



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



THAÍS GOMES SOUZA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
CONDUTORES A PARTIR DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE E
GRAFITE PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

**ITUIUTABA
2020**

THAÍS GOMES SOUZA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
CONDUTORES A PARTIR DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE E
GRAFITE PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora como
parte das exigências do Curso de
Graduação em Química: Bacharelado do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do
Pontal da Universidade Federal de
Uberlândia.

Orientadora: Prof.^a. Dr^a Elaine Kikuti

**ITUIUTABA
2020**

THAÍS GOMES SOUZA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
CONDUTORES A PARTIR DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE E
GRAFITE PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

09 de outubro de 2020

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof^ª. Dr^ª. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Dr. Lauro Antonio Pradela Filho

Prof^ª. Dr^ª. Elaine Kikuti (Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me mantido na trilha certa durante este projeto de pesquisa com saúde e forças para chegar até o final.

Sou grata à minha família pelo apoio, carinho, amor e atenção que sempre me deram durante toda a minha vida, em especial meus pais Tatiani Assis Gomes de Souza e Wagner Luiz de Souza.

Deixo um agradecimento especial a minha orientadora Elaine Kikuti, pela paciência, por todo o incentivo e pela dedicação do seu tempo precioso ao meu projeto de pesquisa.

Também quero agradecer à Universidade Federal de Uberlândia, em especial meus professores André Santos, Anizio, Bogado, Dinelli, Flash, Gilberto, Hugo, Bogado, Regina, Renata, Rosana e Panatieri e a todo corpo docente do ICENP pelo elevado conhecimento passado a mim. Agradeço também o grupo LAMEP por todo suporte a mim oferecido.

Agradeço também aos meus amigos e colegas de laboratório por todo suporte e por compartilharem dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com o espírito colaborativo. Em especial ao Guilherme, Marcos, e Lauro, por se disporem do seu valioso tempo para colaborem com o trabalho mesmo que indiretamente, foram essenciais.

Agradeço ao Igor por todo companheirismo e aos meus amigos que estiveram compartilhando comigo toda as dificuldades e alegrias da universidade e da vida, em especial Ellen, Maycon, Larrisa, Evellyn, Ana Maria, Galete, Mirela, João e Lucas e a todos os meus amigos e colegas da IX turma da Química, obrigada por tudo.

Meus agradecimentos a todos que de alguma maneira foram presentes em minha vida e da minha jornada universitária, mesmo que aqui não foram citados, tenho em meu coração uma enorme gratidão por cada um/uma.

EPÍGRAFE

*As pessoas são só cinzas de estrelas mortas.
Somos um conjunto de átomos que ficam juntos
por um breve período, e depois... nos desfazemos.
Quando tudo isso terminar, e nos dispersarmos
pelo nada novamente, teremos um novo começo. É
como ter nossos pecados apagados.*

(A Química que Há Entre Nós)

RESUMO

Os derivados da celulose como o acetato butirato de celulose (CAB) dispõe de vantagens como, bom custo benefício quando comparado aos demais polímeros, boa processabilidade na forma de filmes com a formação de matrizes estáveis para produção de compósitos/biocompósitos e boa estabilidade térmica. O CAB foi escolhido para o presente trabalho como matriz para o desenvolvimento de um compósito condutor para aplicação como sensor eletroquímico. A estratégia para preparação do compósito foi utilizar o preparo de soluções do polímero na presença de um plastificante e um não, seguido da dispersão do grafite, seguido da formação do filme por evaporação de solvente. Para tal, realizou-se o estudo das proporções de solvente (acetona, diclorometano e clorofórmio), não solvente (água), plastificante (PEG), massa de CAB e grafite utilizando planejamento experimental. Os compósitos foram avaliados com relação a fragilidade durante o manuseio e ao aspecto visual. Além disso foram caracterizados por medidas de espessura e por voltametria cíclica. Constatou-se que a condição de preparo para o compósito condutor utilizando 50% m/m (CAB/grafite), 8,0 mL de solvente (1,0 mL de diclorometano/7,0 mL de acetona), e não solvente (0,2 mL de água) e 0,3 mL de PEG, controlando a evaporação de solvente possibilitou a obtenção de um material com características adequadas com relação a fragilidade durante o manuseio e resposta eletroquímica. O compósito preparado é estável e o processamento realizado apresentou boa repetibilidade. Considerando as propriedades eletroquímicas, o teste com a solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ mostrou resposta positiva uma vez que o compósito utilizado como eletrodo de trabalho responde linearmente com o aumento da concentração da solução. Este resultado é muito promissor pois mostra que o compósito produzido tem grande potencial para aplicação como sensor eletroquímico.

Palavras chave: Acetato butirato de celulose, grafite, compósito e sensor eletroquímico

ABSTRACT

Cellulose derivatives such as cellulose acetate butyrate (CAB) have advantages such as good cost-benefit when compared to other polymers, good processability in the form of films with the formation of stable matrices for the production of composites/biocomposites, and good thermal stability. CAB was chosen for this study as a matrix for the development of a conductive composite for application as an electrochemical sensor. The strategy for preparing the composite was to use the preparation of polymer solutions in the presence of a plasticizer and a non-solvent, followed by the dispersion of the graphite, followed by the formation of the film by solvent evaporation. To this end, the study of the proportions of solvent (acetone, dichloromethane, and chloroform), non-solvent (water), plasticizer (PEG), CAB mass, and graphite was used using experimental planning. The composites were evaluated for fragility during handling and visual appearance. Besides, they were characterized by thickness measurements and cyclic voltammetry. It was found that the preparation condition for the conductive composite using 50% m/m (CAB/graphite), 8,0 mL of solvent (1,0 mL of dichloromethane / 7,0 mL of acetone), and non-solvent (0,2 mL of water) and 0,3 mL of PEG, controlling solvent evaporation, made it possible to obtain a material with adequate characteristics concerning fragility during handling and electrochemical response. The prepared composite is stable and the processing performed showed good repeatability. Considering the electrochemical properties, the test with the aqueous solution of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ showed a positive response since the composite used as the working electrode responds linearly with the increase in the concentration of the solution. This result is very promising because it shows that the composite produced has great potential for application as an electrochemical sensor.

Keywords: Cellulose butyrate acetate, graphite, composite and electrochemical sensor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da simplificada da celulose, com celobiose evidenciada entre colchetes, e terminações redutora e não redutoras.	13
Figura 2. Estrutura do acetato butirato de celulose	15
Figura 3. Estrutura do grafite.....	16
Figura 4. Esquema de formação de membranas porosas pelo Método de Evaporação de Solvente sem o grafite.....	20
Figura 5. Sinal de excitação em voltametria cíclica	21
Figura 6. Representação esquemática da resposta obtida para a técnica de voltametria cíclica para um processo reversível.....	22
Figura 7. Sistema de preparação do material compósito de acetato butirato de celulose e grafite.	26
Figura 8. Esquema simplificado conforme a realização das medidas eletroquímicas....	27
Figura 9. Biopolímeros preparados com os diferentes 8 mL dos solventes puros, 0,5 mL de não solvente (água) e acetato butirato de celulose. (9-A) acetona (CAB-Acetona). (9-B) clorofórmio (CAB-Clorofórmio) (9-C) diclorometano (CAB-Diclorometano).	28
Figura 10. Biopolímeros preparados com diferentes proporções de solventes, 0,5mL de não solvente (água) e acetato butirato de celulose. (10-A) matriz biopolimérica preparada com uma proporção 7,0 mL de Diclorometano e 1,0 mL de Acetona (CAB-A). (10-B) mesma proporção de solventes, 4,0 mL de Diclorometano e 4,0 mL de Acetona (CAB-B). (10-C) proporção de 7,0 mL de Acetona e 1,0 mL de Diclorometano (CAB-C).	29
Figura 11. Compósitos de acetato butirato de celulose, 0,5 mL de não solvente, grafite e diferentes proporções de solvente. (11-A) 7,0 mL de Diclorometano e 1,0 mL de Acetona (CAB-A.1). (11-B) 7,0 mL de Acetona e 1,0 mL de Diclorometano (CAB-C.1). (Imagens da interface em contato com ar)	30
Figura 12. Compósitos de acetato butirato de celulose obtidos mantendo as quantidades de não solvente(água) e grafite, variando as proporções de solventes. (12-A) 6,0 mL de Diclorometano, 2,0 mL de Acetona. (CAB-A.2). (12-B) 4,0 mL de Acetona, 4,0 mL de Diclorometano (CAB-B.2). (12-C) 6,0 mL de Acetona, 2,0 mL de Diclorometano (CAB-C.2). (Imagens da interface em contato com ar).	30
Figura 13. Interfaces dos compósitos (13-A) (CAB-A.2); (13-B) (CAB-B.2); (13-C) (CAB-C.2) que ficam em contato com a placa de Petri, com proporções já descritas na Tabela 1 do procedimento experimental. (Imagens da interface em contato com a placa de Petri).....	31
Figura 14. Esquema de formação de membranas porosas pelo Método de Evaporação de Solvente com grafite.....	31
Figura 15. Teste de condutividade com uma lâmpada LED conectada a uma bateria...	32
Figura 16. Flexibilidade do compósito condutor CAB-C.1.5.	34
Figura 17. Voltamogramas cíclico dos compósitos com diferentes proporções de solventes em solução de KCl 1 mol L ⁻¹ , a 100 mV s ⁻¹ e potencial variando de -0,20	

V a +0,80V.....	38
Figura 18. Voltamogramas cíclico em solução de 3mmol L ⁻¹ de [K ₄ Fe(CN) ₆] em KCl 1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ e potencial variando de -0,20V a +0,80V dos compósitos com diferentes proporções de solventes estudados.....	39
Figura 19. Voltamogramas cíclico dos compósitos preparados de acordo com o planejamento em solução de KCl 1 mol L ⁻¹ , a 100 mV s ⁻¹ e potencial variando de -0,20V a +0,80V.....	39
Figura 20. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3mmol L ⁻¹ de [K ₄ Fe(CN) ₆] em KCl 1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ e e potencial variando de -0,20 V a +0,80V.....	41
Figura 21. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3mmol L ⁻¹ de [K ₄ Fe(CN) ₆] em KCl 1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ e e potencial variando de -0,20 V a +0,80V, de compósitos condutores de lotes diferentes, de composição CAB-C.1.6.....	42
Figura 22. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3mmol L ⁻¹ de [K ₄ Fe(CN) ₆] em KCl 1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ e potencial variando de -0,20 V a +0,80V. Compósitos condutores CAB-C.1.5 de lotes com e sem controle de evaporação.	43
Figura 23. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3m mol L ⁻¹ de [K ₄ Fe(CN) ₆] em KCl 1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ e potencial variando de -0,20 V a +0,80V. Compósito condutor CAB-C.1.5(lote 2 com controle de evaporação;3 cortes diferentes).	44
Figura 24. 50 voltamogramas cíclicos registrados em 1,0 mol L ⁻¹ de KCl e 10 mmol L ⁻¹ de K ₄ [Fe(CN) ₆]. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	45
Figura 25. Voltamogramas cíclicos registrados em 1,0 mol L ⁻¹ de KCl e 3mmol L ⁻¹ de K ₄ [Fe(CN) ₆] em diferentes velocidades de varredura.....	45
Figura 26. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1 mol L ⁻¹ e diferentes concentrações de ferrocianeto: (—) Branco; (—) 1,0; (—) 2,0;(—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—) 7,0; (—) 8,0; (—) 9,0; (—) 10,0 mmol L ⁻¹ . $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Curva de calibração.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição detalhada das matrizes poliméricos e compósitos produzidos. .	25
Tabela 2. Composição dos compositos produzidos com mesma proporção de solvente (7:1 de Acetona:Diclorometano) e seus devidos códigos de identificação.....	25
Tabela 3. Composição dos compósitos produzidos com a variação das proporções de grafite, e não solvente e suas devidas características.	33
Tabela 4. Médias das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos com grafite sem adição de PEG.	35
Tabela 5. Médias das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos com grafite e adição de diferentes quantidades de PEG sem controle de evaporação.....	35
Tabela 6. Médias das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos obtidos em preparações diferentes.	36

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAB	Acetato Butirato de Celulose
PEG	Polietilínoglicol
VC	Voltametria Cíclica
I_{pa}	Corrente de pico anódica
I_{pc}	Corrente de pico catódica
E_{pa}	Potencial anódico
E_{pc}	Potencial catódico
d.c	Direct current (Corrente continua)
a.c	Alternative current (Corrente alternada)
PE	Ponto de ebulição

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
1.1 CELULOSE E DERIVADOS CELULÓSICOS	13
1.1.1 Acetato Butirato de Celulose.....	15
1.2 GRAFITE	16
1.3 COMPÓSITOS	17
1.4 SENSORES	18
1.5 TÉCNICAS UTILIZADAS.....	19
1.5.1 Processamento do compósito	19
1.5.2 Eletroquímica	20
1.5.2.1 Voltametria cíclica	21
2 OBJETIVOS.....	23
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
3.1 PREPARAÇÕES DOS COMPÓSITOS CONDUTORES.....	24
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO CONDUTOR	26
3.2.1 Aspectos físicos.....	26
3.2.3 Caracterização eletroquímica	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.2 MEDIDAS DE ESPESSURA	34
4.3 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	37
CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Os avanços recentes nas técnicas de preparação de materiais, proporcionaram oportunidades significativas para o uso de recursos renováveis e o desenvolvimento de compósitos poliméricos condutores, de fontes ambientalmente amigáveis. Dentre os materiais poliméricos de interesse, os derivados celulósicos têm despertado bastante interesse, pois, a funcionalização e as técnicas de modificação vêm aprimorando drasticamente o desempenho destes biomateriais.

