

# Desenvolvimento de bases sensoras impressas por jato de tinta e síntese de nanoestruturas aplicadas a dispositivos

Beatriz Aparecida Vessalli (CTI) [beatriz.vessalli@cti.gov.br](mailto:beatriz.vessalli@cti.gov.br)

## Resumo

*Um dos desafios que o Brasil está enfrentando, atualmente, é o desenvolvimento de novos dispositivos simples e sustentáveis que podem ser utilizados em diferentes aplicações, para detecção de doenças, monitoramento ambiental e armazenamento sustentável de energia. Baseados em nanotecnologia, os biosensores eletroquímicos podem atuar como ferramentas precisas no diagnóstico de doenças causadas pelo mosquito *Aedes Aegypti*, Zika Vírus, dengue e chikungunya.*

*Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de bases sensoras impressas por jato de tinta em substratos flexíveis para serem utilizadas como sensores. O crescimento de nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) e nanohíbridos com óxido de grafeno (GO) foi estudado visando obter eletrodos sensitivos para a detecção de gases orgânicos voláteis (VOCs) e possíveis aplicações em sensores eletroquímicos. Paralelamente, o tratamento de biomassas brasileiras como bambu e mandioca, foram realizados visando a obtenção de materiais com alto grau de grafitação para uso como eletrodos em biosensores, baterias e supercapacitores.*

*Palavras-chave: Biosensores, eletroquímicos; Supercapacitor; Nanoestruturas;*

## 1.Introdução

Novas tecnologias que permitam aplicações voltadas ao diagnóstico de doenças, armazenamento de energia e monitoramento ambiental de maneira rápida e eficaz é de extrema importância. Neste contexto, os biosensores eletroquímicos estão sendo considerados promissores no diagnóstico de doenças. Biosensores eletroquímicos são dispositivos que utilizam componentes biológicos como elementos de reconhecimento imobilizados a um sistema de detecção, transdução e amplificação do sinal gerado da reação analito-alvo. Como componentes biológicos são utilizados anticorpos, enzimas ou aptâmeros e como elemento de reconhecimento nanomateriais, por apresentarem alta especificidade e sensibilidade. (MALHOTRA E TURNER, 2003). Estes dispositivos podem apresentar características vantajosas, como, portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização, baixo custo e rapidez (LOWINSOHN & BERTOTTI, 2006) O desenvolvimento de sensores eletroquímicos portáteis e de baixo custo, com alta sensibilidade e seletividade, capazes de serem produzidos a partir de impressoras a jato de tinta é um desafio a ser vencido devido à dificuldade de se obter eletrodos com características apropriadas. O ZnO é considerado por muitos pesquisadores um versátil material semicondutor, o qual exibe uma interessante combinação entre as propriedades piezoelétricas, elétricas, óticas e térmicas (DINIZ, 2008). O grafeno é um material condutor de alta estabilidade térmica, condutividade elétrica e grande área de superfície, porém de difícil obtenção em larga escala, biosensores, supercapacitores e baterias. Devido a limitações encontradas na metodologia de obtenção do grafeno, óxido de grafeno reduzido e estruturas de

carbono com alto grau de grafitação obtidas a partir de biomassa, tem sido usados como materiais alternativos, de baixo custo e sustentáveis para serem utilizados como elementos de reconhecimento ou eletrodos nestes dispositivos.

Este trabalho teve como objetivos: 1- desenvolver base sensora em substrato flexível utilizando a tecnologia de impressoras a jato de tinta e 2- sintetizar nanoestruturas de ZnO e nanohíbridos com óxido de grafeno reduzido, bem como estruturas de carbono com alto grau de grafitação para serem utilizados como elementos de reconhecimento em biossensores e sensores de gases ou como eletrodos em dispositivos armazenadores de energia.

## **2. Materiais e Métodos Impressão dos eletrodos sensores em substratos flexíveis Tratamento prévio dos substratos**

Os substratos de polietileno tereftalato (PET) e folha poliamida (Kapton) foram tratados previamente com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hidróxido de sódio (NaOH) e álcool isopropílico ( $C_3H_8O$ ) durante 5, 10, 15, 20 e 60 minutos em banho ultrassônico antes de serem usados como substratos para impressão de eletrodos para sensores. Estes tratamentos foram realizados separadamente para se observar possíveis modificações na qualidade da impressão dos polímeros.

