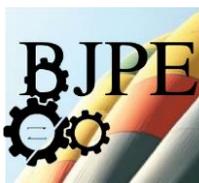


FABRICAÇÃO DE Sensores Eletroquímicos DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE MÍDIAS CD-R PARA APLICAÇÕES ANALÍTICAS



ISSN: 2447-5580

FABRICATION OF AN INEXPENSIVE ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR
ANALYTICAL APPLICATIONS USING GOLD CD-R

Lorena Gomes Santos¹; Bruno Gabriel Lucca²; Jacqueline Marques Petroni³; Valdir
Souza Ferreira⁴

- 1 Graduada em Química Licenciatura. UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. lo.vivo@hotmail.com
- 2 Doutor em Química Analítica. UFMS, 2014. Professor Adjunto no Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. bruno.lucca@ufes.br
- 3 Doutoranda em Química. UFMS, 2016. Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, MS. Jacque_petroni@hotmail.com
- 4 Doutor em Química Analítica. UNESP, 1998. Professor Titular no Instituto de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS. Campo Grande, MS. valdir.souza@ufms.br

Recebido em: 30/06/2016 - Aprovado em: 16/08/2016 - Disponibilizado em: 30/09/2016

RESUMO: Este trabalho apresenta a fabricação de sensores eletroquímicos de forma simples e com baixo custo a partir de mídias CD-R contendo uma camada refletiva de ouro. Tais mídias são utilizadas para o armazenamento de dados por longos períodos de tempo devido ao fato de a camada de ouro ser mais resistente do que outros metais comumente utilizados, como o alumínio. Os eletrodos foram obtidos por meio da transferência de um desenho contendo a geometria desejada para a camada de ouro dos CDs e posterior corrosão das partes indesejadas usando uma solução de I_2 /iodeto. O dispositivo eletroquímico obtido possui integrados os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, que foram utilizados para as medidas eletroquímicas. A morfologia do sensor eletroquímico foi caracterizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, e as imagens obtidas mostraram uma superfície lisa e homogênea, típica de eletrodos metálicos. A caracterização eletroquímica foi feita utilizando a técnica de voltametria cíclica e um par redox padrão como analitos modelo (Fe^{2+}/Fe^{3+}). Os estudos indicaram uma dependência linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura e um processo de transferência de massa controlado por difusão, conforme esperado para o par redox modelo utilizado. Estes resultados sugerem uma performance satisfatória do eletrodo e viabilizam o uso dos dispositivos eletroquímicos para aplicações analíticas na determinação de substâncias diversas.

PALAVRAS-CHAVE: caracterização. Dispositivo Eletroquímico. Microfabricação. Voltametria.

ABSTRACT: This work describes the simple and inexpensive microfabrication of electrochemical sensors from CD-R devices that contain a gold reflective layer. These kind of CDs are used for long term data storage because the gold layer is more resistant than other frequently used metals, such as aluminum. The produced electrodes were obtained through placing the desired pattern to the gold layer of the CDs. The non-insulated parts were etched using an I_2 /iodide solution. The electrochemical device obtained has both working, auxiliary and reference electrodes integrated. These electrodes were employed for the electrochemical measurements. Surface investigation of the electrochemical sensor was characterized using scanning electron microscopy technique and the images recorded showed a smooth and homogeneous morphology, typical of metallic electrodes.

Electrochemical characterization was performed using cyclic voltammetry technique and a redox probe as model analytes (Fe^{2+}/Fe^{3+}). Experiments indicated a linear dependence between peak current and square root of scan rate besides a diffusion-controlled mass transfer process, as expected for the model redox probe used. Based on the results described here, it indicates a satisfactory performance of the electrode fabricated and enables its use for analytical applications involving the voltammetric determination of several analytes.

KEYWORDS: Characterization. Electrochemical Device. Microfabrication. Voltammetry.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os sensores eletroquímicos tem sido largamente utilizados para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos. Além de apresentarem seletividade e sensibilidade, os sensores eletroquímicos podem ser obtidos por meio de técnicas de fabricação simples que permitem boa reprodutibilidade dos dispositivos. Estes dispositivos podem ser empregados em aplicações diversas, como monitoramento ambiental, análise de alimentos, e diagnósticos clínicos (MOHAMED et al. 2016).

