



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

CARTA PATENTE Nº PI 0817953-0

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: PI 0817953-0

(22) Data do Depósito: 14/03/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 11/01/2011

(51) Classificação Internacional: C08F 2/44; B29D 7/01; B82B 3/00.

(54) Título: ELEMENTO SENSOR ORGÂNICO NANO-ESTRUTURADO PARA DETECÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. CGC/CPF: 34621748000123. Endereço: Av. Augusto Corrêa,1, Guamá, Belém, PA, BRASIL(BR), 66075-900

(72) Inventor: MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS.

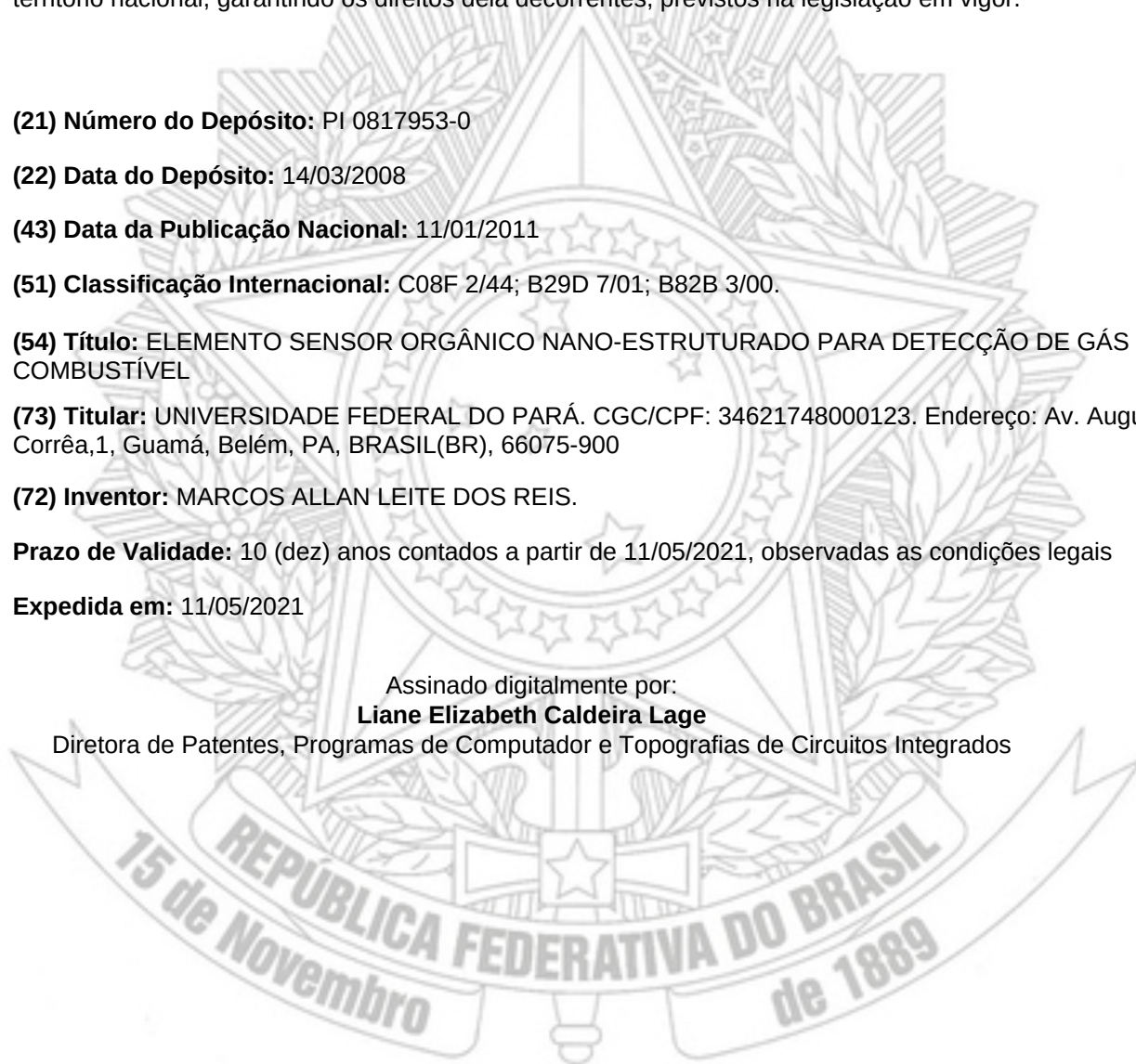
Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 11/05/2021, observadas as condições legais

Expedida em: 11/05/2021

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

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



“ELEMENTO SENSOR ORGÂNICO NANO-ESTRUTURADO PARA DETECÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL”

[001] O presente pedido de patente de invenção trata-se de um elemento sensor orgânico nano-estruturado para detecção de gases provenientes da evaporação de álcool combustível (etanol) e gasolina, composto da mistura de polímero condutor Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) – PEDOT e Poli (estireno sulfonato) – PSS com molécula quinoidal não polimérica, Ácido 4-dimetilaminoazobenzeno-2'-carboxílico, chamada de Vermelho de Metila – VM, depositados entre e/ou sobre um canal micrométrico que separa os eletrodos metálicos (níquel, alumínio ou ouro) de geometria planar ou interdigitados.