Os derivados esterificados da celulose têm elevado potencial para diversas aplicações por possuírem características como custo benefício quando comparado a polímeros provenientes de fontes não renováveis, processabilidade na forma de filmes com a formação de matrizes estáveis, para produção de compósitos, e boa estabilidade térmica. Devido a estas características, vem sendo utilizados como matrizes para sensores fotoelétricos, ópticos e biossensores (GRIESHABER D. *et al.* 2008).

Entretanto, a baixa condutividade elétrica não atende à demanda para aplicação em sensores eletroquímicos em termos de sensibilidade (FU, *et al* 2015; BARSANA, *et al.* 2009).

Uma alternativa viável é a modificação do material a partir da combinação de fases de diferentes (matriz e fase dispersa), de modo que cada fase mantém suas características individuais, mas a mistura pode produzir novas características físicas, mecânicas, químicas e/ou biológicas. Estes materiais são os compósitos, e se uma das fases for condutora é possível obter um compósito com propriedades condutoras adequadas para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. (PEREIRA.; SANTANA; TATSUO, 2002; AMAR; MANJUSRI; LAWRENCE, 2005; CÉSPEDES; MARTINEZ-FÀBREGAS; ALEGRET, 1996)

Neste contexto, o propósito do presente trabalho é justamente preparar e caracterizar um compósito para utilização como um sensor eletroquímico a partir de um derivado celulósico, mais especificamente o acetato butirato de celulose (CAB) juntamente com o grafite. O grafite que no caso é utilizado como fase dispersa condutora, e o acetato butirato de celulose como matriz polimérica. Nos tópicos seguintes, uma breve fundamentação teórica será feita para contextualizar melhor o presente trabalho.

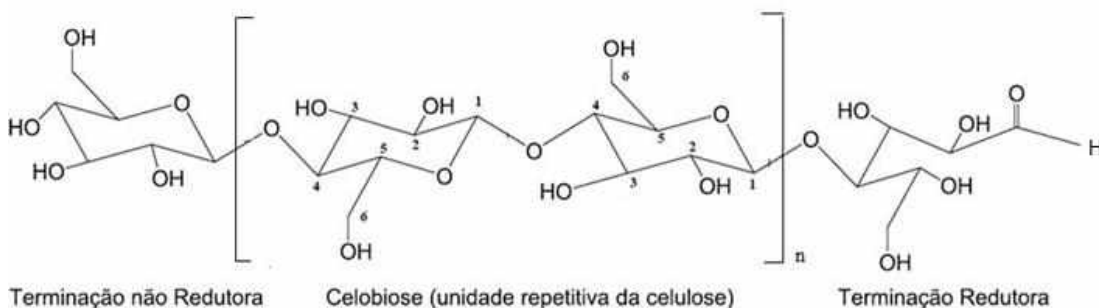
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 CELULOSE E DERIVADOS CELULÓSICOS

No ano de 1838, o químico francês Anselme Payen denotou que as paredes celulares de uma grande parte de plantas são formadas de uma mesma substância. Posteriormente, conseguiu especificar e afirmar que esta possui fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$. É válido ressaltar que Hermann Staudinger foi o pioneiro em conceituar as macromoléculas e a celulose no século passado. Uma macromolécula, é composta essencialmente da polimerização de varias subunidades menores chamadas monômeros (EERO; TEKLA; MONIKA, 2006; KLEMM *et al.*, 2005; HAGE 1998).

Atualmente, sabe-se que a celulose é um dos componentes predominantes nas fibras vegetais, e que se trata de um polímero que possui várias unidades monoméricas de β -D-glucose ligadas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas, e estabelece cadeias extremamente lineares com grande massa molecular e grau de polimerização de até 15000 (FLAUZINO NETO, W. P. 2012). É válido frisar que a cadeia polimérica da celulose possui reatividade diferente em suas extremidades, uma vez que, uma delas possui um grupo COH (carbono 4), com extremidade redutora, e não redutora na extremidade oposta, onde há um grupo também de COH (carbono 1) livre redutora (KLEMM *et al.*, 2005). A Figura 1 ilustra a estrutura de uma das unidades monoméricas que se repetem na estrutura da celulose, esta estrutura é conhecida como celobiose (SILVA, A. ;SILVA, E., 2003).

Figura 1. Estrutura da simplificada da celulose, com celobiose evidenciada entre colchetes, e terminações redutora e não redutoras.



Fonte: Adaptado de KLEMM, DIETER *et al.* 2005

Na sua forma natural, a celulose é insolúvel em grande parte dos solventes, isto

pode ser explicado pelas fortes interações intermoleculares de hidrogênio entre as cadeias da celulose. No entanto, a celulose vem sendo modificada, principalmente através de reações químicas, com o intuito de aperfeiçoar algumas características para melhorar o aproveitamento deste polímero natural tão rico (SENNA, 2011).

No ramo industrial, a celulose em sua grande maioria, é destinada à produção de papel, papelão e afins. Contudo, o algodão possui fibra composta majoritariamente de celulose, e é muito utilizada na indústria têxtil. Seus derivados também têm espaço na fabricação de hidrogéis, microcápsulas, filmes, reforço de compósitos, dentre outros (SOUZA; ANDREANI; VALADARES; 2015).

Um fato a ser considerado é a necessidade de um olhar mais atento em relação à degradação ambiental de materiais em geral nos dias atuais. A celulose, seus derivados, vem ganhando espaço em diversas áreas da pesquisa e da indústria por serem obtidos de fontes renováveis e possuírem propriedades mecânicas e térmicas promissoras (CLÉCIO; GRAÇA; CARDOSO, 2016; SENNA, 2011).

Na busca de novas tecnologias, as pesquisas com celulose abrangem desde a indústria mais rudimentar como a de papel e têxtil para melhoria de seus produtos, até pesquisas dentro das universidades, que buscam materiais tecnológicos para as mais variadas aplicações. Exemplos com diversas utilidades que vem sendo estudados, são a nanocelulose e nanofibra de celulose. A nanocelulose é aplicada desde a indústria alimentícia até a automotiva (COLOMBO, 2018). A nanofibra de celulose, têm sido bastante promissora, por este material ser usado em dispositivos optoeletrônicos flexíveis, membranas porosas para purificação de água, filmes de barreiras a gás retardadores de fogo, e terem potencial para serem usados como sensores, biossensores, atenuadores de radiações eletromagnéticas, filmes eletricamente condutores e flexíveis, pois além de ser uma fonte renovável e abundante apresenta excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica, alta área superficial específica e resistência química (NIZAM *et al.*, 2020; GOPAKUMAR *et al.*, 2018).

Os ésteres de celulose são exemplos de derivados celulósicos que apresentam vantagens sobre a celulose, visto que podem ser processados em um estado fundido, e são mais solúveis que a celulose, uma vez que a celulose é insolúvel em diversos solventes por causa das ligações de hidrogênio formadas na própria molécula. Portanto, eles possuem seu espaço na pesquisa e na indústria, especialmente acetato de celulose, propionato de acetato de celulose e acetato butirato de celulose (KOSAKA, 2008).

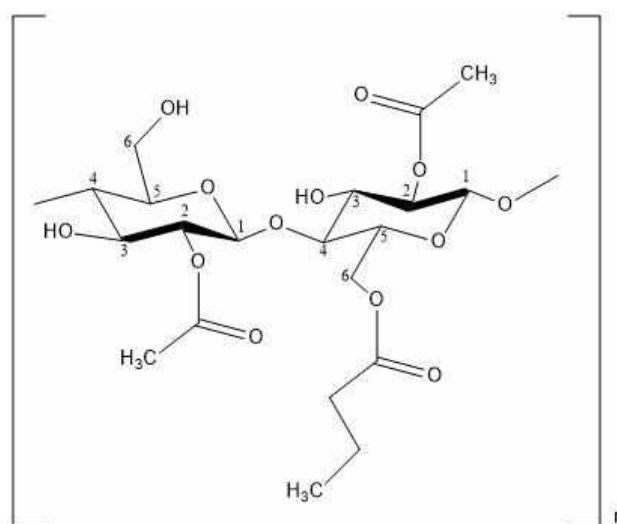
O acetato de celulose vem sendo empregado em pesquisas na preparação de

matrizes para liberação controlada, que abrangem desde a indústria farmacêutica, fertilizantes e até mesmo biomédica (FERREIRA *et al.* 2019). Em virtude das vantagens apresentadas como a solubilidade e procesamento, o éster de celulose, foi avaliado o uso do acetato butirato de celulose, para o estudo em questão.

1.1.1 Acetato Butirato de Celulose

Uma forma de modificar a celulose é através de reações químicas, para obter derivados da celulose com um melhor desempenho (CANEVAROLO, 2006). De modo genérico, a celulose é geralmente esterificada para produzir os ésteres de celulose e dentre estes o acetato butirato de celulose. A Figura 2 apresenta uma estrutura simplificada do CAB.

Figura 2. Estrutura do acetato butirato de celulose



Fonte: AMBRÓSIO, ISABELA S, 2019

Os derivados celulósicos como o propionato de acetato de celulose (CAP) e acetato butirato de celulose, (CAB) são miscíveis com uma variedade de poliésteres como polietilenoglicol (PEG), poli (tetrametileno glutarato) (PTG) ou co-valerato de poli-hidroxibutirato (PHBV) (EDGAR *et al.*, 2001). Esta miscibilidade é bastante vantajosa, uma vez que blendas de polímeros vem sendo cada vez mais estudadas para obtenção de melhores materiais que visam obter propriedades que de maneira geral não se encontra unicamente em um polímero (QUENTAL *et al.* 2010).

Do mesmo modo que o acetato de celulose (CA), o acetato butirato de celulose

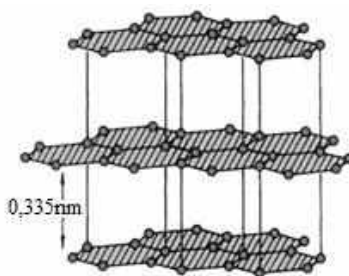
(CAB) também vem sendo cada vez mais estudado. Dentro do ramo industrial o CAB já é utilizado na formulação de revestimentos metálicos na indústria automotiva, para aumentar a viscosidade da mesma e auxiliar na orientação das partículas metálicas do revestimento a ser aplicado. Além disso, o CAB é empregado como um agente promotor de retenção de cor, flexibilidade e resistência a umidade e ao intemperismo no ramo de tintas decorativas. Já na pesquisa, os destaques são os meios de sintetizar e caracterizar o CAB, e algumas aplicações como, por exemplo a construção de colunas cromatográficas (KOSAKA, 2008; AMBRÓSIO, 2019). O acetato butirato de celulose tem sido selecionado também para alguns estudos de membrana em relação a seus aspectos de caracterização na construção de membranas (SABDE, *et al.* 1997).

A partir deste ponto de vista, e considerando a não condutividade do CAB, incorporou-se o grafite ao CAB (utilizando algumas técnicas que serão posteriormente descritas) de modo a atribuir uma característica condutora ao material composto descrito no presente trabalho.

1.2 GRAFITE

Dentre as várias formas alotrópicas que o carbono apresenta, como, por exemplo diamante, grafite e fulereno (estas que se diferem devido ao arranjo geométrico), o grafite é muito predominante devido às suas particularidades. Geralmente é também chamado de grafita, possui uma hibridização sp^2 e um carbono que é ligado com outros três átomos iguais formando assim uma estrutura hexagonal plana. Com uma separação de 0,335 nm, a sobreposição dessas estruturas bidimensionais, somente se estabelecem devido à atração das interações de Van Der Waals. A Figura 3 apresenta uma ilustração simples da estrutura do grafite (CHUNG, 2002; ZARBIN; ORTHA, 2019).

Figura 3. Estrutura do grafite



Fonte: adaptado da referência: PIERSON, H. O 1993.

Algumas de suas propriedades importantes são: a condutividade elétrica e térmica; sua habilidade de acomodar íons, átomos e moléculas entre suas camadas; seu ponto de fusão alto de cerca de 3650 °C. Estas propriedades possibilitam que o grafite seja amplamente utilizado na indústria de materiais refratários e cerâmicas, na metalurgia como um aditivo, em motores elétricos, eletrodos e baterias, como lubrificante, dentre outros. Além disso, vem sendo estudado e empregado como aditivo em polímeros naturais e sintéticos com finalidades condutoras e retardante térmico, e essas são apenas algumas das diversas funcionalidades do grafite (CHUNG, 2002).

