1,00 mA, e a variação do valor de sua resistência elétrica é monitorada no tempo, sendo que esta variação da resistência elétrica ocorre devido a adsorção de moléculas, quando da presença de amônia na atmosfera ao redor do dispositivo, e a dessorção de moléculas, quando da ausência da amônia na atmosfera ao redor do dispositivo ou volatilização das moléculas sobre a superfície (filme de NTC/PANI) do dispositivo. Este dispositivo pode ser utilizados em temperatura ambiente (dispositivos com somente NTC como camada sensível necessitam trabalhar à altas temperaturas), apresenta rápido

tempo de resposta à presença súbita de amônia no ar ao seu redor, grande sensibilidade, e rápido tempo de reversibilidade, apresentando grande reprodutibilidade, diferentemente de dispositivos com somente PANI como material sensível, pois estes não se apresentam reprodutíveis por vários ciclos.

REIVINDICAÇÕES

1. DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS AMÔNIA CONSTRUÍDO COM COMPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA, **caracterizado pelas** seguintes etapas:

A) utilizar um compósito formado por nanotubos de carbono de múltiplas camadas e polianilina como material sensor;

B) compósito construído pelo método bifásico interfacial que cria aglomerados entre nanotubos e polianilina que formam uma rede de condução elétrica e térmica;

C) polianilina redopada com ácido sulfúrico (H_2SO_4);

D) polianilina redopada com ácido canforsulfônico (HCSA);

2. DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS AMÔNIA CONSTRUÍDO COM COMPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de utilizar um compósito formado por nanotubos de carbono e polianilina dopada simultaneamente com ácido canforsulfônico (HCSA) e *m*-cresol (3-metil fenol e *m*-hidroxitolueno).

3. DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS AMÔNIA CONSTRUÍDO COM COMPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de utilizar um compósito formado por nanotubos de carbono e polianilina dopada primariamente com ácido canforsulfônico (HCSA) e secundariamente com *m*-cresol (3-metil fenol e *m*-hidroxitolueno).

4. DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS AMÔNIA CONSTRUÍDO COM COMPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA, de acordo com as reivindicações 2 ou 3, **caracterizado pelo** fato de que o compósito de nanotubos de carbono e polianilina é sintetizado através de um sistema bifásico interfacial.

5. DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS AMÔNIA CONSTRUÍDO COM COMPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA, de acordo com as reivindicações 2 ou 3, **caracterizado pelo** fato do dispositivo construído com compósito formado com nanotubos de carbono e polianilina detectar moléculas de amônia (NH₃) existentes no ar ao seu redor, com rapidez e sem degradar.