[002] O elemento sensor, objeto desta invenção, é constituído de um filme fino orgânico obtido através da mistura de polímero condutor PEDOT/PSS com molécula VM, agitado e aquecido a 50 °C, e depositado por centrifugação com rotações de 500 rpm a 3000 rpm entre e/ou sobre canais que separam os eletrodos metálicos dispostos sobre um substrato de vidro ou baquelite. Estes eletrodos são obtidos através da evaporação de níquel, alumínio ou ouro sob qualquer formato e apresentam espessuras de 50 nm a 100 nm. A espessura do filme fino pode variar dependendo da frequência da rotação aplicada, podendo ser de 100 nm a 210 nm, quando moléculas do gás provenientes da evaporação de etanol ou gasolina são adsorvidas fisicamente pela superfície do filme fino PEDOT/PSS:VM sob tensão elétrica constante de 2,5 V, ocorre o aumento da intensidade da corrente elétrica que passa através do elemento sensor.

[003] Os polímeros e moléculas que constituem o filme fino são comercialmente sintetizadas, porém sua mistura e utilização como parte de um elemento sensor para gás combustível é inédito. O polímero condutor PEDOT/PSS é utilizado como elemento sensor de resistores químicos para gás, como por exemplo: dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de carbono (CO₂), enquanto que a molécula não polimérica VM é utilizada como elemento sensor de potencial de hidrogênio iônico (pH) para soluções básicas (pH de 7,0 a 14). A mistura PEDOT/PSS:VM nas proporções 2:1 e 3:1 resultam em um novo elemento sensor, objeto deste pedido de patente, com sensibilidade para gases provenientes de soluções básicas, como por exemplo o etanol. As características elétricas exibidas por este elemento sensor são típicas de resistores químicos, onde sua resistência elétrica é sensibilizada pelo

gás, exibindo mudanças de resistência na faixa de $10^3 \Omega$ com tempos de resposta menores que 2,21 s. A condutância G deste filme fino é:

$$G = \sigma \frac{w}{l},$$

onde w e l são, respectivamente, a largura e o comprimento do canal entre os eletrodos e σ é a condutividade geral do filme fino. A condutividade consiste de três componentes:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_c} + \frac{1}{\sigma_h} + \frac{1}{\sigma_i},$$

onde σ é a condutividade geral, σ_c é a condutividade intermolecular, σ_h é a condutividade intramolecular e σ_i é condutividade iônica. As três componentes da condutividade alteram-se quando o filme fino PEDOT/PSS:VM entra em contato com gás combustível, resultando em uma condutância de 4,0 μS sob tensão elétrica constante de 2,5 V.

[004] Vários materiais são utilizados em sensores convencionais de gases, tais como ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Y₂O₃, SnO₂ e TiO₂ porém são inorgânicos e envolvem complexos processos de fabricação. O dióxido de estanho (SnO₂), por exemplo, é um elemento sensor cerâmico que altera suas propriedades elétricas na presença de um gás reativo ao oxigênio, porém sua temperatura de operação é extremamente elevada, entre 350 °C a 450 °C (CASSIA-SANTOS, M. R., SOUSA, V. C., OLIVEIRA, M. M. *et al.*, Cerâmicas eletrônicas à substrato de SnO₂ e TiO₂. *Cerâmica*, 2001, vol.47, p.136-143. ISSN 0366-6913). Este tipo de sensor também pode ser nano-estruturado, obtendo maior sensibilidade e tempo de resposta a gases oxidantes, mas não altera sua elevada temperatura de trabalho (PARO, F., LEITE, E. R., LONGO, E., MACIEL, A. P. *et al.*, Dióxido de estanho nano-estruturado como sensor de NO_x. *Cerâmica*, 2003, vol.49, p.163-167. ISSN 0366-6913). Existem outros tipos de sensores para gás baseados em elementos eletroquímicos de H₂S. Apesar de possuírem ampla faixa de operação de -40 a 40 °C e correntes elétricas de saída de 4 a 20 mA. No entanto, estes sensores eletroquímicos têm no máximo 12 s de tempo de resposta e contém um ácido que ocasionalmente pode vaziar (folha de dados do sensor eletroquímico Det Tronic, Kidde Brasil Ltda).

