

“COMPOSTO DE SÍLICA-TITANIA-GRAFITE  
( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{GRAFITE}$ ) COMO MATERIAL CERÂMICO ELETRICAMENTE  
CONDUTOR E PROCESSO SOL-GEL DE OBTENÇÃO DO MESMO”.

Trata o presente relatório da descrição detalhada acompanhada  
5 de figuras elucidativas de um novo processo de obtenção de Sílica-titania-  
grafite ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Grafite}$ ) como um novo material cerâmico eletricamente  
condutor e material assim obtido, para ser utilizado na construção e elaboração  
de componentes eletroquímicos, microeletrônicos entre outros.

A sílica-titania, designada por  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , obtida através do  
10 processo sol-gel, apresenta propriedades importantes, das quais podemos  
destacar, a seguir algumas mais importantes como: o elevado grau de  
dispersão e homogeneidade de partículas de  $\text{TiO}_2$  na matriz de  $\text{SiO}_2$ , a elevada  
resistência mecânica e química, e o caráter ácido de Bronsted e de Lewis.  
Esse material tem sido largamente utilizado como substrato base para  
15 imobilização de espécies eletroativas, o que permite utilizar o mesmo, na  
construção de dispositivos eletroquímicos tais como sensores e biosensores.  
Porém, os eletrodos obtidos com este material apresentam uma elevada  
resistência elétrica interna, tornando o seu uso bastante limitado.

Com o intuito de melhorar o seu desempenho, visando  
20 principalmente obter um material com baixa resistência elétrica interna e um  
material homogêneo e poroso, descreve-se neste relatório de patente, o  
processo de obtenção e/ou preparação, e as propriedades, físico-químicas de  
um novo material cerâmico sílica-titania-grafite, designado por  
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Grafite}$ , obtido pelo processo sol-gel.

Os sensores eletroquímicos que utilizam substratos como  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  (M= metal da série de transição ou elementos representativos) tem tido a sua aplicação bastante ampliada nos últimos anos, principalmente no que se refere a algumas características que os diferenciam dos eletrodos convencionais baseados em metais como ouro, platina ou prata, além de carbono ou carbono vítreo.

Pela natureza altamente porosa dos materiais cerâmicos do tipo  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ , que podem apresentar áreas superficiais acima de  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , os eletrodos construídos com esses mesmos materiais, caracterizam-se por apresentar uma alta sensibilidade. Entretanto, a matriz cerâmica  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  possui uma elevada resistência elétrica interna e para poder ser utilizada como um sensor eletroquímico ou biosensor, necessita ser usado, ou combinado, como um eletrodo de pasta de carbono, onde se misturam mecanicamente o sólido  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  com a grafite, utilizando-se um hidrocarboneto líquido, como parafina líquida, como o aglutinante. A mistura mecânica traz, entretanto, alguns problemas de natureza técnica, tais como: a não reprodutibilidade e a não homogeneidade nas preparações destes eletrodos, e a obtenção de um material apresentando uma resistência elétrica interna elevada além de pequena resistência mecânica.

Com o objetivo de obter um material possuindo uma baixa resistência elétrica interna, uma resistência mecânica adequada e, portanto utilizável como substrato base para construção de sensores e biosensores eletroquímicos, descreve-se a preparação e as características do novo material carbono cerâmico eletricamente condutor, designado por  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Grafite}$ , obtido através do processo sol-gel.

A seguir faz-se referencia as figuras que acompanham este relatório descritivo, para melhor entendimento e ilustração do mesmo, onde se vê:

A Figura 1 mostra, o fluxograma do processo de preparação do material  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Grafite}$ , como um novo material cerâmico eletricamente condutor.

A Figura 2 mostra, a curva isoterma de adsorção do  $\text{N}_2$ : Sendo (A)  $\text{SiO}_2 58\%/\text{TiO}_2 23\%/\text{grafite} 19\%$  e (B)  $\text{SiO}_2 63\%/\text{TiO}_2 21\%/\text{grafite} 16\%$ .

