

# IMPRESIÓN INKJET DE SENSORES DE pH UTILIZANDO POLIANILINA Y NANOTUBOS DE CARBONO

E. Bilbao<sup>(1)</sup>, O. Garate<sup>(1)</sup>, L.S. Veiga<sup>(1)</sup>, A.V. Medrano<sup>(1)</sup>, F.N. Molinari<sup>(2)</sup>, M.M. Escobar<sup>(3)</sup>, G.O. Ybarra<sup>(1)</sup>, L.M. Monsalve<sup>(1)</sup>

ebilbao@inti.gob.ar

<sup>(1)</sup>Dto. Nanomateriales Funcionales-DT Micro y Nano Tecnologías-SOAC-GODTel-INTI,

<sup>(2)</sup>Dto. Procesos de Transformación Textil-DT Textil y Cuero-SOSS-GOSI-INTI,

<sup>(3)</sup>DT Materiales Avanzados- SOAC-GODTel-INTI

**Palabras Clave:** Sensor; pH; Polianilina; Electrónica impresa

## INTRODUCCIÓN

El pH es una variable de vital importancia en muchos entornos, tales como análisis clínicos, monitoreo ambiental y la industria alimenticia. Por otro lado, la polianilina (PANI) es un polímero electroactivo fácil de sintetizar, y ambientalmente estable, cuya densidad de carga, conductividad, y propiedades ópticas dependen del pH. Esta dependencia hace que la PANI tenga un buen desempeño como material activo para fabricar sensores [1].

Por otro lado, para fabricar un sensor potenciométrico, se requiere un electrodo de referencia que pueda mostrar un potencial en distintos medios. El uso de la mezcla Ag/AgCl sólo es efectivo cuando la concentración de cloruro es constante, por lo que se ha reportado el uso de polivinilbutiral (PVB) como membrana para evitar la variación local de concentración de iones Cl<sup>-</sup> [2].

Finalmente, la fabricación de sensores por medios impresos es una forma de agregar valor a la industria gráfica, al tiempo que permite reducir costos de fabricación, y facilitar el uso de sensores potenciométricos descartables.

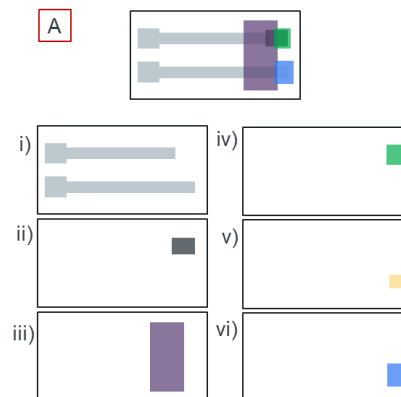
## OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue fabricar un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia utilizando la técnica *inkjet*.

## DESARROLLO

En primer lugar, se realizó el diseño de los electrodos. El electrodo de trabajo está formado por un electrodo de nanotubos de carbono (NTC) recubierto con una película de PANI. El electrodo de referencia consiste en una película de plata oxidado con una solución de NaCl y NaClO (CLOX), y recubierto con una película de polivinilbutiral (PVB). Para aislar la parte sensible de los contactos, se utilizó una película de resina SU8. Luego, se formularon

las tintas de PANI, NTC, PVB, y se utilizó una tinta *inkjet* comercial de plata y SU8. Los diseños de impresión y el orden de impresión se resumen en la Figura 1. Las tintas se imprimieron utilizando una impresora de materiales Fujifilm Dimatix 2850.



**Figura 1:** En A) se muestra el diseño de impresión completo del sensor de pH. La impresión de materiales se realizó en el siguiente orden: i) plata, ii) NTC, iii) SU8, iv) PANI, v) CLOX, y vi) PVB.

Luego, se caracterizaron los sensores a través de potenciometría de circuito abierto, en soluciones *buffer*, y con el agregado de cloruros de diferentes cationes.

## RESULTADOS

Todas las tintas pudieron imprimirse de forma satisfactoria, excepto la de PVB, que fue aplicada por *drop casting*. El sensor terminado (figura 2) se sumergió en solución *buffer* de pH 4, 7 y 10, enjuagando el sensor con agua entre mediciones, para obtener una curva de potencial en función del tiempo (figura 3). Una vez que los potenciales alcanzaron un valor estable, estos se utilizaron para hacer una curva de calibración (figura 4).

De acuerdo con lo observado en la figura 3, el tiempo de respuesta es de aproximadamente 10 s, mientras que en la figura 4 puede

obtenerse una sensibilidad del sensor, de 59 mV/pH, semejante a los sensores de pH comerciales de bulbo de vidrio.