[005] Em comparação com sensores disponíveis no mercado, baseados em óxidos metálicos que operam em altas temperaturas, os sensores produzidos com elemento de polímero condutor apresentam melhores características. Eles tem alta sensibilidade e curto tempo de resposta; e, especialmente, operam a temperatura ambiente. O elemento sensor orgânico nano-estruturado, objeto desta invenção, além de apresentar as melhorias inerentes a sensores baseados em polímero condutor, PEDOT/PSS, devido a adição na sua composição final de 50% ou 33,34% da molécula não polimérica VM, exhibe novas características como diversificação da sensibilidade ao gás, ou seja, o mesmo elemento sensor é capaz de mudar suas propriedades elétricas na presença de diferentes tipos de gás, neste caso, especialmente, gases combustíveis provenientes da evaporação de etanol e gasolina. Outra vantagem que este elemento sensor possui, é sua simples e rápida fabricação, obtida através da síntese química. Ressaltando o que foi exposto acima, esta invenção exhibe as seguintes novidades quando comparadas aos elementos sensores convencionais de óxidos metálicos: operação em temperatura ambiente; alta sensibilidade; curto tempo de resposta e sensibilidade a diversos gases combustíveis.

[006] As figuras apresentadas nos desenhos pertinentes a este pedido de patente, têm a seguinte relação.

[007] A fig.1 mostra a fórmula estrutural plana de um dímero da molécula polimérica PEDOT que constitui o filme fino do elemento sensor, onde as letras O, S e o sinal (+) significam, respectivamente: oxigênio, enxofre e região eletropositiva do polímero.

[008] A fig.2 mostra a fórmula estrutural plana de um dímero da molécula polimérica PSS que constitui o filme fino do elemento sensor, onde as letras H, O, S e o sinal (-) são respectivamente: hidrogênio, oxigênio, enxofre e a região eletronegativa do polímero.

[009] A fig.3 mostra a fórmula estrutural plana da molécula não polimérica VM que constitui o filme fino do elemento sensor. Onde as letras H, O e N são, respectivamente: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

[010] A fig.4 apresenta a vista superior da estrutura metalográfica do filme fino PEDOT/PSS:VM na proporção 2:1, onde foi obtida por centrifugação a 1000 rpm e depositada sobre substrato de vidro. Esta imagem foi gerada através do Microscópio de Força Atômica (AFM), Shimadzu, em modo dinâmico, varrendo uma área de 20 μm x 20 μm do filme fino com escala de referência de 10 μm . À direita é mostrada a escala de distribuição de alturas, e para este filme temos uma maior altura em torno de 98,51 nm, indicando pelas partes mais claras como as mais altas, e as mais escuras indicam alturas menores do filme fino.

[011] A fig.5 mostra a imagem metalográfica da fig.4, porém em perspectiva, podemos ver uma série de estruturas nanométricas, com alturas e espaçamentos variados.

[012] A fig.6 mostra a vista superior do desenho referente ao elemento sensor completamente montado, ou seja, constituído das partes: filme fino PEDOT/PSS:VM, eletrodos metálicos e substrato de vidro ou baquelite.

[013] A fig.7 mostra o desenho do corte “A” do elemento sensor.

[014] A fig.8 mostra o gráfico da característica elétrica do elemento sensor, próprio de um resistor químico, onde na ordenada temos a intensidade da corrente elétrica (μA) e na abscissa temos tensão elétrica aplicada (V). A medida foi feita sob as seguintes condições: num passo de 20 mV sob polarização direta e reversa, utilizando-se um pico-amperímetro Keithley 6487 e sob temperatura e atmosfera ambientes.

[015] A fig.9 mostra o gráfico do tempo de resposta do elemento sensor quando o mesmo é sensibilizado pelo gás do etanol, onde na ordenada temos a intensidade da corrente elétrica (μA) e na abscissa temos o tempo (s). A medição foi feita utilizando-se o pico-amperímetro Keithley 6487 sob tensão elétrica constante de 2,5 V, onde o aumento da intensidade de corrente elétrica ocorre quando o gás proveniente da evaporação de etanol entra em contato com filme fino PEDOT/PSS:MR na proporção 2:1.

[016] A fig.10 mostra o gráfico do tempo de resposta do elemento sensor quando o mesmo é sensibilizado pelo gás da gasolina, onde na ordenada temos a intensidade da corrente elétrica (μA) e na abscissa temos o tempo (s). A medição foi feita utilizando-se o

pico-amperímetro Keithley 6487 sob tensão elétrica constante de 2,5 V, onde o aumento da intensidade de corrente elétrica ocorre quando o gás da gasolina entra em contato com filme fino PEDOT/PSS:MR na proporção 3:1.

[017] A fig.11 mostra a fotografia em escala real (1:1) do elemento sensor, comparativamente disposto entre uma moeda e uma régua de aço inox milimetrada.

[018] De conformidade com as ilustrações das figuras acima relacionadas, o elemento sensor orgânico nano-estruturado para detecção de gás combustível consiste da mistura do polímero PEDOT (1) e o polímero PSS (2) com a molécula não polimérica VM (3), esta mistura depois de aquecida e agitada resulta num filme fino (4) que é depositado por centrifugação entre e/ou sobre um canal micrométrico que separam os eletrodos metálicos (5) que são evaporados sobre um substrato de vidro ou baquelite (6). O filme fino (4) possui uma estrutura metalográfica propícia para adsorção de moléculas de gás combustível, especificamente, de etanol e gasolina, apresentando sob esta atmosfera um aumento da intensidade de corrente elétrica.