A Figura 3 mostra, as curvas de distribuição do tamanho de poros (método BJH): Sendo (A)  $\text{SiO}_2 58\%/\text{TiO}_2 23\%/\text{grafite} 19\%$  e (B)  $\text{SiO}_2 63\%/\text{TiO}_2 21\%/\text{grafite} 16\%$ .

A Figura 4 mostra a Micrografia de  $\text{SiO}_2 58\%/\text{TiO}_2 23\%/\text{grafite} 19\%$ , com ampliação de 1000x.

A Figura 5 mostra a Micrografia de  $\text{SiO}_2 63\%/\text{TiO}_2 21\%/\text{grafite} 16\%$ , com ampliação de 1000x.

A Figura 6 mostra, um esquema de um eletrodo construído com o material carbono cerâmico  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Grafite}$ , como um exemplo de utilização do mesmo.

A Figura 7 mostra, os voltamogramas cíclicos do estudo da janela de potencial para os materiais: Sendo (A)  $\text{SiO}_2 58\%/\text{TiO}_2 23\%/\text{grafite} 19\%$ ; e (B)  $\text{SiO}_2 63\%/\text{TiO}_2 21\%/\text{grafite} 16\%$ .

A síntese de  $x\%\text{SiO}_2/y\%\text{TiO}_2/z\%\text{Grafite}$  pelo processo sol-gel, consta das seguintes etapas principais, sendo:

1 - Obtenção da solução de TEOS e ETANOL ANIDRO com HCL 3,5 mol / l, em um reator com agitação por um tempo em torno de 3 hs e temperatura cerca de 60 °C;

2 - obtenção da solução de TEOS pré-hidrolisado e BUTÓXIDO DE TITÂNIO com HCL 3,5 mol/ l , sob agitação por cerca de 3 hs em torno de 60 °C;

3 - À solução anterior acrescenta-se GRAFITE, agitando a mesma em torno de 8 hs à temperatura ambiente;

4 - Em seguida evapora-se o solvente a uma temperatura média de 60 °C, e seca-se o material sólido a uma temperatura em torno de 120 °C;

5 - Em seguida lavas-e o material sólido, preferencialmente com água deionizada e etanol, secando-o à vácuo por cerca de 2 hs a uma temperatura em torno de 70 °C;

6 - Obtêm-se o material sólido cerâmico

Como exemplo a seguir descrevem-se duas sínteses possíveis para obtenção do material  $x\%SiO_2/y\%TiO_2/z\%Grafite$ , pelo processo proposto:

#### EXEMPLO 1

##### Síntese A:

Em um reator de 250 ml, adicionou-se 28,5 ml de tetraetilortossilicato (TEOS, 98 %), 28,5 ml de etanol anidro. Adicionou-se a seguir 3,2 ml de HCl 3,5 mol l<sup>-1</sup> para promover a pré-hidrólise do TEOS. A solução resultante foi agitada por 3 h à temperatura de 60 °C. Em seguida adicionou se 13 ml de butóxido de titânio, Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub> 99%, sob agitação, e em seguida adicionou-se mais 3,0 ml de uma solução aquosa de HCl de

concentração  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$ . A solução resultante foi agitada por mais 3 h à temperatura de  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Adicionou-se à solução resultante, 4,5 g de grafite em pó ultra puro (99,9%) finamente dividido (dimensões de partícula menor que  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ) e  
5 deixou-se agitar por mais 8 h à temperatura de aproximadamente  $25^{\circ} \text{ C}$ . A mistura resultante foi transferida para um béquer e aquecida a  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  para a evaporação do solvente para formação do gel.

O solvente remanescente foi evaporado em estufa a  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  obtendo-se um gel completamente seco. O material vítreo foi cuidadosamente  
10 triturado e lavado várias vezes com água deionizada e etanol e finalmente seco a  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a vácuo (cerca de  $10^{-3} \text{ mmHg}$ ) por cerca de 2 h.