O carbono tem sido empregado na incorporação de materiais para melhorias das medidas eletroanalíticas. Barsan e colaboradores (2009) atribuem essa utilização ao fato de eletrodos compósitos de grafite possuírem características úteis e específicas, como um bom sinal para o ruído, alta resistência mecânica, relativa simplicidade na preparação, renovação de superfície e baixo custo de fabricação.

1.3 COMPÓSITOS

Em um contexto geral, um compósito é um material constituído por dois ou mais materiais que apresentam diferenças químicas e físicas que quando combinados apresenta propriedades distintas do material original. Estes materiais estão separados por uma interface distinta. Um material compósito é composto por 3 fases: a matriz contínua, a fase dispersa envolta pela matriz contínua e a interface entre as duas fases (AMAR; MANJUSRI; LAWRENCE, 2005).

Além disso, a utilização de materiais provenientes unicamente de fontes não renováveis para obtenção de compósitos contribuem para o aumento de problemas ambientais, pois geralmente demoram anos para se decompor e muitas vezes não se tem descarte adequado com reaproveitamento ou reciclagem. Desta forma, os compósitos vêm ganhando cada vez mais espaço na indústria e na pesquisa para minimizar alguns problemas ambientais (BRITO, *et al.* 2011; AMAR; MANJUSRI; LAWRENCE, 2005).

Alguns compósitos produzidos a partir de matrizes naturais como milho, quitina, celulose e estas matrizes podem ser chamadas de biopolímeros (BRITO, *et al.* 2011). Uma dificuldade para se produzir um biocompósito está no fato de se utilizar somente matrizes naturais com propriedades próximas aos compósitos a base de petróleo por exemplo. Uma das soluções que vêm sendo apontada é a obtenção de compósitos que possuem um alto teor da matriz de fontes naturais (AMAR; MANJUSRI; LAWRENCE,

2005).

Neste contexto, a preparação de compósitos de derivados celulósicos com materiais condutores tem apontado como uma alternativa viável para o desenvolvimento de sensores mais sensíveis, de maior confiabilidade e com baixa toxicidade. Os materiais condutores utilizados na preparação de compósitos celulósicos condutores são polímeros condutores, nanopartículas metálicas, dióxido de titânio, grafite, etc (FU, *et al.* 2015; BARSAN, *et al.* 2009; MULLER, *et al.* 2013; ZHANG, *et al.* 2010; MANIRUZZAMAN; JANG; KIM, 2012).

Segundo Pereira e colaboradores (2002) compósitos condutores têm sido utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos com excelentes resultados, e por este e outros fatores, objetivou-se o desenvolvimento do trabalho em pauta.

1.4 SENSORES

Um sensor é um dispositivo que fornece informações sobre propriedades físicas ou químicas do sistema. Portanto, um sensor físico é um dispositivo que fornece informações sobre uma propriedade física do sistema. Já um sensor químico é um dispositivo que transforma informações químicas em um sinal analiticamente útil. Isso pode ser feito, por exemplo, variando a concentração de um componente da amostra específica para a análise da composição total. As informações químicas, mencionadas acima, podem se originar de uma reação química do analito ou de uma propriedade física do sistema investigado (GRIESHABER D. *et al.* 2008).

Os sensores químicos contêm duas unidades funcionais básicas: uma parte do receptor e uma parte do transdutor. Na parte do receptor de um sensor, a informação química é transformada em uma forma de energia que pode ser medido pelo transdutor. A parte do transdutor é capaz de transformar a energia que transporta a informação química sobre a amostra em um sinal analítico útil. O transdutor, geralmente, não apresenta seletividade (GRIESHABER D. *et al.* 2008).

A parte receptora dos sensores químicos que apresenta seletividade pode ser baseada em vários princípios. O princípio físico é aquele em que não ocorre reação química, por exemplo, medidas de absorbância, índice de refração, condutividade, temperatura ou mudança de massa. O princípio químico é aquele em que uma reação química com participação do analito dá origem ao sinal analítico. Já no princípio bioquímico, processo bioquímico é a fonte do sinal analítico (GRIESHABER D. *et al.*

2008).

Os sensores químicos podem ser classificados de acordo com o princípio de funcionamento do transdutor em ópticos, elétricos e eletroquímicos. Os sensores químicos ópticos transformam mudanças de fenômenos ópticos, que são o resultado de uma interação do analito com a parte receptora. Os sensores químicos elétricos são baseados em medidas onde o sinal surge da mudança de propriedades elétricas causada pela interação do analito. Os sensores químicos eletroquímicos transformam o efeito da interação eletroquímica analito – eletrodo em um sinal útil. Tais efeitos podem ser estimulados eletricamente ou podem resultar em uma interação espontânea na condição de corrente zero. Os seguintes subgrupos podem ser distinguidos, voltamétricos, potenciométricos e transistor (GRIESHABER D. *et al.* 2008).

Os sensores eletroquímicos incluem sensores os voltamétricos e os amperométricos, nos quais a corrente é medida em modo *d.c.* ou *a.c.* Neste subgrupo estão inclusos os sensores baseados em eletrodos quimicamente inertes, eletrodos quimicamente ativos e eletrodos modificados. Isso ocorre porque os eletrodos exercem um papel crucial no desempenho deste sensor, visto que os eventos eletroquímicos são detectados na interface da superfície do eletrodo utilizado para análise. Desta forma, com base na função escolhida de um eletrodo específico, o material do eletrodo, sua modificação de superfície ou suas dimensões influenciam muito sua capacidade de detecção (GRIESHABER D. *et al.* 2008).

Assim, a combinação do CAB e do grafite para formação do compósito condutor vem mostrando características de sensor promitente quando utilizado como eletrodo de trabalho, nas investiações eletroquímicas utilizando a voltametria cíclica, até então realizada.

1.5 TÉCNICAS UTILIZADAS

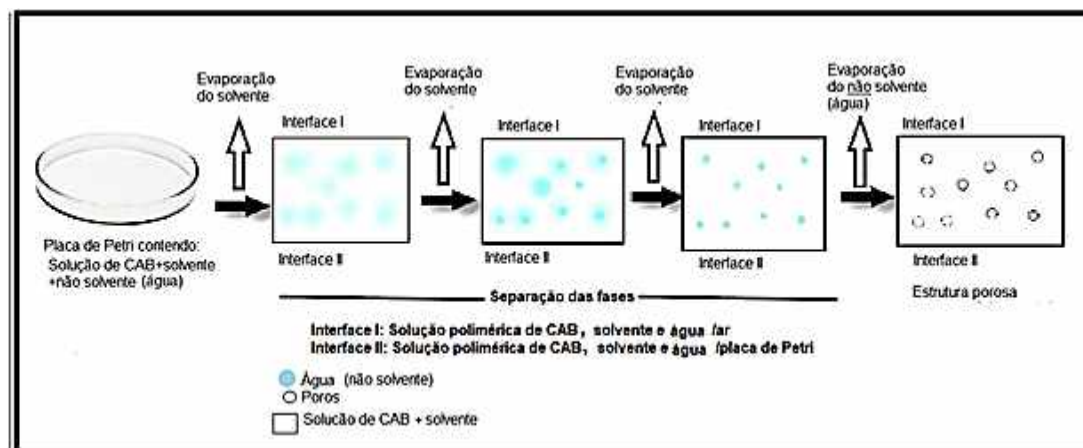
1.5.1 Processamento do compósito

Em 2012 foi publicada uma patente que descreve a produção de um material eletrólido a base de acetato de celulose/grafite, denominada celulose eletricamente condutora tem inúmeras vantagens incluindo bom custo benefício devido a sua, biodisponibilidade e não causarem danos ao meio ambiente. O processo de fabricação resultou em materiais compósitos com superfícies uniformes. 15 eletrodos foram

produzidos por batelada. Os eletrodos foram usados sem qualquer modificação ou etapa de pré-tratamento de superfície para determinação de misturas complexas de biomoléculas do tipo dopamina e ácido úrico usando a técnica de pulso diferencial, demonstrando resultados satisfatórios (NECTOUX *et al.* 2012).

Um estudo prévio foi realizado para a preparação do compósito condutor. O preparo do compósito foi adaptado do trabalho descrito por inicialmente por Kesting, apresentou um método para a formação de membranas a base polimeros. Este processo de maneira sucinta, consiste na evaporação do solvente e posteriormente, do não solvente resultando em materiais com uma estrutura porosa (FERREIRA, *et al.* 2019). A Figura 4 mostra um esquema de formação de membranas porosas por este método

Figura 4. Esquema de formação de membranas porosas pelo Método de Evaporação de Solvente sem o grafite.



Fonte: Adaptado de PHAECHAMUD, T., CHITRATTHA, S. 2016.

Na Figura 4 é possível observar que quando a mistura é colocada para evaporação na placa de Petri, o solvente evapora, o não solvente fica em algumas regiões e é evaporado por último formando os poros após sua evaporação total. Partindo desta ideia, o estudo foi realizado utilizando apenas o CAB, e posteriormente CAB com grafite, uma vez que o objetivo do trabalho produzir compósitos condutores.

1.5.2 Eletroquímica

A eletroquímica vem sendo utilizada como um excelente instrumento para estudar sistemas, em uma variedade de campos de pesquisa, dentre eles, os ramos da eletrônica, ciência dos materiais e biotecnologia. Em meio aos diferentes métodos eletroquímicos

existentes, a voltametria, nas suas diversas formas, é talvez uma efetiva técnica para estudar sistemas redox, além da sua vasta utilidade em eletroanálise (QUINTINO, 2003).

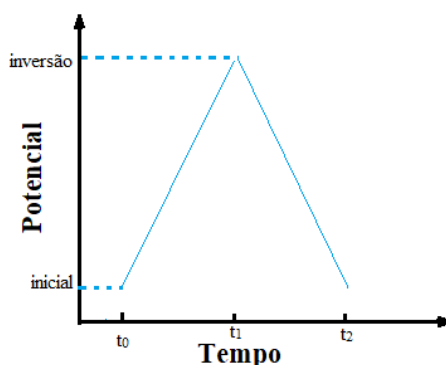
1.5.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica amplamente aplicada nos mais diversos fins, inclusive na caracterização de sensores eletroquímicos. Ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos, etc. (SKOOG, D.A *et al.* 2008)

Geralmente o sistema utilizado é composto por potenciostato, onde são controlados os parâmetros experimentais, e uma célula eletroquímica com um sistema de três eletrodos: um de trabalho (ET), um de referência (ER) e contra eletrodo (CE). É possível dizer que o ET, é o eletrodo mais importante, já que nele acontece a reação de interesse, e pode ser composto dos mais diversos tipos de materiais, no estudo em questão, o mesmo é justamente o compósito condutor de CAB e grafite. A corrente necessária para sustentar a reação é proveniente do contra eletrodo, e a função do eletrodo de referência é permitir o monitoramento do potencial do eletrodo de trabalho (QUINTINO, 2003).

Na VC, em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos (SKOOG *et al.* 2008). Na voltametria cíclica o potencial que se aplica no eletrodo de trabalho corresponde a uma onda triangular (HARRIS, 2003), como apresentado na Figura 5.

Figura 5. Sinal de excitação em voltametria cíclica

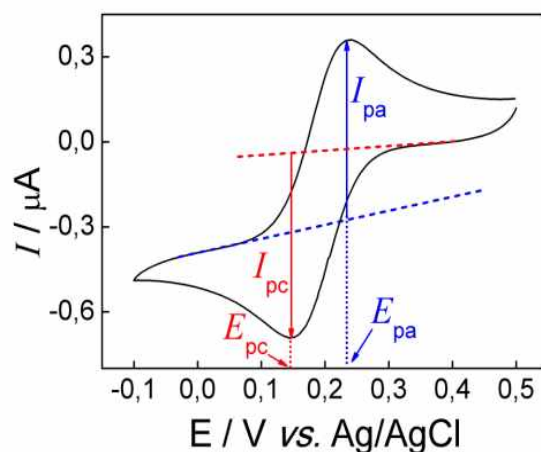


Fonte: Adaptado de SKOOG, D.A *et al.* 2008; HARRIS, D.C. 2003

A Figura 5 apresenta uma onda triangular, utilizada na voltametria cíclica para o

eletrodo de trabalho. Ao aplicar uma rampa de potencial linear entre os tempos t_0 , e t_1 , a rampa é invertida trazendo o potencial ao seu valor no tempo t_2 . Este mesmo ciclo pode ser repetido diversas vezes (HARRIS, 2003). Na voltametria cíclica é possível dizer que os parâmetros que possuem maior importância são o potencial anódico (E_{pa}) e o catódico (E_{pc}) e as correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) (SKOOG, *et al.* 2008). A Figura 6 apresenta um voltamograma cíclico, indicando cada parâmetro citado.

Figura 6. Representação esquemática da resposta obtida para a técnica de voltametria cíclica para um processo reversível.



Fonte: PAIOLA, I. F *et al.* 2017.

