



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021018053-6 A2

(22) Data do Depósito: 11/09/2021

(43) Data da Publicação Nacional:
21/03/2023

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PROTÉICAS COMPÓSITAS NANOESTRUTURADAS E SEU USO COMO ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS DE ESTADO SÓLIDO

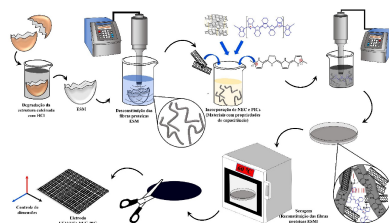
(51) Int. Cl.: C08J 5/02; H01G 11/32; C08J 5/10; B01D 71/74; C08L 89/00; (...).

(52) CPC: C08J 5/02; H01G 11/32; C08J 5/10; B01D 71/74; C08L 89/00; (...).

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO.

(72) Inventor(es): CELSO PINTO DE MELO; BRUNA GOMES MACIEL; ROMÁRIO JUSTINO DA SILVA; LIZETH CAROLINA MOJICA SANCHEZ; GABRIELA PLAUTZ RATKOVSKI; JOSÉ JARIB ALCARAZ ESPINOZA; FELIPE LEON NASCIMENTO DE SOUSA; DANILO ROBERTO RATKOVSKI; HELINANDO PEQUENO DE OLIVEIRA.

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PROTÉICAS COMPÓSITAS NANOESTRUTURADAS E SEU USO COMO ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS DE ESTADO SÓLIDO. A presente invenção estende-se ao processo de obtenção de eletrodos compósitos flexíveis a partir de membranas protéicas, nanoestruturas de carbono (NEC) e polímeros intrinsecamente condutores (PIC), mas não somente esses, através da técnica de ultrassonicação e a seu uso como eletrodos na preparação de dispositivos supercapacitores orgânicos flexíveis de estado sólido, dentre outros dispositivos, e sensores baseados em eletrônica orgânica. A presente metodologia, que é baseada na obtenção de eletrodos orgânicos a partir de um processo simples, rápido e de baixo custo, tem como objetivo permitir a incorporação de NEC e PIC em uma matriz protéica de membranas de casca de ovo (MCO) para a preparação simplificada de dispositivos orgânicos flexíveis de armazenamento de energia com mecanismo de armazenamento híbrido (armazenamento dupla camada e pseudo-capacitivo), que podem ser usados nas tecnologias emergentes de eletrônicos vestíveis, internet das coisas, buffers em sistemas stop-go de veículos híbridos, dispositivos indutivos de transferência de energia sem fio, rede de sensores sem fio, para saúde, monitoramento industrial e ambiental, entre outros.



PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PROTÉICAS COMPÓSITAS NANOESTRUTURADAS E SEU USO COMO ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS DE ESTADO SÓLIDO

[001] A presente invenção estende-se ao processo de obtenção de eletrodos compósitos flexíveis a partir de membranas protéicas, nanoestruturas de carbono (NEC) e polímeros intrinsecamente condutores (PIC), mas não somente esses, através da técnica de ultrassonicação e a seu uso como eletrodos na preparação de dispositivos supercapacitores orgânicos flexíveis de estado sólido, dentre outros dispositivos e sensores baseados na eletrônica orgânica. A presente metodologia é baseada na obtenção de eletrodos orgânicos através de um processo simples, rápido e de baixo custo, e que tem por objetivo permitir a incorporação de NEC e PIC em uma matriz protéica de membranas de casca de ovo (MCO) para a preparação simplificada de dispositivos orgânicos flexíveis de armazenamento de energia que, tendo por base um mecanismo de armazenamento híbrido (armazenamento dupla camada e pseudo-capacitivo), possam ser usados nas tecnologias emergentes de eletrônicos vestíveis, internet das coisas, buffers em sistemas stop-go de veículos híbridos, dispositivos indutivos de transferência de energia sem fio, rede de sensores sem fio, para saúde, monitoramento industrial e ambiental, entre outros.

Antecedentes da invenção

[002] A energia é fundamental em muitos sentidos para o desenvolvimento da sociedade humana. Inicialmente com a exploração de fontes de energias primárias, como carvão, petróleo cru, gás natural, que são não renováveis. No entanto, nas últimas décadas, aumentou o interesse e a busca por energias renováveis, assim como pelo desenvolvimento de dispositivos inovadores para o armazenamento de energia. Uma das novas tecnologias de armazenamento de carga que vem se desenvolvendo nos últimos anos corresponde aos dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos, dentre eles, os supercapacitores orgânicos, que têm despertado muita atenção entre os pesquisadores. Uma das vertentes dessa tecnologia é a dos dispositivos flexíveis. Por serem leves, moldáveis, elásticos e de baixo custo, esse tipo de dispositivo apresenta muitas vantagens comparativas. Por sua vez, alguns métodos para a obtenção desses dispositivos e seus componentes, em especial os eletrodos, são complicados e laboriosos, exigindo o uso de equipamentos especializados. Assim, recentemente a procura por

métodos mais simples, rápidos e econômicos baseados no uso de nanomateriais tem sido muito intensificada.

[003] Dentre os diferentes materiais explorados como matriz flexível, destaca-se o uso de membranas de casca de ovo (MCO), obtidas após a desmineralização do componente calcário da casca. A MCO é uma membrana semipermeável composta por uma rede fibrosa biopolimérica, essencial para a formação da casca do ovo, que, enquanto fornecendo uma plataforma não mineralizada para a mineralização do carbonato de cálcio, por outro lado evita a mineralização da clara de ovo por dentro. Além disso, a MCO age como uma barreira antimicrobiana natural e reguladora de umidade e da permeação de gases. Globalmente, uma grande quantidade de ovos é consumida a cada dia, sendo que, na grande maioria dos casos, as cascas desses ovos são descartadas no lixo comum. Ocorre que a MCO exibe não apenas uma estrutura microporosa, altamente flexível, e quimicamente estável, mas também a presença de muitos grupos funcionais distintos, o que, por sua vez, possibilita a incorporação de materiais nanoestruturados com maior facilidade. Nesse contexto, as membranas de casca de ovo representam uma plataforma funcional promissora para a produção de eletrônicos orgânicos e sustentáveis de alto desempenho. Exemplos do uso das MCO para a construção de eletrodos orgânicos flexíveis são listados na **Tabela 1**.

TABELA 1. Comparação de membranas de casca de ovo e seus revestimentos como materiais usados para eletrodos flexíveis encontrados na literatura para artigos e patentes.

PATENTE/ARTIGO	Tratamento realizado na MCO	Material utilizado para a modificação da MCO
CN108962630B	—	Óxido de Grafeno e Polímeros
US9916914B2	Pirólise	
CN110931260A	Carbonização	MXene e Polianilina
CN110911175A	Carbonização	MXene e PPY

YU ET AL. (2012)	—	Na ₂ SO ₄
LI ET AL. (2012)	Carbonização	—
ALCARAZ-ESPINOZA ET AL. (2017)	—	PPY e NCM
SILVA ET AL. (2020)	—	PEDOT e NEC
GENG ET AL. (2015)	Carbonização	NC e NWs de NiCo ₂ O ₄
LIMA ET AL. (2020)	—	PPY e NEC
PRESENTE TRABALHO	Ultrassonicação	NEC e PIC

PPY: Polipirrol; **NCM:** Nanotubos de carbono multicamadas; **NEC:** Nanoestruturas de Carbono; **PIC:** Polímeros intrínsecamente condutores; **NC:** Nanotubos de carbono; **NWs:** Nanofios; **MXene:** Classe de compostos inorgânicos bidimensionais;

[004] A patente (CN108962630B) [1] descreve o uso de MCO com superfícies modificadas através da incorporação de óxido de grafenos e do polímero condutor polipirrol como eletrodos flexíveis para supercapacitores.

[005] A patente (US9916914B2) [2] descreve o uso da membrana de casca de ovo pirolisada, que apresenta um interior rico em nitrogênio e uma superfície porosa com carbono parcialmente ativado, como supercapacitores; em particular, neste trabalho o material pode ser utilizado em supercapacitores aquosos ou eletrodos de baterias, a depender do diâmetro dos poros na superfície.

[006] A patente (CN110931260A) [3] descreve a preparação de MCO com a adição de MXene e polianilina, para a utilização direta como eletrodos flexíveis de supercapacitores.

[007] A patente (CN110911175A) [4] descreve a preparação de MCO com a adição de MXene e Polipirrol para a utilização direta como eletrodos flexíveis de supercapacitores.

[008] Yu e colaboradores [5] descreveram o uso da MCO como separador de supercapacitores; em particular, nesse trabalho o material utilizado foi submerso em uma solução eletrolítica de Na_2SO_4 juntamente com dois eletrodos de carvão ativado previamente preparados.

[009] Li e colaboradores [6] reportaram o uso de membranas de casca de ovo carbonizadas (MCOC) sobre um substrato de carbono como eletrodos para supercapacitores.

[010] Alcatraz-Espinola e colaboradores [7] descreveram o uso de MCO, modificadas em sua superfície através da incorporação de nanotubos de carbono de multicamadas e do polímero condutor polipirrol, como eletrodos flexíveis para supercapacitores.

[011] Silva e colaboradores [8] descreveram o uso de MCO, modificadas em sua superfície através da incorporação de nanoestruturas de carbono e do polímero condutor poli(3,4- etilenodioxitiofeno) (PEDOT), como eletrodos flexíveis para supercapacitores; em particular, neste trabalho o material utilizado como eletrodo demonstrou excelentes propriedades mecânicas e uma ótima performance eletroquímica.

[012] Geng e colaboradores [9] descreveram a preparação de MCO modificadas em sua superfície com nanotubos de carbono (NC), através da técnica de ultrassonificação; em particular, nesse trabalho os eletrodos para supercapacitores foram preparados a partir da carbonização do material (MCO/NC), seguida do crescimento de nanofios de NiCo_2O_4 .

[013] Lima e colaboradores [10] reportaram a incorporação na superfície de MCO de nanoestruturas de carbono, como nanoplacas e nanopontos de carbono, e do polímero condutor polipirrol para a preparação de eletrodos flexíveis de supercapacitores.

[014] Diante do apresentado, ressaltamos que até o momento não foram descritos métodos seja para a preparação de MCO através do processo de rompimento das ligações cruzadas, seja para a incorporação de NEC e PIC, via técnica de ultrassonicação com ponteira ultrassônica.

Sumário

[015] A presente invenção apresenta um novo método, simples, rápido e de baixo custo para a preparação de eletrodos orgânicos flexíveis a partir do processo de ultrassonicação de membranas protéicas da casca do ovo, entre outras estruturas protéicas, e a incorporação de nanoestruturas de carbono e polímeros condutores, sua posterior reconstituição, que ocorre por meio das interações intramoleculares dos vários grupos funcionais presentes nas MCO, possibilitando seu uso em supercapacitores (SC) flexíveis simétricos de estado sólido.

[016] Em um primeiro aspecto, a invenção descreve os métodos utilizados no processo de rompimento das ligações reticulares/cruzadas (desreticulação) das MCO, a incorporação de NEC e PIC, sua reticulação/reconstituição (formação dos eletrodos, via a reticulação das fibras protéicas) e a caracterização dos eletrodos compósitos nanoestruturados assim obtidos. Para esse fim, as membranas da casca de ovo foram submetidas a um grande estresse mecânico através de ultrassonicação com ponteira ultrassônica, até sua completa desreticulação/desconstituição (ou seja, o rompimento das conexões físicas e ligações químicas entre os grupos funcionais constituintes da membrana protéica), com a formação subsequente de uma suspensão viscosa, etapas seguidas pela incorporação de nanoestruturas de carbono, polímeros condutores e/ou óxidos metálicos de transição (OMT), assim como por sua posterior reconstituição, via interações intermoleculares dos diferentes grupos funcionais constituintes das fibras protéicas. Essas interações são responsáveis pela estabilidade da dispersão dos materiais incorporados (NEC, PIC e OMT). A caracterização da composição e da morfologia dos eletrodos flexíveis nanoestruturados foi realizada por meio do uso das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

[017] Os eletrodos obtidos são estruturalmente compostos por uma membrana flexível de MCO, ou outras estruturas protéicas, com as fibras das proteínas sendo recobertas por nanoestruturas de carbono, um ou mais PIC e OMT, ou ainda formando compósitos binários ou ternários (NEC+PIC ou NEC+PIC+OMT), onde, mais uma vez, não se limita apenas à combinação desses materiais. Entre as vantagens comparativas da utilização das membranas MCO como matriz estão sua grande abundância e fácil

disponibilidade (do que, conseqüentemente, resulta seu baixo custo), sua estrutura microporosa singular, e sua composição fibrilar protéica que contém inúmeros grupos funcionais, tais como $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{CONH}_2$ [11, 12]. A alta afinidade desses grupos entre si, e para com outros compostos, permite com que essas fibras tenham inúmeras ligações secundárias o que possibilita com que essas fibras possam passar por processos físicos e químicos que sucessivamente causem a desreticulação e posterior reticulação. O processo de reticulação é de caráter principalmente químico, por conta das ligações cruzadas dissulfeto [13, 14]. Uma vez desreticuladas, as fibras da MCO podem voltar a se organizar de maneira reticulada devido a extensa variedade de grupos funcionais, às ligações cruzadas dissulfeto, e às diferentes cargas e afinidades entre os grupos protéicos [14]. Além disso, as MCO exibem uma grande resistência mecânica e uma excelente estabilidade química [13, 15], o que é fundamental para o desenvolvimento de eletrodos flexíveis.