## EXEMPLO 2

### Síntese B

Em um reator de 250 ml, adicionou-se 34,0 ml de  
15 tetraetilortosilicato (TEOS, 98 %), 34,0 ml de etanol anidro. Adicionou-se a seguir 3,9 ml de HCl  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$  para promover a pré-hidrólise do TEOS. A solução resultante foi agitada por 3 h à temperatura de  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em seguida adicionou se 13 ml de butóxido de titânio,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  99%, sob agitação, e em seguida adicionou-se mais 3,0 ml de uma solução aquosa de HCl de  
20 concentração  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$ . A solução resultante foi agitada por mais 3 h à temperatura de  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Adicionou-se à solução resultante, 3,0 g de grafite em pó ultrapuro (99,9%) finamente dividido (dimensões de partícula menor que  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ) e deixou-se agitar por mais 8 h à temperatura de aproximadamente  $25^{\circ} \text{ C}$ .

A mistura resultante foi transferida para um béquer e aquecida a 60 °C para a evaporação do solvente para formação do gel.

O solvente remanescente foi evaporado em estufa a 120 °C obtendo-se um gel completamente seco. O material vítreo foi cuidadosamente  
5 triturado e lavado várias vezes com água deionizada e etanol e finalmente seco a 70 °C a vácuo (cerca de  $10^{-3}$  mmHg) por cerca de 2 h.

O Eletrodo preliminar de teste, composto com os materiais sintetizados é obtido da seguinte maneira:

Inicialmente se obtém o material na forma de disco contendo 100  
10 mg do material prensado à pressão de 10 toneladas durante aproximadamente 5 minutos, de dimensões 0,5 mm de espessura por 1,33 cm<sup>2</sup> de base. Esta pastilha é colada na ponta de um tubo de vidro com diâmetro interno de 0,9 cm (espessura da parede de 2 mm) e 10 cm de comprimento. O contato interno é feito preferencialmente com um fio de cobre com grafite em pó para efetuar o  
15 contato elétrico (Figura 6).

O eletrodo, no caso o material é o eletrodo de trabalho, é então mergulhado em uma solução de 0,5 M de KCl, como eletrólito suporte, usando como eletrodo de referência o calomelano saturado e platina, como contraeletrodo. As medidas e testes de caracterização, foram efetuadas à  
20 temperatura ambiente em uma cela eletroquímica sob atmosfera de argônio puro.

As características e propriedades do material obtido são mostradas e descritas, através das análises químicas e medidas físicas do mesmo, a seguir:

A análise química do material foi efetuada via a técnica de fluorescência de raios-X do material em pó, utilizando-se o equipamento EDX 700 X-Ray Spectrometer equipado com janela de berílio e fonte de ródio da SHIMADZU.

- 5 A medida de condutância do material na forma de disco contendo 100 mg do material prensado à pressão de 10 toneladas durante 5 minutos, de dimensões 0,5 mm de espessura por 1,33 cm<sup>2</sup> de base.

Tabela 1. Resultado de análise das amostras obtidas.

| Materiais                                       | Composições   | Condutividade<br>$\sigma$ ( $\Omega$ m) <sup>-1</sup> |
|---|---|---|
| (A) SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /grafite | SiO <sub>2</sub> 58%/TiO <sub>2</sub> 23%/grafite 19% | 4,5 x 10 <sup>-2</sup>                                |
| (B) SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /grafite | SiO <sub>2</sub> 63%/TiO <sub>2</sub> 21%/grafite 16% | 1,2 x 10 <sup>-2</sup>                                |

- 10 \*valores determinados por Fluorescência de raios-X. (procedimento e equipamento).