[019] Industrialmente, este elemento sensor tem potencial aplicabilidade no monitoramento de eventuais vazamentos durante a produção e transporte de álcool combustível, bem como na aferição das características do álcool combustível quanto à adição de água para compor o álcool hidratado e consequentemente avaliar a qualidade da gasolina.

REIVINDICAÇÃO

1. ELEMENTO SENSOR ORGÂNICO NANO E MICRO-ESTRUTURADO PARA DETECÇÃO DE VAPOR COMBUSTÍVEL, **caracterizado** pelo polímero condutor Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) – PEDOT (1) e seu dopante Poli (estireno sulfonato) – PSS (2) misturados em proporções de duas partes de polímero condutor PEDOT/PSS para uma parte de molécula Ácido 4-dimetilaminoazobenzeno-2'-carboxílico que é chamada de Vermelho de Metila – VM (3) ou três partes de polímero condutor PEDOT/PSS para uma parte de molécula VM para constituir um filme fino orgânico (4) que é depositado entre e/ou sobre um canal micrométrico que separa os eletrodos metálicos (5) evaporados sobre um substrato de vidro ou baquelite (6) para aumentar a intensidade de corrente elétrica ao entrar em contato com vapor proveniente da evaporação do etanol ou da gasolina.
2. O elemento sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** eletrodos metálicos com geometria planar diametralmente opostos.
3. O elemento sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** apresentar nestas proporções um comportamento elétrico de resistor químico.