[018] Por outro lado, a possibilidade da incorporação de nanoestruturas de carbono e polímeros condutores como materiais ativos se deve ao fato de que os mesmos apresentam excelentes propriedades de condução elétrica e de armazenamento de energia pelo fenômeno de dupla camada elétrica (EDC) e pseudo-capacitância (PsC). Em seu conjunto, esses fenômenos possibilitam a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia como supercapacitores orgânicos.

[019] O funcionamento de um dispositivo SC se baseia em diferentes mecanismos de transferência de carga eletroquímica (onde são permitidas contribuições simultâneas faradaicas - PsC e não faradaicas - EDLC), que permitem combinar uma alta densidade de potência a altas densidades de energia [16]. Em termos gerais, a capacitância elétrica de dupla camada (EDLC) e a pseudocapacitância são os dois mecanismos básicos envolvidos no processo de armazenamento de energia em supercapacitores [17].

[020] Processos de EDLC, que são dominantes em nanoestruturas de carbono, tais como grafeno ou nanotubos de carbono, ocorrem na interface do material com o eletrólito. Em resposta a um potencial aplicado, espécies iônicas de carga oposta são deslocadas para regiões mais próximas dos locais disponíveis (carregados) na superfície da NEC, resultando em um acúmulo local de carga. A área de superfície da NEC disponível é um dos parâmetros limitantes para alcançar uma alta capacitância específica em um SC [18].

[021] Por sua vez, os processos de pseudocapacitância redox envolvem mecanismos de EDLC que ocorrem de modo concomitante com uma transferência de carga faradaica. Exemplos de materiais nos quais esse fenômeno se manifesta incluem óxidos de metais de transição e polímeros intrinsecamente condutores [19, 20]. Uma característica vantajosa do uso de materiais pseudo-capacitivos é o aumento, em pelo menos uma ordem de grandeza, da capacitância SC, quando comparado com os SCs produzidos com materiais EDLC de área superficial equivalente [21].

[022] Os PICs se destacam como uma importante classe de materiais pseudo-capacitivos, sendo que, diferentemente dos OMT, eles possuem uma alta condutividade, boa flexibilidade e leveza. Por tais razões, PICs – como polipirrol (PPy) [22], polianilina (PAni) [23] e poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) [24] – têm sido considerados potenciais candidatos para uso em supercapacitores flexíveis com bom desempenho em termos de potência e densidade de energia. No entanto, os PICs sofrem uma quantidade considerável de estresse mecânico durante o processo de descarga de carga, do que resulta a degradação do dispositivo, e a consequente redução na capacitância e no ciclo de vida – isto é, baixa estabilidade de ciclo [25].

[023] Uma estratégia para superar as limitações acima mencionadas (estresse mecânico durante o processo de descarga de carga e flexibilidade) quando faz uso de PICs puros consiste em produzir nanocompósitos binários com NECs. Entre as diversas vantagens do uso de compósitos PICs/NECs, merece menção especial o notável aumento tanto na estabilidade eletroquímica quanto na condutividade dos eletrodos [25]. De fato, os SCs baseados nesses tipos de nanocompósitos binários exibem maior capacidade de energia, menor resistência elétrica no que resulta em uma maior taxa de transferência de carga, comparativamente a quando suas contrapartes são utilizadas isoladamente [7, 23].

[024] Em um segundo aspecto, a atual invenção descreve um processo de preparação de eletrodos protéticos compósitos a partir de estresse mecânico ultrassônico, para os quais não existem precedentes de uso como eletrodos flexíveis em dispositivos SC simétricos de estado sólido. A isso se acrescenta o fato de que, devido à metodologia inovadora aqui proposta, se torna possível uma fácil incorporação na matriz protéica de NECs, PICs, OMTs e outros materiais com propriedades condutoras e capacitivas, com a homogeneização da dispersão dos materiais ativos, permitindo um melhor controle da espessura e das dimensões do eletrodo, assim como da concentração dos materiais ativos incorporados.

[025] Em um último aspecto, deve ser ressaltado que embora preferencialmente aplicável a dispositivos de armazenamento de carga, como SCs, o processo ultrassônico de preparação dos eletrodos, e dos eletrodos em si, não se limita apenas a esse tipo de aplicação, podendo ser adaptado para a produção de outros eletrodos flexíveis, passíveis de serem utilizados, por exemplo, em baterias, sensores, camada coletora de células solares orgânicas, dispositivos vestíveis, entre outros, a depender do material ativo incorporado.

[026] Nas exemplificações demonstradas desta invenção, realizamos a preparação de eletrodos protéicos compósitos a partir da incorporação de nanotubos de carbono multicamadas (MWCNT), e da combinação de MWCNT com uma suspensão comercial estável do polímero condutor poli (3,4-etilenodioxitiofeno) com o poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) (Sigma Aldrich, EUA). Os eletrodos produzidos foram usados para a fabricação de dispositivos SCs orgânicos flexíveis, os quais, por sua vez, tiveram suas propriedades de capacitância, resistência, flexibilidade e retenção de capacitância avaliadas por meio de ensaios eletroquímicos. Vale aqui informar que a presente invenção não se limita às exemplificações aqui mostradas ou aos valores de qualquer parâmetro utilizado para a preparação ou avaliação das mesmas.

[027] Pelo termo “*Membrana da Casca do Ovo - MCO*” compreende-se uma película semipermeável de estrutura fibrosa situada entre a parte calcinada (casca) e a clara do ovo. É uma rede fibrosa biopolimérica, essencial para a formação da casca do ovo, que, enquanto fornecendo uma plataforma não mineralizada para a mineralização do carbonato de cálcio, por outro lado evita a mineralização da clara de ovo por dentro. Além disso, a MCO age como uma barreira antimicrobiana natural e reguladora de umidade e da permeação de gases.

[028] Pelo termo “*Polímeros Intricadamente Condutores – PIC*” compreende-se toda a classe de polímeros aromáticos, ou não, que, apresentando uma sequência de ligações simples e duplas alternadas, do tipo carbono-carbono ou carbono-heteroátomo, sejam capazes de transportar carga ao longo da cadeia polimérica mediante a deslocalização espacial de defeitos estruturais (íons radicais, também denominadas como quase-partículas) tipo pólarons e/ou bipólarons formados durante a síntese polimérica, através de dopagem óxido-redutiva, ou por meio da protonação da cadeia.

[029] Pelo termo “*Nanoestruturas de Carbono – NEC*” compreende-se vários alótropos e estruturas compostas com pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica, incluindo negro de fumo (NF), fibra de carbono, nanotubos de carbono (CNTs), fulereno e grafeno. Os CNTs e o grafeno têm propriedades bastante exclusivas, e, de acordo com a organização relativa de seus átomos de carbono, os CNTs podem ser classificados como semicondutores ou metálicos.

[030] Pelo termo “*Ligações reticulares/cruzadas*” compreende-se, em química e biologia, a interligação entre diferentes cadeias de polímero vizinhas. Essas ligações podem ser de natureza covalente ou iônica, podendo os polímeros envolvidos serem sintéticos ou naturais (como proteínas). No caso específico das proteínas, elas podem naturalmente conter ligações cruzadas resultantes de reações catalisadas por enzimas ou espontâneas. Essas ligações cruzadas são importantes na geração de estruturas mecanicamente estáveis, como, por exemplo, fios de cabelo, pele e cartilagem. A formação de ligações dissulfeto é uma das ligações cruzadas mais comuns, assim como as ligações isopeptídicas.

[031] Pelo termo “*Ultrassonicação*” compreende-se o processo de aplicação de energia sonora (mecânica) para agitar partículas ou fibras descontínuas em um líquido. Esse processo transmite energia vibracional para a solução, com as vibrações criando um efeito de cavitação que nela forma bolhas microscópicas. Ao entrarem em colapso, ondas de choque poderosas que são criadas nas áreas circundantes dividem e/ou separam partículas, ou rompem ligações e/ou estruturas supramoleculares. A ultrassonicação pode ser conduzida usando um banho ultrassônico ou uma sonda (ponteira) ultrassônica.

Problemas e limitações do estado da técnica

[032] Nas últimas décadas, pesquisas extensivas têm sido dedicadas ao desenvolvimento de eletrodos flexíveis que façam uso de uma metodologia simples, rápida, e de baixo custo para a preparação de dispositivos flexíveis de armazenamento de energia baseados em PIC, NEC e OMT. Apesar da disponibilidade de múltiplas estratégias para sintetizar compósitos PICs/NECs, tais como polimerizações eletroquímicas, interfaciais ou *in situ*, o material resultante é geralmente depositado sobre fibras têxteis, papel, membranas poliméricas eletrofiadas, entre outros suportes [22, 23]. Essas abordagens tiram vantagem das propriedades mecânicas dos substratos flexíveis e de sua grande área de superfície disponível para a deposição ou desenvolvimento de

nanoestruturas ativas. No entanto, uma das principais dificuldades de se lidar com NECs é a tendência de permitir a formação de aglomerados e emaranhados [26], um fenômeno que pode levar à preparação de dispositivos com baixa capacitância específica. Já os PICs sofrem uma quantidade considerável de estresse mecânico durante o processo de carga/descarga, o que pode levar à degradação do dispositivo resultante, com a consequente redução na capacitância e no ciclo de vida – isto é, baixa estabilidade de ciclo [25]. Para o design de dispositivos flexíveis competitivos, a superação dessas limitações passa a ser um passo crítico tanto para a obtenção de uma melhor adesão dos materiais ativos (ou seja, NECs e PICs) no substrato, quanto para que se torne mais fácil alcançar o limiar de percolação da corrente ao longo de trilhas condutoras resultantes da presença de tais compósitos. Assim, o tratamento físico-químico dos substratos adotados e o uso de polímeros, surfactantes ou materiais nanoestruturados são estratégias úteis para que venha a ocorrer a dispersão das NECs e sua melhor adesão na superfície dos substratos.

[033] Como discutido previamente, dentre os diferentes suportes a serem considerados, a MCO se apresenta como um ótimo material, uma vez que, além de ser abundante (e, conseqüentemente, de baixo custo), ela tem uma estrutura microporosa singular, por ser composta por fibras protéicas que exibem inúmeros grupos funcionais, tais como -COOH, -NH₂, -SH, -OH e -CONH₂ [11, 12]. Além disso, a MCO exibe uma grande resistência mecânica e boa estabilidade química [15], o que é fundamental para o desenvolvimento de eletrodos flexíveis. Contudo, a utilização prática dessas membranas em dispositivos pode enfrentar problemas devido à dificuldade em ser obtida uma incorporação homogênea e em grande quantidade de NEC e PIC. Por sua vez, quando tratando de aplicações de mercado a escalabilidade do processo e produção pode ser limitada por conta do pequeno tamanho físico das amostras obtidas das MCO quando “*in natura*”. A isso se acrescem problemas secundários, como variações na espessura e na microestrutura das MCO, a depender de fatores genéticos e das condições ambientais da criação das aves usadas para a obtenção dos ovos.

[034] À vista disso, a invenção descrita na presente patente propõe a utilização de uma metodologia simples e rápida para a preparação de eletrodos flexíveis compósitos, por meio de um tratamento de ultrassonicação para a desreticulação das fibras protéicas de MCO e a incorporação de materiais apropriados, que apresentem capacidade de armazenamento de energia a partir do fenômeno de dupla camada elétrica e pseudo-

capacitância, de modo que o material híbrido obtido possa vir a ser utilizado como eletrodos para a fabricação de dispositivos supercapacitores orgânicos flexíveis de estado sólido eficientes.