### **Impressão de eletrodos sensores por jato de tinta.**

Para a impressão foi utilizada a impressora Dimatix InkJet (modelo 2800) e tintas comerciais de nanopartículas de prata (Sigma Aldrich), nanopartículas de ouro (Sigma Aldrich) e nanopartículas de carbono (Sigma Aldrich). Também foram feitos testes utilizando tintas feitas a partir de solução de nitrato de prata 3% e etilenoglicol ( $C_2H_4(OH)_2$ ).

Foram modificados parâmetro como altura entre o cabeçote e o substrato, temperatura do equipamento no momento da impressão, temperatura da plataforma, tensão superficial da tinta, tempo de impressão, limpeza do cartucho, viscosidade da tinta, número de camadas, espaçamento entre gotas, entre outras condições para assegurar a boa impressão da plataforma sensora. Cada parâmetro foi modificado individualmente para todos os substratos e os diferentes tipos de tintas utilizados.

### **Síntese de nanoestruturas, nanohíbridos e estruturas de carbono**

Paralelamente a impressão dos eletrodos em substratos flexíveis, foram sintetizadas nanoestruturas de ZnO e nanohíbridos com óxido de grafeno reduzido, bem como estruturas de carbono com alto grau de grafitação que poderão ser usados como elementos de reconhecimento em biossensores nos substratos flexíveis.

### **Tratamento de biomassas para obtenção de estruturas de carbono com alto grau de grafitação Tratamento ácido e térmico do Bambu**

Uma amostra de bambu foi misturada com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em um vaso de Teflon selado e acomodado em um mini reator de aço inoxidável. O mini reator foi colocado em um banho de silicone e aquecido à temperatura e tempo previamente estabelecidos. Após o resfriamento, a biomassa foi lavada com  $H_2O$  deionizada, filtrada e seca em estufa de vácuo por 24 horas. As amostras de bambu tratadas quimicamente foram maceradas em um almofariz para obter partículas menores e tratado termicamente em forno tubular de 3 zonas em cadinhos de alumina em temperatura e atmosfera

pré-determinadas, após resfriadas a temperatura ambiente, a biomassa foi macerada com auxílio de um almofariz até se obter um pó.

### Tratamento térmico da fibra da mandioca

Os resíduos de mandioca foram previamente macerados em almofariz até se obter grânulos menores. A biomassa foi colocada em um cadinho de alumina e tratada em forno tubular em temperatura e atmosfera pré-determinadas.

### Síntese das nanoestruturas de ZnO em substratos sensores

Os nanohíbridos de nanobastões de ZnO com ou sem folhas de grafeno crescidos em base sensoras foram desenvolvidas crescidas utilizando a técnica de deposição por banho químico.

Para a síntese dos nanobastões, partindo-se de uma solução aquosa de nitrato de zinco  $\{Zn(NO_3)_2\}$  (Sigma Aldrich) e Hexametenotetramina (HMTA) (Sigma Aldrich), realizou-se o crescimento de nanoestruturas via deposição por banho químico (CBD), a solução foi mantida em um vaso de teflon com agitação constante, em um recipiente contendo silicone, com aquecimento e tempo de síntese predeterminados, favorecendo assim, o crescimento das nanoestruturas.

### Caracterização das nanoestruturas e estruturas de carbono

Após o crescimento das nanoestruturas, as amostras foram analisadas por Espectroscopia no infravermelho, RAMAN e por Microscopia eletrônica por varredura (MEV), as nanoestruturas e estruturas de carbono foram caracterizadas como eletrodos quanto a capacidade de absorção de moléculas orgânicas voláteis na superfície e conduzir elétrons.

## 3. Resultados

### Impressão de eletrodos em substratos flexíveis

Foram testados dois tipos de tintas de prata na impressão de eletrodos em diferentes substratos: Tinta de nanopartículas de prata disponível comercialmente e uma tinta à base de epóxi de prata e etilenoglicol feita em laboratório (Figura 1). A tinta feita em laboratório apresentou maior quantidade de falhas durante o processo de impressão, entupindo cartuchos e resultando em impressão não homogênea (Figura 1- a). As bases sensores impressas a partir de tinta comercial com modificação de diversos parâmetros como o espaçamento entre as gotas e entre o cabeçote e plataforma, apresentaram menor quantidade de falhas (Figura 1b), porém alta resistividade. Visando melhorar a condutividade dos eletrodos, a superfície do substrato flexível foi tratada com  $NaOH$  para melhorar a tensão superficial e os eletrodos impressos foram tratados termicamente (Figura 1e) constatou-se uma diminuição na resistividade, obtendo-se valores de  $1,74 \Omega/Cm^2$ .