- As isotermas de adsorção-dessorção do nitrogênio foram obtidas com as amostras previamente degaseificadas a 120 °C. As medidas de pressão foram feitas usando um manômetro capilar de Hg e as áreas específicas determinadas utilizando-se o método BET (Brunauer, Emmet e Teller) multiponto e a distribuição do tamanho dos poros obtidos pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

Tabela 2: Dados de adsorção volumétrica de Nitrogênio gasoso.

| Amostras   | S <sub>BET</sub><br>/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | Vp*<br>/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> |
|--|---|---|
| SiO <sub>2</sub> 58%/ TiO <sub>2</sub> 23%/ grafite19% | 145   | 0.07                                    |
| SiO <sub>2</sub> 63%/TiO <sub>2</sub> 21%/grafite 16%  | 170   | 0.08                                    |

\*volume médio dos poros

- 20 As curvas obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio são mostradas na Figura 2. Primeiramente, é possível observar que a amostra que adsorveu maior quantidade de gás foi a amostra designada como B. Essa ordem na capacidade de adsorção de nitrogênio pode ser

observada também a partir dos dados morfológicos apresentados na Tabela 2. A amostra designada como B, apresentou maior área superficial e maior volume de poros. Portanto, o decréscimo na proporção de sílica, amostra A, resulta na diminuição na área superficial como também no volume de poros.

5                   As isotermas obtidas são do tipo I, (1-3) características de materiais microporosos, ou seja, apresentam poros com diâmetros menores que 2 nm.

                  As curvas de distribuição de poros, obtidas a partir das isotermas de dessorção são mostradas na Figura 3. Essas curvas foram obtidas  
10 utilizando-se os cálculos BJH, baseados na aplicação da Equação de Kelvin, podendo ser aplicados apenas para poros maiores que 2 nm de diâmetro. Mesmo assim é possível observar que a porosidade aumenta drasticamente com a diminuição do tamanho de poros, confirmado que se tratam de amostras predominantemente microporosos

15                   A morfologia dos dois materiais foi analisada utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O mapeamento dos elementos Si, Ti e C, foi efetuada utilizando-se a técnica de espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS) através de um detector Noran com tempo de aquisição de 100 s e ampliação de até 60.000 vezes. As imagens correspondentes as duas  
20 amostras estudadas A e B, estão apresentadas nas Figuras 4 e 5 com ampliação de 1000x. As imagens bem como os resultados do mapeamento dos elementos do EDS indicam que as duas amostras apresentam um elevado grau de homogeneidade, não sendo possível visualizar ilhas segregadas dos componentes que constituem o material.

Para testar a utilização do material como material cerâmico eletricamente condutor, mede-se a Janela de potencial do mesmo, onde o potencial foi varrido de -0,9 a 0,9 E/V, como mostra as Figuras 7A e 7B. Ambos os materiais apresentam uma boa resposta quando os potenciais são varridos nas regiões indicadas, mostrando que os mesmos nas composições preparadas, são excelentes para serem utilizados como substratos base para construção de eletrodos modificados.

A vantagem do presente material para ser utilizado como substrato base para construção de eletrodos está na sua concepção. Os três componentes do material são homogeneamente dispersos, sem interface definida entre as partículas. A resistência elétrica do material cerâmico é pequena e possui uma grande área superficial, o que aumenta bastante a sua sensibilidade e torna a sua utilização simplificada e confiável. Como o material é homogêneo e a estrutura é baseada no esqueleto da sílica, a sua resistência mecânica é também bastante elevada. A janela de potencial permite que o material seja usado para fabricação de eletrodo entre -0,7 a 0,9 V.

Assim, pelas características acima descritas pode-se notar claramente que o novo material cerâmico eletricamente condutor  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Grafite}$  obtido pelo processo, objeto da presente patente de invenção intitulada "COMPOSTO DE SÍLICA-TITANIA-GRAFITE ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{GRAFITE}$ ) COMO MATERIAL CERÂMICO ELETRICAMENTE CONDUTOR E PROCESSO SOL-GEL DE OBTENÇÃO DO MESMO", trata-se de um objeto novo para o Estado da Técnica revestindo-se de condições para merecer o Privilégio de Patente de Invenção.