Fig.1

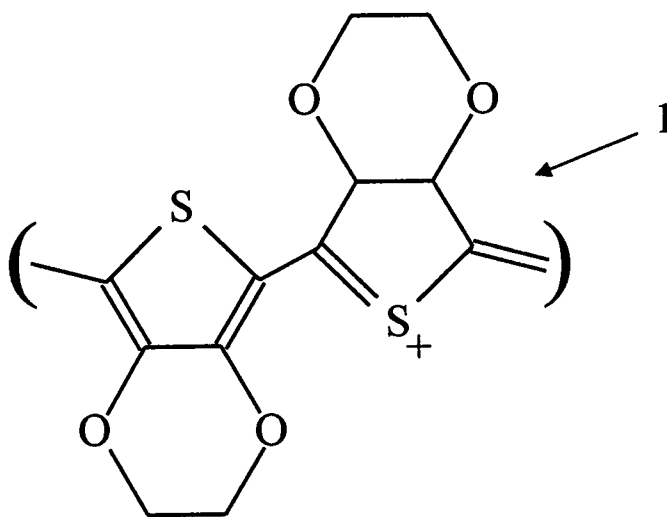


Fig.2

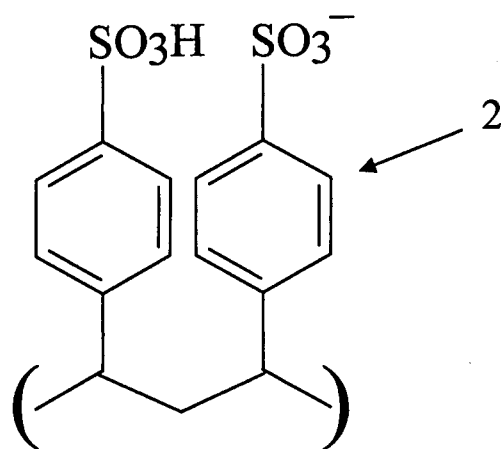


Fig.3

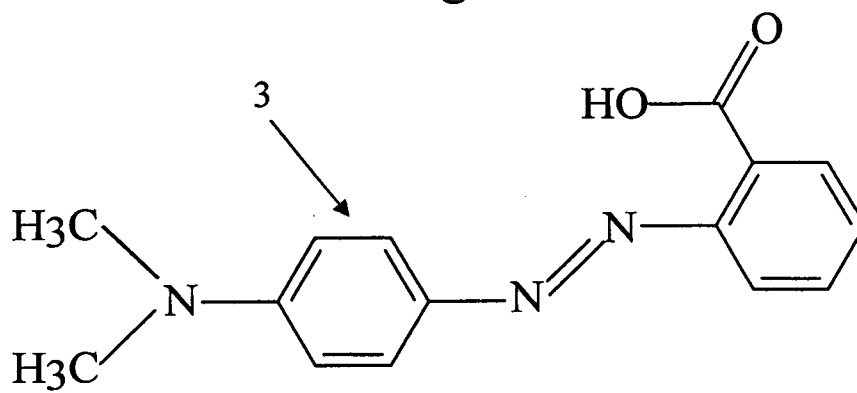