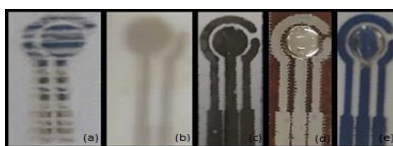


Figura 1: Impressão de sensores feitos com tinta à base de prata fabricada em laboratório e tinta comercial com modificações de espaçamento entre as gotas durante a impressão. (A) Impressão do sensor em PET liso com tinta de

epóxi de prata com etilenoglicol produzida em laboratório. (B) Impressão do sensor em PET liso com tinta de nanopartículas de prata comercial e modificações de parâmetros como: Espaçamento entre as gotas e espaçamento entre plataforma e cabeçote de impressão (C) Impressão do sensor feita em PET fosco com tinta de nanopartículas comercial sem a modificação do espaçamento entre gotas. (D) Impressão do sensor feita em PET liso com a tinta suspensão comercial sem a modificação do espaçamento entre gotas. (E) Impressão do sensor feita em PET liso com tinta de nanopartículas comercial com a modificação do espaçamento entre gotas, espaçamento entre cabeçote / plataforma e tratamento térmico posterior.

Visando obter eletrodos impressos de melhor condutividade foram realizadas variações de temperatura da plataforma de impressão entre 25 a 60°C e diferentes espaçamentos entre as gotas. A temperatura de 25°C e um espaçamento menor entre as gotas possibilitaram a impressão de eletrodos mais definidos, homogêneos, sem manchas ou deformidades. (Figura 2 e).

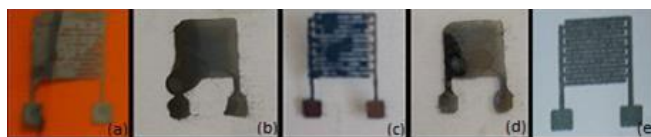


Figura 2: Testes de variação de temperatura da plataforma de impressão e o armazenamento do cartucho (a) Impressão de sensores PET com armazenamento do cartucho e temperatura da plataforma baixa constatando melhor resultado durante a impressão; (b) feita com armazenamento de cartucho em temperatura baixa e temperatura da plataforma média; (c) feitas com armazenamento do cartucho em temperatura mediana e temperatura da plataforma alta. (d): Deformidade causadas pelo espaçamento entre as gotas, sensor impresso em espaçamento médio; (e) sensores impressos com espaçamentos entre as gotas baixo.

### Síntese das nanoestruturas e caracterização como sensores de compostos orgânicos voláteis (VOCs)

Vide artigo ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. Publicado em 2017 pelo Journal of Alloys and Compounds. Autores: Beatriz A. Vessalli, Cecilia A. Zito, Tarcísio M. Perfecto, Diogo P. Volanti, Talita Mazon.

As morfologias do ZnO-NR crescido nos substratos foram estudados por MEV (Figura 3). De acordo com a MEV de ZnO-NR, Figura 3 (a e b), é possível ver que o ZnO-NR foi cultivado verticalmente disposto no grão do substrato de alumina e mostrou forma hexagonal. A Fig. 3 (f) mostra uma seção transversal das matrizes ZnO-NR, onde pode ser visto que o comprimento dos nanorods estava em torno de 640 nm. Para a amostra GO / ZnO-NR, a presença de GO como camada de sementeira foi favorável à obtenção de nanorodas com diâmetro maior, como pode ser observado na Fig. 3 (c). Além disso, a presença de GO como camada de sementeira auxiliou o crescimento dos nanorods usando menos camadas de ZnAc durante a síntese do que o ZnO-NR puro. Isso ocorreu devido aos grupos funcionais de GO que melhoraram os locais para o crescimento de nanorodas de ZnO. Observando as micrografias de GO / ZnO-NR / GO (Fig. 3 (d e e)), observa-se claramente que a presença da solução de GO também no CBD resultou em uma cobertura da superfície dos nanorods de ZnO pelas folhas de GO. De acordo com Wang et al (2016).