## REIVINDICAÇÃO

1 - "COMPOSTO DE SÍLICA-TITANIA-GRAFITE (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/GRAFITE) COMO MATERIAL CERÂMICO ELETRICAMENTE CONDUTOR E PROCESSO SOL-GEL DE OBTENÇÃO DO MESMO",  
5 processo de obtenção de material sólido cerâmico eletricamente condutor e material assim obtido, **caracterizado por** ser um processo sol-gel de síntese da formulação do composto x%SiO<sub>2</sub>/y%TiO<sub>2</sub>/z%Grafite, formado das seguintes etapas principais, sendo:

1 - Obtenção da solução de TEOS e ETANOL ANIDRO com HCL  
10 3,5 mol / l, em um reator com agitação por um tempo em torno de 3 hs e temperatura cerca de 60 °C;

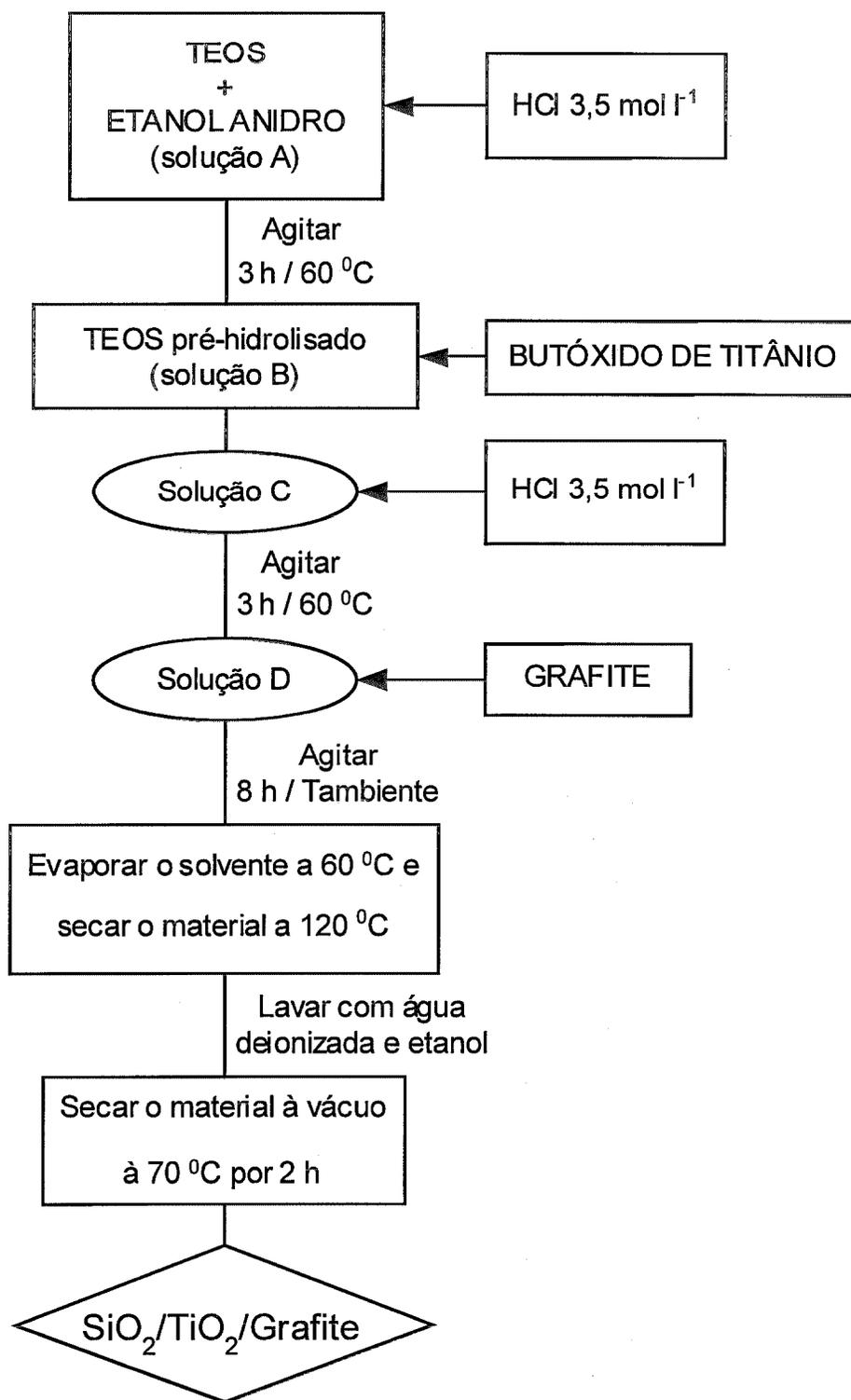
2 - obtenção da solução de TEOS pré-hidrolisado e BUTÓXIDO DE TITÂNIO com HCL 3,5 mol/ l , sob agitação por cerca de 3 hs em torno de 60 °C;