Vantagens da invenção

[035] A presente invenção faz uso de um processo de ultrassonicação para a preparação de eletrodos orgânicos flexíveis a partir da incorporação de NEC e PIC em uma matriz protéica de membranas de casca de ovo (MCO) para a preparação de dispositivos orgânicos flexíveis de armazenamento de energia. A utilização desse processo apresenta como vantagens essenciais:

- 1) A metodologia proposta pode ser usada como uma plataforma universal para a preparação de eletrodos orgânicos flexíveis baseados em fibras protéicas, uma vez que as mesmas etapas de preparação podem ser implementadas usando diferentes tipos de proteínas.
- 2) Excelente homogeneidade na dispersão de nanoestruturas de carbono e polímeros condutores na matriz protéica comparativamente a outras metodologias.
- 3) Apresentar um processo simples, rápido, e de baixo custo para a preparação de eletrodos orgânicos compostos flexíveis a serem usados em dispositivos de armazenamento de energia baseados em PIC, NEC e OMT.
- 4) Livre controle de área dos eletrodos
- 5) Alto controle de espessura dos eletrodos, estimada na faixa entre (1 – 500) mm.
- 6) Incorporação, em um único estágio, de múltiplos materiais capacitivos.
- 7) Baixa resistência interna dos dispositivos supercapacitores preparados, estimada entre (2 – 10) Ω .
- 8) Boa capacitância volumétrica dos dispositivos supercapacitores preparados, estimada entre 2 F/cm³ e 5 F/cm³.

A novidade e o efeito técnico alcançado

[036] O avanço alcançado pela presente invenção consiste no fato de que até o momento nenhum pesquisador, seja de instituição de pesquisa, ensino ou do setor privado, empregou qualquer metodologia baseada em fibras protéicas tratadas pelo processo físico de ultrassonicação para a preparação de eletrodos orgânicos flexíveis

compósitos a serem usados na preparação de dispositivos supercapacitores flexíveis de estado sólido e de sensoriamento.

Breve descrição das Figuras

[037] Na **Fig. 1** é apresentada uma representação pictórica das principais etapas do processo de preparação das membranas MCO e a incorporação de PICs e NECs.

[038] Na **Fig. 2** são apresentados: a) os espectros FTIR da MCO pura, b) com a incorporação de nanotubos de carbono MCO/MWCNT, e c) de nanotubos e PEDOT:PSS MCO/MWCNT-PEDOT:PSS.

[039] Na **Fig. 3** são apresentados os espectros de UV-Vis: a) da MCO pura, b) com a incorporação de nanotubos de carbono MCO/MWCNT, e c) de PEDOT:PSS MCO/MWCNT-PEDOT:PSS.

[040] Na **Fig. 4** são apresentadas: a) as micrografias de MEV da superfície das membranas MCO in natura, b) após o processo de desreticulação por estresse mecânico ultrassom e sua reconstituição, e os eletrodos de MCO com a incorporação c) de nanotubos de carbono MCO/MWCNT e d) de nanotubos e PEDOT:PSS MCO/MWCNT-PEDOT:PSS.

[041] Na **Fig. 5** é apresentada uma ilustração esquemática do método adotado para a fabricação dos dispositivos supercapacitores flexíveis de estado sólido baseados a) nos eletrodos protéicos compósitos nanoestruturados e b) uma imagem do dispositivo.

[042] Na **Fig. 6** é apresentada uma ilustração esquemática da configuração experimental adotada para a caracterização eletroquímica de dispositivos.

[043] Na **Fig. 7** são apresentadas as curvas de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura para os dispositivos produzidos com os eletrodos a) MCO/MWCNT e b) MCO/MWCNT-PEDOT:PSS.

[044] Na **Fig. 8** são apresentadas as curvas galvanométricas obtidas a diferentes valores de corrente para os dispositivos produzidos com os eletrodos a) MCO/MWCNT e b) MCO/MWCNT-PEDOT:PSS.

[045] Na **Fig. 9** são apresentadas: a) as curvas de voltametria cíclica com uma taxa de varredura de 50 mV.s^{-1} , e b) as curvas galvanométricas obtidas com corrente de 0.5 mA , para os dispositivos preparados com os eletrodos MCO/MWCNT e MCO/MWCNT-PEDOT:PSS.

[046] Na **Fig. 10** é apresentada: a) a impedância elétrica dos dispositivos SCs preparados com os eletrodos MCO/MWCNT i) e MCO/MWCNT/PEDOT:PSS ii) (no detalhe, a impedância elétrica para a membrana MCO pura); b) o ângulo de fase em função da frequência para os dispositivos SCs preparados com os eletrodos MCO/MWCNT i) e MCO/MWCNT/PEDOT:PSS ii)

[047] Na **Fig. 11** são apresentados: a) a capacitância volumétrica em função da densidade de corrente aplicada para os dispositivos SCs preparados com os eletrodos MCO/MWCNT i) e MCO/MWCNT/PEDOT:PSS ii); b) o diagrama de Ragone para os dispositivos SCs preparados com os eletrodos MCO/MWCNT i) e MCO/MWCNT/PEDOT:PSS ii).

[048] Na **Fig. 12** são apresentados os estudos de estabilidade dos dispositivos SCs preparados com eletrodos MCO/MWCNT-PEDOT:PSS; a) eficiência de retenção da capacitância (carga-descarga), e b) variação da resistência elétrica dos dispositivos SCs para dobramento de 0° a 180°, para 1000 ciclos consecutivos de dobramentos, respectivamente.

Descrição detalhada da invenção

Exemplo 1. Preparação e caracterização das formas de realização preferidas dos eletrodos protéicos compósitos nanoestruturados

Exemplo 1.1. Preparação das membranas protéicas de MCO por estresse mecânico ultrassônico

[049] As membranas de casca de ovo utilizadas como matriz para a preparação dos eletrodos foram submetidas a um processo de limpeza, em que, inicialmente, o material interno ao ovo foi removido através de uma pequena abertura feita na casca. Em seguida, as cascas foram imersas por um período entre 30 – 90 min em uma solução de HCl, mas não necessariamente apenas esse ácido, para a degradação da estrutura calcinada. Posteriormente, as membranas MCO foram separadas e submetidas a um prolongado processo de lavagem com água ultrapura, até a remoção completa do ácido. Na sequência, as MCO foram cortadas em pequenas tiras e colocadas em um béquer de plástico com água ultrapura e deixado repousar entre 18 – 25 horas.

[050] Após sua preparação, as MCO foram submetidas a um forte estresse mecânico pelo uso de uma ponteira ultrassônica Q500 (Qsonica, EUA) com uma amplitude na faixa de 40 a 90% e um pulso variando entre 3s e 20s durante um período

de 4 a 12 h. Durante esse processo, o béquer com as MCO foi mantido em banho térmico (5 – 15) °C, pelo uso de um controlador de temperatura FP 50 (Julabo, Alemanha) para a não degradação das fibras proteicas e evaporação da água. Posteriormente, a suspensão protéica formada pelo processo de ultrassonicação foi transferida para um recipiente plástico e levada à estufa por um período entre 24 h e 72 h, a uma temperatura na faixa de entre 40°C e 80°C para a evaporação da água, e consequente formação/reconstituição da membrana MCO. Por fim, a membrana protéica obtida em um tamanho maior é umedecida com água e retirada do suporte plástico.

Exemplo 1.2. Preparação dos eletrodos compósitos MCO/MWCNT e MCO/MWCNT-PEDOT:PSS a partir das membranas protéicas obtidas por estresse mecânico ultrassônico

[051] Os eletrodos compósitos foram obtidos através da implementação de leves alterações do procedimento descrito no **Exemplo 1.1**. No caso dos eletrodos MCO/MWCNT, após a etapa de desconstituição da membrana (etapa em que se obtém uma suspensão das fibras protéicas) foi adicionado uma massa entre 1 mg e 900 mg de nanotubos de carbono multicamadas. Em seguida, a suspensão de MCO e MWCNT foi novamente submetida à ação de uma ponteira de ultrassom com uma amplitude na faixa de 40% a 90% e um pulso variando de entre 3s e 25s durante um período na faixa entre (10-30) min. Na sequência, a suspensão protéica com os MWCNT dispersos foi transferida para um recipiente plástico e levada à estufa por um período entre 24h e 72 h, a uma temperatura na faixa de (40-80) °C para a formação do eletrodo compósito MCO/MWCNT. Por fim, o eletrodo é umedecido com água e retirado do suporte plástico.

[052] A preparação dos eletrodos MCO/MWCNT-PEDOT:PSS ocorreu de forma similar ao descrito para os eletrodos MCO/MWCNT [051]. Contudo, após a etapa de desconstituição da membrana (quando uma suspensão das fibras protéicas é obtida), um volume na faixa entre (1 – 50) mL do polímero condutor PEDOT:PSS, mas não necessariamente limitado a esse PIC, foi adicionado juntamente com os MWCNT. Um esquema ilustrativo das principais etapas da metodologia de preparação das MCO e dos eletrodos MCO/MWCNT e MCO/MWCNT-PEDOT:PSS por ultrassonicação é mostrado na **Fig. 1**. Aqui, vale salientar que a presente invenção não se limita às condições ou detalhes específicos descritos nos exemplos abaixo.

Exemplo 1.3. Métodos de caracterização e as características dos eletrodos obtidos a partir de membranas protéicas compósitas

[053] Para investigar a composição química dos eletrodos protéicos compósitos produzidos conforme os procedimentos descritos nos **Exemplos 1.1 e 1.2**, foram realizadas análises de FTIR (no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) usando um espectrômetro IR Tracer-100 (Shimadzu, Japão). Para confirmar a composição do material e identificar o estado de oxidação do polímero condutor PEDOT, utilizado como exemplificação na presente invenção, espectros de UV-Vis dos eletrodos foram coletados utilizando um espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu, Japão). As características morfológicas dos eletrodos compósitos foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio do uso de um microscópio Mira3-LM FEG (TESCAN, República Tcheca).

[054] Na **Fig. 2** são apresentados os espectros de FTIR das diferentes membranas protéicas compósitas que foram usadas como eletrodos. Na curva (a) podem ser observados os picos das vibrações características da MCO, como o modo de alongamento em 1658 cm^{-1} da $\text{C} = \text{O}$ na amida I, e o modo de flexão em 1543 cm^{-1} , referente à ligação N-H na amida II [27, 28]. Já na curva b), após a incorporação nos MWCNT na MCO há o aparecimento do pico em 2357 cm^{-1} , que é associado ao estiramento O-H dos grupos carboxílicos fortemente ligados às nanoestruturas de carbono (associados com a funcionalização dos nanotubos) [29]. Por fim, na curva c), onde temos o eletrodo em sua forma final, a presença do PEDOT é confirmada pela presença dos picos em 1055 cm^{-1} , 977 cm^{-1} , e 984 cm^{-1} , sendo a primeira referente à vibração de alongamento dos grupos etilenodioxilos e as duas últimas à vibração C-S do anel tiofeno [30-32]. Assim, foi possível confirmar que realmente conseguimos produzir as membranas MCO compósitas e incorporar as NECs, neste caso especificamente os MWCNT, e o polímero condutor PEDOT na MCO, obtendo eletrodos orgânicos flexíveis, como desejado.

[055] Como se sabe, além da identificação da composição química, para muitos polímeros condutores uma das propriedades adicionais que podem ser acompanhadas por espectroscopia UV-Vis é a estimativa de sua condutividade, uma vez que os defeitos da cadeia polimérica (pólarons e bipólarons) apresentam bandas de absorção características na região do visível e infravermelho próximo (NIR) [33]. Na **Fig. 3** são mostrados os espectros de absorção para as membranas MCO pura (sem a incorporação de outros materiais), após o processo de preparação ultrassônico (curva a), e para os eletrodos protéicos compósitos MCO/MWCNT (curva b) e MCO/MWCNT-PEDOT:PSS (curva

c). Como pode ser observado, para a membrana MCO, mesmo após o processo de desconstituição/reconstituição por ultrassom, a banda de absorção característica centrada em 300 nm se manteve presente [34]. Já com a incorporação dos MWCNT (**Fig. 3b**) à estrutura das MCO, verifica-se que apenas a banda das MCO é observada. Por outro lado, para os eletrodos com a incorporação da suspensão do polímero condutor PEDOT:PSS, é possível notar tanto a banda em 300 nm da MCO quanto uma ampla banda de absorção que se inicia na região visível e cobre toda a faixa NIR do equipamento (até 1400 nm). A presença dessa larga banda na região do infravermelho é característica da presença de uma grande quantidade de bipolarons na estrutura polimérica do PEDOT [35, 36], uma vez que, em seu estado neutro (ou seja, reduzido, sem a presença de defeitos), o espectro do PEDOT apresenta uma banda bem definida em 600 nm, enquanto com a cadeia parcialmente oxidada (ou seja, com a presença de pólarons), há a formação de uma banda centrada em 900 nm [35, 37, 38]. Essas condições não foram identificadas no espectro UV-Vis. Dessa forma, podemos afirmar que o PEDOT incorporado não sofreu alteração em seu estado de oxidação durante o processo. Assim, esses resultados estão em concordância com os resultados de FTIR, revelando que de fato foi possível uma incorporação e dispersão eficiente de nanoestruturas de carbono e polímeros condutores junto a matriz protéica das membranas MCO.