A voltametria cíclica é obtida a partir da determinação de uma janela de potencial ou de um intervalo de varredura, no qual os valores de potencial e corrente são registrados simultaneamente em uma curva. O potencial é repetido ciclicamente entre os valores extremos de potencial aplicado, partindo de um potencial inicial a uma determinada velocidade de varredura até que o potencial máximo seja atingido, quando isso acontece, ocorre uma inversão no sentido e o potencial decresce até um valor mínimo revertendo novamente o sentido até a obtenção de um potencial final. (SKOOG, *et al.* 2008; HARRIS, 2003). Esta técnica é bastante útil, e muito utilizada quando o assunto se trata de sensores eletroquímicos, pois, através dela é possível obter informações válidas para qualificar tal.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo desenvolver compósitos de acetato butirato de celulose e grafite para aplicação como sensor eletroquímico.

Para alcançar o objetivo principal desta proposta, foram realizadas as seguintes etapas:

- ✓ Preparação e o estudo das matrizes poliméricas com intuito de melhorar a solubilidade do CAB, empregando o método de evaporação de solvente;
- ✓ Realizar um estudo para encontrar a melhor condição de preparação dos compósitos.;
- ✓ Realizar a caracterizações comparando os aspectos relacionados a robustez (fragilidade durante o manuseio do compósito), medidas de espessura, e medidas eletroquímicas por voltametria cíclica.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÕES DOS COMPÓSITOS CONDUTORES

Os compósitos condutores foram preparados a partir da metodologia descrita na literatura (BARSAN *et al.* 2009; ROCHA, 2013) e registrada na patente BR 10 2012 007655-1 (NECTOUX, *et al.* 2012) com adaptações para o butirato acetato de celulose que são descritas abaixo.

As proporções iniciais de biopolímero, grafite solvente e não solvente inicialmente utilizadas foram selecionadas por meio de estudos prévios realizados no grupo de pesquisa LAMEP empregando o acetato de celulose para preparação dos compósitos condutores.

Como acetato butirato de celulose possui propriedade diferentes do acetato de celulose, nesta primeira etapa foi realizada a investigação para escolha do melhor solvente separadamente, acetona(PE: 56°C), clorofórmio (PE: 62°C) e diclorometano(PE: 40°C), e depois a mistura de solventes em diferentes proporções para produzir matrizes biopoliméricas com características adequadas para preparação do compósito condutor (PE:ILO International Chemical Safety Cards (ICSC)).

Desta forma, para a primeira etapa de estudo de solubilização do biopolímero (CAB), utilizou-se 0,5 g de acetato butirato de celulose que foi dissolvido em 8 mL de solvente puro ou mistura de solvente e 0,5 mL de não solvente (água). Para tal, foi montando um sistema fechado utilizando um Erlenmeyer de 50 mL com auxílio de uma rolha, que foi mantido sobre agitação magnética constante por 2 horas. Após a agitação, a mistura foi espalhada uniformemente sobre uma placa de Petri com 8 cm de diâmetro.

Após a escolha do solvente que produziu a melhor matriz de biopolímero com características adequadas, utilizou-se o mesmo sistema e procedimento para preparar o compósito condutor de acetato butirato de celulose/grafite, adicionando uma etapa complementar no procedimento descrito acima, onde foi feito a adição de 0,5 g de grafite e agitação por mais 15 min antes do espalhamento da mistura sobre a placa de Petri. Um plástico filme contendo pequenos furos foi colocado sobre a placa de Petri para o controle da evaporação. Posteriormente, essa placa foi colocada em ambiente fechado em atmosfera de solvente.

As matrizes de biopolímeros e compósitos produzidos nesta etapa foram codificados para facilitar o reconhecimento durante a realização do trabalho e as

discussões. Os códigos e suas composições detalhadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição detalhada das matrizes poliméricas e compósitos produzidos.

Código	Acetato Butirato de Celulose (g)	Solvente (mL)	Não solvente- água (mL)	Grafite (g)
CAB-Acetona	0,5016	8,0 Acetona	0,5	-
CAB-Clorofórmio	0,5004	8,0 Clorofórmio	0,5	-
CAB-Diclorometano	0,5006	8,0 Diclorometano	0,5	-
CAB-A	0,5083	7,0Dicloro/1,0Acetona	0,5	-
CAB-B	0,5084	4,0Dicloro/4,0 Acetona	0,5	-
CAB-C	0,5078	7,0 Acetona/1,0Dicloro	0,5	-
CAB-A.1	0,5040	7,0 Dicloro/1,0Acetona	0,5	0,5002
CAB-C.1	0,5006	7,0 Acetona/1,0Dicloro	0,5	0,5091
CAB-A.2	0,5050	6,0Dicloro/2,0Acetona	0,5	0,5061
CAB-B.2	0,5011	4,0Dicloro/4,0 Acetona	0,5	0,5026
CAB-C.2	0,5024	6,0Acetona/2,0Dicloro	0,5	0,5024

Fonte: Autoria própria

Como apresentado na Tabela 1, nesta etapa inicial foram preparadas 11 compósitos, entretanto, ainda não foi possível obter um material com característica adequada para ser utilizado como eletrodo, mais especificamente, em todas as produções os compósitos se mostravam de alguma maneira, ter uma fragilidade durante o manuseio, e portanto, dificulta a realização de medidas.

Diante da quantidade de variáveis na preparação do compósito e buscando obter a melhor condição, decidiu-se empregar um planejamento experimental para avaliar a quantidade de PEG e a proporção em massa de grafite e acetato butirato de celulose mantendo a proporção de solventes (7:1-Acetona:Diclorometano). As proporções e os devidos códigos de identificação estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição dos compósitos produzidos com mesma proporção de solvente (7:1 de Acetona:Diclorometano) e seus devidos códigos de identificação.

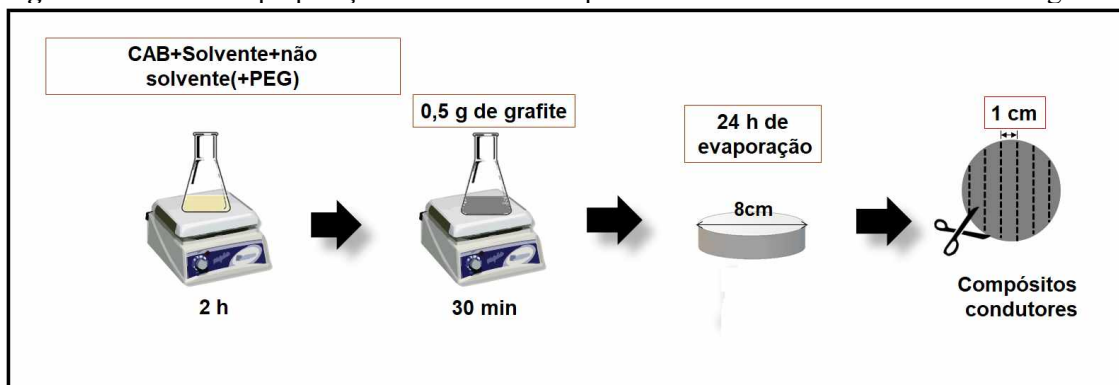
Variáveis (PEG/água)	Código	Porcentagem de massa (%) (grafite/CAB)	(PEG/água)MI
+	CAB-C.1.1	30 /70	0,1PEG/0,4água
-	CAB-C.1.2	30 /70	0,3 PEG/0,2água
o	CAB-C.1.3	30 /70	0,5 PEG
+	CAB-C.1.4	50/50	0,1PEG/0,4água
-	CAB-C.1.5	50/50	0,3PEG /0,2água
O	CAB-C.1.6	50/50	0,5 PEG
+	CAB-C.1.7	80/20	0,1PEG/0,4água
-	CAB-C.1.8	80/20	0,3 PEG/0,2água
O	CAB-C.1.9	80/20	0,5 PEG

Fonte: Autoria própria

O planejamento experimental foi realizado visando diminuir a quantidade de produções, fazendo variações das condições extremas (maior e menor quantidade de grafite/CAB, bem como o estudo da utilização de PEG).

Desta forma, foi possível obter os eletrodos de trabalho e a Figura 7 ilustra o procedimento acima descrito.

Figura 7. Sistema de preparação do material compósito de acetato butirato de celulose e grafite.



Fonte: Autoria própria

O compósito se forma durante a evaporação do solvente e não solvente por um período de aproximadamente 24 horas, depois é retirado da placa de Petri e cortado em dimensões de 1 cm x 2 cm para ser utilizado como eletrodo de trabalho, obtendo cerca de 8 a 10 compostos condutores (eletrodos) por procedimento realizado.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO CONDUTOR

3.2.1 Aspectos físicos

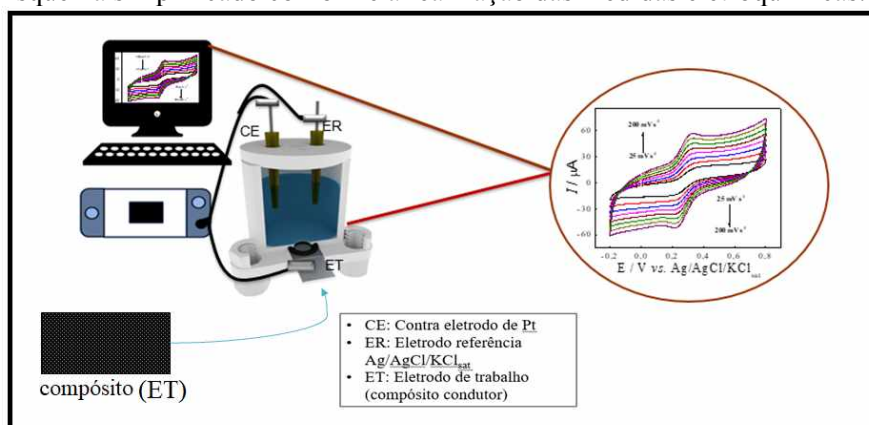
Os materiais compósitos com as diferentes proporções foram avaliados quanto a seus aspectos visuais e robustez/fragilidade durante a manipulação. Outra etapa de caracterização física foi a medida da espessura de cada corte bem como determinação das médias de espessura de cada material produzido. Para este procedimento, foi utilizado um micrômetro digital IP40 0 a 25mm x 0,001mm Digimess® 110.284-NEW.

3.2.3 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica do material compósito condutor produzido foi realizada por voltametria cíclica em diferentes condições. A voltametria cíclica (VC)

fornece informações sobre o comportamento da corrente com a variação do potencial e dos processos de oxidação e redução das espécies eletroativas no conjunto solução-compósito. Para isso utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos sendo eles: *i*) eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto de prata/ $\text{KCl}_{(\text{sat})}$; *ii*) eletrodo de trabalho (ET)-compósito; *iii*) contra eletrodo (CE) de platina. A Figura 8 apresenta um esquema para as medidas eletroquímicas.

Figura 8. Esquema simplificado conforme a realização das medidas eletroquímicas.



Fonte: Autoria própria

As informações sobre o analito são obtidas a partir do registro de corrente em função do potencial aplicado. As medidas foram obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204[©] acoplado a um microcomputador e interfaceado pelo software NOVA 2.1[©].

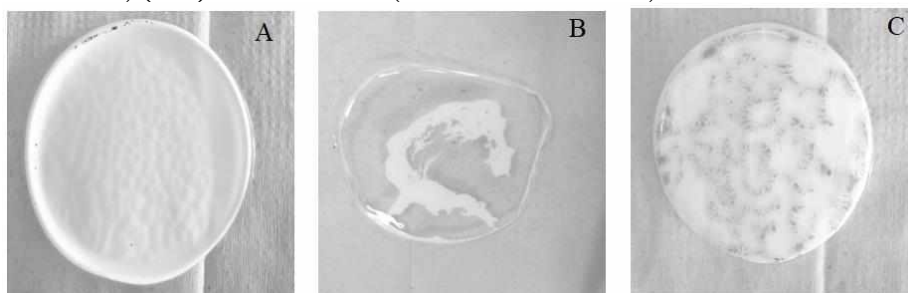
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS E ASPECTOS GERAIS

A escolha do método de evaporação de solvente para preparação do compósito foi realizada visando aumentar a área ativa do eletrodo devido a formação de poros, característica muito importante para obtenção de um sensor eletroquímico. Entretanto, os poros, bem como outras estruturas, possivelmente podem fragilizar o material com relação a quebras durante a manipulação, por isso a investigação da melhor condição de preparo para obtenção deste compósito foi necessária.

Inicialmente, foi realizado o estudo para obtenção das matrizes de biopolímero (apenas do CAB) em diferentes solventes puros. A Figura 9 mostra as matrizes de biopolímero preparados com diferentes solventes puros e água como não solvente (Códigos descritos detalhadamente na Tabela 1).

Figura 9. Biopolímeros preparados com os diferentes 8 mL dos solventes puros, 0,5 mL de não solvente (água) e acetato butirato de celulose. **(9-A)** acetona (CAB-Acetona). **(9-B)** clorofórmio (CAB-Clorofórmio) **(9-C)** diclorometano (CAB-Diclorometano).