15 3 - À solução anterior acrescenta-se GRAFITE, agitando a mesma em torno de 8 hs à temperatura ambiente;

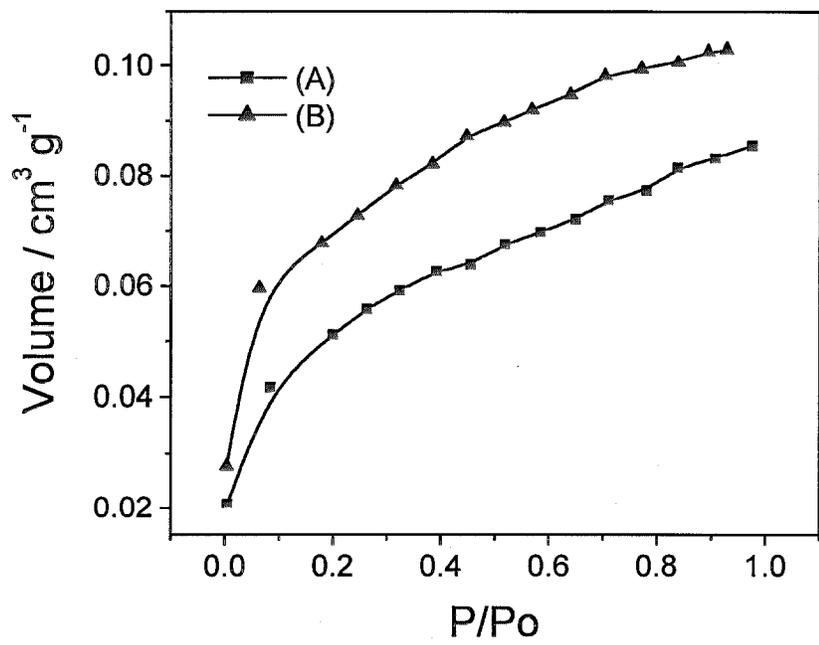
4 - Em seguida evapora-se o solvente a uma temperatura média de 60 °C, e seca-se o material sólido a uma temperatura em torno de 120 °C;

20 5 - Em seguida lavas-e o material sólido, preferencialmente com água deionizada e etanol, secando-o à vácuo por cerca de 2 hs a uma temperatura em torno de 70 °C; e