Fig.4

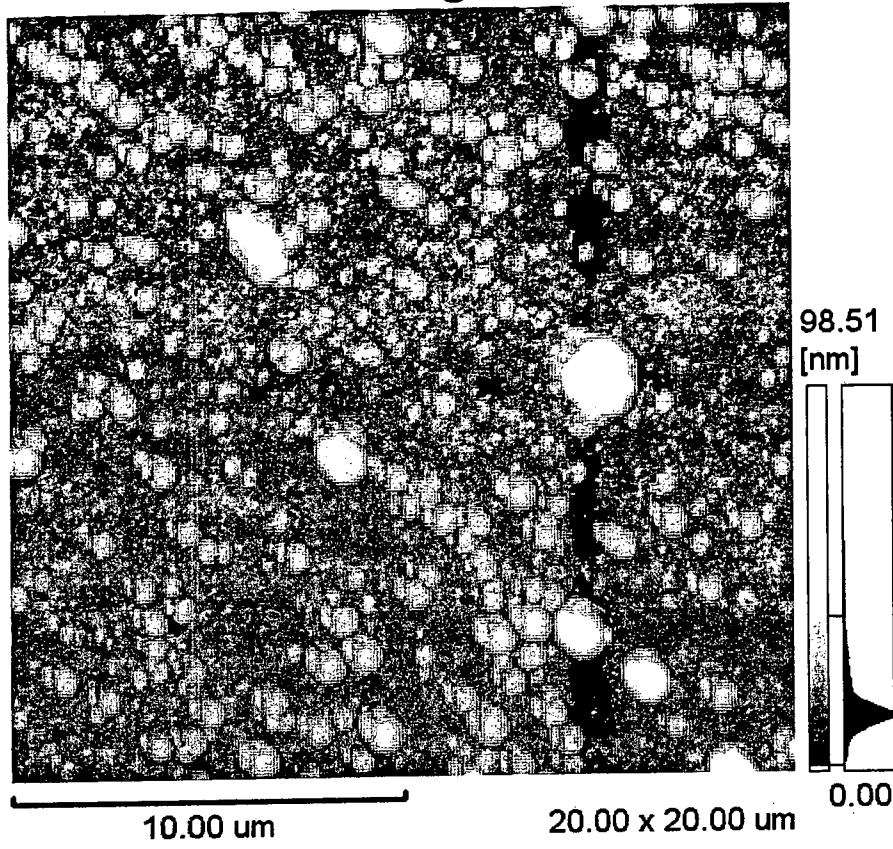


Fig.5

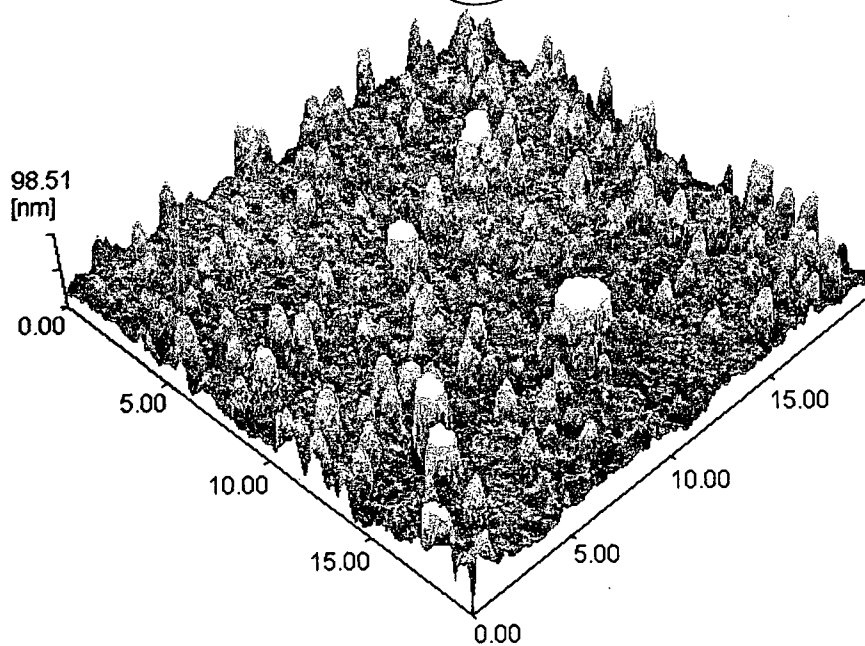


Fig.6

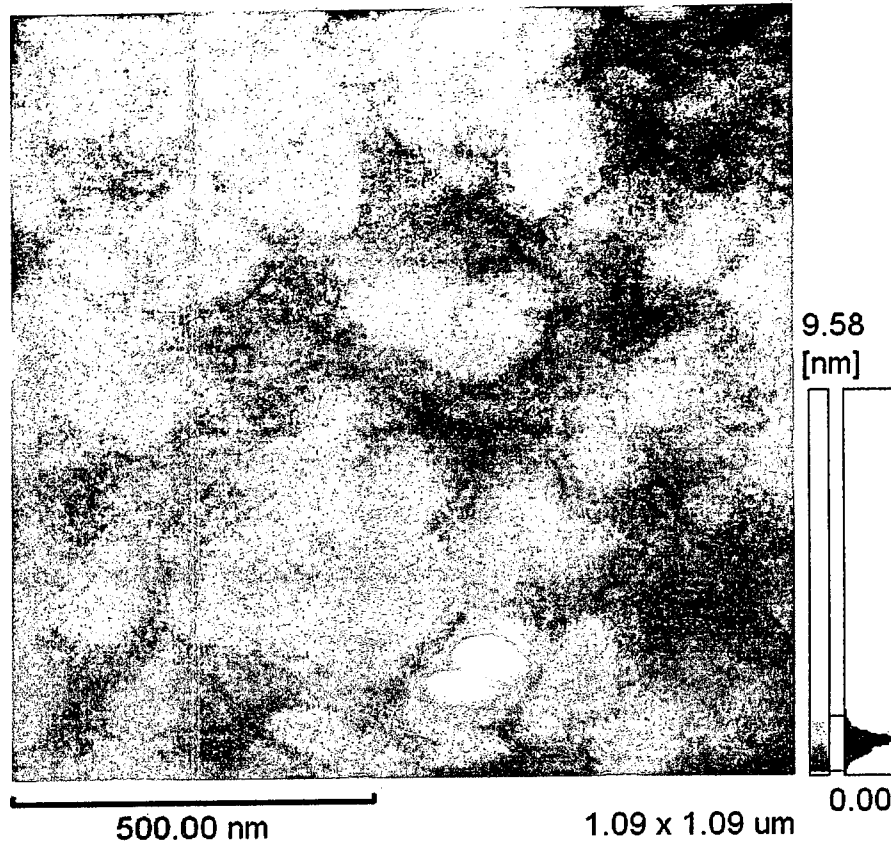


Fig.7

