



* B R 1 0 2 0 2 3 0 0 2 4 7 9 A 2 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102023002479-3 A2

(22) Data do Depósito: 09/02/2023

(43) Data da Publicação Nacional:
21/11/2023

(54) Título: SUBSTRATOS DE QUITOSANA PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE IMPRESSÃO SLOT-DIE PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS

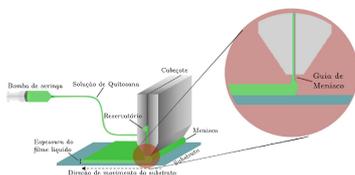
(51) Int. Cl.: G01N 27/12; C08J 5/18; C08L 5/08.

(52) CPC: G01N 27/12; C08J 5/18; C08L 5/08; G01N 27/126.

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

(72) Inventor(es): MARCOS VINÍCIUS WOISKI BARCOTE; MAIARA DE JESUS BASSI GOBARA; MARCELO EISING; LUCIMARA STOLZ ROMAN; HELTON JOSÉ ALVES.

(57) Resumo: SUBSTRATOS DE QUITOSANA PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE IMPRESSÃO SLOT-DIE PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS. A presente invenção trata da obtenção de substratos de quitosana pelo método de impressão slot-die. Dois tipos de quitosanas foram utilizadas nessa invenção, sendo essas de média e baixa massa molar obtidas a partir da quitina extraída no processamento de resíduos da carcinicultura. Como resultado foram obtidos substratos biodegradáveis, autossustentáveis, uniformes, transparentes, flexíveis e contínuos que foram utilizados para a produção de sensores de gás os quais detectaram moléculas de amônia presentes no ar.



RELATÓRIO DESCRITIVO

SUBSTRATOS DE QUITOSANA PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE IMPRESSÃO SLOT-DIE PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção trata da obtenção de substratos de quitosana pelo método de impressão *slot-die*. Como resultado foram obtidos substratos biodegradáveis, autossustentáveis, uniformes, transparentes, flexíveis e contínuos que foram utilizados para a produção de sensores de gás os quais detectaram moléculas de amônia presentes no ar.

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção trata da produção de substratos autossustentáveis de quitosana através do método versátil de impressão *slot-die* obtendo-se substratos biodegradáveis para a produção de sensores de gás, em especial sensores de detecção de amônia.

[003] Substratos à base de biopolímeros de quitosana atualmente vem chamando cada vez mais a atenção industrialmente e academicamente como uma possível alternativa para substituição de materiais à base de petróleo, além de possuírem características como sustentabilidade, baixo custo, transparência e alta flexibilidade.

[004] A quitosana pode ser obtida através da quitina por um método de desacetilação. A quitina, que vem do grego "*chitos*" significa "*revestimento*" e pode ser encontrada através do grupo dos eucariontes. Quando esse grau de desacetilação (GD) atinge cerca de 70 % em uma solução aquosa de meio ácido, como no trabalho de Arantes, Mabel K., et al. "Influence of the drying route on the depolymerization and properties of chitosan." *Polymer Engineering & Science* 55.9 (2015): 1969-1976, um biopolímero com propriedades que conferem com as do grupo amino ($-NH_2$) é desenvolvido.

[005] Uma gama de aplicações pode ser dada para a quitosana, tanto na área da saúde como na fabricação de embalagens de alimentos e dispositivos

eletrônicos.

[006] Como uma aplicação na área da saúde, o trabalho de Ailincal, Daniela, William Porzio, and Luminita Marin. "Hydrogels based on imino-chitosan amphiphiles as a matrix for drug delivery systems." *Polymers* 12.11 (2020): 2687, utiliza matrizes hidrogéis à base de anfifílicos de imino-quitosana para sistemas de entrega de medicamentos com o objetivo de garantir uma liberação mais lenta ao encapsular um fármaco.