DESENHOS

Figura 1

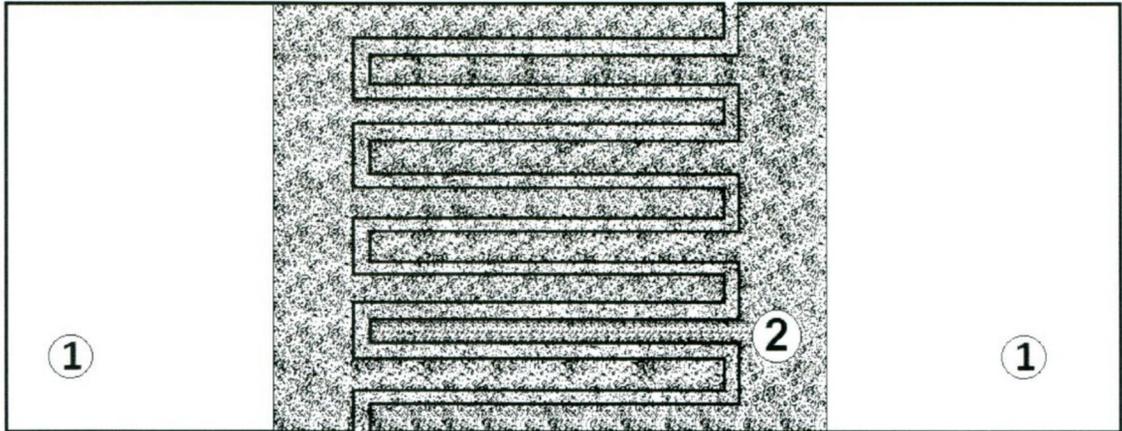


