

# Desarrollo de una tinta de nanotubos de carbono para electrodos impresos

O. Garate<sup>1</sup>, L. Veiga<sup>1</sup>, G. Longinotti<sup>1</sup>, P. Lloret<sup>1</sup>, G. Ybarra<sup>1</sup>, A. Medrano<sup>2</sup>, L. Monsalve<sup>2,3</sup>  
<sup>1</sup>INTI – Procesos Superficiales, <sup>2</sup>INTI – Centro de Micro y Nanoelectronica del Bicentenario, <sup>3</sup>Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas  
ogarate@inti.gov.ar, monsalve@inti.gov.ar

## Introducción

Los nanotubos de carbono (CNTs) atrajeron la atención de la comunidad de investigadores durante las últimas décadas debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas. Se componen de láminas de grafeno enrolladas y se han empleado en combinación con polímeros y tensioactivos para la preparación de diferentes materiales y tintas conductoras o semiconductoras que proporcionan estabilidad mecánica permitiendo la fabricación de electrodos sobre materiales flexibles.

Con respecto a sus aplicaciones en el campo de los sensores, las tintas de CNT se han utilizado para la fabricación de sensores conductimétricos, amperométricos y potenciométricos. En cuanto a los sensores amperométricos, el uso de materiales a base de CNT como electrodos de trabajo mejora la cinética de transferencia de electrones y amplía el área electroactiva.

En este trabajo, se ha preparado una tinta de CNT basada en agua para la fabricación de electrodos de trabajo para biosensores amperométricos. El uso de una tinta a base de agua, que se adhiere a sustratos plásticos flexibles, muestra efectos electrocatalíticos y puede modificarse para inmovilización enzimática, por lo que constituye una clara ventaja para la fabricación de biosensores.

## Objetivos

Desarrollar una tinta de CNT a base de agua que permita la posterior fabricación de electrodos sobre sustratos no porosos y analizar tanto el comportamiento electroquímico como su potencialidad como sensor enzimático.

## Descripción

### Materiales

Para la preparación de tinta, se dispersaron nanotubos de carbono multicapa (MWCNT, NC70000 de Nanocyl, Bélgica) en agua usando polivinilpirrolidona (PVP K30, Anedra, Argentina) como dispersante con agitación mecánica y un sonicador de tipo sonda. A continuación, la resina acrílico-estireno (Joncryl® 617, Johnson Polymer) se añadió a la dispersión con agitación mecánica. La

concentración de CNT en la tinta utilizada en este trabajo fue 2,5% p / p.

### Preparación de electrodos

En todas las mediciones electroquímicas, con excepción de los electrodos enzimáticos, los electrodos de disco giratorio de Pt (5 mm de diámetro) fueron recubiertos por centrifugación con la tinta de CNT. Para los electrodos enzimáticos, los sustratos de plástico VALOX® fueron revestidos por centrifugación y tratados con plasma. El tratamiento de plasma con oxígeno de estos electrodos se realizó utilizando un Plasma Diener con una presión de oxígeno de 1 mbar. El tiempo de tratamiento varió entre 5 y 180 s.

### Inmovilización enzimática

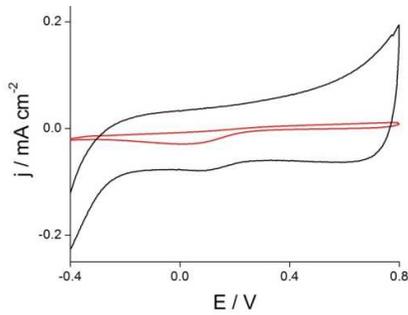
La enzima peroxidasa de rábano (HRP) se inmovilizó en la superficie del electrodo utilizando el método de acoplamiento carbodiimida [1,2].

### Instrumentos de medición

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos convencional para las mediciones electroquímicas. Se utilizó una lámina de Pt con un área de 5 cm<sup>2</sup> como contraelectrodo y como electrodo de referencia un electrodo de plata / cloruro de plata (Ag | AgCl | 1M KCl). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 250 operado a 30 kV.

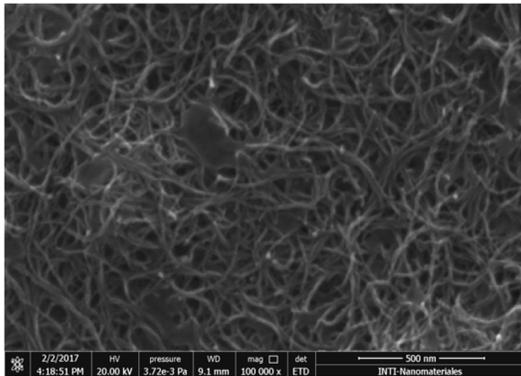
### Resultados

El uso de una resina acrílica-estireno especialmente desarrollada para tintas y barnices de sobreimpresión confiere propiedades deseables a las tintas CNT presentadas en este trabajo, tales como resistencia al agua, secado rápido, buena adherencia a diferentes sustratos y resistencia al frotamiento. Además, la adición de PVP ayudó a estabilizar la suspensión de CNT obteniendo una tinta que se mantuvo estable durante varios meses.



