

Desenvolvimento de bases sensoras impressas por jato de tinta

Beatriz Aparecida Vessalli (CTI) beatriz.vessalli@cti.gov.br; Noemí Angélica Vieira Roza, (CTI) noemi.roza@cti.gov.br; Aline Macedo Faria, (CTI) aline.faria@cti.gov.br; Alexandre Flacker, (CTI) aflacker@cti.gov.br; Talita Mazon, (CTI) talita.mazon@cti.gov.br

Resumo

O desenvolvimento de biossensores eletroquímicos, combinados com tecnologias de fabricação e materiais de baixo custo, fornecem dispositivos simples e sensíveis que podem ser utilizados para detectar biomarcadores de doenças de forma precisa e seletiva. Este trabalho tem como objetivo relatar o desenvolvimento de substratos sensores eletroquímicos para o diagnóstico de doenças causadas pelo mosquito Aedes Aegypti como Zika Vírus, dengue e chikungunya utilizando a técnica de impressão de eletrodos por jato de tinta em substratos flexíveis.

Palavras-chave: Biossensores eletroquímicos; eletrodos impressos, substrato flexível

1. Introdução

Cada vez mais, torna-se necessário o desenvolvimento de ferramentas capazes de diagnosticar doenças de maneira rápida e eficiente. Neste sentido, os biossensores eletroquímicos vem sendo estudados e considerados propícios para este tipo de aplicação. Os biossensores eletroquímicos funcionam a partir de especificidade e alta sensibilidade de um componente de reconhecimento biológico com o analito de interesse. Quando o analito se liga ao componente biológico produz uma variação mensurável na corrente elétrica ou impedância do sistema (SILVA, 2011). Por isso, os biossensores estão sendo considerados como ferramentas promissoras que podem ser utilizadas em um amplo mercado de aplicação, como áreas da medicina, ambiental, industrial e controle de processos. Dentre as vantagens destes dispositivos estão a simplicidade e rapidez na realização do teste e possibilidade de ser portátil (LOWINSOHN et al, 2006). Por isso, o uso de biossensores para detecção de doenças não requer operadores especializados e não necessitam de procedimentos trabalhosos e onerosos para se chegar ao resultado, (CINTI et al 2016) o que faz com que o tempo de análise diminua significativamente. Outra vantagem é que as análises podem ser realizadas em ambientes comuns, como em áreas remotas (point-of-care). Visando a redução de custos com estes dispositivos, tem-se considerado utilizar substratos flexíveis e de baixo custo, por exemplo, o politereftalato de etileno (PET) e folha de Kapton (filme de poliimida).

Neste contaxto, Carvajal (2018) e Määttänen (2013) relataram o preparo de plataformas sensoras impressas em substratos flexíveis para diferentes aplicações como: biossensores para detecção de câncer e análises eletroquímicas. No entanto, a elaboração de dispositivos feitos via *jato de tinta* são relatados como um desafio, pois existem vários problemas a serem solucionados: obtenção de dispositivos com características apropriadas, boa reprodutibilidade em larga escala, tratamento da superfície do substrato, cura e aderência das nanopartículas após a impressão, união entre os elementos biológicos e nanopartículas condutoras na superfície dos substratos, como também aquisição de sensores impressos sem falhas com excelente desempenho (Carvajal et al (2018) apud (KAMYSHNY et al., 2011; KHAN et al., 2016; KOMURO et al., 2013; LI et al., 2015)). No entanto, se estes obstáculos foram superados, existe uma premissa que a tecnologia de impressão a jato de tinta apresenta capacidade de contornar

muitas destas limitações, oferecendo alta competência na habilidade de se produzir padrões rapidamente baseado em arquivos digitais de boa resolução e baixo custo.

Embora, plataformas impressas tenham sido amplamente estudadas nos últimos anos, a impressão de eletrodos em bases sensoras eletroquímicas com tecnologia a jato de tinta ainda é um desafio a ser superada. Este trabalho tem como objetivos descrever o desenvolvimento de plataformas sensoras eletroquímicas utilizando a tecnologia de impressão via jato de tinta em substratos flexíveis para possíveis aplicações na detecção de doenças.