Fonte: Autoria própria

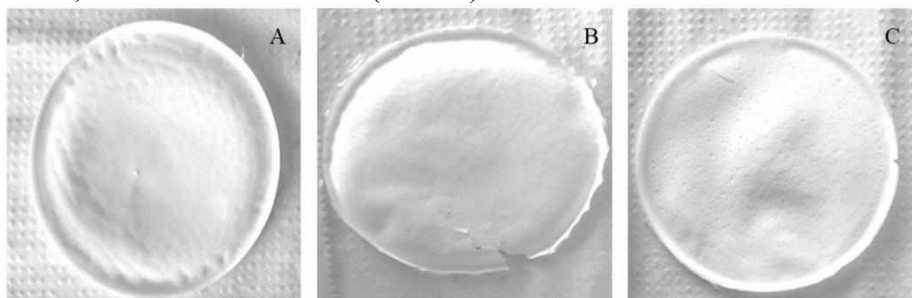
O aspecto opaco (branco), pode estar relacionada ao desvio da luz, causado por poros, estruturas cristalinas, ou outras estruturas, que se formaram durante a formação das matrizes de biopolímero (FERREIRA *et al.* 2019).

Nesse sentido, quando foi analisado o aspecto visual de cada matriz de biopolímero, notou-se que a amostra preparada com clorofórmio (Figura 9-B) tem condições desfavoráveis em comparação com as amostras preparadas em diclorometano (Figura 9-C) e com as amostras preparadas em acetona (Figura 9-A), pois ambas tem

distribuição mais uniforme do aspecto opaco/branco em toda superfície.

Desta forma, foi realizado um estudo da preparação da matriz de biopolímeros utilizando como solvente acetona e diclorometano em diferentes proporções. A Figura 10 mostra imagens das matrizes de biopolímeros preparadas com a variação das proporções dos solventes.

Figura 10. Biopolímeros preparados com diferentes proporções de solventes, 0,5mL de não solvente (água) e acetato butirato de celulose. **(10-A)** matriz biopolimérica preparada com uma proporção 7,0 mL de Diclorometano e 1,0 mL de Acetona (CAB-A). **(10-B)** mesma proporção de solventes, 4,0 mL de Diclorometano e 4,0 mL de Acetona (CAB-B). **(10-C)** proporção de 7,0 mL de Acetona e 1,0 mL de Diclorometano (CAB-C).

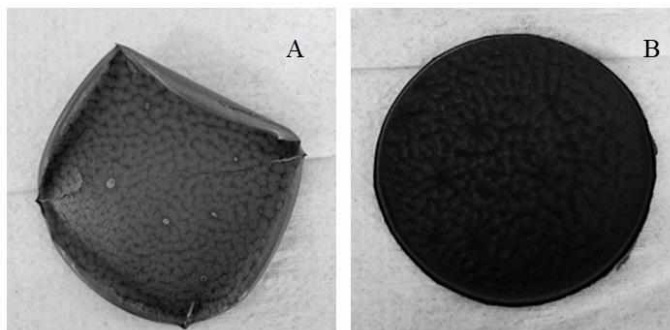


Fonte: Autoria própria

Analisando a Figura 10, o aspecto visual é semelhante e todas parecem porosas. Porém, com relação a resistência a quebra durante a manipulação observou-se que as matrizes de biopolímero preparado com mistura de solventes 7:1 de diclorometano:acetona (Figura 10-A) foi a que apresentou menor resistência à quebra durante a manipulação dentre as três variações. Já a matriz preparada com a mistura de solvente 4:4 de diclorometano:acetona (Figura 10-B) apresentou resistência intermediária à quebra durante a manipulação (a parte fraturada apresentada na parte inferior da Figura 10-B foi causada durante a remoção do biopolímero da placa de Petri) e a matriz preparada com a mistura de solvente 1:7 de diclorometano:acetona (Figura 10-C) apresentou maior resistência à quebra durante a manipulação dentre os três e por isso foi a preparação escolhida para prosseguir os estudos para obtenção do compósito condutor.

Subsequentemente a preparação das matrizes de biopolímeros, os compósitos condutores foram preparados adicionando grafite comercial em diferentes proporções de diclorometano:acetona. A Figura 11 mostra uma imagem da interface que ficou em contato com o ar.

Figura 11. Compósitos de acetato butirato de celulose, 0,5 mL de não solvente, grafite e diferentes proporções de solvente. **(11-A)** 7,0 mL de Diclorometano e 1,0 mL de Acetona (CAB-A.1). **(11-B)** 7,0 mL de Acetona e 1,0 mL de Diclorometano (CAB-C.1). (Imagens da interface em contato com ar)

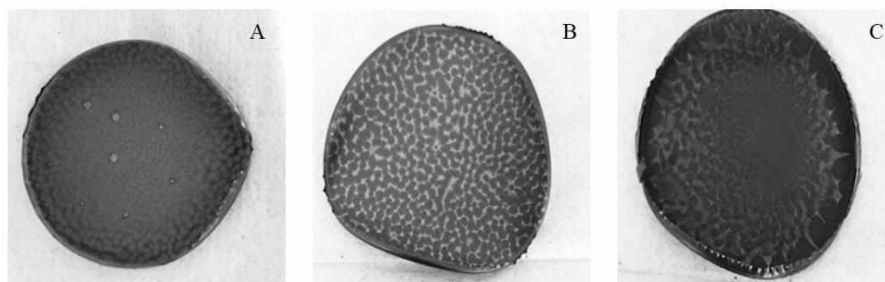


Fonte: Autoria própria

Ambos os compósitos (Figura 11-A e 11-B) quebravam durante a manipulação, entretanto, foi possível observar que o compósito mostrado na Figura 11-A possui um aspecto mais quebradiço quando comparado com o compósito da Figura 11-B. Neste caso é possível dizer que o diclorometano em maior quantidade na preparação do compósito contribui para o aspecto mais quebradiço, possivelmente por ser mais volátil que a acetona.

Para melhorar a análise, variou-se a proporção do solvente, mantendo as demais condições. Nas Figura 12 e 13 são mostradas as imagens obtidas das superfícies dos compósitos da interface em contato com ar e da interface em contato com a placa de Petri, respectivamente.

Figura 12. Compósitos de acetato butirato de celulose obtidos mantendo as quantidades de não solvente(água) e grafite, variando as proporções de solventes. **(12-A)** 6,0 mL de Diclorometano, 2,0 mL de Acetona. (CAB-A.2). **(12-B)** 4,0 mL de Acetona, 4,0 mL de Diclorometano (CAB-B.2). **(12-C)** 6,0 mL de Acetona, 2,0 mL de Diclorometano (CAB-C.2). (Imagens da interface em contato com ar).



Fonte: Autoria própria

Analisando as imagens presentes na Figura 12 pode-se perceber que as interfaces em contato com o ar têm aspecto mais irregular, porém na Figura 12-B as regiões de CAB (branco) e de grafite estão mais separadas que as outras. Levando em consideração a robustez/fragilidade a quebra durante a manipulação, o compósito da Figura 12-A apresentou menor resistência à quebra quando comparada as demais.

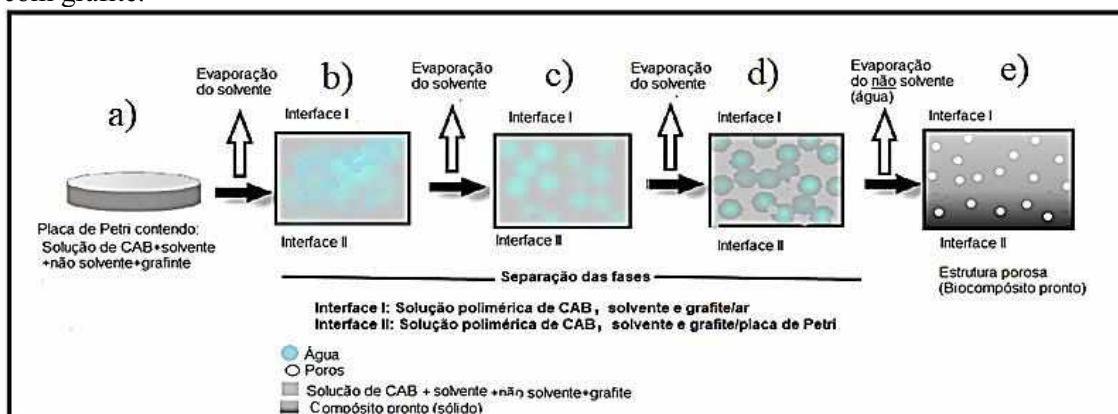
Figura 13. Interfaces dos compósitos (13-A) (CAB-A.2); (13-B) (CAB-B.2); (13-C) (CAB-C.2) que ficam em contato com a placa de Petri, com proporções já descritas na Tabela 1 do procedimento experimental. (Imagens da interface em contato com a placa de Petri)



Fonte: Autoria própria

Nota-se que o aspecto é bastante uniforme em todos os compósitos indicando que o grafite deve estar bem distribuído nesta interface. Em trabalho realizado anteriormente no grupo LAMEP, com compósitos acetato de celulose/grafite foi mostrado que utilizando este método de preparação apenas a interface do compósito que fica em contato com a placa de Petri possui condutividade elétrica satisfatória. A possível explicação para isso foi que durante o processo de evaporação/separação de fases, o grafite tende a decantar na parte de baixo da placa de Petri. A Figura 14 mostra um esquema da preparação dos compósitos porosos com grafite sedimentado na interface em contato com a placa de Petri.

Figura 14. Esquema de formação de membranas porosas pelo Método de Evaporação de Solvente com grafite.



Fonte: Adaptado de PHAECHAMUD, T., CHITRATTHA, S. 2016.

Na Figura 14, a) ilustra a primeira etapa da formação do compósito, onde é iniciado a formação de um gradiente de concentração biopolímero/grafite. Nas etapas b), c) e d) ocorre a separação de fases e o processo de formação de poros concomitantemente a evaporação do solvente. Na etapa e) ocorre a evaporação do não solvente finalizando com a formação dos poros e secagem do compósito. Durante as etapas a), b), c) e d) o grafite vai decantando e então a maior quantidade fica na interface em contato com a placa de Petri e a maior quantidade de CAB fica na parte em contato com o ar. Isso é ilustrado na Figura 14 e) a parte mais escura mostra a maior quantidade de grafite.

Foi realizado um teste de condutividade com um dos compósitos para testar a interface em que o grafite fica depositado, para isto, utilizou-se de uma bateria comum, pontas de prova e um LED difuso. O resultado deste simples teste está mostrado na Figura 15.

Figura 15. Teste de condutividade com uma lâmpada LED conectada a uma bateria.



Fonte: Autoria própria

A Figura 15 mostra o tamanho do corte das amostras dos compósitos que foram utilizados para as caracterizações. Pode se observar que o LED aceso é um indício de que esta face é condutora.

Comparando todos os compósitos preparados em diferentes proporções de solventes, foi possível observar que proporções com maior quantidade de acetona e menor de diclorometano são desejadas para melhorar a resistência a quebra durante a manipulação do compósito. Portanto, a proporção de 1:7 de diclorometano:acetona foi a escolhida para preparação dos compósitos condutores.

Com o objetivo de melhorar a resistência a quebra durante a manipulação decidiu-se adicionar um polímero com propriedade plastificante, PEG na preparação do compósito. Para tal, realizou-se um planejamento experimental, visando encontrar a melhor condição para a adição do plastificante e manter a propriedade condutora do compósito. A Tabela 3 apresenta as condições de preparação de cada compósito e o aspecto observado.

Tabela 3. Composição dos compósitos produzidos com a variação das proporções de grafite, e não solvente e suas devidas características.

Código	% de massa (grafite/CAB)	Não Solvente PEG/água(mL)	Resistência a quebra
CAB-C.1.1	30 /70	0,1PEG/0,4Água	Intermediária
CAB-C.1.2	30 /70	0,3 PEG/0,2Água	Intermediária
CAB-C.1.3	30 /70	0,5 PEG	Intermediária
CAB-C.1.4	50/50	0,1PEG/0,4Água	Adequada
CAB-C.1.5	50/50	0,3PEG/0,2Água	Adequada
CAB-C.1.6	50/50	0,5 PEG	Pouco adequado *
CAB-C.1.7	80/20	0,1PEG/0,4Água	Inapropriada
CAB-C.1.8	80/20	0,3PEG/0,2Água	Inapropriada
CAB-C.1.9	80/20	0,5 PEG	Inapropriada

*o grafite não foi completamente incorporado na matriz do biopolímero.

Fonte: Autoria própria

Os compósitos CAB-C.1.1, CAB-C.1.2 e CAB-C.1.3 da Tabela 4 apresentaram aspectos de resistência a quebra intermediária independentemente das diferentes quantidades de plastificante adicionadas. Estes possuem maior quantidade em massa de CAB e menor de grafite, o que talvez justifique a sua fragilidade.

Os compósitos CAB-C.1.7, CAB-C.1.8, CAB-C.1.9 designados com o aspecto de resistência a quebra inapropriados, são justamente os que possuem menor quantidade em massa de CAB, e maior massa de grafite. Dentro do conjunto analisado, estes foram os que apresentaram os aspectos inferiores, uma vez que houve dificuldade de manuseio, mesmo com total cautela durante a manipulação. Provavelmente, a maior quantidade de grafite contribui para que o material seja menos resistente a quebra mesmo com a adição de plastificante.

O compósito CAB-C.1.6 apresentou aspectos indesejados durante a manipulação. Durante as medidas de espessura, foi possível observar marcas no compósito a cada medida porque parte do grafite ficava no equipamento, indicando que o grafite não foi

completamente incorporado durante a preparação do compósito. Apesar disso, foi possível realizar algumas medidas eletroquímicas.