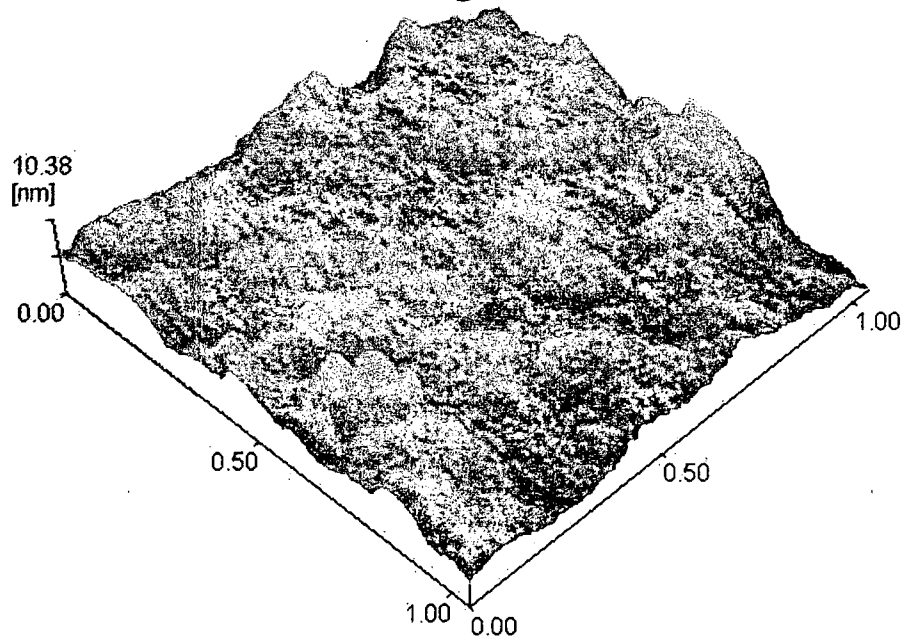


Fig.8

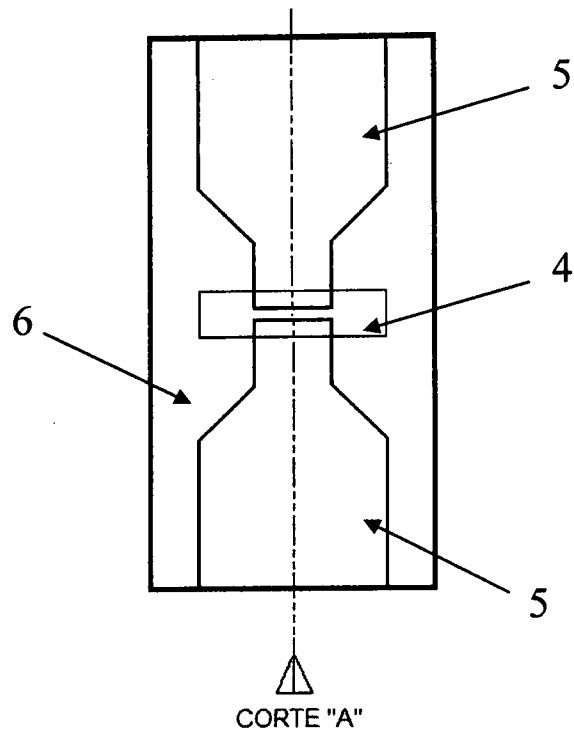


Fig.9

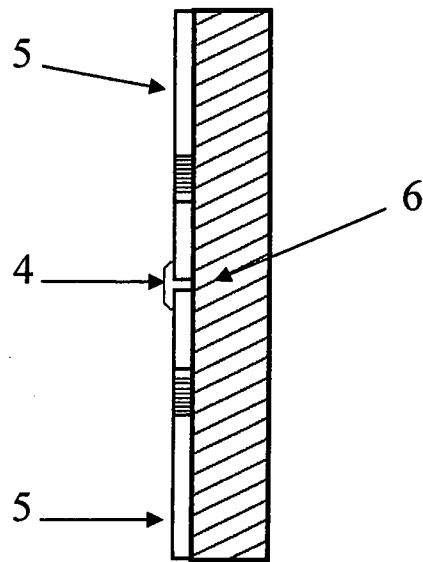


Fig.10