2. Materiais e Métodos

Tratamento prévio dos substratos flexíveis

Os materiais polietileno tereftalato (PET) e folha poliamida (Kapton) receberam tratamento antes da impressão por jato de tinta com a finalidade de obter uma superfície com características apropriadas. Primeiramente, os substratos foram lavados em uma solução de extran (detergente laboratorial) e água deionizada (H₂O DI). Posteriormente submersos em uma solução de ácido sulfúrico ou ácido nítrico dentro de um recipiente de polipropileno com agitação e lavados novamente com H₂O DI. Todas as etapas de tratamento foram realizadas com concentração, temperatura e tempo de lavagem controlados visando a melhora na qualidade da impressão dos sensores.

Impressão da plataforma sensora por jato de tinta.

Foi utilizada a impressora a jato de tinta Dimatix (modelo 2800) e tintas comerciais de nanopartículas de prata e nanopartículas de ouro da Sigma Aldrich. Durante a impressão foram modificados parâmetros do equipamento, tais como: altura da cabeçote de impressão, temperatura da plataforma e da tinta, tamanho do sensor, número de camadas, espaçamento entre gotas, tensão superficial entre o substrato e a tinta e outros parâmetros que foram modificados individualmente para os diferentes tipos de tintas e substratos testados, visando obter eletrodos impressos com melhor desempenho na impressão dos sensores.

Tratamento térmico da plataforma sensora

Após a impressão dos sensores via impressora jato de tinta, as plataformas foram imediatamente encaminhadas para o tratamento térmico. Foram testados dois tipos de tratamento, primeiramente via estufa térmica em temperaturas que variaram entre 100, 110 e 120°C entre 1, 2, 5, 10 e 24h e posteriormente utilizando chapa aquecedora com temperatura de 100, 110 e 120 e 150°C por períodos de 5, 10, 15, 20 e 60 minutos.

Deposição de ouro via *sputtering*

Acomodou-se os substratos flexíveis sobre a plataforma do equipamento e cobriu-se os substratos com máscaras feitas em polímeros no formato do sensor com o objetivo de demilitar a área de pulverização catódica do ouro que foi feita durante 1 e 2 minutos de deposição com tensão de 1.2 kV e câmara com pressão de 1 torr.

Caracterização da plataforma sensora

Após impressão e tratamento, as plataformas foram analisadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

3.Resultados

Tratamento prévio dos substratos

Os substratos PET e folha de Kapton receberam tratamento antes da impressão por jato de tinta (figura 1) com a finalidade de modificar a tensão superficial e se obter melhorias na aderência da tinta de nanopartículas sobre o substrato, conforme especificação do produto segundo o fabricante. Após a lavagem do material em uma solução de extran e água deionizada (H₂O DI) aquecida 1(a), nota-se que antes do tratamento com o uso de ácidos o substrato apresenta pior tensão superficial 1(b), sendo possível observar a presença de gotas sobre a superfície do substrato. Percebe-se também após serem submersos em uma solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico 1(c) e lavados novamente com H₂O DI há a formação de uma película de água, sendo possível notar assim, a mudanças na tensão superficial do substrato.

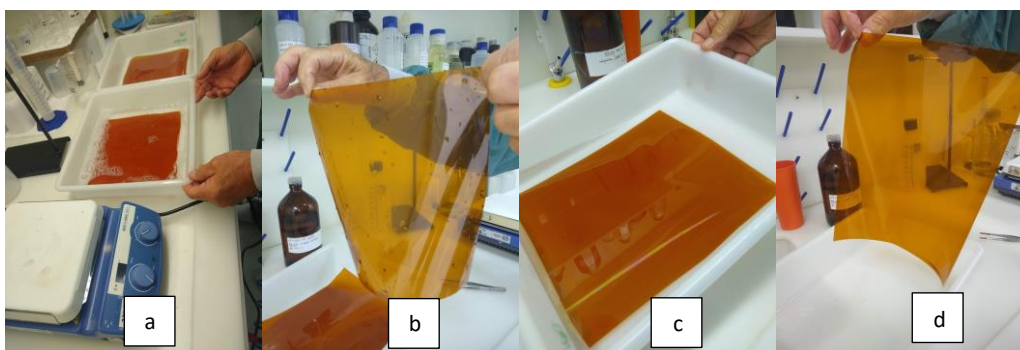


Figura 1: tratamento dos substratos antes da impressão por jato de tinta. 1(a) lavagem do material com extran, 1(b) substrato apresenta gotas de água sobre a superfície, 1(c) tratamento com ácido e lavagem com água DI e 1(d) após tratamento, não sendo mais possível notar gotas sobre o substrato e sim, uma película de água em toda a superfície do material.