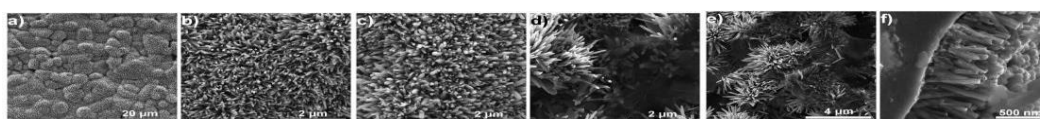


Fig. 3. Imagens de MEV (a, b) nanotubos de ZnO-NR em sensores; (c) GO/ZnO-NR; (d) e (e) GO/ZnO-NR / GO; f sessão transversal do comprimento das nanoestruturas (VESSALLI et al, 2017).

## Desenvolvimento de metodologia para a obtenção de carbono grafítizado a partir de biomassas brasileira: Aplicação como eletrodos em dispositivos armazenadores de energia

As morfologias das nanoestruturas das amostras de biomassas de fibra de mandioca e bambu tratadas química e termicamente estão apresentadas nas imagens obtidas por MEV. As imagens dos carbonos de biomassa produzidos a partir das amostras de mandioca bambu são mostradas na figura 4 (a) e 3 (b) ambas as amostras apresentam uma morfologia porosa. A amostra de bambu contém maior quantidade de poros e área superficial, devido ao tratamento ácido no qual a biomassa foi submetida. A presença de poros é uma característica importante, pois facilita a passagem de elétrons GONG et al 2017. A mandioca contém pequenas estruturas parecidas com folhas irregulares junto as partículas que são cruciais para melhorar a cinética do transporte de elétrons no interior dos eletrodos e na interface eletrodo com o eletrólito, o que pode melhorar o desempenho do dispositivo ZHANG et al 2018.

As amostras de biomassa também foram caracterizadas por DRX e Raman na Figura 4 (c), os padrões de XRD das amostras de mandioca e bambu exibem dois picos de difração em 2 valores de  $\sim 23^\circ$  e  $\sim 44^\circ$ , atribuídos aos picos (002) e (101) do carbono grafítico. O pico de difração (002) é relativamente baixo em intensidade e está relacionado com a estrutura de carbono tendo camadas de grafeno aleatórias (MA, et al 2012). Os picos confirmam a presença de carbono e contribuem para melhor condutividade dos eletrodos em dispositivos (MOPOUNG et al 2015).

A estrutura grafítica também foi demonstrada por espectroscopia Raman nas Fig. 4 (d) e (e). Espectroscopias Raman das amostras de biomassa foram realizadas para confirmar a existência de domínios de carbono livres ou em excesso. Conforme mostrado nas Fig. 4 (d) e 3 (e), cinco picos podem ser ajustados no espectro: banda D1 ou D ( $1.330\text{ cm}^{-1}$ ), D2 ( $1.615\text{ cm}^{-1}$ ), D3 ( $1.500\text{ cm}^{-1}$ ), D4 ( $1.220\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda G ( $1.590\text{ cm}^{-1}$ ) SADEZKY (2005). A banda D em  $1330\text{ cm}^{-1}$  corresponde a sítios de defeitos ou desordens átomos de carbono hibridizados com  $sp^2$  de grafite devido à presença de carbonos livres WILAMOWSKA (2014). D2 e D4 também se originam da estrutura grafítica desordenada, enquanto D3 está associado ao carbono amorfo fuligem. A banda G a  $1590\text{ cm}^{-1}$  corresponde à malha grafítica ideal dos átomos de carbono ligados ao  $sp^2$ . Vale ressaltar que esses domínios de carbono livre influenciam na melhoria da condutividade elétrica e na capacitância. A relação de intensidade da banda D e banda G.