[056] As micrografias de MEV com alta ampliação obtidas para as membranas MCO *in natura* (**Fig. 4a**) e após o processo de desconstituição/reconstituição por ultrassom (**Fig. 4b**) mostram que o processo não altera de forma significativa a morfologia. As fibras de proteínas são reticuladas e distribuídas aleatoriamente, com diâmetros na escala micrométrica e com a superfície das fibras sendo essencialmente lisa, sem evidência de uma topografia ou padrão peculiar. Para os eletrodos com a incorporação de MWCNT (**Fig. 4c**), é possível observar uma distribuição com grande uniformidade, e em grande quantidade, dos nanotubos em toda a área da MCO. O mesmo comportamento de uniformidade na distribuição também é observado para os eletrodos com a incorporação de MWCNT-PEDOT:PSS (**Fig. 4d**). Contudo, visualmente, as micrografias indicam uma aparente perda de porosidade para esses eletrodos, o que se justifica pelo fato de que o PEDOT:PSS adicionado possivelmente esteja preenchendo os poros.

Exemplo 2. Uso dos eletrodos protéicos compósitos em dispositivos supercapacitores orgânicos flexíveis de estado sólido

[057] A presente invenção compreende o processo de produção de eletrodos compósitos a partir da incorporação de nanoestruturas de carbono e polímeros condutores por ultrassonicação em matriz protéica da casca de ovo, mas não somente estes, e seu uso como eletrodos para a fabricação de dispositivos orgânicos flexíveis de estado sólido.

[058] Os eletrodos protéicos compósitos obtidos pelo processo de produção por meio de estresse mecânico ultrassônico descritos na presente invenção possuem a característica de conduzir e armazenar carga como resultado da aplicação de um campo elétrico, podendo ser utilizados não só como eletrodo, mas também na fabricação de dispositivos supercapacitores. Esse armazenamento de carga pode ocorrer por meio do fenômeno dupla camada elétrica (EDLC) ou pseudo-capacitância separadamente, ou/e por meio da junção dos dois fenômenos, a depender dos materiais utilizados no processo de produção dos eletrodos. Tais eletrodos podem ser preparados a partir da incorporação de nanoestruturas de carbono, polímeros condutores ou óxidos metálicos, mas não somente estes, em membranas protéicas oriundas da membrana da casca de ovo ou de qualquer tipo de proteínas em sua forma fibrilar. Por apresentarem propriedades condutoras e grande área superficial, a incorporação das nanoestruturas de carbono nas membranas possibilita tanto uma boa transferência de carga no eletrodo como o armazenamento físico de carga através do fenômeno de EDLC [39]. Já os polímeros condutores, por suas propriedades intrínsecas e serem constituídos por estruturas aromáticas conjugadas passíveis da adição ou retirada de elétrons da cadeia polimérica, desempenham uma função dual, assim como as nanoestruturas de carbono. A primeira, como mencionado, está associada com a capacidade de condução elétrica do polímero, o que contribui significativamente para a condução global do eletrodo. Em segundo lugar, devido a suas propriedades de oxirredução, o PC armazena carga quimicamente a partir do fenômeno faradaico da pseudocapacitância [40].

[059] Por outro lado, a utilização das MCO está associada com as ótimas propriedades mecânicas das fibras que a constituem, o que garante a flexibilidade dos eletrodos. Além disso, o grande número de cargas atribuídas aos inúmeros grupos funcionais das proteínas constituintes das fibras [13] possibilita uma dispersão mais homogênea das NECs e PICs, o que contribui para a minimização do problema da aglomeração nesses materiais [26, 41]. Na presente invenção, são exploradas todas as propriedades acima descritas, mas não apenas elas, na preparação de eletrodos protéicos por meio ultrassonicação, e sua utilização em dispositivos orgânicos flexíveis de

armazenamento de energia. Nas seções a seguir serão descritas algumas exemplificações de uso dos eletrodos protéicos compósitos, com o único objetivo de ilustrar algumas das diferentes possibilidades de aplicação da invenção. Assim, deixa-se desde já explicitado que a presente invenção não se limita às condições ou detalhes específicos descritos nos exemplos apresentados.

Exemplo 2.1. Preparação e caracterização das propriedades elétricas dos dispositivos supercapacitores orgânicos flexíveis de estado sólido

[060] Como uma exemplificação de uso da presente invenção, avaliou-se a capacidade de armazenamento de energia de dispositivos supercapacitores orgânicos preparados com eletrodos protéicos compósitos obtidos a partir do processo de ultrassonicação de membranas MCO. Para a montagem dos dispositivos supercapacitores orgânicos flexíveis de estado sólido, no presente exemplo, foi utilizada uma configuração simétrica de placas paralelas [42], com a disposição de um eletrólito consistindo em um gel separador de PVA- H_3PO_4 entre os eletrodos. A preparação desse filme (gel) de eletrólito polimérico semissólido, utilizado como separador consistiu em primeiramente dispersar 1 g de PVA em 10 mL de água ultrapura, sob agitação magnética a 80°C em um banho térmico por 4h. Em seguida, ocorreu a refrigeração da solução até a temperatura ambiente, à adição de 1 mL de H_3PO_4 e agitação por um período entre 1h e 3h. Posteriormente, um volume de 12 mL da solução foi transferido para uma placa petri (9 mm de diâmetro) e deixado repousar em condições ambientes entre 48h e 72h. Como resultado, obteve-se um filme autossustentável (membrana) translúcido e flexível, com uma espessura na faixa entre (10 – 200) μm . Esse gel foi utilizado como um separador sólido (rico em eletrólitos) entre os eletrodos protéicos compósitos modificados. Na **Fig. 5** são ilustradas de forma esquemática as principais etapas seguidas para a fabricação dos diferentes SC. Aqui, deve ser novamente lembrado que a presente invenção não se limita às condições ou detalhes específicos descritos nos exemplos.

Exemplo 2.1.1. Métodos de caracterização eletroquímicos e as características dos dispositivos supercapacitores obtidos a partir de eletrodos protéicos compósitos

[061] As caracterizações eletroquímicas dos diferentes dispositivos SC foram realizadas adotando uma configuração de dois eletrodos paralelos, utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302 N. As curvas de voltametria cíclica (CV) foram obtidas com taxas de varredura entre 10 – 300 mV.s^{-1} . Já as curvas galvanométricas

(CGD) foram tomadas com uma janela de potencial na faixa entre (0 - 0,8) V, pela aplicação de densidades de corrente na faixa entre (0.5 – 3) mA.cm⁻². A impedância de cada dispositivo foi medida no intervalo de frequência de 1 MHz a 1 mHz, sob um potencial de 10 mV em corrente alternada (CA). Na **Fig. 6** é mostrada de forma esquemática a configuração adotada para a realização das caracterizações eletroquímicas.

[062] A capacitância em função da área volumétrica foi inicialmente estimada a partir dos dados da galvanometria, de acordo com [23],

$$C_v = \frac{2 \cdot D_{ar} \cdot I}{V^2 \cdot v}, \quad (1)$$

onde V é o potencial (em Volts), após a queda de IR (uma característica associada à resistência interna dos eletrodos [43]), v é a área volumétrica do eletrodo (em cm³), I é a corrente aplicada à descarga, e D_{ar} a área sob a curva de descarga, que é obtida através da integral da curva de descarga.

[063] Para a construção do diagrama de Ragone [44], a densidade de energia foi determinada de acordo com [23],

$$E_D = \frac{C_{ar} \cdot V^2}{2 \cdot 3600}, \quad (2)$$

enquanto a densidade de potência é dada por [23],

$$P_D = \frac{3600 \cdot E_D}{\Delta t}, \quad (3)$$

onde E_D é a densidade de energia dada em W.h.cm⁻³, P_D a densidade de potência em W.cm⁻³, V o potencial (em Volts), Δt o tempo de descarga do dispositivo, e C_v a capacitância calculada de acordo com a **Eq. 1**.

[064] Na **Fig. 7** são mostradas as curvas de voltametria cíclica (CV) para os dispositivos preparados com os eletrodos MCO/MWCNT (**Fig. 7a**) e os MCO/MWCNT-PEDOT:PSS (**Fig. 7b**). Pode ser observado que, como esperado, para ambos os dispositivos ocorreu o armazenamento de carga, uma vez que as CVs apresentaram histerese [45].

[065] Na **Fig. 8** são apresentados os ensaios de carga e descarga dos dispositivos (isto é, carga/descarga galvanostática - GCD), para os eletrodos MCO/MWCNT (**Fig. 8a**)

e os MCO/MWCNT-PEDOT:PSS (**Fig. 8b**) para diferentes densidades de corrente. Tais ensaios permitiram avaliar a capacitância dos dispositivos através do cálculo das áreas de descarga.

[066] Para efeito de comparação, na **Fig. 9** são mostradas as curvas CV e de GCD coletadas para os diferentes dispositivos com as mesmas velocidades de varredura (50 mV.s^{-1}) e densidade de corrente (0.5 mA), respectivamente. Como pode ser observado nas curvas CV (**Fig. 9a**), os dispositivos preparados com os eletrodos MCO/MWCNT-PEDOT:PSS apresentaram uma maior área de histerese em relação ao dispositivo de MCO/MWCNT. Essa maior área é um indicativo de que os dispositivos de MCO/MWCNT-PEDOT:PSS possuem uma maior capacidade de armazenamento de carga. Isso está de acordo com o esperado, uma vez que, os SC de MCO/MWCNT/PEDOT:PSS apresentam tanto o armazenamento não-faradaico (EDLC) proveniente das nanoestruturas de carbono (MWCNT, neste caso específico), como o faradaico (pseudo-capacitância) intrínseco dos PICs por suas propriedades oxirredutivas (neste caso, especificamente o PEDOT) [40]. Além disso, a forma oblíqua da CV dos SC de MCO/MWCNT demonstram ser alta a resistência interna do dispositivo, o que diminui a eficiência de transferência de carga e, conseqüentemente, o armazenamento de energia.

[067] Para as curvas GCD dos dois dispositivos (**Fig. 9b**), as curvas de carga/descarga tendem a segmentos retilíneos, ou seja, curvas com uma inclinação definida única, o que indica uma taxa de descarga constante. Contudo, ao compararmos as curvas podemos observar que para os dispositivos de MCO/MWCNT/PEDOT:PSS a queda ôhmica (IR) é muito pequena (isto é, a tensão inicial de descarga coincide com a tensão limite do processo de carregamento), ao contrário do que ocorre para os dispositivos MCO/MWCNT [23]. Essa pequena queda IR para os dispositivos de MCO/MWCNT/PEDOT:PSS indica a ocorrência de uma perda desprezível associada a resistências internas, e que há tanto uma boa difusão dos íons eletrolíticos, como um rápido acúmulo de cargas na superfície de contato entre o gel eletrolítico e os eletrodos [46]. Além do mais, isso confirma que os eletrodos orgânicos flexíveis baseados em MCO/NECs/PICs têm baixa resistência, o que é uma vantagem importante para dispositivos de SC. Isso mostra que esses SCs híbridos (NECs+PICs) produzidos a partir do processo de ultrassonicação de membranas protéicas, são de fato dispositivos eletroquímicos muito promissores para aplicações de armazenamento de energia [23]. Deve-se notar também que, além das características lineares das curvas de descarga, os

dispositivos preparados com eletrodos MCO modificados com MWCNT-PEDOT:PSS exibiram um tempo de descarga mais longo, e, portanto, um desempenho mais alto para armazenamento de energia – devido à correspondente maior capacitância específica. Deste modo, as contribuições simultâneas dos processos EDLC, que estão associados aos derivados de carbono incorporados, e dos mecanismos de pseudo-capacitância (devidos à fração MCO/PEDOT:PSS) fazem com que os dispositivos obtidos tenham um desempenho eletroquímico mais eficiente. Aqui, mais uma vez, deve ser lembrado que a presente invenção não se limita às condições ou detalhes específicos descritos nos exemplos apresentados.

[068] Na **Fig. 10** são mostradas as medidas de impedância elétrica (**Fig. 10a**) e o comportamento do ângulo de fase (**Fig. 10b**) para os diferentes dispositivos utilizados como exemplificações da presente invenção. A medição da impedância das amostras expressa em termos de gráficos de Nyquist [46] (**Fig. 10a**) fornece informações relevantes sobre as propriedades elétricas dos dispositivos, uma vez que a resistência dos dispositivos pode ser obtida a partir da interseção das curvas $-Z''(\Omega)$ com o eixo $Z'(\Omega)$. Como pode ser visto, a resistência dos diferentes dispositivos apresenta um valor na ordem de $1\ \Omega$ para os dispositivos de MCO/MWCNT/PEDOT:PSS e de $8\ \Omega$ para os de MCO/MWCNT, uma variação relativamente pequena dos valores, o que revela serem boas as propriedades elétricas correspondentes, como um resultado de ótima dispersão e interação sinérgica entre o PEDOT:PSS e os MWCNT que foram incorporados nas membranas protéicas de MCO por meio do processo de ultrassonicação. Ainda sobre a resistência elétrica, o valor insignificante da queda de IR observada (e que é praticamente nula para os eletrodos MCO/MWCNT/PEDOT:PSS) nas curvas GCD é uma consequência da alta condutividade dos eletrodos utilizados. Por outro lado, na região de baixas frequências se pode observar uma pendente quase reta, em uma indicação da existência de um comportamento capacitivo. A principal diferença entre MCO/MWCNT/PEDOT:PSS e MCO/MWCNT, é que este último tipo de dispositivo possui uma menor pendente, o que indica um comportamento menos capacitivo.