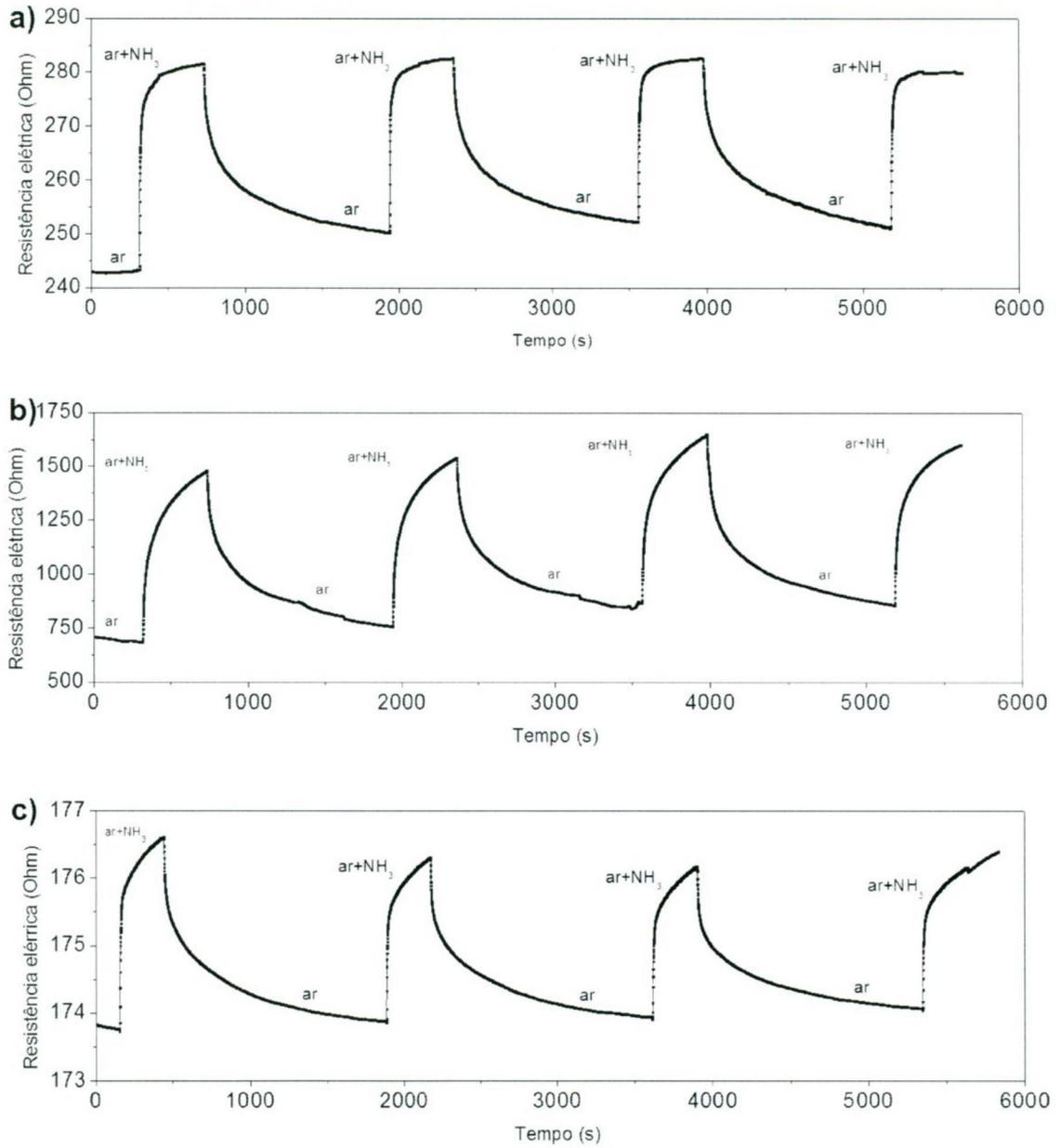
Figura 2

Figura 3

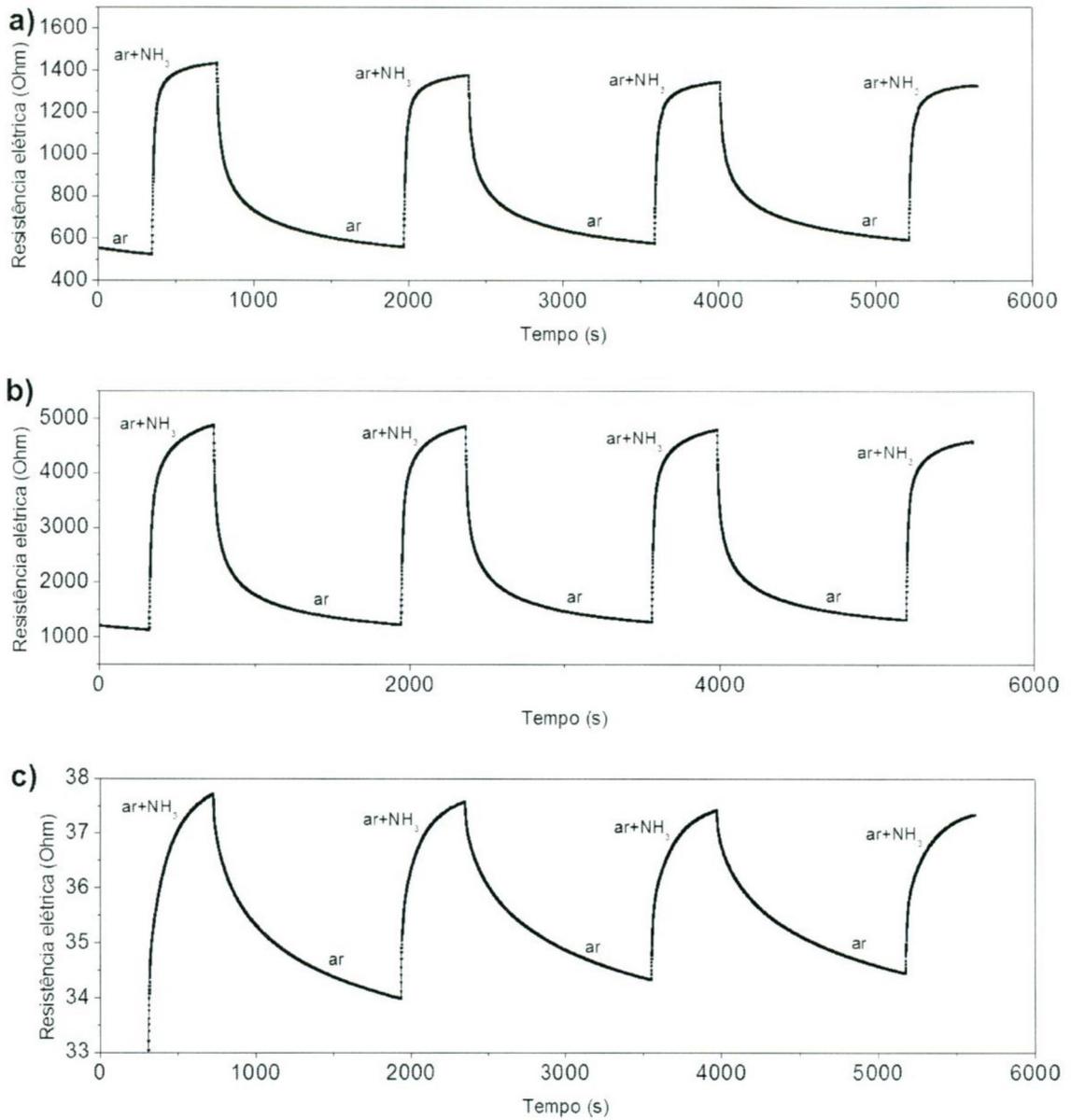