[007] Segundo Elsabee, Maher Z., and Entsar S. Abdou. "Chitosan based edible films and coatings: A review." *Materials Science and Engineering: C* 33.4 (2013): 1819-1841, as propriedades antibacterianas e antifúngicas da quitosana à tornam uma alternativa para a proteção de alimentos, apesar de suas limitações de propriedades mecânicas e permeabilidades para vapores e gases. No trabalho de Kumar, Santosh, Avik Mukherjee, and Joydeep Dutta. "Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives." *Trends in Food Science & Technology* 97 (2020): 196-209, a biodegradabilidade da quitosana ajuda na prevenção do crescimento de micro-organismos melhorando assim a qualidade e segurança dos alimentos.

[008] Várias técnicas de deposições já foram utilizadas, ao longo das últimas décadas, para a obtenção de filmes de quitosana, como por exemplo o revestimento de lâmina (*blade-coating*) e por rotação (*spin-coating*). O que difere a impressão slot-die dessas técnicas é a alta reprodutibilidade através de deposições uniformes, com dimensões calculáveis, baixo custo operacional e de desperdício de material e de fácil adaptação para a produção industrial em larga escala.

[009] O método de impressão por fenda com menisco (*slot-die coating*) foi inventado para a produção de filmes fotográficos pela *Eastman Kodak Company* por volta dos anos 1950. A partir daí esse método vem sendo usado em uma ampla gama de processos de fabricação. Neste contexto, o trabalho de Zhao, Heng, et al. "Processing-friendly slot-die-cast non-fullerene organic solar cells with optimized morphology." *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.45 (2019): 42392-42402, desenvolve células solares impressas por *slot-die*, apresentando melhores características frente as outras preparados pelos outros métodos.

[010] A Figura 1 ilustra o processo de deposição de filmes finos pelo método *slot-*

die. De uma forma bem geral, seu funcionamento é dado através do bombeamento da solução, a ser depositada, para a parte interna do *slot-die head* (cabeçote). A partir disso, a solução é ejetada através de uma fenda estreita formando um menisco entre o substrato e o cabeçote. Quando a solução é transferida do cabeçote para o substrato (que está em movimento), ocorre a formação do filme. A solução permanece no substrato devido a três forças: tensão superficial, força coesiva da solução e a força adesiva entre a solução e o substrato; a formação do filme é afetada também pelas propriedades da solução, como sua viscosidade, ponto de ebulição e molhabilidade.

[011] A presente invenção além de relatar a impressão *slot-die* de substratos biodegradáveis de quitosana aplica esses substratos em dispositivos sensores de gás.

[012] Nas últimas décadas, novos sensores de gás têm sido desenvolvidos e empregados em diversos campos para aplicações como análise ambiental, indústria automotiva, aplicações médicas e controles de qualidade do ar interno. Especialmente, tem havido uma necessidade crescente de monitoramento de gases perigosos, incluindo monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), e amônia (NH₃) à medida que crescem as preocupações com o meio ambiente e a saúde humana.

[013] Os dispositivos sensores são caracterizados por serem sensíveis a alguma forma de energia, podendo ser física, química ou biológica. Ao receber esse estímulo energético externo, mudanças em propriedades específicas do material sensor, como ópticas, elétricas e morfológicas ocorre, gerando um sinal de saída.

[014] Como um exemplo de quitosanas aplicadas em sensores, é possível citar o trabalho de Zhang, Kaihuan, et al. "Graphene oxide/chitosan nanocomposite coated quartz crystal microbalance sensor for detection of amine vapors." *Sensors and Actuators B: Chemical* 243 (2017): 721-730, onde a partir da proporção de quitosana com óxido de grafeno eles conseguem melhorar a sensibilidade para a detecção de vapores amino através das ligações de hidrogênio.