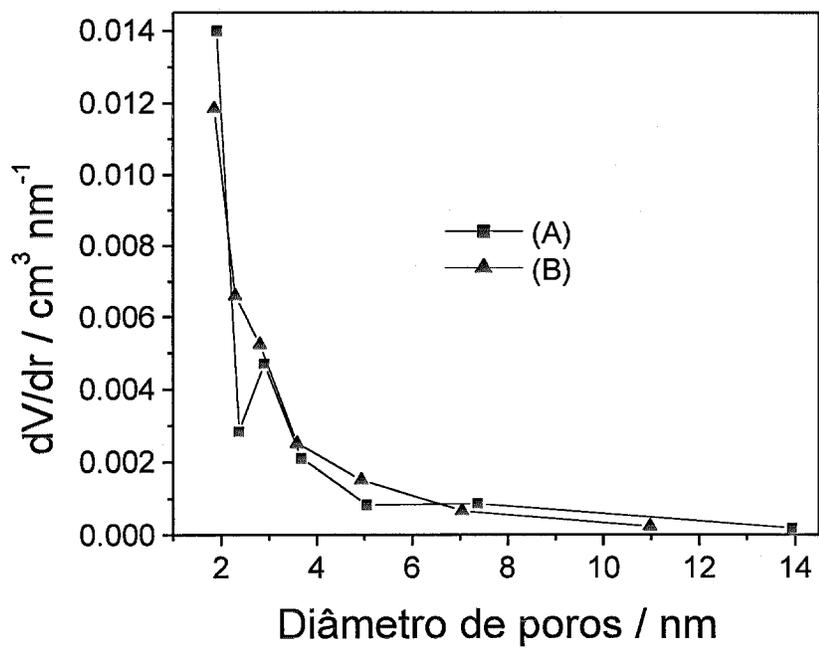
6 - Finalmente se obtém o material sólido cerâmico, preferencialmente na apresentação de pastilhas, na formulação: x%SiO<sub>2</sub>/y%TiO<sub>2</sub>/z%Grafite, obtido pelo processo proposto