As preparações que adquiriram característica de resistência a quebra durante a manipulação pela adição de PEG foram CAB-C.1.4 e CAB-C.1.5. Além disso, adquiriram flexibilidade como mostra a Figura 16.

Figura 16. Flexibilidade do compósito condutor CAB-C.1.5.



Fonte: Autoria própria

É importante ressaltar que durante o processo de preparação dos compósitos com PEG observou-se que ocorreu um aumento de 5 horas no tempo de secagem, indicando que o processo de evaporação é influenciado pela presença de um componente menos volátil e mais viscoso (PEG). Além disso, provavelmente afeta a organização e distribuição das partículas de grafite na matriz polimérica influenciando nas propriedades condutoras do compósito.

4.2 MEDIDAS DE ESPESSURA

Como o método de evaporação de solventes produz o compósito que pode ser cortado em várias partes, é importante verificar a uniformidade do material. Neste trabalho utilizou-se as medidas de espessuras para mapear o compósito condutor obtido.

Vale lembrar que esta etapa de medida de espessura foi realizada com as amostras dos compósitos que foram possíveis de se manipular devido a fragilidade. Além disso, a medida das espessuras foi um procedimento que se iniciou no decorrer dos estudos, por isso alguns materiais compósitos apresentam um número inferior de cortes.

Os valores médios das medidas de espessura obtidos dos vários cortes das amostras dos compósitos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Médias das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos com grafite sem adição de PEG.

Código	Solvente /mL	Espessura média/mm	Desvio Padrão	RSD%
CAB-A.1	7,0 Dicloro/1,0Acetona	0,193	0,014	7,25
CAB-C.1	7,0Acetona/1,0Dicloro	0,166	0,008	4,82
CAB-B.2	6,0Dicloro/2,0Acetona	0,188	0,006	3,19
CAB-A.2	4,0Dicloro/4,0 Acetona	0,191	0,008	4,19
CAB-C.2	6,0Acetona/2,0Dicloro	0,164	0,031	18,90

Fonte: Autoria própria

Como mencionado no item 4.1 as proporções de solvente estão relacionadas a formação de poros, e por consequência a fragilidade dos compósitos. Analisando as médias das espessuras apresentadas na Tabela 4, é possível notar que os compósitos com maior quantidade de acetona (CAB-C.1 e CAB-C.2), possuem menor espessura. Um fator que pode influenciar na espessura, é a volatilidade dos solventes, como o diclorometano é mais volátil que a acetona, pode influenciar na formação dos poros do compósito, e consequentemente nas suas espessuras.

Em seguida, foram realizadas as medidas de espessura dos compósitos preparados de acordo com o planejamento, no qual variou-se a porcentagem em massa de acetato butirato de celulose e a proporção dos não solventes (PEG e água), mantendo apenas a proporção de 7 mL de acetona e 1 mL de diclorometano do solvente.

As medidas foram realizadas com as amostras dos compósitos que tiveram melhor resistência a quebra durante a manipulação. Os valores médios das medidas de espessura e desvio padrão da média obtidos dos vários cortes das amostras dos compósitos são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Médias das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos com grafite e adição de diferentes quantidades de PEG sem controle de evaporação.

Código	Quantidade de PEG/água	Média (mm)	Desvio padrão da média	RSD%
CAB-C.1.4	0,1 PEG/ 0,4 Água	0,166	0,025	15,06
CAB-C.1.5	0,3 PEG /0,2 Água	0,151	0,008	5,30

Fonte: Autoria própria.

Analisando a Tabela 5, pode-se notar que o compósito CAB-C.1.5 apresentou espessuras mais próximas para todos os cortes, com desvio padrão da média de 0,008. Já o compósito CAB-C.1.4 apresentou o maior valor do desvio padrão da média, o que pode

indicar que este compósito teria uma distribuição mais heterogênea das partículas. Desta forma, a amostra CAB-C.1.5 (condição que utiliza 0,2mL de PEG, 0,3mL de água como não solvente, proporção de solvente 7:1 de acetona:diclorometano e 50% de grafite em massa) foi escolhida para os estudos seguintes.

Posteriormente, a preparação CAB-C.1.5. foi repetida e observou-se que as medidas eletroquímicas foram diferentes. Na tentativa de resolver este problema que possivelmente ocorre durante o processo de formação do compósito, foi realizada novas preparações controlando melhor as condições para a evaporação do solvente de maneira em que foi possível realizar uma comparação das medidas de espessura. Os valores médios das medidas de espessura e desvio padrão da média obtidos dos vários cortes das amostras dos compósitos obtidos de preparações diferentes são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Médias das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos obtidos em preparações diferentes.

Código	Quantidade de PEG e água	Média (mm)	Desvio padrão da média	RSD%
CAB-C.1.5 SEM controle de evaporação (1)	0,3PEG/0,2Água	0,151	0,008	5,30
CAB-C.1.5 SEM controle de evaporação (2)	0,3PEG /0,2Água	0,150	0,018	12,0
CAB-C.1.5 COM controle de evaporação (1)	0,3PEG /0,2Água	0,266	0,009	3,38
CAB-C.1.5 COM controle de evaporação (2)	0,3PEG /0,2Água	0,266	0,012	4,51
CAB-C.1.4 SEM controle de evaporação (1)	0,1PEG/0,4Água	0,166	0,025	15,06
CAB-C.1.4 COM controle de evaporação (1)	0,1PEG/0,4Água	0,215	0,010	4,65

Fonte: Autoria própria

Comparando os valores de espessura das preparações sem controle da evaporação (CAB-C.1.5) pode-se observar que este valor varia mais que o dobro de uma para outra. Já para as preparações realizadas com controle de evaporação a variação do desvio padrão é menor, indicando que este controle pode contribuir para repetibilidade dos resultados eletroquímicos. Cabe ressaltar que estes resultados eletroquímicos repetitivos foram observados em um trabalho realizado no grupo LAMEP com outro compósito condutor (acetato de celulose/grafite) preparado com controle de evaporação, que está sendo estudado concomitantemente.

Além disso, pode-se notar que as preparações com controle de evaporação

apresentam valores de espessura média maiores quando comparadas com as preparações sem controle de evaporação, isso indica que a organização e a estrutura do compósito são influenciadas pela evaporação mais lenta dos solventes e não solventes.

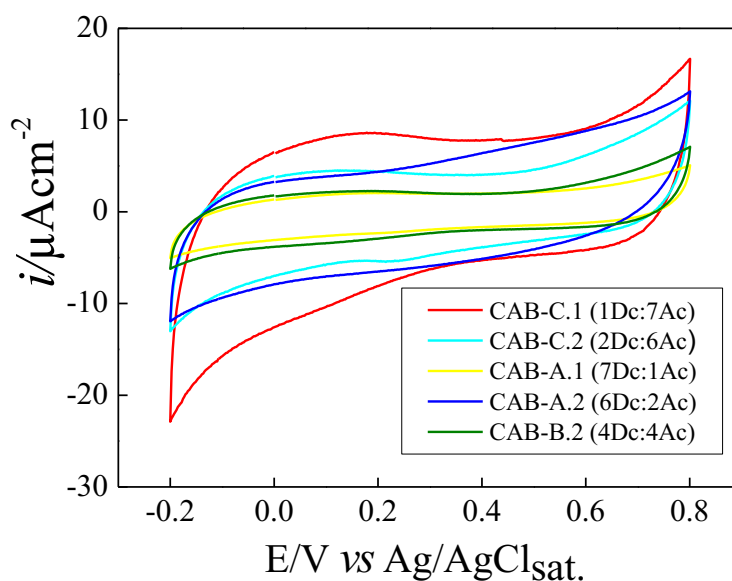
Desta forma, decidiu-se realizar a preparação com menor quantidade de PEG (CAB-C.1.4.) controlando a evaporação para futuras medidas eletroquímicas. Pode-se observar que a espessura média do compósito obtido com controle da evaporação também aumentou concordando com o mencionado anteriormente que o controle da evaporação influencia na estrutura do compósito.

4.3 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Nessa etapa o objetivo é de traçar o perfil voltamétrico dos compósitos a fim de observar o comportamento eletroquímico do material. De maneira análoga à determinação das espessuras, não foi realizado varreduras com as matrizes de biopolímeros, pois é necessário que o material possua propriedades condutoras, o que só acontece com a incorporação do grafite à matriz de acetato butirato de celulose.

Para a obtenção do perfil voltamétrico dos compósitos utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de KCl 1 mol L^{-1} e as medidas foram realizadas a 100 mV s^{-1} (velocidade de varredura) e janela de potencial variando de $-0,20 \text{ V}$ a $+0,80 \text{ V}$. Os perfis obtidos para os compósitos sem adição de PEG estão na Figura 17.

Figura 17. Voltamogramas cíclico dos compósitos com diferentes proporções de solventes em solução de KCl 1 mol L⁻¹, a 100 mV s⁻¹ e potencial variando de -0,20 V a +0,80V.

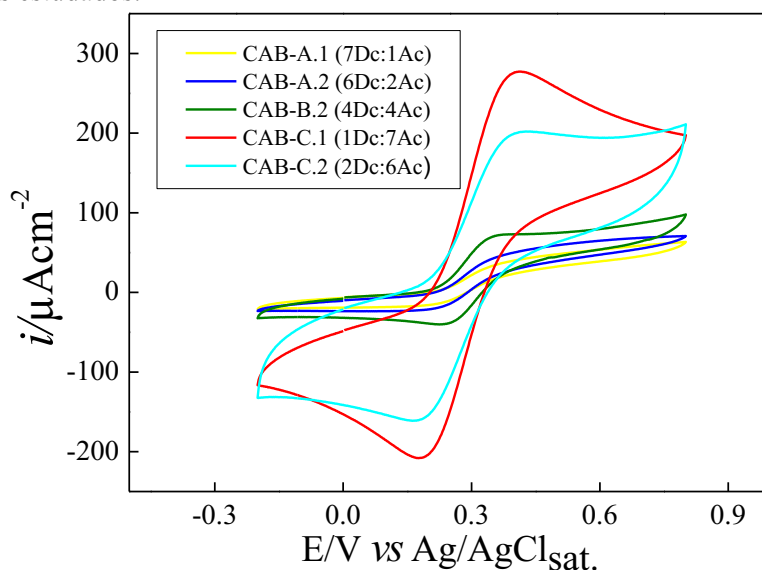


Fonte: Autoria própria

Os voltamogramas cíclicos, mostrados na Figura 17 indicam que os compósitos preparados apresentam perfil voltamétrico capacitivo, possuem pouca variação dos valores da densidade de corrente na janela de potencial estudada, que indicam que possuem propriedades que podem ser satisfatórias para serem utilizados como sensor eletroquímico.

Com a intenção de estudar processos de oxidação e redução, o íon ferrocianeto foi utilizado como sonda eletroquímica. Os perfis voltamétricos obtidos do quarto ciclo dos compósitos com diferentes proporções de solventes estudados estão mostrados na Figura 18.

Figura 18. Voltamogramas cíclico em solução de 3mmol L^{-1} de $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} e potencial variando de $-0,20\text{V}$ a $+0,80\text{V}$ dos compósitos com diferentes proporções de solventes estudados.



Fonte: Autoria própria

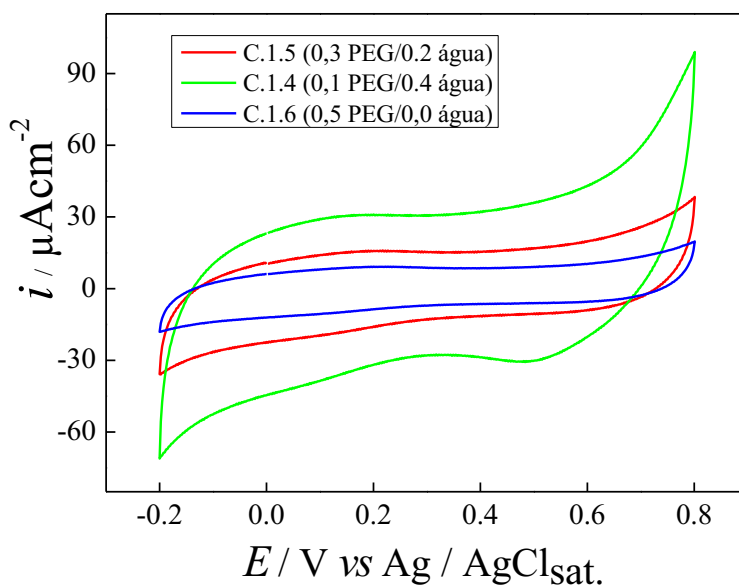
Dentre os voltamogramas obtidos, o CAB-C.1 apresentou características favoráveis para a manipulação durante a medida eletroquímica, uma vez que, o CAB-C.2, quebrou ao final da medida, ao ser retirado do contato (jacaré).

Portanto, CAB-C.1 foi o escolhido para continuar os estudos adicionando PEG de acordo com o planejamento experimental para melhorar a resistência a quebra durante a manipulação e obter características apropriadas para aplicação como sensor eletroquímico.