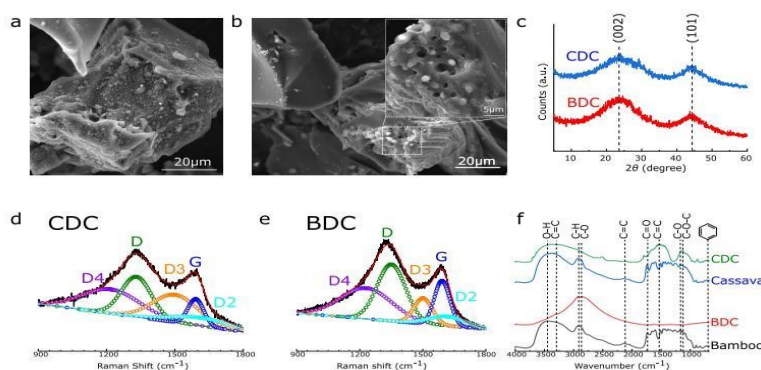


Figura 4: Caracterização de carbonos derivados de biomassa (a) imagem MEV de carbono derivado de mandioca (CDC); (b) carbonos derivados de bambu de imagem MEV (BDC); (c) DRX dos carbonos; Raman o espectro dos carbonos (d) CDC (e) BDC mostra pico característico do carbono tipo grafite (pico D:  $1.330\text{ cm}^{-1}$  e pico G:  $1.590\text{ cm}^{-1}$ ); (f) FTIR de carbonos derivados de biomassa antes e depois da pirólise.

## 4. Conclusão

No presente trabalho, foi desenvolvida plataformas sensoras flexível a partir de nanopartículas de prata em substratos flexíveis para a construção de biosensores para serem aplicadas no desenvolvimento de sensores para a detecção de doenças. Os eletrodos sensores impressos por jato

de tinta apresentam boa condutividade e reprodutibilidade, sendo viáveis sua utilização. Foi mostrado, ainda, que nanoestruturas de ZnO e nanohíbridos de ZnO:RGO crescidas sobre eletrodos sensores são excelentes como elementos de reconhecimento na detecção de compostos orgânicos voláteis com excelente sensibilidade e seletividade. O tratamento térmico/ácido de biomassas mostrou-se promissor na obtenção de estruturas de carbono com alto grau de grafitação. Testes destes materiais como eletrodos de bateria e supercapacitores realizados em cooperação com a Kansas State University, demonstram boa condutividade e aumento na transferência de elétrons. Devido a estas características, estes materiais são promissores para serem utilizados como elementos de reconhecimento de biosensores de baixo custo.

## 5. Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq (301918 / 2016-3), FAPESP (CEPID - CDMF 2013 / 07296-2 e 2018 / 04487-5) ao LME / LNNano / CNPEM pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e as contribuições do Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Ótica Avançada (LMEOA / IQ / UNICAMP) pelas análises de Espectroscopia Raman e o número de concessão da Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos NSF CAREER CMMI-1454151.

## Referências

- DINIZ, P. B. **Dispositivos semicondutores a partir de óxido de estanho e zinco**, Tese (Tese em Física aplicada a medicina e biologia) – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, p. 50. 2008.
- GONG, Y. N.; LI, D. L.; LUO, C. Z.; FU, Q.; PAN, C. X., Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors. *Green Chemistry* **2017**, *19* (17), 4132-4140.
- LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M.; Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 29, n 6, p. 1325, dez. 2006.
- MA, F.; ZHAO, H.; SUN, L.; LI, Q.; HUO, L.; XIA, T.; GAO, S.; PANG, G.; SHI, Z.; FENG, S., A facile route for nitrogen-doped hollow graphitic carbon spheres with superior performance in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (27), 13464-13468.
- MALHOTRA B. D.; TURNER A. P. F. *Advances in Biosensors*, Elsevier Science, vol.5, 2003.
- MOPOUNG, S.; MOONSRI, P.; PALAS, W.; KHUMPAL, S., Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. *The Scientific World Journal* **2015**, *2015*, 9.
- SADEZKY A.; MUCKENHUBER H.; GROTHE H.; NIESSNER R.; PÖSCHL U.; Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* **43**, 1731 – 1742. (doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>) (2005)
- VESSALLI, B. A.; ZITO, C. A.; PERFECTO, T. M.; VOLANTI, D. P.; & MAZON, T., ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. *Journal of Alloys and Compounds*. **696**, 996– 1003, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.075> (2017).
- WANG, P.; WANG, D.; ZHANG, M.; ZHU, Y.; XU, Y.; MA, X.; WANG, X.; ZnO nanosheets/ graphene oxide nanocomposites for highly effective acetone vapor detection, *Sens. Actuators B* **230** (2016) 477e484, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.056>.
- WILAMOWSKA M.; PRADEEP V.; GRACZYK-ZAJAC M.; RIEDEL R.; SORARU G.; Tailoring of SiOC composition as a way to better performing anodes for Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **260**, 94 – 100. (doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.03.021>) (2014)
- ZHANG, G. X.; CHEN, Y. M.; CHEN, Y. G.; GUO, H. B., Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin* **2018**, *102*, 391-398.