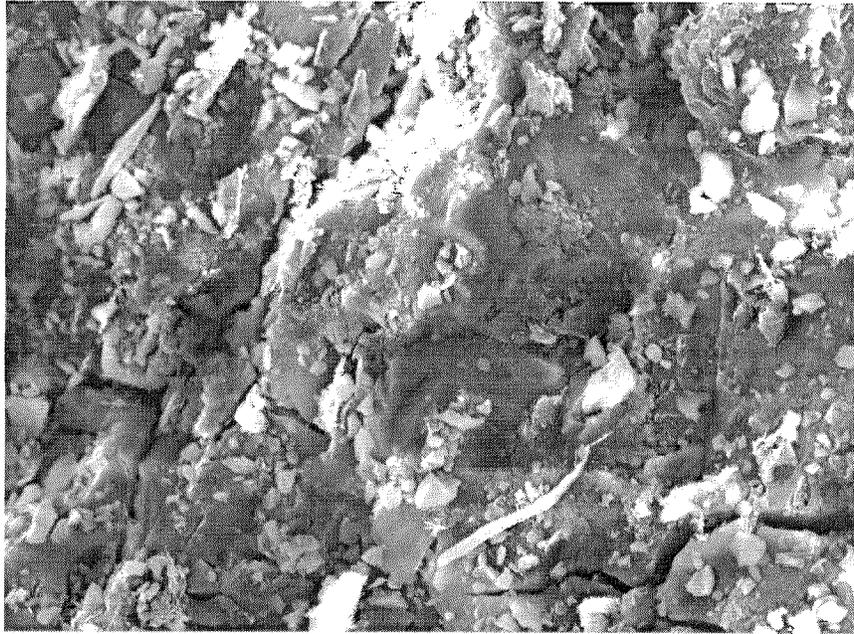
**FIG. 1**



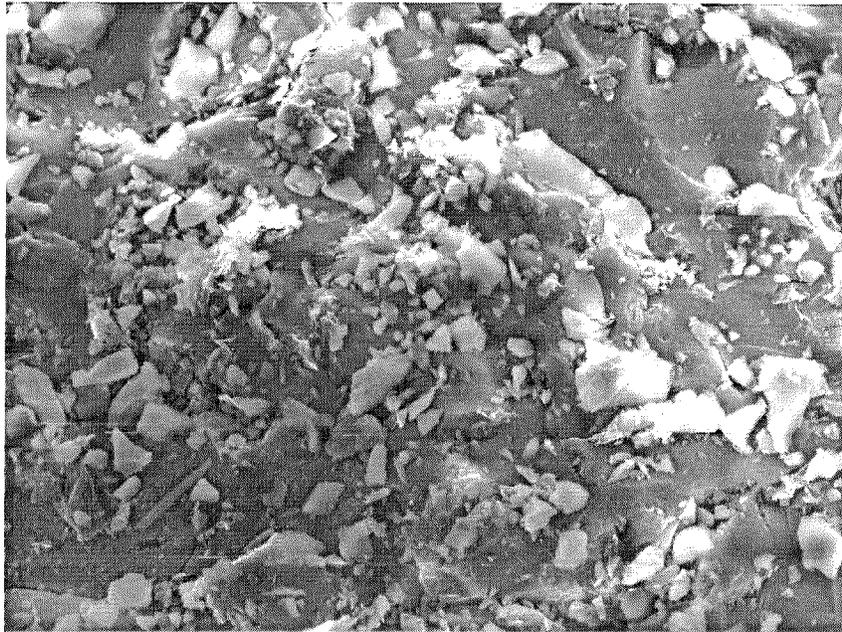
**FIG. 2**



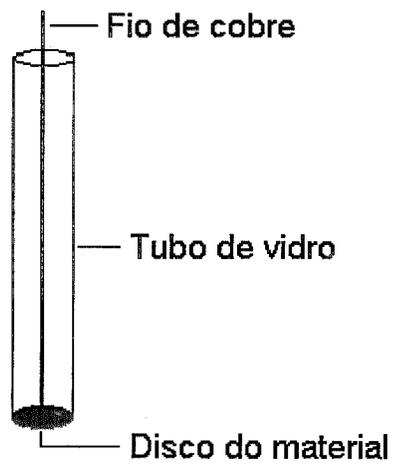
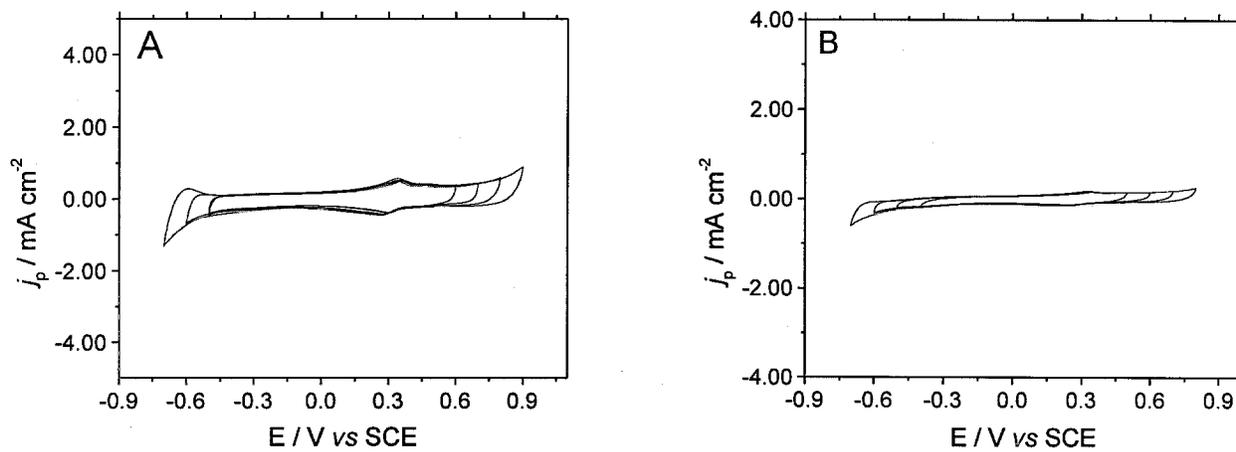
**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**

**FIG. 6****FIG. 7**

## RESUMO

“COMPOSTO DE SÍLICA-TITANIA-GRAFITE (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/GRAFITE) COMO MATERIAL CERÂMICO ELETRICAMENTE CONDUTOR E PROCESSO SOL-GEL DE OBTENÇÃO DO MESMO”. Novo processo de obtenção de Sílica-titania-grafite (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Grafite) como um novo material cerâmico eletricamente condutor, para ser utilizado na construção e elaboração de componentes eletroquímicos, sensores, componentes microeletrônicos entre outros.