Impressão da plataforma sensora por jato de tinta

Foram testados diferentes parâmetros da impressora Dimatix visando a melhoria na impressão dos sensores. Cada teste foi feito separadamente utilizando as duas tintas disponíveis, sendo uma composta de nanopartículas de ouro a outra contendo nanopartículas de prata. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos utilizando a tinta de prata (figura 2) com somente uma camada, temperatura da plataforma de 34°C, espaçamento entre linhas baixo e espessura de 25 µm 2(a) Os testes realizados com nanopartículas de ouro não apresentaram resultados favoráveis, um dos principais problemas encontrados foi a não fixação das nanopartículas aos substratos 2(b). Resultados obtidos por microscopia óptica da tinta de ouro, Fig 2(c), demonstraram que mesmo após o tratamento ácido, partículas não são depositadas e aderidas a superfície do substrato de maneira homogênea, isso é, não é possível obter um padrão de impressão como nos sensores feitos com tinta de prata 2(d).

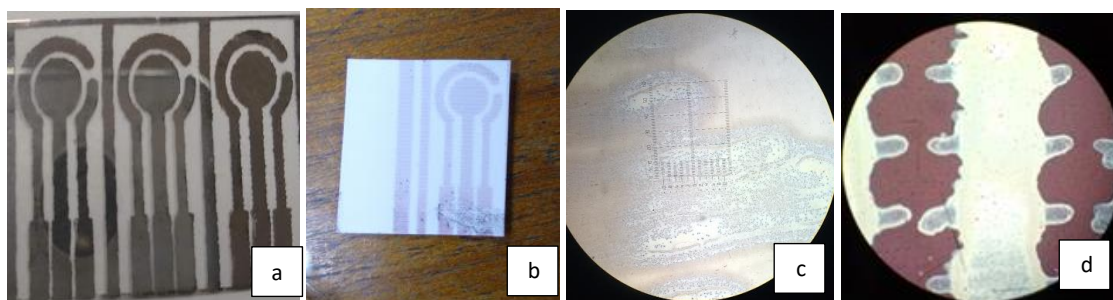


Figura 2: Impressão de sensores via jato de tinta 2(a) feito com nanopartículas de prata 2(b) feito com partículas de ouro e microscopia ótica após a impressão 2(c) com tinta de ouro e 2(d) prata.

Tratamento térmico da plataforma sensora

Após o processo de tratamento realizado via estufa e chapa aquecedora, constatou-se uma diminuição na resistividade, e obtenção de valores de $1,74 \Omega \cdot m$ dos sensores curados a partir da chapa aquecedora com temperatura de $120^\circ C$ durante 20 minutos. As demais temperaturas e tempos de tratamento não apresentaram resultados satisfatórios na obtenção de eletrodos menos resistivos.

Deposição de ouro via *sputtering*

A deposição via *sputtering* foi feita com uma alternativa ao uso da tinta de nanopartícula de ouro, visto que os resultados da impressão não foram satisfatórios. Dois tempos distintos 1 e 2 minutos foram testados, sendo o melhor resultado obtido com o tempo de 2 minutos. Inicialmente, a resistividade dos eletrodos preparados apenas com uma camada de ouro foi de $0,9 \Omega \cdot m$. Entretanto, após o processo de impressão a resistividade aumentou para $1,74 \Omega \cdot m$.

Eletrodos impressos com material de carbono de biomassa brasileira

Como uma alternativa a materiais à base de carbono utilizados atualmente, testou-se a incorporação de biomassa no eletrodo de trabalho dos sensores impressos com o objetivo de utilizá-los como elemento de reconhecimento nestes dispositivos. Tais testes foram feitos visando testar a integridade dos eletrodos impressos em contato com água, biomassa e outros compostos químicos como cistamina e glutaraldeído, bem como em diferentes condições de temperatura, molhabilidade e aderência. O tempo de cada etapa foi respeitado seguindo protocolo de incubação de sensores impressos em PCR para detecção de doenças. Os sensores foram submetidos ao teste da gota por 4 horas ou até a secagem completa do líquido 3(a). Na etapa de secagem completa do líquido foram adicionados também cistamina e acomodado *overnight* em estufa 3(b). É possível verificar que o líquido e a temperatura não alteraram a estrutura física do sensor. Após este teste, foi feita a adição de biomassa 3(c) e mudanças leves na coloração dos sensores foram detectadas, foram adicionadas ainda, cistamina, PBS e glutaraldeído, e por último lavados delicadamente com solução tampão 3(d). É possível observar, entretanto, que a biomassa e as trilhas de ouro e prata sofreram desprendimento após lavagem, sendo com isto, necessários novos testes para melhoramento das condições de incubação e agentes biológicos.