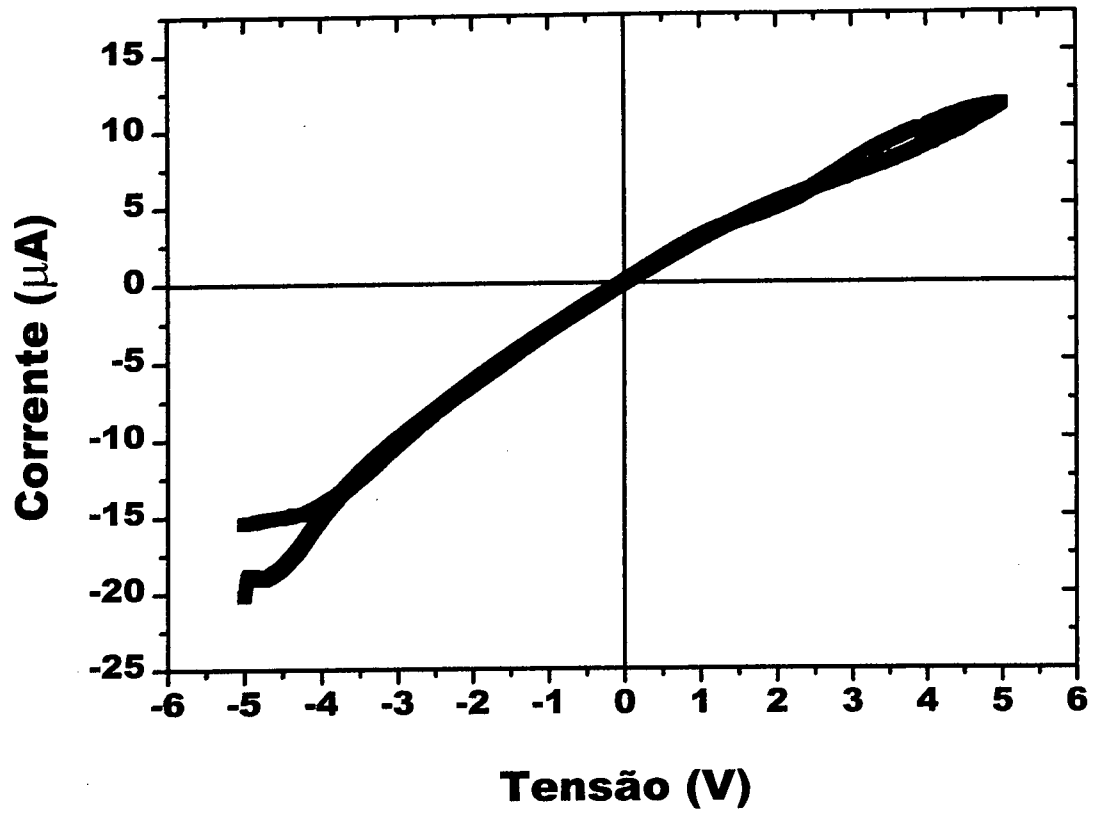


Fig.11

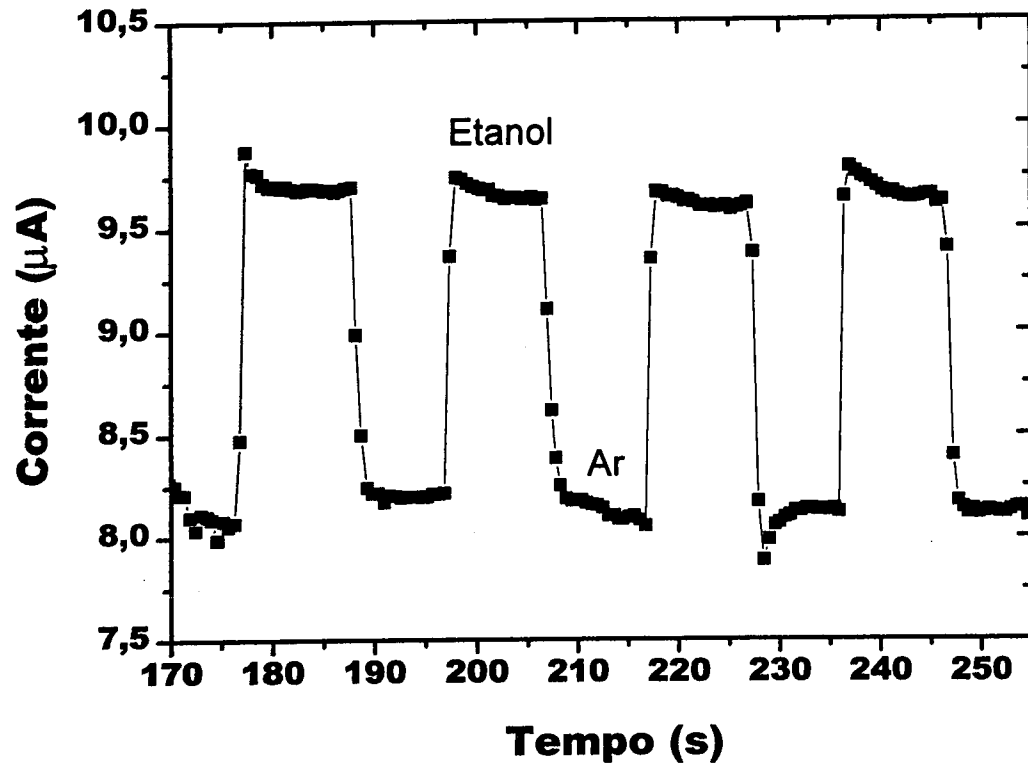


Fig.12

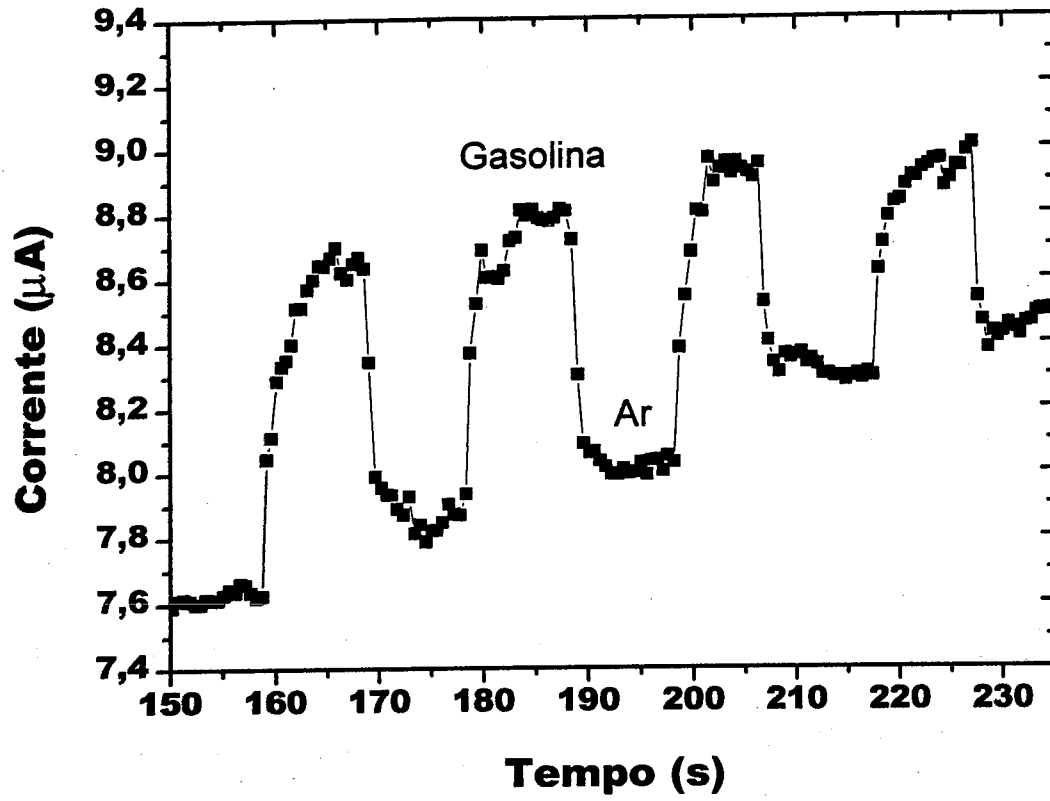


Fig.13