[015] Já o artigo de Kumar, Ritesh, et al. "Development of cost effective metal oxide semiconductor based gas sensor over flexible chitosan/PVP blended polymeric substrate." *Carbohydrate polymers* 239 (2020): 116213, mostra

semelhantes resultados para substratos com SiO₂ comparados com os de quitosana na construção de um sensor de hidrogênio.

[016] No artigo de Zhao, Jin, et al. "Acidic and alkaline gas sensitive and self-healing chitosan aerogel based on electrostatic interaction." *Carbohydrate Polymers* 272 (2021): 118445, é estudado a detecção de gases ácidos e alcalinos com diferentes concentrações a partir de aerogéis de biomassa de quitosana (CS) e grupos carboxílicos do ácido itacônico (IA), sendo a partir de sensibilidade da resposta em relação aos gases.

[017] Existem patentes utilizando quitosana como base para sensores, porém nenhum desses documentos antecipa os substratos de filmes finos autossustentáveis de quitosana para dispositivos sensores de gás, conforme descritos nesta invenção. Dentre esses documentos podem-se destacar os seguintes:

[018] O documento de patente CN107402247A *PREPARATION METHOD OF NANO-GRAPHENE/CHITOSAN COMPOSITE FILM MODIFIED ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL SENSOR*, onde a invenção revela um método de preparação de um eletrodo modificado de membrana composta de grafeno/quitosana nanométrica para um sensor eletroquímico;

[019] O documento de patente CN109060893A, *A HUMIDITY SENSOR BASED ON CARBON NANOTUBE/ZNO/CHITOSAN COMPOSITE FILM*, onde a invenção pertence ao campo dos sensores de gás e, em particular, refere-se a um sensor de umidade do tipo resistência química baseado em um filme composto de nanotubo de carbono/óxido de zinco/quitosana;

[020] O documento de patente CN110161088A A, *LOW-TEMPERATURE HYDROGEN SULFIDE GAS SENSOR BASED ON CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE FILM*, onde a invenção refere-se a um sensor de gás sulfídrico de baixa temperatura baseado em uma membrana composta de quitosana/óxido de grafeno; e

[021] O documento de patente KR20110116350A, *SENSOR DE GÁS USANDO COMPOSTO DE POLIANILINA DE QUITOSANA E SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO {SENSOR DE GÁS COM COMPOSTO DE NANOFIBRA DE POLIANILINA CONDUTORA DE FILTRO DE QUITOSANA E SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO}*, onde a presente invenção refere-se a um sensor de gás usando

um compósito de quitosana-polianilina e um método para fabricar o mesmo.

[022] O documento de patente CN109060893 (A) sendo inventado como sensor de umidade baseado em um filme composto de nanotubos de carbono/óxido de zinco/quitosana. Aqui a fina camada de quitosana serve como local para a penetração seletiva de moléculas de água e transmite os sinais elétricos gerados pelas moléculas de água adsorvidas.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[024] A seguir faz-se referência às Figuras que acompanham este relatório descritivo, para melhor entendimento do mesmo, onde se vê:

[025] A Figura 1 mostra um esquema demonstrando o funcionamento da impressão slot-die, sendo: em uma seringa a ser preenchida com a solução dissolvida do material; a solução é bombeada para a “cabeça” do slot-die, sendo dispensada a partir da largura da “cabeça”; a mesa da impressora se move de modo que o substrato se move para que a deposição do material ocorra, formando assim uma película lisa do filme que se é produzido após o tratamento térmico.

[026] A Figura 2 apresenta uma foto das impressões de: a) filme fino de quitosana de média massa molar e b) filme fino de nano-quitosana de baixa massa molar.

[027] A Figura 3 mostra um desenho representativo do estado da arte do sensor de amônia, a cor verde representa os substratos de quitosana, a parte dourada representa os eletrodos de ouro e pôr fim a parte azulada representa a camada ativa depositada em cima do gap de 1 mm.