As preparações foram realizadas mantendo a porcentagem em massa de 50% de acetato butirato de celulose (0,5g) e 50% de grafite (0,5g), a proporção de 7 mL de acetona e 1 mL de diclorometano do solvente e variando a proporção dos não solventes (PEG e água). Os perfis voltamétricos dos compósitos preparados de acordo com o planejamento, foram realizados nas mesmas condições apresentadas nas Figuras 17 e 18, e os resultados estão apresentados nas Figura 19 e 20.

Figura 19. Voltamogramas cíclico dos compósitos preparados de acordo com o planejamento em

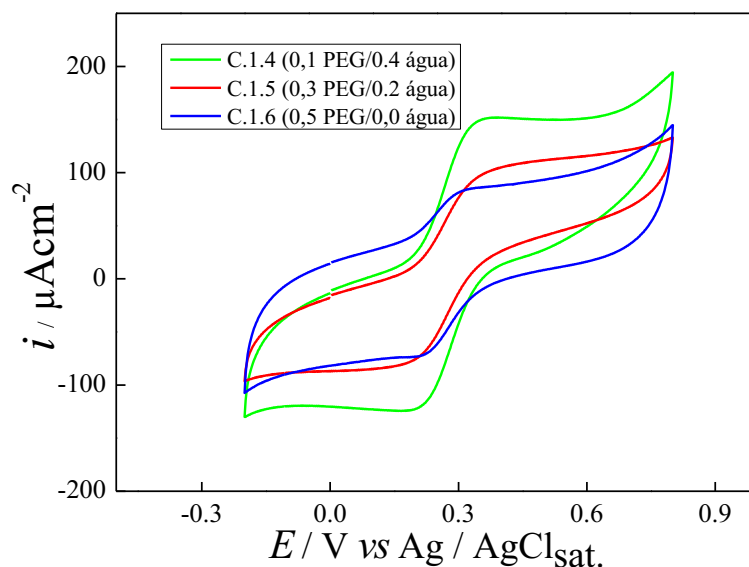
solução de KCl 1 mol L⁻¹, a 100 mV s⁻¹ e potencial variando de -0,20V a +0,80V.



Fonte: Autoria própria

Apesar de ter sido considerado inadequado (como descrito no item 4.1), foi possível realizar medidas eletroquímicas com o compósito C.1.6, apenas com o intuito de comparação com os demais compósitos. Os voltamogramas cíclicos, apresentados na Figura 19, indicam que as membranas sintetizadas apresentam comportamento capacitivo, ou seja, as matrizes possuem propriedades condutas satisfatórias, mesmo com a adição de PEG.

Figura 20. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3mmol L^{-1} de $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} e e potencial variando de $-0,20\text{ V}$ a $+0,80\text{V}$.



Fonte: Autoria própria

Em todos os voltamogramas da Figura 20 observou-se picos de oxidação e redução para o par redox. Além disso, a proximidade entre os picos anódico e catódico do voltamograma cíclico indica que estes sistemas são quase reversíveis. A diferença de potencial entre I_{pa} e I_{pc} , pode ser diretamente relacionada a condutividade dos materiais, de modo que a condutividade aumenta com a diminuição do valor da diferença de potencial. Uma boa consistência entre os perfis voltamétricos é observado na Figura 20, mostrando que os materiais apresentam potencialidade para utilização como sensores eletroquímicos. Considerando as propriedades mecânicas de cada material e os resultados mostrados nas Figura 19 e 20, CAB-C.1.5 e CAB- C.1.4. apresentaram as características mais apropriadas para serem utilizados como plataformas analíticas.

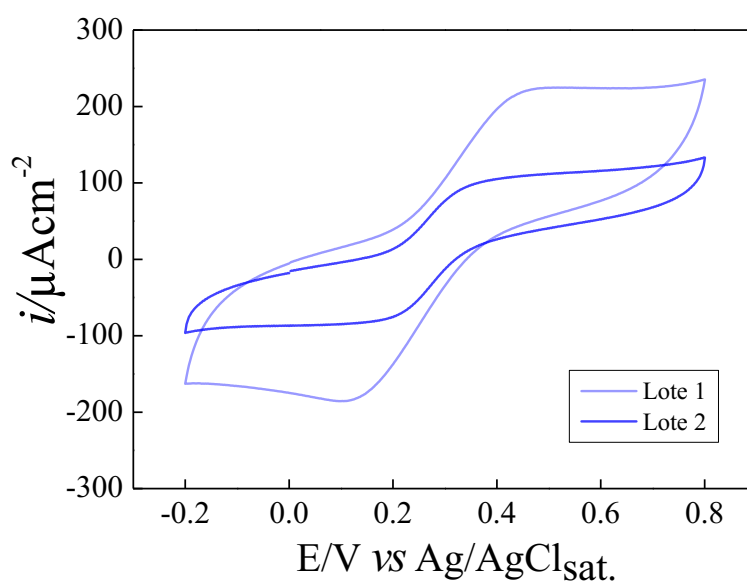
É importante ressaltar que devido a situação atual de atividades remotas, não foi possível concluir os estudos com a preparação CAB-C.1.4 e serão apresentados os resultados obtidos para o composto CAB-C.1.5.

Durante a realização da caracterização eletroquímica observou-se que a mudança de lote influencia nos resultados eletroquímicos. Uma possibilidade para esta variação nos resultados é que as preparações são realizadas a temperatura ambiente e sem controle de umidade relativa do ar, que influencia na evaporação dos solventes e não solventes,

promovendo assim uma diferença na organização e estrutura do compósito que é observada nas respostas eletroquímicas.

Para discutir um pouco estas diferenças foi realizada a comparação de alguns voltamogramas obtidos para mesma preparação em lotes diferentes na Figura 21.

Figura 21. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3mmol L^{-1} de $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} e e potencial variando de $-0,20\text{ V}$ a $+0,80\text{V}$, de compósitos condutores de lotes diferentes, de composição CAB-C.1.6.

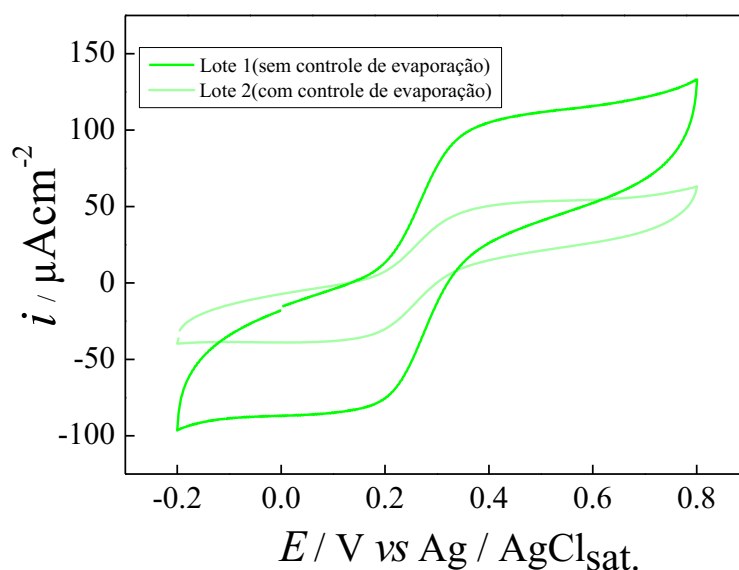


Fonte: Autoria própria

Analisando a Figura 21 nota-se que os valores de densidade de corrente de picos de cada lote variam. Vários fatores podem ter influenciado essa diferença neste compósito CAB-C.1.6, pois o grafite não foi totalmente incorporado ao compósito e a maior quantidade de PEG pode ter influência na separação das fases, no processo de evaporação durante a formação do compósito condutor.

Sabendo que em trabalhos realizados dentro do grupo de pesquisa com acetato de celulose/grafite, foi observado uma variação nos resultados eletroquímicos em pedaços de um mesmo lote e que este problema foi resolvido com o controle da evaporação durante a preparação. No presente trabalho, realizou-se o controle de evaporação e as medidas voltamétricas dos compósitos que possuem as duas condições no processo de evaporação foram realizadas e estão apresentadas na Figura 22.

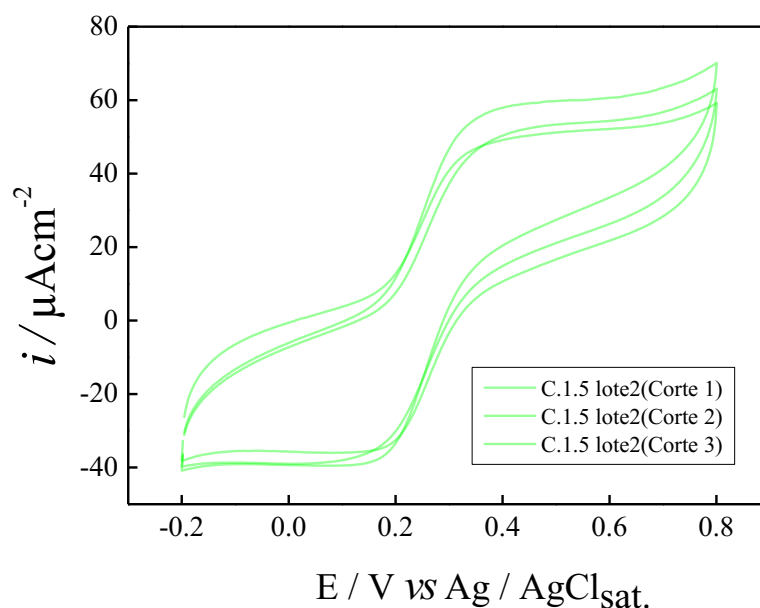
Figura 22. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3mmol L^{-1} de $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} e potencial variando de $-0,20\text{ V}$ a $+0,80\text{V}$. Compósitos condutores CAB-C.1.5 de lotes com e sem controle de evaporação.



Fonte: Autoria própria

Nota-se na Figura 22 que as densidades de correntes diminuem quando o processo de evaporação é controlado e isso pode estar relacionado a maior espessura do compósito como mostrado anteriormente no item 4.2. Apesar desta diminuição na densidade de corrente pelo controle de evaporação, há uma possibilidade de melhora na reprodução dos resultados eletroquímicos. Com este objetivo, medidas voltamétricas cíclicas de vários pedaços de compósito condutor de um mesmo lote foram realizadas e mostradas na Figura 26.

Figura 23. Voltamogramas cíclico dos compósitos de acordo com o planejamento em solução de 3m mol L^{-1} de $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} e potencial variando de $-0,20\text{ V}$ a $+0,80\text{V}$. Compósito condutor CAB-C.1.5(lote 2 com controle de evaporação;3 cortes diferentes).

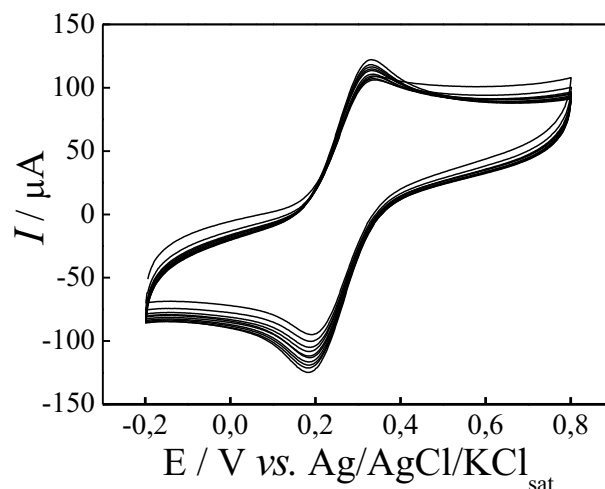


Fonte: Autoria própria

Observa-se que não há variações significativas nas densidades de correntes para os diferentes pedaços de compósitos condutor estudado, indicando que os resultados eletroquímicos de compósitos preparados por esta metodologia podem apresentar respostas eletroquímicas reproduzíveis.

Subsequentemente, a estabilidade eletroquímica do compósito preparado com controle de evaporação (CAB-C.1.5) foi avaliada através de 50 ciclos sucessivos de varredura de potenciais. Os voltamogramas cíclicos referentes a esse estudo são mostrados na Figura 24.

Figura 24. 50 voltamogramas cíclicos registrados em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl e 10 mmol L^{-1} de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

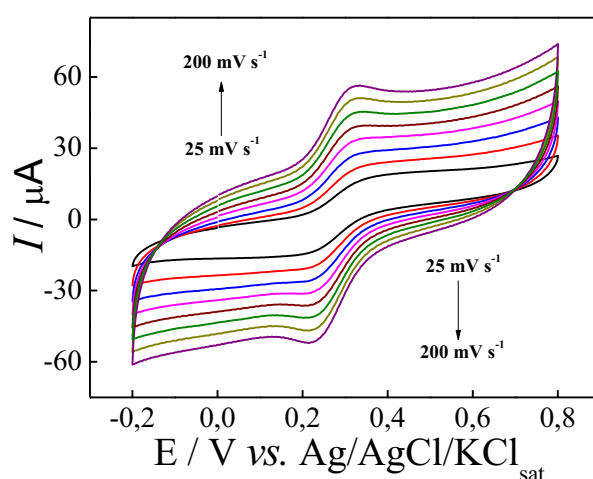


Fonte: Autoria própria

A Figura 24 mostra boa consistência entre os perfis voltamétricos durante os 50 ciclos sucessivos. O RSD foi calculado para I_{pa} e o valor resultante foi de 11,97%. Portanto, esse resultado indica que os compósitos são estáveis em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Estudos de estabilidade envolvendo outros eletrólitos também serão realizados no futuro.