[069] Esse comportamento capacitivo pode ser mais claramente identificado pelas análises do ângulo de fase dos SCs em função da frequência (Fig. 10b). Como pode ser observado, é na região de baixas frequências se dá a interseção com o eixo Y, sendo o valor de 84° e 70° para MCO/MWCNT/PEDOT:PSS e MCO/MWCNT, respectivamente. O aumento no valor do ângulo de fase (que é próximo de 90° para um

capacitor ideal), indica a melhora das propriedades capacitivas ao incluir o polímero condutor na membrana. Além disso, a partir desse mesmo gráfico é possível calcular o tempo de relaxação dielétrica (τ_0), o qual indica o tempo no qual pode ser operado um supercapacitor com pelo menos 50% de carga. Os valores para o ângulo de fase a -45° oferecem um valor de 6 e 10 segundos para MCO/MWCNT/PEDOT:PSS e MCO/MWCNT. Isso indica que a amostra sem o polímero tem os processos cinéticos mais lentos devido a uma alta resistência a processos de transferência de carga.

[070] Na Fig. **11.a** é mostrada a capacitância por área calculada a partir da Eq. 1 [47] para os diferentes SCs. Como mostrado no gráfico, os diferentes dispositivos MCO/MWCNT e MCO/MWCNT-PEDOT:PSS apresentaram o máximo valor de capacitância para a densidade de corrente de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ de $1,4$ e $5,5 \text{ F.cm}^{-3}$, respectivamente. Contudo, a capacitância se reduz à medida que a densidade de corrente aplicada aumenta. No caso das duas exemplificações (MCO/MWCNT e MCO/MWCNT-PEDOT:PSS), a capacitância passa de $1,4 \text{ F.cm}^{-3}$ e $5,5 \text{ F.cm}^{-3}$ para $0,88 \text{ F.cm}^{-3}$ e $2,9 \text{ F.cm}^{-3}$, respectivamente, quando a densidade aumenta de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ para 3 mA.cm^{-2} , em uma redução de mais 37% da capacitância. Como poderia ser esperado, esse comportamento pode estar associado a dois fatos. O primeiro se refere à velocidade dos processos de oxirredução (do PEDOT) responsáveis pela parte de armazenamento pseudo-capacitivo. Por serem lentos esses processos, em altas densidades de corrente nem todas as reações eletroquímicas acabam ocorrendo na totalidade de sítios disponíveis no eletrodo [48]. Por outro lado, em um segundo ponto, para elevadas densidades de corrente os íons eletrolíticos (H_3PO_4) não dispõem de tempo suficiente para penetrar ao longo dos poros e ter acesso aos sítios internos, levando a um acúmulo de carga apenas nos sítios dispostos na superfície dos eletrodos [49].

[071] Por meio do uso das Eqs. 2 e 3, foram estimadas tanto a densidade de potência (DP) quanto a densidade de energia (DE) dos dispositivos MCO/MWCNT e MCO/MWCNT-PEDOT:PSS, com as quais foram construídos os diagramas de Ragone correspondentes, mostrados na Fig. **11b**. É importante ressaltar que o diagrama de Ragone é uma ferramenta importante para comparar as propriedades de armazenamento dos mais variados dispositivos (baterias, capacitores, células combustíveis, entre outros). Conceitualmente, para um dado dispositivo ele descreve a quantidade de energia que pode ser armazenada (eixo Y), e a rapidez com que a energia pode ser fornecida (eixo X) [49]. Desse modo, como no caso da capacitância, no diagrama de Ragone vemos que a

densidade de energia e a potência dos dispositivos (com corrente 0,5 mA) que utilizam os eletrodos de MCO/MWCNT-PEDOT:PSS ($DE = 0,49 \text{ mW.h.cm}^{-3}$; $DP = 10,26 \text{ mW.cm}^{-3}$) apresentam os maiores valores, enquanto para os eletrodos MCO/MWCNT exibem valores menores ($DE = 0,11 \text{ mW.h.cm}^{-3}$; $DP = 8,87 \text{ mW.cm}^{-3}$). Tal fato, mais uma vez realça que a presente invenção não se limita às condições ou detalhes específicos descritos nos exemplos.

Exemplo 2.1.1.1. Ensaios de ciclabilidade e estabilidade mecânica

[072] O desempenho de um dispositivo SC não pode ser avaliado apenas tendo como base os valores dos parâmetros relacionados com suas características de acumulação de carga (como densidade de energia, capacitância específica e densidade de potência), apesar da importância de tais indicadores. De fato, a operação prática de um SC depende ainda de sua resistência a repetidos ciclos de trabalho e, especialmente no caso de dispositivos flexíveis (dobráveis), também de sua resistência mecânica a ensaios de sucessivas flexões, isto é, da estimativa de quão resiliente será a flexibilidade do dispositivo. Um bom supercapacitor deve ser capaz de preservar suas propriedades eletroquímicas sob um uso contínuo (ciclos de carga/descarga) e permanente estresse mecânico. À vista disso, avaliamos o desempenho do dispositivo modelo MCO/MWCNT-PEDOT:PSS em termos dessas propriedades, ao medir suas propriedades elétricas enquanto submetido a 1000 ciclos de carga/descarga com uma densidade de corrente de 3 mA.cm^{-2} , e a 1000 operações consecutivas de dobragem de 0 a 180° .

[073] Na Fig. **12a** é mostrado o comportamento capacitivo em função do número de ciclos de carga/descarga do SC. Como podemos ver, a capacitância do dispositivo MCO/MWCNT-PEDOT:PSS é minimamente afetada pelos ciclos repetidos de carga/descarga, e retém mais de 89% do seu valor inicial mesmo após os 1000 ciclos. Isso mostra que o dispositivo é muito estável, e pode vir a ser usado de forma prolongada, quando comparado com outros dispositivos SCs baseados em PEDOT, como aquele relatado por Sen e colaboradores [47], que apresenta a retenção de 84 % da capacitância após apenas 500 ciclos de carga/descarga. Já nos trabalhos de Fu [50, 51], Tang [52], Xie [53], e Xu [54], são reportadas retenções na faixa de 80 – 89 % para um número de 2000 ciclos. Por outro dado, é possível encontrar valores de retenção inferiores a 70 % [55-58], e outros acima de 95 % [59-61], mostrando uma menor estabilidade capacitiva desses dispositivos.

[074] De maneira semelhante, nos estudos de dobramento do dispositivo (**Fig. 12b**), a resistência global medida do dispositivo MCO/MWCNT-PEDOT:PSS é muito pouco afetada durante 1000 etapas repetidas de dobramento (0 ° a 180 °). Esses resultados confirmam que os eletrodos protéicos compósitos de MCO preparados a partir do processo de estresse mecânico por meio de ultrassonicação combinam boas características elétricas e uma resistência física confiável, o que permite que venham a ser usados na fabricação de dispositivos de armazenamento flexíveis, assim como em outras áreas da eletrônica orgânica. No detalhe da **Fig. 12b** é mostrado o SC de MCO/MWCNT-PEDOT:PSS em seu estado estendido a 0°, e dobrado a 180°.

[075] A partir das exemplificações apresentadas, fica evidente a versatilidade do processo de preparação de eletrodos orgânicos flexíveis descrito na presente invenção, que, como mostrado através dos exemplos de uso dados, apresenta a perspectiva de ser otimizada (no que se refere à incorporação de diferentes nanoestruturas de carbono e polímeros condutores), por conta da flexibilidade do processo no tocante à incorporação de materiais com diferentes propriedades.

Referências

[076] 1.Ling, J., et al., *Preparation method of eggshell membrane/graphene/polymer composite flexible supercapacitor*, C.N.I.P.A.-. CNIPA, Editor. 2018, Anhui University of Technology AHUT: China. p. 4.

[077] 2.Li, Z., et al., *N-doped carbon materials*, U.S.P.a.T.O. (USPTO), Editor. 2012, University of Alberta: Canadian

[078] 3.Xinchang, F., et al., *Carbonized eggshell membrane, MXene and polyaniline composite gel material and preparation method and application thereof*, C.N.I.P.A.-. CNIPA, Editor. 2019, Wuhan Institute of Technology: China. p. 9.

[079] 4.Hong, Z., et al., *Carbonized eggshell membrane, MXene and polypyrrole composite gel and preparation method and application thereof*, C.N.I.P.A.-. CNIPA, Editor. 2019, Wuhan Institute of Technology: China. p. 9.

[080] 5.Yu, H., et al., *Using eggshell membrane as a separator in supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2012. **206**: p. 463-468.

[081] 6.Li, Z., et al., *Carbonized Chicken Eggshell Membranes with 3D Architectures as High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors*. *Advanced Energy Materials*, 2012. **2**(4): p. 431-437.

[082] 7.Alcaraz-Espinoza, J.J., C.P. de Melo, and H.P. de Oliveira, *Fabrication of Highly Flexible Hierarchical Polypyrrole/Carbon Nanotube on Eggshell Membranes for Supercapacitors*. *ACS Omega*, 2017. **2**(6): p. 2866-2877.

[083] 8.da Silva, R.J., et al., *Supercapacitors based on (carbon nanostructure)/PEDOT/(eggshell membrane) electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020. **856**: p. 113658.

[084] 9.Geng, J., et al., *Freestanding eggshell membrane-based electrodes for high-performance supercapacitors and oxygen evolution reaction*. *Nanoscale*, 2015. **7**(34): p. 14378-14384.

[085] 10.Moreno Araújo Pinheiro Lima, R. and H.P. de Oliveira, *Carbon dots reinforced polypyrrole/ graphene nanoplatelets on flexible eggshell membranes as electrodes of all-solid flexible supercapacitors*. *Journal of Energy Storage*, 2020. **28**: p. 101284.

[086] 11.Mittal, A., et al., *Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review*. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **223**: p. 376-387.

[087] 12.Carvalho, J., J. Araujo, and F. Castro, *Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste: An Overview*. *Waste and Biomass Valorization*, 2011. **2**(2): p. 157-167.

[088] 13.Baláž, M., *Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science*. *Acta Biomaterialia*, 2014. **10**(9): p. 3827-3843.

[089] 14.Takahashi, K., et al., *Soluble Egg Shell Membrane Protein as a Regulating Material for Collagen Matrix Reconstruction*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1996. **60**(8): p. 1299-1302.

[090] 15.Lin, H., et al., *New approach of testing the effect of heat stress on eggshell quality: mechanical and material properties of eggshell and membrane*. *British Poultry Science*, 2004. **45**(4): p. 476-482.

[091] 16.Poonam, et al., *Review of supercapacitors: Materials and devices*. *Journal of Energy Storage*, 2019. **21**: p. 801-825.

[092] 17.Li, Q., et al., *A Review of Supercapacitors Based on Graphene and Redox-Active Organic Materials*. Materials, 2019. **12**(5): p. 703.

[093] 18.Vangari, M., T. Pryor, and L. Jiang, *Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods*. Journal of Energy Engineering, 2013. **139**(2): p. 72-79.

[094] 19.Zhang, Y., et al., *MnO₂ based sandwich structure electrode for supercapacitor with large voltage window and high mass loading*. Chemical Engineering Journal, 2019. **368**: p. 525-532.

[095] 20.Nan, H.-s., X.-y. Hu, and H.-w. Tian, *Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: A review*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019. **94**: p. 35-50.

[096] 21.Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. 2013: Springer Science & Business Media.

[097] 22.Lima, R.M.A.P., et al., *Multifunctional Wearable Electronic Textiles Using Cotton Fibers with Polypyrrole and Carbon Nanotubes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. **10**(16): p. 13783-13795.

[098] 23.Alcaraz-Espinoza, J.J. and H.P. de Oliveira, *Flexible supercapacitors based on a ternary composite of polyaniline/polypyrrole/graphite on gold coated sandpaper*. Electrochimica Acta, 2018. **274**: p. 200-207.

[099] 24.Lee, H.U., J.-H. Jin, and S.W. Kim, *Effect of gel electrolytes on the performance of a minimized flexible micro-supercapacitor based on graphene/PEDOT composite using pen lithography*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019. **71**: p. 184-190.

[100] 25.Han, Y. and L. Dai, *Conducting Polymers for Flexible Supercapacitors*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019. **220**(3): p. 1800355.

[101] 26.Ma, P.-C., et al., *Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites*. Carbon, 2010. **48**(6): p. 1824-1834.