**Figura 1.** Voltagramas cíclicos obtenidos en una solución de PBS 0.1 M pH 7.4 a una velocidad de barrido de 0.05 V s<sup>-1</sup> sobre un electrodo de platino (rojo) y un electrodo recubierto con tinta de CNT (negro).

Como se muestra en la Fig. 1, al comparar los voltagramas cíclicos sobre electrodos revestidos de CNT y Pt, la capacidad de carga doble se incrementa en un factor de aprox. 20. Este aumento considerable de la superficie electroactiva está de acuerdo con las imágenes obtenidas por SEM (Fig. 2), donde se pueden ver CNTs cubriendo completamente la superficie disponible.



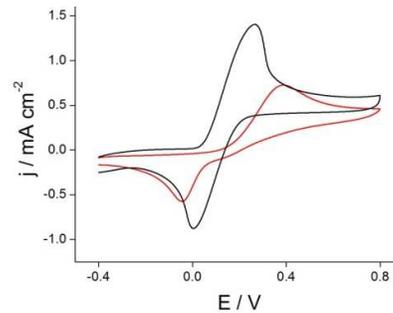
**Figura 2.** Imagen de SEM correspondiente a un electrodo recubierto con CNT.

La Fig. 3 correspondiente a los voltagramas cíclicos obtenidas después de la adición de hidroquinona 4 mM en un buffer PBS 0,1 M de pH 7,4 muestran que tanto la disminución de la diferencia de potenciales de pico como el aumento de la corriente de pico medida, indicando que los CNTs catalizan la oxidación de la hidroquinona y la reducción de la especie oxidada, benzoquinona.

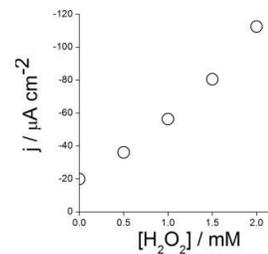
Las propiedades catalíticas de CNT se han informado antes. Sin embargo, es importante enfatizar que los electrodos de tinta de CNT se usaron aquí sin tratamiento adicional.

A la hora de analizar el potencial de estos electrodos como biosensores enzimáticos, se ensayo la detección de peróxido de hidrógeno, utilizando hidroquinona como mediador redox sobre electrodos de tinta CNT inmovilizados con HRP. Como se muestra en la Fig. 4, la corriente

medida es proporcional a la concentración peróxido de hidrógeno.



**Figura 3.** Voltagramas cíclicos obtenidos en una solución de hidroquinona 4mM en PBS 0.1 M pH 7.4 a una velocidad de barrido de 0.05 V s<sup>-1</sup> sobre un electrodo de platino (rojo) y un electrodo recubierto con tinta de CNT (negro).



**Figura 4.** Curva corriente vs. concentración de peróxido de hidrógeno obtenida a un potencial de -0.23 V de un electrodo recubierto con la tinta de CNT con enzima HRP inmovilizada sobre su superficie en una solución de hidroquinona 4 mM en PBS 0.1 M pH 7.4.

## Conclusiones

Se utilizó una tinta CNT para preparar electrodos de película. Estos electrodos, usados sin tratamiento adicional, presentaban una superficie electroactiva alta y propiedades catalíticas. La HRP se inmovilizó con éxito en la superficie de los electrodos de tinta CNT, mediante un tratamiento con plasma de oxígeno mediante un enlace covalente, usando la reacción de carboxidiimida y los electrodos enzimáticos mostraron un buen comportamiento catalítico hacia la reducción del peróxido de hidrógeno. En resumen, los electrodos preparados utilizando la tinta de CNTs descrita aquí son fáciles de preparar y permiten un uso inmediato, proporcionando películas mecánicamente y químicamente robustas, que muestran las características electroquímicas deseadas para las mediciones amperométricas de electrodos CNT.

## Bibliografía

- [1] J. Molinari, C. Moina, G. Ybarra (2015), "Electrochemical Immunosensor for the Determination of  $\beta$ -Casein," *J. Electrochem. Sci. Eng.* **5** (2015) 9–16.
- [2] Cortina et al., "Electrochemical magnetic microbeads-based biosensor for point-of-care serodiagnosis of infectious diseases," *Biosens. Bioel.* **80** (2016) 24–33.