Figura 4

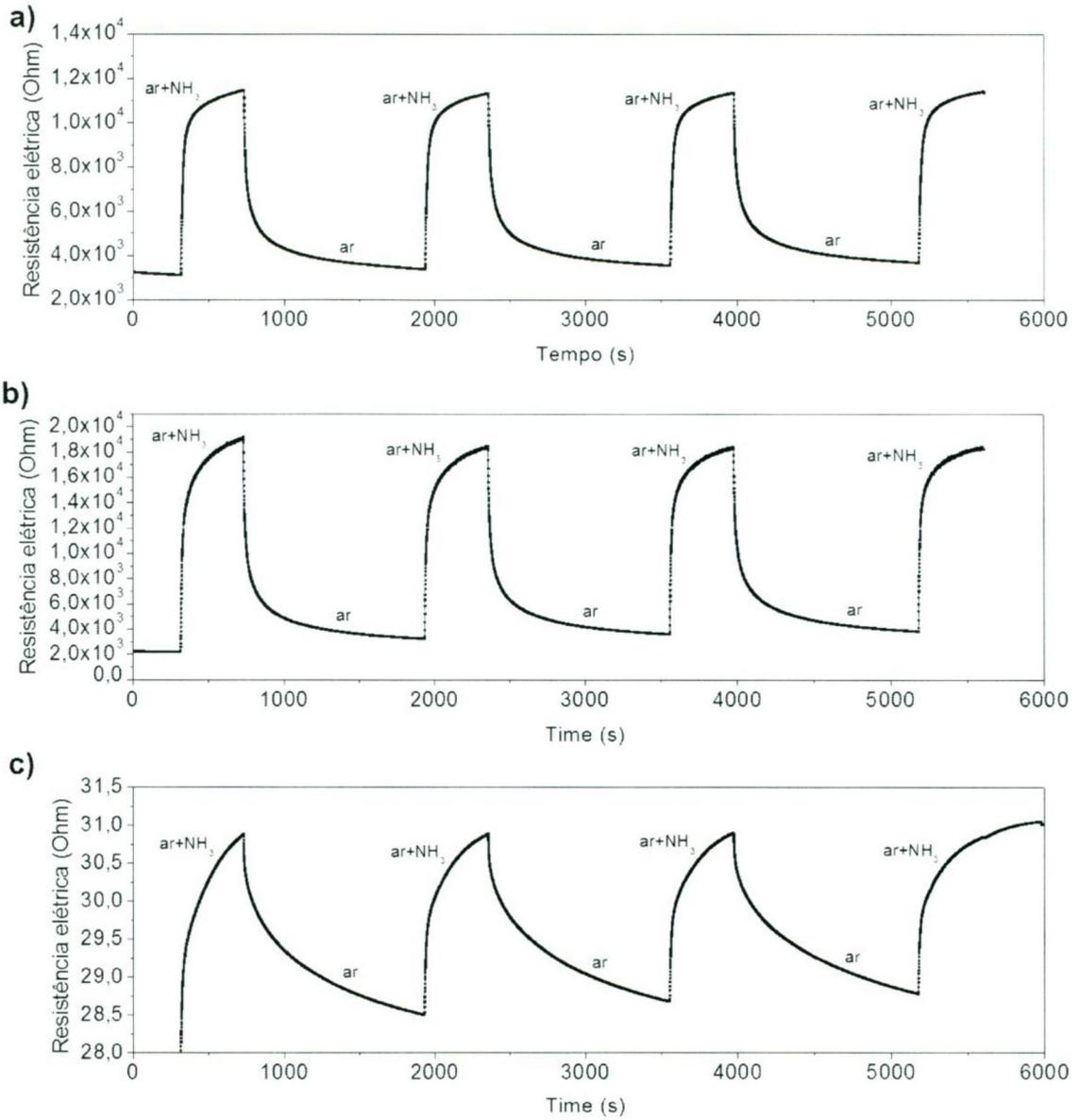


Figura 5