Figura 3: Testes de resistência e molhabilidade realizados com os sensores impressos 3(a) teste da gota 3(b) adição de agentes químicos nos sensores, 3(c) incorporação de biomassa e PVDF no eletrodo de trabalho e 3(d) desprendimento da biomassa e decomposição parcial dos sensores

5. Conclusão

Foi desenvolvida plataformas sensoras a partir de nanopartículas de prata em substratos flexíveis com tratamento prévio, utilizando ácido sulfúrico e ácido nítrico para o melhoramento da impressão. Também foi feito o tratamento térmico pós impressão visando melhorar a resistividade dos sensores.

Os eletrodos sensores impressos por jato de tinta apresentam melhora na condutividade, e os tratamentos anterior e posterior á impressão colaboraram para um melhor resultado e reprodutibilidade dos mesmos, sendo considerável viável sua utilização. Testes feitos a fim de se observar o comportamento dos sensores em soluções aquosas e reagentes químicos não se mostraram satisfatórios para a utilização dos sensores em etapas de inoculação de agentes biológicos. Faz-se necessário, portanto, o desenvolvimento de novos testes e condições para melhor desempenho dos sensores.

6. Referências

Beidaghi, M.; Wang, C. L., Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance. *Advanced Functional Materials* **2012**, 22 (21), 4501-4510.

Chen, W. C.; Wen, T. C.; Teng, H. S., Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2003**, 48 (6), 641-649.

Farma, R.; Deraman, M.; Awitdrus; Talib, I. A.; Omar, R.; Manjunatha, J. G.; Ishak, M. M.; Basri, N. H.; Dolah, B. N. M., Physical and Electrochemical Properties of Supercapacitor Electrodes Derived from Carbon Nanotube and Biomass Carbon. *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, 8 (1), 257-273.

Inamdar, A. I.; Kim, Y.; Pawar, S. M.; Kim, J. H.; Im, H.; Kim, H., Chemically grown, porous, nickel oxide thin-film for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (4), 2393-2397.

Kang, S. H.; Yoon, W. S.; Nam, K. W.; Yang, X. Q.; Abraham, D. P., Investigating the first-cycle irreversibility of lithium metaloxide cathodes for Li batteries. *Journal of Materials Science* 2008, 43 (14), 4701-4706.

Kim, Y. J.; Lee, B. J.; Suezaki, H.; Chino, T.; Abe, Y.; Yanagiura, T.; Park, K. C.; Endo, M., Preparation and characterization of bamboo-based activated carbons as electrode materials for electric double layer capacitors. *Carbon* 2006, 44 (8), 1592-1595.

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.

SILVA, Livia Maria da Costa. Desenvolvimento de biossensores eletroquímicos para fenole uréia com foco na aplicação ambiental. Rio de Janeiro, 2011. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Soon, J. M.; Loh, K. P., Electrochemical double-layer capacitance of MoS₂ nanowall films. *Electrochemical and Solid State Letters* 2007, 10 (11), A250-A254.

Weng, Z.; Su, Y.; Wang, D. W.; Li, F.; Du, J. H.; Cheng, H. M., Graphene-Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. *Advanced Energy Materials* 2011, 1 (5), 917-922.

Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* 1998, 10 (10), 725-763.

Cinti, S. Talarico, D. Palleschi, G. Moscone, D. Arduini F., Novel reagentless paper-based screen-printed electrochemical sensor to detect phosphate. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 78 (84).

Carvajal, S.; Fera S. N.; Jones A.L.; Baldo T. A.; Mosa I. M.; Rusling J. F.; Krause C. E.; Disposable inkjet-printed electrochemical platform for detection of clinically relevant HER-2 breast cancer biomarker. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 104 (01) 158-162

Maattanen, A.; Vanamo, U.; Ihalainen, P.; Pulkkinen, P.; Tenhu, H.; Bobacka, J.; Peltonen J.; A low-cost paper-based inkjet-printed platform for electrochemical analyses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 153-162