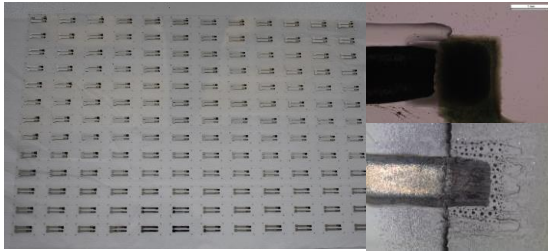


Figura 2: Imagen microscópica del sensor completo. Izquierda: hoja A4 con sensores impresos. Derecha: acercamiento a los electrodos del sensor (barra de escala = 1 mm).

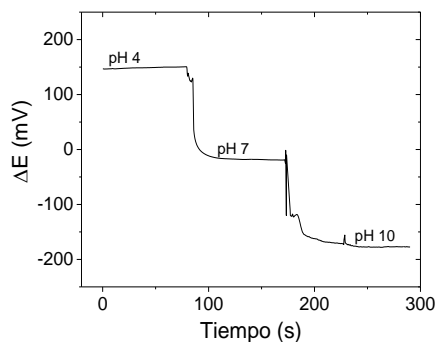


Figura 3: Potencial en función del tiempo, obtenido al sumergir consecutivamente el sensor impreso en diferentes pH.

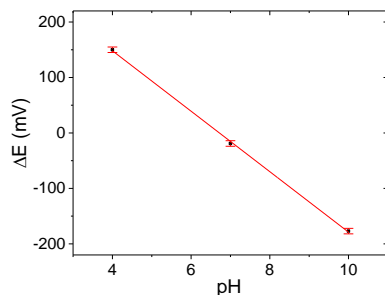


Figura 4: Potencial de equilibrio en función del pH para un sensor impreso.

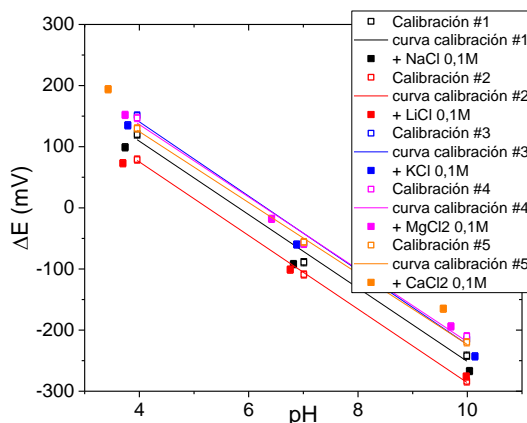


Figura 5: Curvas de calibración y potencial en función del pH con el agregado de interferentes.

Por otro lado, se observó el efecto interferente de distintos cationes, agregando cloruros de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  a las soluciones *buffer*, comparando la respuesta del potencial con la curva de calibración sin interferentes (figura 5). En estos experimentos fue necesario hacer una curva de calibración antes de cada medida de interferencia debido a que se produjo una deriva del potencial, evidente por el desplazamiento de las curvas de calibración.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El uso de tintas de PANI fue anteriormente utilizado en nuestro grupo de trabajo para modificar electrodos de la plataforma nanoPOC [3]. En dicho trabajo, se demostró que tienen una sensibilidad de aproximadamente 62 mV/pH, y además tiene selectividad al pH frente a diferentes cationes. Debido a esto, podemos inferir que los desvíos observados en el potencial durante la medición de interferencias se atribuyen al electrodo de referencia impreso.

En conclusión, la impresión de un sensor de pH fue exitoso, y a futuro, se puede realizar una optimización de la formulación de PVB, y del proceso de impresión (resolución y cantidad de capas de PVB), para mantener una concentración constante de iones  $\text{Cl}^-$  en la superficie del electrodo, y así, obtener un potencial de referencia más estable.

El nivel de madurez tecnológica se corresponde con un **índice TRL 4** - Validación de componente y/o disposición de los mismos en entorno de laboratorio.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Oeste y a CONICET, por financiar mi beca de finalización de doctorado. A Javier Amalvy y Verónica Riechert, del INIFTA (La Plata), por colaborar con la síntesis de resinas para formulaciones de tintas. A Reinhard R. Baumann y Sunil Kapadia, de la Technische Universität Chemnitz (Alemania), por colaborar en el proceso de impresión en el marco del proyecto Layout4Sense.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Guinovart, T. et al., "Bandage-Based Wearable Potentiometric Sensor for Monitoring Wound pH", *Electroanalysis*, Vol 26, 6, Marzo 2014, pág. 1345-1353.
- [2] Moya, A. et al., "Stable Full-Inkjet-Printed Solid-State Ag/AgCl Reference Electrode", *Analytical Chemistry*, Vol 91, 24, Noviembre 2019, pág 15539-15546
- [3] Bilbao, E. et al., "Functional aqueous-based polyaniline inkjet inks for fully printed high-performance pH-sensitive electrodes", *Sensors Actuators B: Chemical*, Vol 26, 6, Noviembre 2021, 130558.