[102] 27.Liu, M., et al., *Nano-silver-decorated microfibrinous eggshell membrane: processing, cytotoxicity assessment and optimization, antibacterial activity and wound healing*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 436.

[103] 28.Hsieh, S., et al., *Hydrogen peroxide treatment of eggshell membrane to control porosity*. Food Chemistry, 2013. **141**(3): p. 2117-2121.

[104] 29.Yee, M.J., et al., *Synthesis of polyvinyl alcohol (PVA) infiltrated MWCNTs buckypaper for strain sensing application*. Scientific Reports, 2018. **8**(1): p. 17295.

[105] 30.Xie, Q., et al., *Vapor-Phase Polymerized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) on a Nickel Nanowire Array Film: Aqueous Symmetrical Pseudocapacitors with Superior Performance*. PLOS ONE, 2016. **11**(11): p. e0166529.

[106] 31.Cho, W., et al., *Synthesis and characterization of bicontinuous cubic poly(3,4-ethylene dioxythiophene) gyroid (PEDOT GYR) gels*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(7): p. 5115-5123.

[107] 32.Pang, R., et al., *New diffusion reflection imaging system using gold nanorods coated with poly-(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Optical Materials Express, 2016. **6**(4): p. 1238-1246.

[108] 33.Li, Y., *Conducting Polymers*, in *Organic Optoelectronic Materials*, Y. Li, Editor. 2015, Springer International Publishing: Cham. p. 23-50.

[109] 34.Zhang, G., et al., *Biogenic synthesis of photocatalytically active ZnS/ESM composites*. RSC Advances, 2014. **4**(26): p. 13569-13574.

[110] 35.Stepien, L., et al., *Investigation of the Thermoelectric Power Factor of KOH-Treated PEDOT:PSS Dispersions for Printing Applications*. Energy Harvesting and Systems, 2016. **3**(1): p. 101-111.

[111] 36.Li, J.-X. and Y.-X. Ma, *Study on Fabricating PEDOT Electrodes by Liquid Phase Depositional Polymerization of EDOT and Direct Patterning with 172 nm Vacuum Ultraviolet Radiation*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1**(1): p. 134-142.

[112] 37.Shi, W., et al., *Micron-thick highly conductive PEDOT films synthesized via self-inhibited polymerization: roles of anions*. NPG Asia Materials, 2017. **9**(7): p. e405-e405.

[113] 38.Massonnet, N., et al., *Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(7): p. 1278-1283.

- [114] 39.Obreja, V.V.N., *On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—A review*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008. **40**(7): p. 2596-2605.
- [115] 40.Bryan, A.M., et al., *Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(17): p. 5989-5998.
- [116] 41.Lota, K., V. Khomenko, and E. Frackowiak, *Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(2): p. 295-301.
- [117] 42.Yang, P. and W. Mai, *Flexible solid-state electrochemical supercapacitors*. Nano Energy, 2014. **8**: p. 274-290.
- [118] 43.Stoller, M.D. and R.S. Ruoff, *Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(9): p. 1294-1301.
- [119] 44.Christen, T. and M.W. Carlen, *Theory of Ragone plots*. Journal of Power Sources, 2000. **91**(2): p. 210-216.
- [120] 45.Marcelina, V., et al., *Characteristic of Thermally Reduced Graphene Oxide as Supercapacitors Electrode Materials*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. **196**: p. 012034.
- [121] 46.Mei, B.-A., et al., *Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(1): p. 194-206.
- [122] 47.Sen, P. and A. De, *Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–NiFe₂O₄ nanocomposite as electrode for supercapacitor*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(16): p. 4677-4684.
- [123] 48.Sarkar, A. and G. Gopal Khan, *Synthesis of BiFeO₃ nanoparticle anchored TiO₂-BiFeO₃ nano-heterostructure and exploring its different electrochemical aspects as electrode*. Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(3, Part 3): p. 10177-10184.
- [124] 49.Kularatna, N., *Energy storage devices for electronic systems: rechargeable batteries and supercapacitors*. 2014: Academic Press.

[125] 50.Fu, D., et al., *Flexible solid-state supercapacitor fabricated by metal-organic framework/graphene oxide hybrid interconnected with PEDOT*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **179**: p. 166-173.

[126] 51.Fu, D., et al., *Flexible solid-state supercapacitor of metal-organic framework coated on carbon nanotube film interconnected by electrochemically - codeposited PEDOT-GO*. ChemistrySelect, 2016. **1**(2): p. 285-289.

[127] 52.Tang, P., L. Han, and L. Zhang, *Facile Synthesis of Graphite/PEDOT/MnO₂ Composites on Commercial Supercapacitor Separator Membranes as Flexible and High-Performance Supercapacitor Electrodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(13): p. 10506-10515.

[128] 53.Xie, Y., H. Du, and C. Xia, *Porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoarray used for flexible supercapacitor*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **204**: p. 163-172.

[129] 54.Xu, K., et al., *Understanding the effect of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on enhancing the supercapacitor performance of NiCo₂O₄ electrodes*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(39): p. 16731-16739.

[130] 55.Hsu, Y.-K., et al., *Direct-growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires/carbon cloth as hierarchical supercapacitor electrode in neutral aqueous solution*. Journal of Power Sources, 2013. **242**: p. 718-724.

[131] 56.Pandey, G.P. and A.C. Rastogi, *Solid-State Supercapacitors Based on Pulse Polymerized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Electrodes and Ionic Liquid Gel Polymer Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(10): p. A1664-A1671.

[132] 57.Suppes, G.M., C.G. Cameron, and M.S. Freund, *A Polypyrrole/Phosphomolybdic Acid/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Phosphotungstic Acid Asymmetric Supercapacitor*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(9): p. A1030.

[133] 58.Liu, F.-J., *Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)-polyaniline for supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2008. **182**(1): p. 383-388.

[134] 59.Kurra, N., R. Wang, and H.N. Alshareef, *All conducting polymer electrodes for asymmetric solid-state supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(14): p. 7368-7374.

[135] 60.Qu, G., et al., *A Fiber Supercapacitor with High Energy Density Based on Hollow Graphene/Conducting Polymer Fiber Electrode*. Advanced Materials, 2016. **28**(19): p. 3646-3652.

[136] 61.Zhou, H., et al., *Petal-shaped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sodium dodecyl sulfate-graphene oxide intercalation composites for high-performance electrochemical energy storage*. Journal of Power Sources, 2014. **272**: p. 203-210.

REIVINDICAÇÕES

1. Membranas protéicas nanoestruturadas compósitas caracterizados por serem obtidas através do processo físico de ultrassonicação para desreticulação/reticulação de membranas protéicas da casca de ovo ou proteínas fibrilares.
2. Membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, conforme reivindicação 1, caracterizadas por apresentarem espessura entre 1 mm e 500 mm, e dimensões que variam de 1 cm² a 10000 cm².
3. Membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, conforme reivindicação 1, caracterizadas por serem compostas pela incorporação de um ou mais materiais com características de armazenamento de energia na matriz protéica durante o processo de ultrassonicação.
4. Membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, conforme reivindicação 1, caracterizadas pela presença de materiais com características de armazenamento de energia, como nanoestruturas de carbono, polímeros condutores e óxidos metálicos de transição.
5. Membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, conforme reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que por polímero condutor se entende qualquer macromolécula que pertença à classe de polímeros aromáticos, ou não, que apresente uma sequência de ligações simples e duplas alternadas capazes de permitir o transporte de carga ao longo da cadeia polimérica via deslocalização de defeitos (íons radicais, ou quase-partículas) tipo pólarons e/ou bipólarons, formados durante a síntese polimérica, ou através de dopagem oxirredutiva ou de protonação, tais como polianilina, polipirrol, politiofeno, poli (3,4-etilenodioxítiofeno), entre outros.
6. Membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, conforme reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a nanoestrutura de carbono compreende qualquer alótropo ou estrutura nanométrica condutora de carbono que apresente a propriedade de dupla camada elétrica, tais como nanotubos de carbono, negro de fumo, grafeno, óxido de grafeno, entre outros.

7. Membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, conforme reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que por óxido metálico de transição se entende qualquer nanoestrutura composta por óxidos metálicos que apresentem a propriedade de pseudocapacitância elétrica via oxirredução, eletrossorção ou intercalação, tais como RuO₂, MnO₂, TiO₂, ZnO, V₂O₅, Fe₂O₃, Co₃O₄, entre outros.
8. Processo para obtenção de membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido nas reivindicações de 1 a 4, e caracterizadas por serem obtidas através da adição de suspensões aquosas comerciais ou síntese química de polimerização *in situ* do polímero condutor, durante ou posteriormente ao processo de preparação por ultrassom das membranas protéicas compósitas para a obtenção das propriedades desejadas.
9. Processo para obtenção de membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido nas reivindicações 3, 4, 5 e 8, caracterizadas pelo fato de serem os referentes polímeros condutores incorporados nas membranas compósitas pela via de polimerização de um monômero da classe dos polímeros condutores, tal como anilina, pirrol, tiofeno, 3,4-etilenodioxítiofeno, 2-acetiltiofeno e/ou a combinação desses, que possa ser polimerizado através da ação de agentes oxidantes.
10. Processo para obtenção de membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido nas reivindicações 3, 4, 5 e 8, caracterizadas pelo fato de serem os referidos polímeros condutores obtidos por polimerização, em uma síntese que emprega um agente oxidante, como FeCl₃, Fe(ClO₄)₂, CuBr₂, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, CuCl₂, ou CuSO₄, (NH₄)₂Cr₂O₇, (NH₄)S₂O₈, ou a combinação desses ou de qualquer outra molécula ou composto com potencial de redução superior ao do monômero.
11. Processo para obtenção de membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido nas reivindicações 3, 4, 5 e 8, caracterizadas pelo fato de serem os referidos polímeros condutores obtidos por polimerização, com o dopante do polímero condutor a ser adicionado ao meio reacional podendo ser um ácido inorgânico, tal como HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, ácido p-toluenossulfônico, e/ou surfactante, mas, preferencialmente HCl, caso em que o dopante são os íons Cl⁻.
12. Uso das membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizadas por serem usadas como

eletrodos flexíveis orgânicos para a fabricação de dispositivos de armazenamento de energia e/ou sensoriamento de biomoléculas, gases, corantes, agrotóxico ou outro contaminante ambiental, entre outras espécies.

13. Uso das membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizadas por serem usadas como eletrodos flexíveis orgânicos para a fabricação de dispositivos de armazenamento de energia como supercapacitores, flexíveis ou não, de estado sólido.
14. Uso das membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizadas por serem usadas como eletrodos flexíveis orgânicos para a fabricação de dispositivos de armazenamento de energia como supercapacitores flexíveis ou não de estado sólido, sendo a configuração preferencialmente de placas paralelas simétricas, mas não somente essa.
15. Uso das membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizadas por serem utilizadas como eletrodos e/ou plataformas de imobilização e detecção de cadeias de ácidos nucleicos de agentes patogênicos a partir do bioreconhecimento de interações moleculares específicas, com a sonda a ser usada para o bioreconhecimento sendo uma cadeia de fita simples de ácidos nucleicos com sequência específica correspondente ao patógeno de interesse.
16. Uso das membranas protéicas nanoestruturadas compósitas, tal como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizadas por serem utilizadas como eletrodos e/ou plataformas de imobilização e detecção de proteínas e anticorpos a partir do bioreconhecimento de interações moleculares específicas, com a sonda a ser usada para o bioreconhecimento sendo um antígeno ou anticorpo específico correspondente à doença de interesse.