[028] A Figura 4 mostra gráficos da Resistência x Tempo dos sensores de gás de amônia utilizando: a) quitosana de média massa molar e b) nano-quitosana com baixa massa molar.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[029] A invenção aqui trata-se da impressão de quitosana pelo método *slot-die*, tendo definição de camada, uniformidade e repetibilidade de filmes finos transparentes, flexíveis e contínuos. As quitosanas impressas foram utilizadas como substratos em sensores de gás de amônia.

[030] Dois tipos de quitosanas foram testadas: uma de média massa molar (entre

100 e 250 g/mol) obtida por método químico convencional, a partir da quitina extraída no processamento de resíduos da carcinicultura e, a outra, chamada de nano-quitosana, apresentando baixa massa molar, obtida pelo método descrito na patente BR102017022250-0.

[031] Neste processo, o método de impressão slot-die, se deu primeiramente colocando a solução de quitosana em uma seringa e anexando-a no braço da impressora. A seringa é conectada ao cabeçote da mesma, por um tubo. A solução então é bombeada para o cabeçote da impressora, ao mesmo tempo que a mesa com o substrato base, em vácuo, se movimenta e a deposição das soluções é iniciada. As quitosanas depositadas pelo método de impressão formam uma película líquida lisa na superfície do substrato base. Essa película passa pelo processo de secagem à 70 °C seguida da extração do substrato base.

[032] Como resultados foram obtidos filmes finos de quitosanas, transparentes e flexíveis, conforme exibido na Figura 2, onde a Figura 2a) exhibe o filme fino de quitosana de média massa molar e em 2b) o filme fino da nano-quitosana.

[033] Tendo os substratos de quitosana e nano-quitosana depositados pelo método de impressão slot-die, esses foram utilizados no desenvolvimento de sensores de gás de amônia. Outros gases também podem ser utilizados.

[034] Para a construção do sensor de gás de amônia as quitosanas impressas receberam uma camada de ouro, depositado por sputtering. Essa camada de ouro foi depositada de tal forma que um gap milimétrico de largura de separação existisse entre suas extremidades, conforme apresentado na Figura 3. Por meio da cola condutora de prata (modelo 8331S-14G comercializada por MG Chemicals), foram anexados dois contatos através de fios de cobre, deixado curar por 48 h em 65 °C. Por fim, como camada ativa, foi utilizado o polímero conjugado PEDOT:PSS (comercializado pela Sigma Aldrich), depositado por *drop-casting* e seco em 25 °C por cerca de 40 minutos. A utilização do PEDOT:PSS não é exclusiva, dessa forma, outro material sensor pode ser utilizado como camada ativa.

[035] A caracterização elétrica para avaliar tais dispositivos foi realizada a partir de um multímetro Agilent® (modelo: 34401A) utilizado na função de resistência elétrica duas pontas. Os equipamentos de controle de aquisição de dados foram controlados por meio de um programa em linguagem LabView®.

[036] Para avaliar a resposta dos dispositivos sensores, os mesmos foram conectados eletricamente por uma sonda e acoplados a uma câmara para serem submetidos ao fluxo dos vapores de gás.

[037] A injeção da amônia no fluxo total foi controlada pela abertura de uma válvula solenoide (controlada via placa Arduino®) conectada a um cilindro com uma quantidade conhecida de moléculas de amônia em ar.

[038] Os resultados mostraram que os dispositivos sensores fabricados a partir da impressão de substratos de quitosanas apresentaram repostas à detecção de amônia e alta reprodutividade, conforme mostrado na Figuras 4a) para as quitosanas de média massa molar e 4b) para a nano-quitosana.