O estudo da velocidade de varredura foi realizado variando a velocidade de 25 a 200 mV s^{-1} . Os respectivos voltamogramas cíclicos são mostrados na Figura 25.

Figura 25. Voltamogramas cíclicos registrados em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl e 3 mmol L^{-1} de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em diferentes velocidades de varredura.



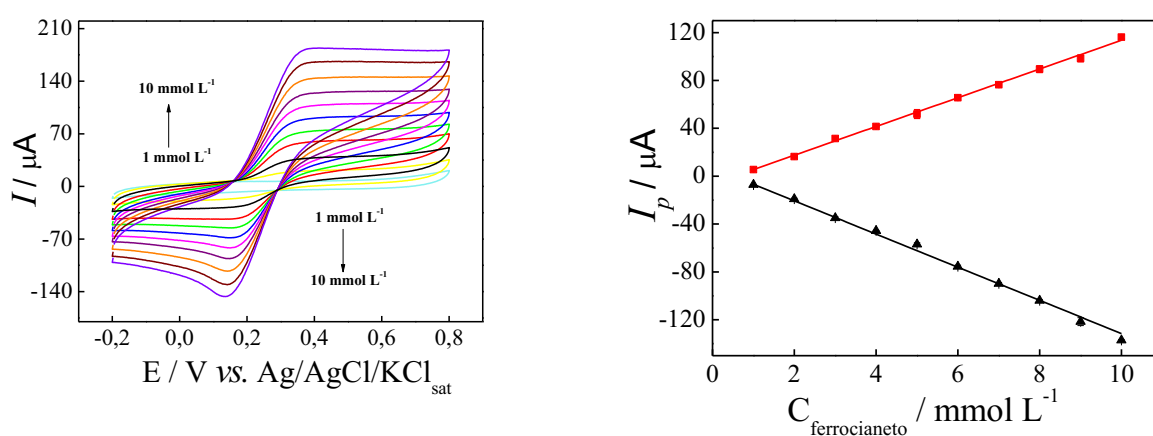
Fonte: Autoria própria

Analisando a Figura 22 nota-se que há um aumento da corrente dos picos com o aumento da velocidade de varredura. É importante lembrar que estudos realizados sobre

a velocidade de varredura concluem que a linearidade das correntes de pico anódica e catódica indicam que o processo de transporte de massa das espécies eletroativas é por difusão. Entretanto, isso não foi observado para este compósito e mais estudos serão realizados posteriormente para investigar este comportamento.

Para fins analíticos foram realizadas medidas de voltametria cíclica variando a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, os resultados obtidos podem ser observados na Figura 26.

Figura 26. Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1 mol L⁻¹ e diferentes concentrações de ferrocianeto: (—) Branco; (—) 1,0; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—) 7,0; (—) 8,0; (—) 9,0; (—) 10,0 mmol L⁻¹. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Curva de calibração.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 26 pode-se observar que a corrente de pico anódica (I_{pa}) varia linearmente com o aumento da concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no intervalo de 1 a 10 mmol L⁻¹ de acordo com a seguinte equação de reta $I_{\text{pa}} = 7,13 C_{\text{ferrocianeto}}(\text{mmol L}^{-1}) - 8,87$ com $r^2 = 0,985$, e $I_{\text{pc}} = 12,01 C_{\text{ferrocianeto}}(\text{mmol L}^{-1}) - 6,51$ com $r^2 = 0,999$, mostrando que o compósito produzido apresenta potencialidade para ser utilizado como sensor eletroquímico em aplicações analíticas. Uma vez que, há boa correlação linear $r^2 = 0,999$ para a I_{pc} confirma a estabilidade dos compósitos produzidos.

CONCLUSÃO

Em suma este trabalho demonstrou a possibilidade de obtenção de um novo material condutor utilizando acetato butirato de celulose como matriz polimérica e suporte para o grafite com adição de PEG.

As respostas para o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ evidenciaram que o compósito obtido tem potencialidade de aplicação como sensores eletroquímicos.

Portanto, foi possível obter uma metodologia de preparação de um compósito condutor a partir de acetato butirato de celulose/grafite com adição de PEG com características analíticas apropriadas com potencial de ser utilizado como sensor eletroquímico.

REFERÊNCIAS

- AMAR K. M.; MANJUSRI M.; LAWRENCE T. D., *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton- CRC Press, 1ª ed, 2005.
- AMBRÓSIO, ISABELA S., *Preparação, caracterização e aplicações de acetato butirato de celulose como fase estacionária para cromatografia líquida de alta eficiência*. 2019. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2019.
- BARSAN, M. M.; PINTO, E.M.; FLORESCU, M.; BRETT, CHRISTOPHER M.A. *Development and characterization of a new conducting carbon composite electrode* Anal. Chim. Acta 635, 2009, 71. doi: 10.1016/j.aca.2009.01.012
- BRITO, G. F.; AGRAWAL P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T.J.L., *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande - PB, v. 6, p. 127-139, 2011.
- CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª ed. São Paulo. ArtLiber Editora, 2006.
- CÉSPEDES, F.; MARTINEZ-FÀBREGAS, E.; ALEGRET, S. *New materials for electrochemical sensing. Rigid conducting composites*, Trends in Analytical Chemistry, v. 15, n. 7, p. 296-304, 1996. doi: [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(96\)00042-8](https://doi.org/10.1016/0165-9936(96)00042-8)
- CHUNG, D.D.L., *Review Graphite* Journal of materials science, v.37, p.1475-1489, 2002. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
- CLÉCIO, MARTINHO R.S., GRAÇA, DENES C. S., CARDOSO G., *Modificação de celulose e avaliação da sua ação no fenômeno de parafinação em petróleo* Scientia Plena. v. 12, n. 5, 2016. doi: 10.14808/sci.plena.2016.054217
- COLOMBO SIMONE *JORNAL DA USP* :Com propriedades exclusivas, nanocelulose revoluciona materiais. Publicado 05/02/2018. Disponível em <https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-exatas-e-da-terra/com-propriedades-exclusivas-nanocelulose-revoluciona-materiais/>. Acesso em: 2 ago. 2020.
- EDGAR K. J., BUCHANAN C. M., DEBENHAM J.S., RUNDQUIST P. A., SEILER: B. D., SHELTON M.C., TINDALL D. *Advances in cellulose ester performance and application* Prog. Polym. Sci, v.26, n.9, p.1605-1688, 2001. doi:10.1016/S0079-6700(01)00027-2
- EERO KONTTURI, TEKLA TAMMELIN, MONIKA OSTERBERG *Cellulose-model films and the fundamental approach* Chem. Soc. Rev. v.35, p. 1287-1304, 2006. doi: 10.1039/B601872F
- FLAUZINO NETO, W. P. *Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p.4,

2012.

FERREIRA, MARCOS V.; PRADELA FILHO, LAURO A., SANTOS, ANDRÉ L.S., TAKEUCHI, REGINA M., ASSUNÇÃO, ROSANA M. N. *Avaliação do perfil de liberação do fármaco ibuprofeno em membranas simétricas e assimétricas de acetato de celulose: efeito da morfologia*. Quím. Nova, São Paulo, v. 42, n. 8, p. 823-830, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170409>

FU, J.; LI, D.; LI, G.; HUANG, F.; WEI, Q., *Carboxymethyl cellulose assisted immobilization of silver nanoparticles onto cellulose nanofibers for the detection of catechol*. J. Electrochemical Chem., v.738, p. 92, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.11.025>

GOPAKUMAR D. E.; PAI A. R.; POTTATHARA Y. B.; PASQUINI D.; MORAIS L. C.; LUKE M.; KALARIKKAL N.; GROHENS Y.; THOMAS S., *ACS Cellulose Nanofiber-Based Polyaniline Flexible Papers as Sustainable Microwave Absorbers in the X-Band* Appl. Mater. Interfaces v.10, p. 20032, 2018. doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b04549>

GRIESHABER D., MACKENZIE R., VÖRÖS J., REIMHULT. E., *Electrochemical biosensors - sensor principles and architectures* v.8, p.1400–1458, 2008. doi:10.3390/s80314000

HAGE J. E. *Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros*. Polímeros, São Carlos, v. 8, n. 2, p. 6-9 1998. doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000200003>

HARRIS, D.C. *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 378-386, 2003.

KESTING, R. E. *Concerning the microstructure of dry-RO membranes*. Journal of Applied Polymer Science, v.17, p. 1771–1785, 1973. doi:10.1002/app.1973.070170610

KLEMM, DIETER, BRIGITTE HEUBLEIN, HANS-PETER FINK, HABIL. ANDREAS B., *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Angewandte Chemie International Edition, [s.l.], v. 44, n. 22, p.3358-3393, 30 maio 2005. Wiley-Blackwell. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460587>

KOSAKA, PRISCILA M., *Aplicações e caracterização de ésteres de celulose*. 2008. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. doi:10.11606/T.46.2008.tde-02042008-074721.

MANIRUZZAMAN, M.; JANG, S.-D.; KIM, J.; *Titanium dioxide–cellulose hybrid nanocomposite and its glucose biosensor application* Mat. Sci. and Engineering B. v.177, p. 844, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.04.003>

MULLER, D.; RAMBO, C. R.; PORTO, L. M.; SCHREINER, W. H.; BARRA, G. M.O. *Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites*,

Carbohydrate Polymers v. 94, p. 655, 2013.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.041>

NECTOUX, A. S.; ROCHA, A. A. H.; BUENO, E. P.; DIAS, S. L. P., *Celulose eletricamente condutora, processo de produção e eletrodo compreendendo o mesmo*, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul – UFRGS., BR 10 2012 007655-1, (22) 03/04/2012, (43). (Patente)

NIZAM, P.A.; ARUMUGHAN, V.; BABY, A.; SUNIL, M.A.; PASQUINI, D.; NZIHO, A.; THOMAS, S.; GOPAKUMAR D. E. *Mechanically Robust Antibacterial Nanopapers Through Mixed Dimensional Assembly for Anionic Dye Removal* Journal of Polymers and the Environment v.28, p. 1279, 2020.
doi: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01681-3>.

PAIOLA, I. F.; FARIA, A. C. A.; ARAÚJO, D. A. G.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A.L. *Miniaturização de uma célula eletroquímica em um experimento didático de voltametria cíclica: economizando reagentes e minimizando a geração de resíduos*. Rev. Virtual Quim., v.9, n.3, 2017. doi: 10.21577/1984-6835.20170062

PEREIRA, C.A.; SANTANA. A.S.; TATSUO L.K., *Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas* Quím. Nova. v.25, n.6, p.1012-1021, 2002. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000600019>

PHAECHAMUD, T., CHITRATTHA, S. *Pore formation mechanism of porous poly(dl-lactic acid) matrix membrane*. Materials Science and Engineering: C, 61, p. 750, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.014>

PIERSON, H. O. *Handbook of carbon graphite, diamond and fullerenes properties, processing and applications*. New Jersey: Noyes Publications, p.35 1993.

QUENTAL, ANTONIO C., CARVALHO, F. P., TADA, E. S., FELISBERTI, M. I., *Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade*. Quím. Nova, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170558>

QUINTINO, MARIA S. M. *Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas*. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. doi:10.11606/T.46.2003.tde-11102006-144342.

ROCHA, A. A. H. *Preparação e aplicação de eletrodos modificados a base do polímero acetato de celulose*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Rio Grande do Sul. 2013.

SABDE A.D., TRIVEDI M.K., RAMACHANDHRAN V., HANRA M.S., MISRA B.M. *Casting and characterization of cellulose acetate butyrate based UF membranes*. Desalination, v. 114, n.3, p 223-232, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00014-9)

SENNA, ANDRÉ M., *Géis de acetato de celulose reticulados: Síntese, caracterização e estudos de adsorção de íons Cu^{2+}* . Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos (Campus Sorocaba), p.15, 2011

SILVA, A. L. B. B., SILVA, E. O., *Conhecendo materiais poliméricos*. 86 f. Dissertação – Instituto de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, Cap. 23, 2008.

SOUZA, D. T., ANDREANI, L., VALADARES, L. F., *Celulose: pontos de vista*. 18ª ed. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia. p. 13, 2015.

ZARBIN, A. J. G; ORTHA, E. S. *Algumas estruturas do carbono elementar e sua importância para o desenvolvimento e soberania do Brasil*. Química Nova, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, v. 42, n. 10, p. 1225-1231, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170437>

ZHANG, T.; WANG, W.; ZHANG, D.; ZHANG, X.; MA, Y.; ZHOU, Y.; QI, L.; *Biotemplated Synthesis of Gold Nanoparticle–Bacteria Cellulose Nanofiber Nanocomposites and Their Application in Biosensing* Adv. Funct. Mater. 20, 2010, 1152. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200902104>