Figuras

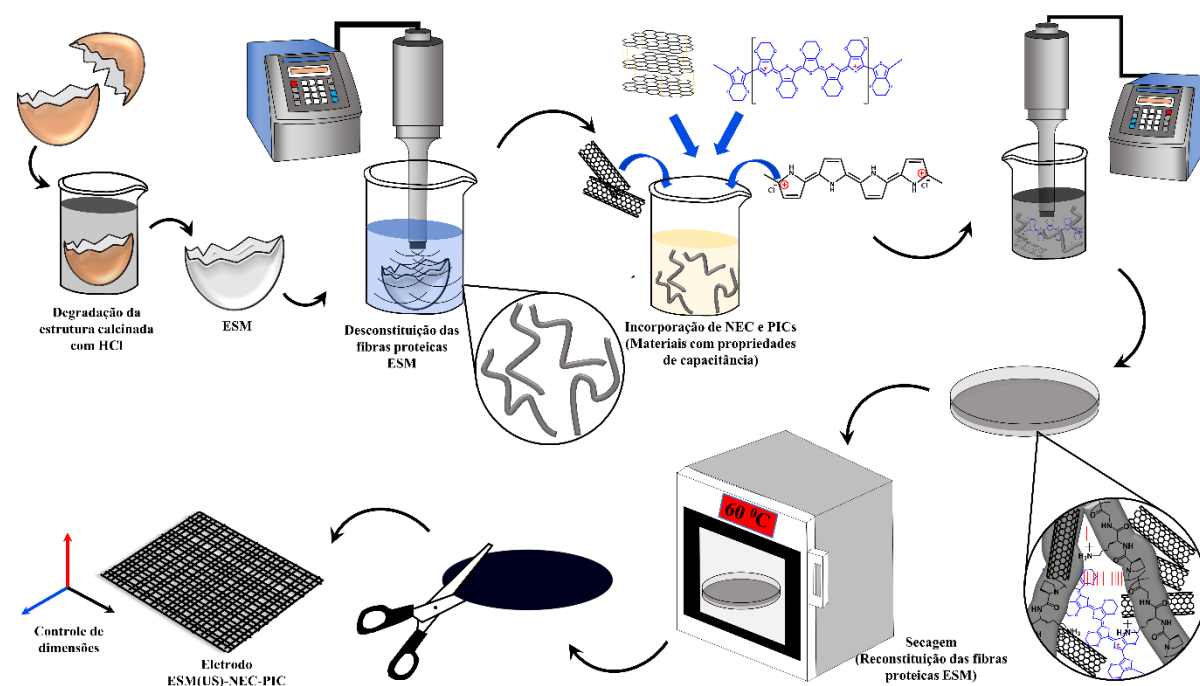


Fig. 1

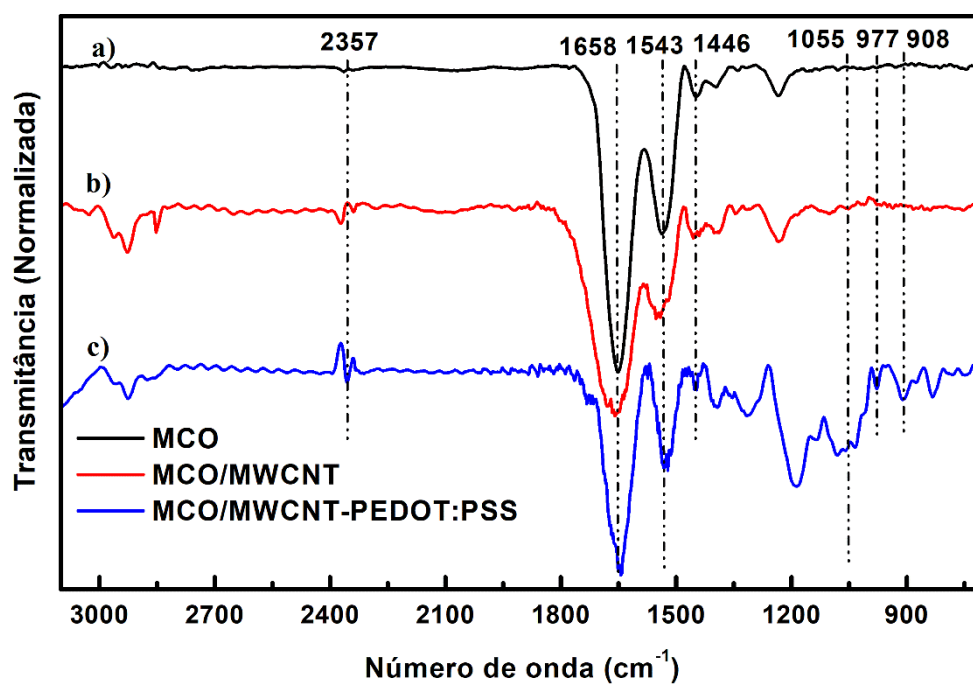


Fig. 2

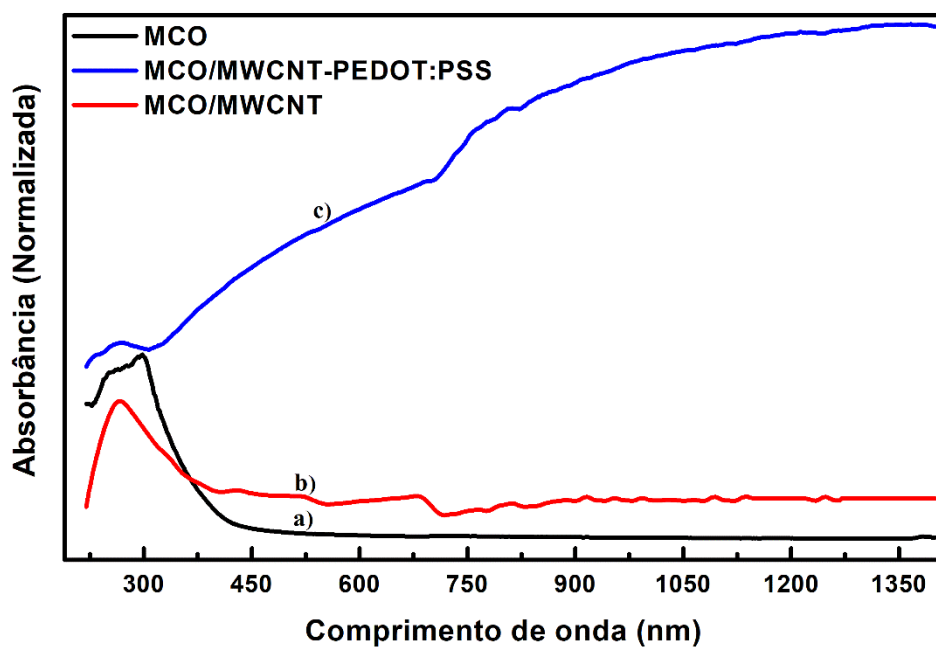


Fig. 3

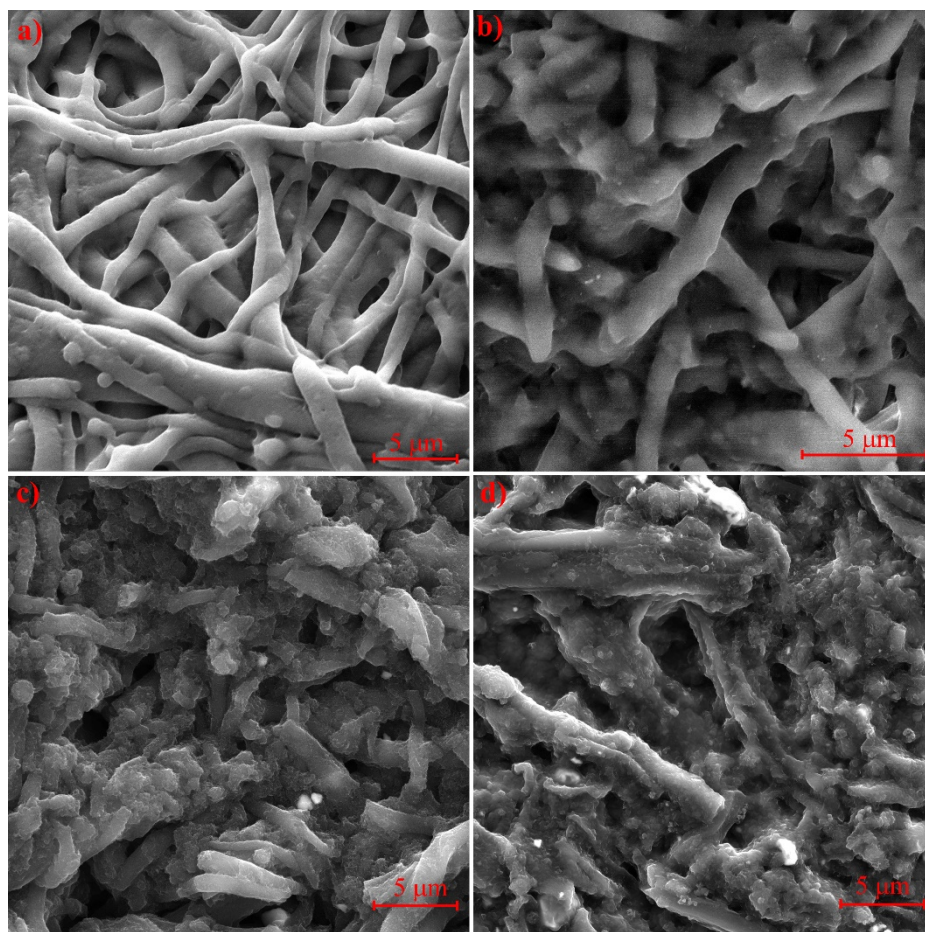


Fig. 4

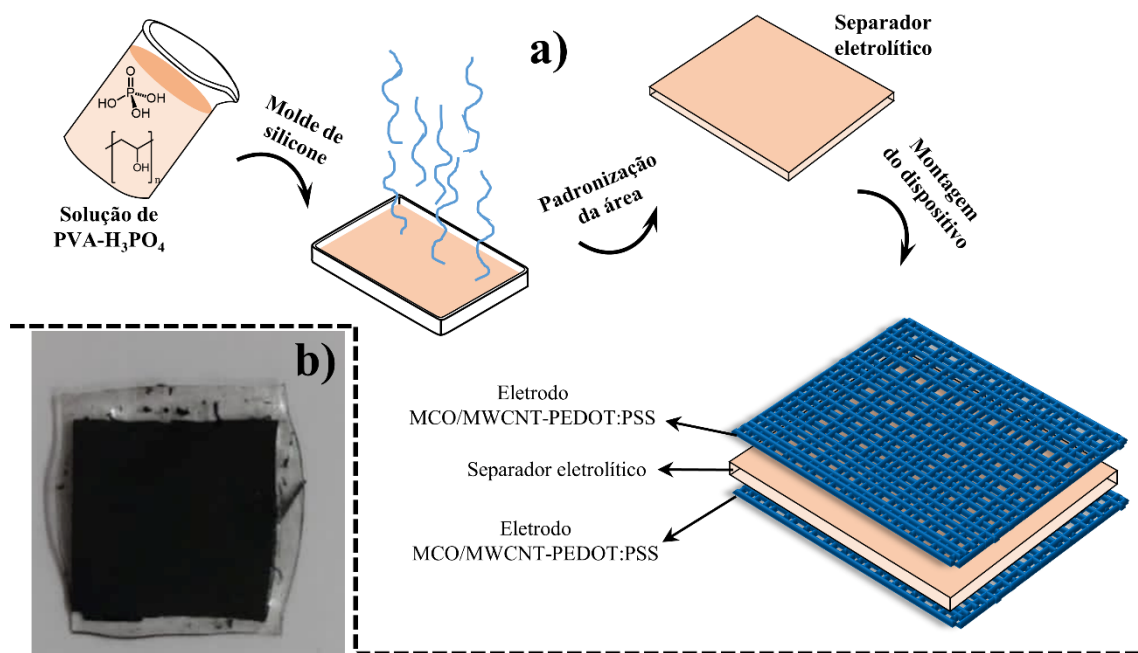


Fig. 5

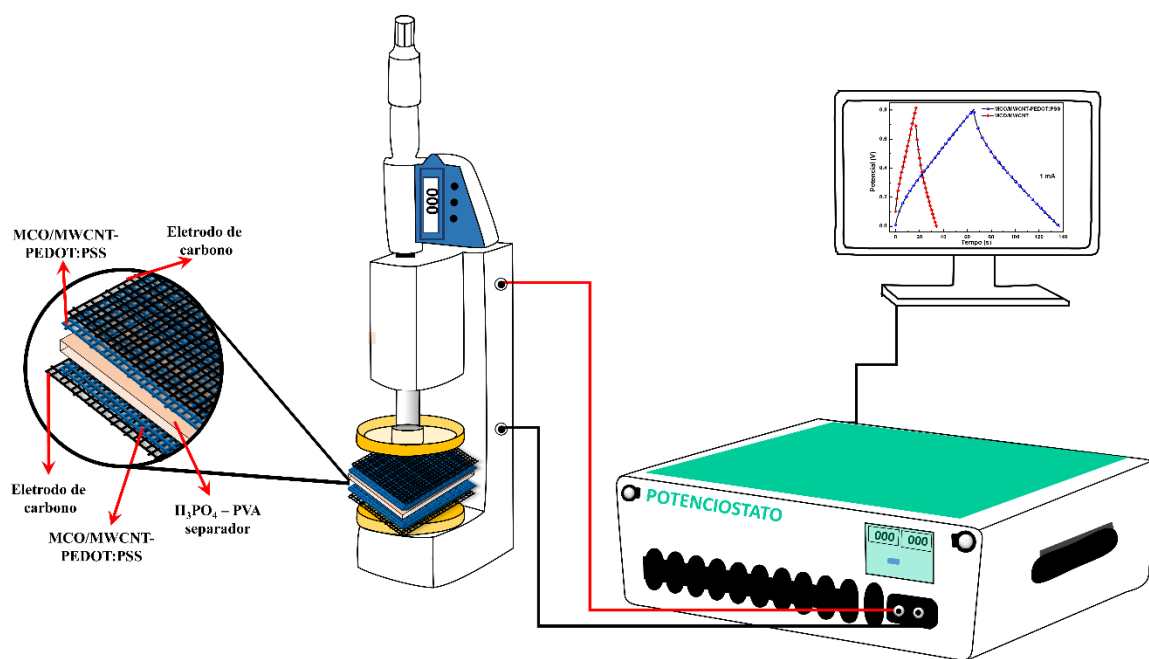


Fig. 6

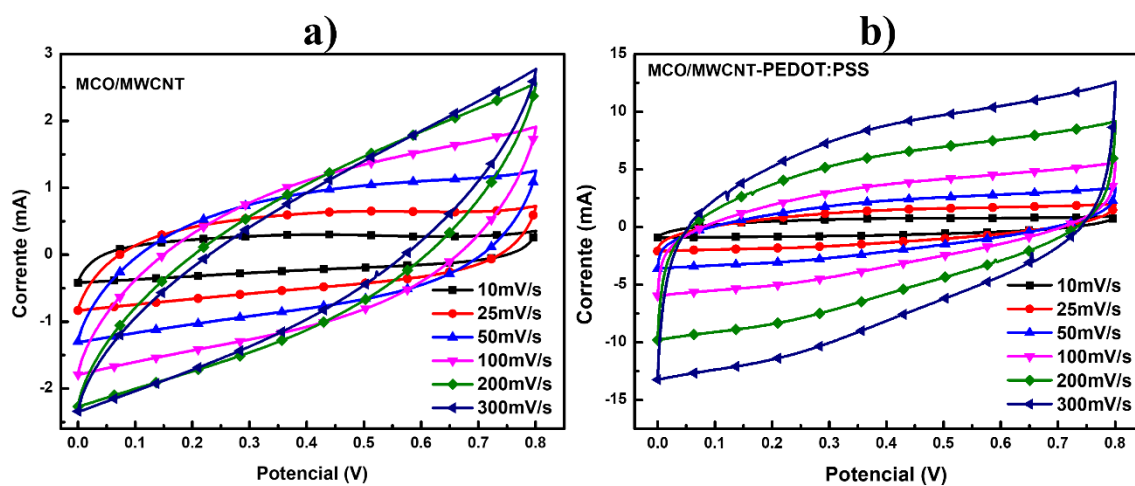


Fig. 7

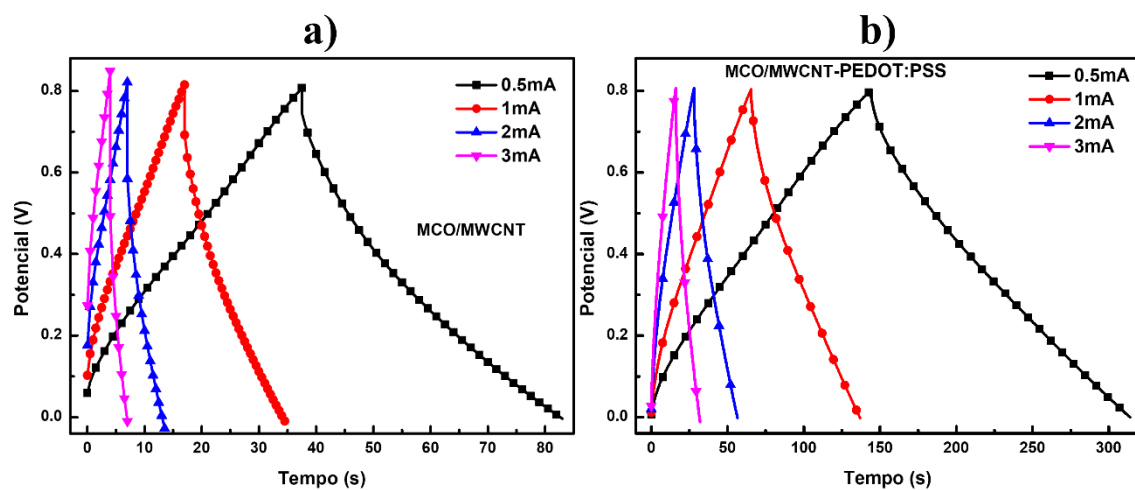


Fig. 8

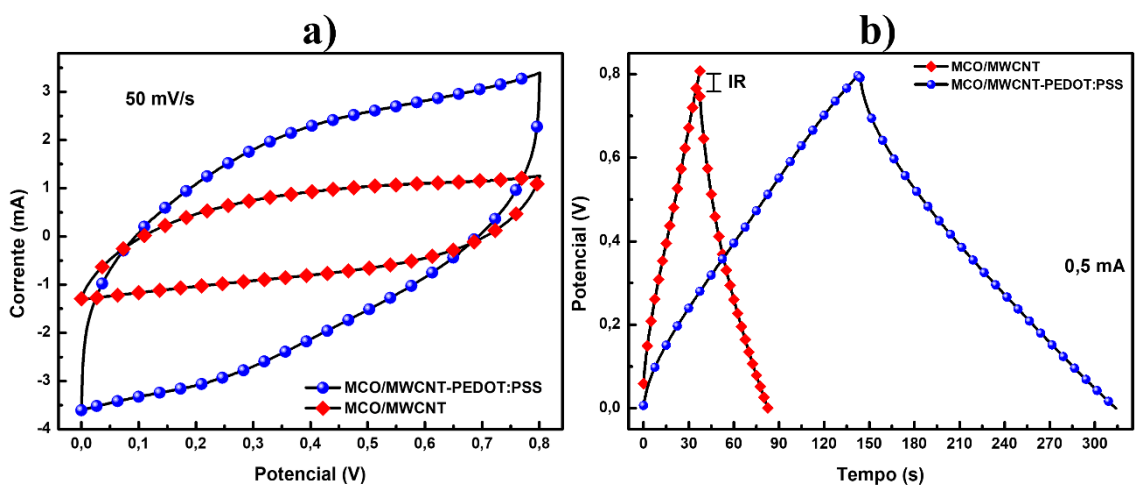


Fig. 9

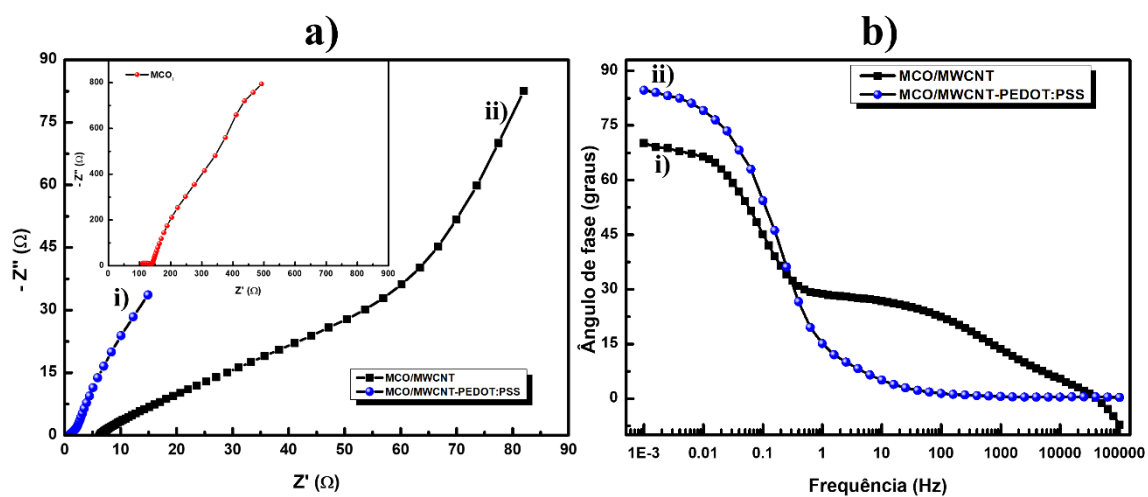


Fig. 10

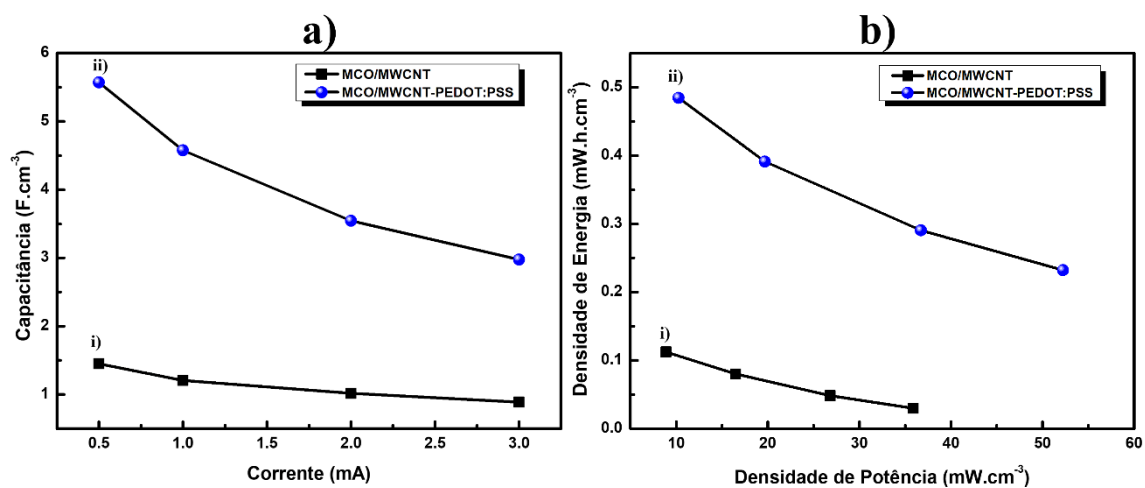


Fig. 11

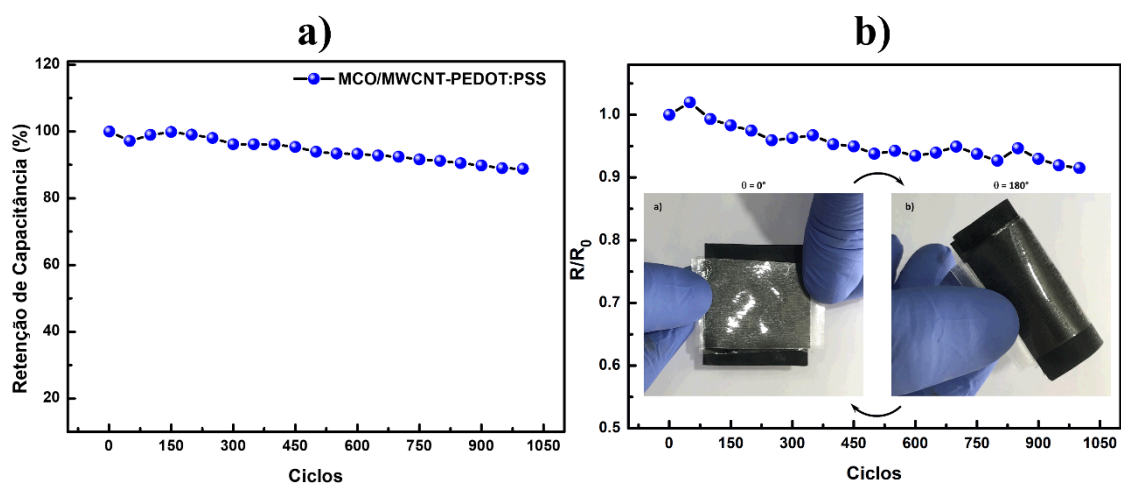


Fig.12

RESUMO

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PROTÉICAS COMPÓSITAS NANOESTRUTURADAS E SEU USO COMO ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS DE ESTADO SÓLIDO

A presente invenção estende-se ao processo de obtenção de eletrodos compósitos flexíveis a partir de membranas protéicas, nanoestruturas de carbono (NEC) e polímeros intrinsecamente condutores (PIC), mas não somente esses, através da técnica de ultrassonicação e a seu uso como eletrodos na preparação de dispositivos supercapacitores orgânicos flexíveis de estado sólido, dentre outros dispositivos, e sensores baseados em eletrônica orgânica. A presente metodologia, que é baseada na obtenção de eletrodos orgânicos a partir de um processo simples, rápido e de baixo custo, tem como objetivo permitir a incorporação de NEC e PIC em uma matriz protéica de membranas de casca de ovo (MCO) para a preparação simplificada de dispositivos orgânicos flexíveis de armazenamento de energia com mecanismo de armazenamento híbrido (armazenamento dupla camada e pseudo-capacitivo), que podem ser usados nas tecnologias emergentes de eletrônicos vestíveis, internet das coisas, buffers em sistemas stop-go de veículos híbridos, dispositivos indutivos de transferência de energia sem fio, rede de sensores sem fio, para saúde, monitoramento industrial e ambiental, entre outros.