REIVINDICAÇÕES

1. SUBSTRATOS DE QUITOSANA PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE IMPRESSÃO SLOT-DIE PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS, **caracterizado por** empregar filmes finos de quitosana, produzidos pelo método de impressão slot-die, como substratos autossustentáveis para sensores de gás.
2. SUBSTRATOS DE QUITOSANA PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE IMPRESSÃO SLOT-DIE PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS, **caracterizado pelos** dispositivos sensores serem construídos a partir de substratos de quitosana para detectar moléculas de amônia (NH₃), mas não restringindo a este gás.
3. SUBSTRATOS DE QUITOSANA PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE IMPRESSÃO SLOT-DIE PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS, **caracterizado pelos** Os dispositivos sensores de gás utilizarem como camada ativa o polímero conjugado PEDOT:PSS, mas não se restringindo a este material sensor.

DESENHOS

Figura 1

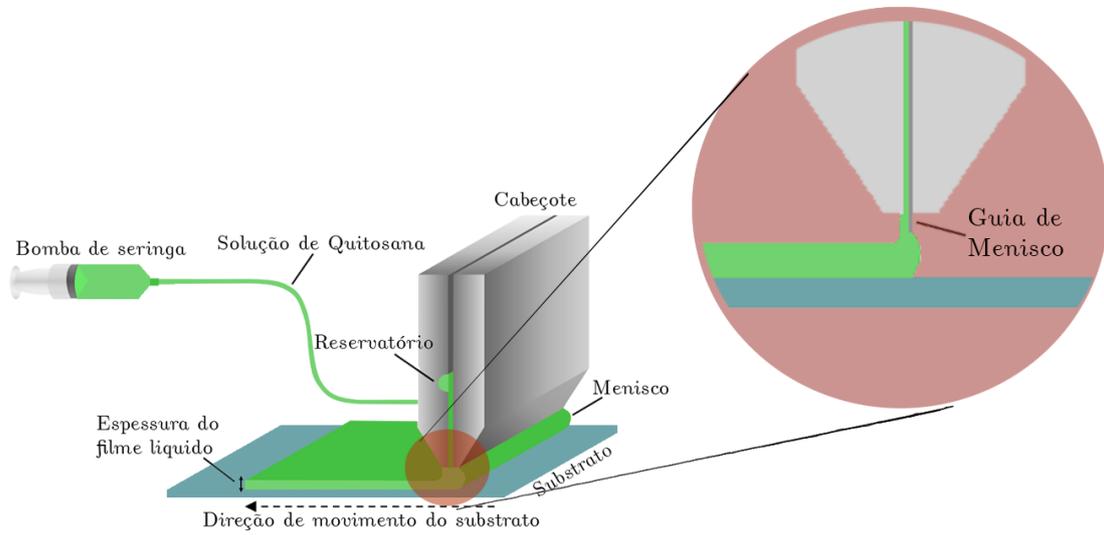


Figura 2 a)



Figura 2 b)



Figura 3

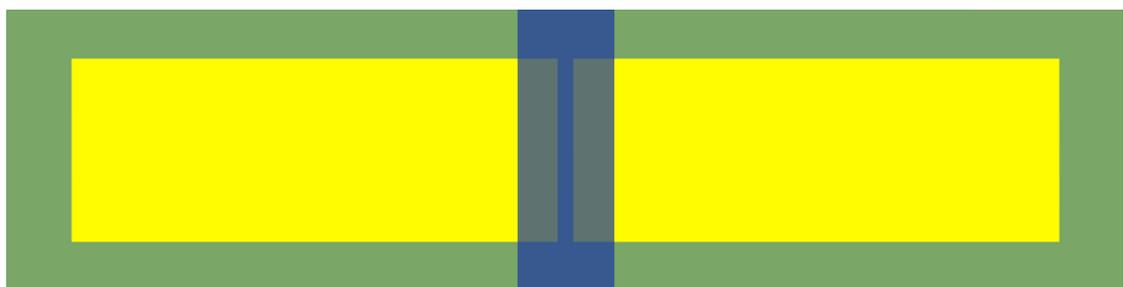


Figura 4 a)

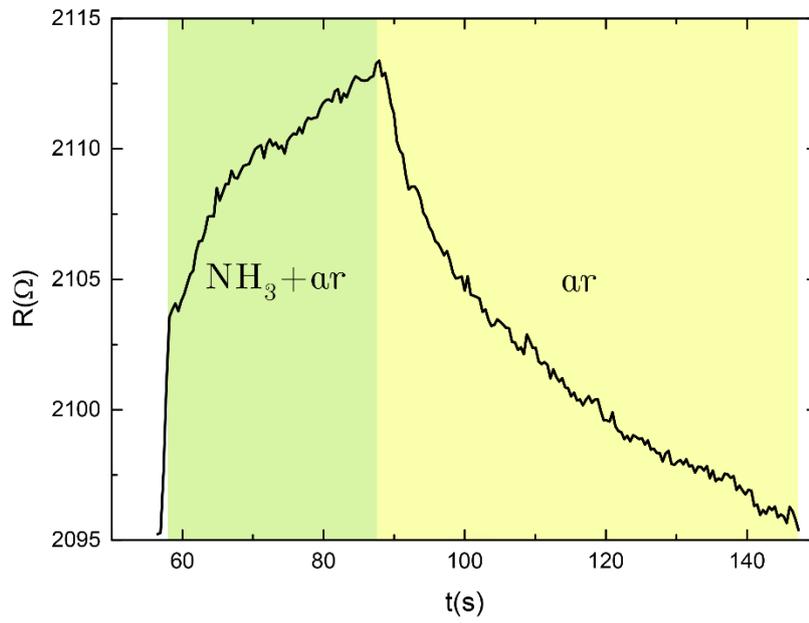
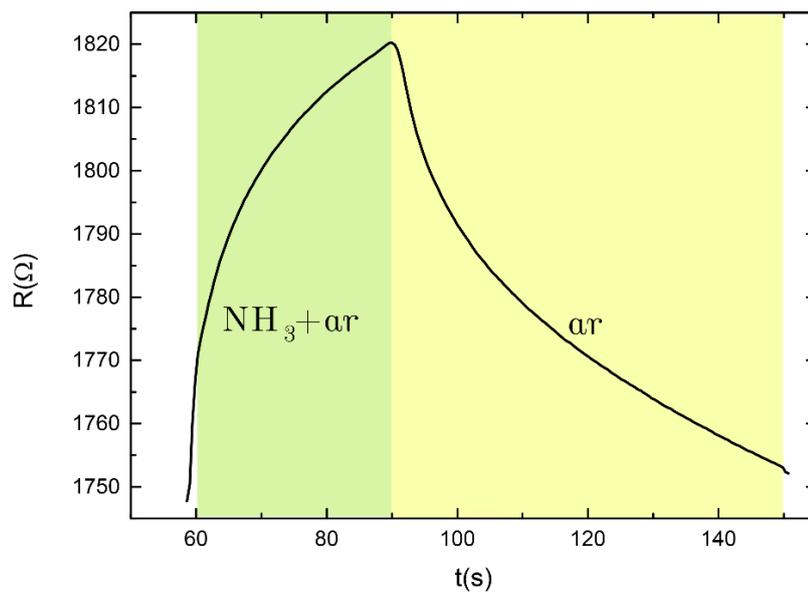


Figura 4 b)



RESUMO**SUBSTRATOS DE QUITOSANA PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE IMPRESSÃO SLOT-DIE PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS**

A presente invenção trata da obtenção de substratos de quitosana pelo método de impressão *slot-die*. Dois tipos de quitosanas foram utilizadas nessa invenção, sendo essas de média e baixa massa molar obtidas a partir da quitina extraída no processamento de resíduos da carcinicultura. Como resultado foram obtidos substratos biodegradáveis, autossustentáveis, uniformes, transparentes, flexíveis e contínuos que foram utilizados para a produção de sensores de gás os quais detectaram moléculas de amônia presentes no ar.