Metódos eletroanalíticos são uma alternativa interessante aos métodos analíticos mais comumente usados para determinação de contaminantes ambientais, tais como cromatografia líquida, pois oferecem vantagens que incluem procedimentos mais simples de preparo de amostras, menores tempos de análise e boa seletividade (NAIK & NANDIBEWOOR, 2014). Além disso, técnicas eletroanalíticas são eficazes para uso no monitoramento de compostos de interesse ambiental pois a instrumentação requerida pode ser facilmente miniaturizada, permitindo a construção de sistemas analíticos portáteis e compactos (OLIVEIRA et al. 2013).

A qualidade da detecção quando se utilizando de técnicas eletroanalíticas depende diretamente do material usado na fabricação dos eletrodos de detecção. Platina e ouro são as substâncias mais utilizados para fabricação de eletrodos metálicos. A preferência por estes metais é atribuída à elevada pureza, boa maleabilidade e inatividade química na presença da maioria dos reagentes (ANGNES et al.

1999). Entretanto, uma desvantagem destes metais é o seu custo elevado. Sensores eletroquímicos planares de ouro podem ser fabricados por meio do uso de mídias graváveis e regraváveis (CD-R e CD-RW). Algumas destas mídias de armazenamento contém uma camada refletiva de ouro de cerca de 50-100 nm de espessura depositada sobre um substrato de policarbonato. Essa camada de ouro é mais resistente à oxidação do que outros metais normalmente usados na fabricação de mídias de armazenamento, como o alumínio. Essas mídias podem ser usadas para a fabricação de eletrodos de ouro para aplicações em eletroquímica/eletroanalítica a um custo mais baixo do que eletrodos comercialmente disponíveis no mercado (KIRKPATRICK et al. 2010).

A aplicação de eletrodos de ouro para a análise de substâncias diversas já é bastante relatada na literatura, comprovando a eficácia deste material para aplicações analíticas (COLTRO et al. 2004; MATLOU et al. 2016; WANG et al. 2016). Além disso, superfícies eletródicas de ouro também são amplamente utilizadas para estudos em eletroquímica convencional (SEBARCHIEVICI et al. 2016).

Dessa forma, este trabalho apresenta a fabricação de dispositivos eletroquímicos de ouro a partir de um CD-R. Os dispositivos obtidos foram caracterizados e sua viabilidade para aplicações analíticas foi avaliada.

2. METODOLOGIA

2.1. FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS

A FIG. 1 apresenta uma representação das etapas envolvidas na fabricação do sensor eletroquímico:

inicialmente o revestimento protetor do CD-R (I) foi removido usando HNO_3 P.A. para expor a camada de ouro (II). Em seguida, o layout dos eletrodos foi desenhado em um software gráfico (Corel Draw), impresso em uma transparência laser (III) e transferido para a camada de ouro por meio da técnica de transferência térmica (IV). A mídia foi então exposta a uma solução de I_2 /iodeto para remoção do ouro não protegido pela camada de toner (V). Por último, utilizou-se acetonitrila para remoção do toner e exposição dos eletrodos (VI) (RICHTER et al. 2004). Após essas etapas o sensor eletroquímico estava pronto para uso (VII). Na FIG. 2 pode ser observada a geometria do sensor eletroquímico obtido além das suas dimensões.

2.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Para os experimentos eletroquímicos foi usado como eletrólito de suporte uma solução de KCl 0,5 mol/L.

Um sistema eletroquímico padrão contendo 1mM de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ foi empregado como sistema modelo de analitos (SIARA et al. 2015).

2.3. EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada por meio de experimentos de voltametria cíclica (VC) em um potenciostato DropSens μ stat 400. Como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar foram usados os eletrodos fabricados a partir do CD-R.

2.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A superfície dos eletrodos fabricados foi investigada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Um equipamento JEOL JSM-6380LV foi usado para obter imagens em diferentes escalas.

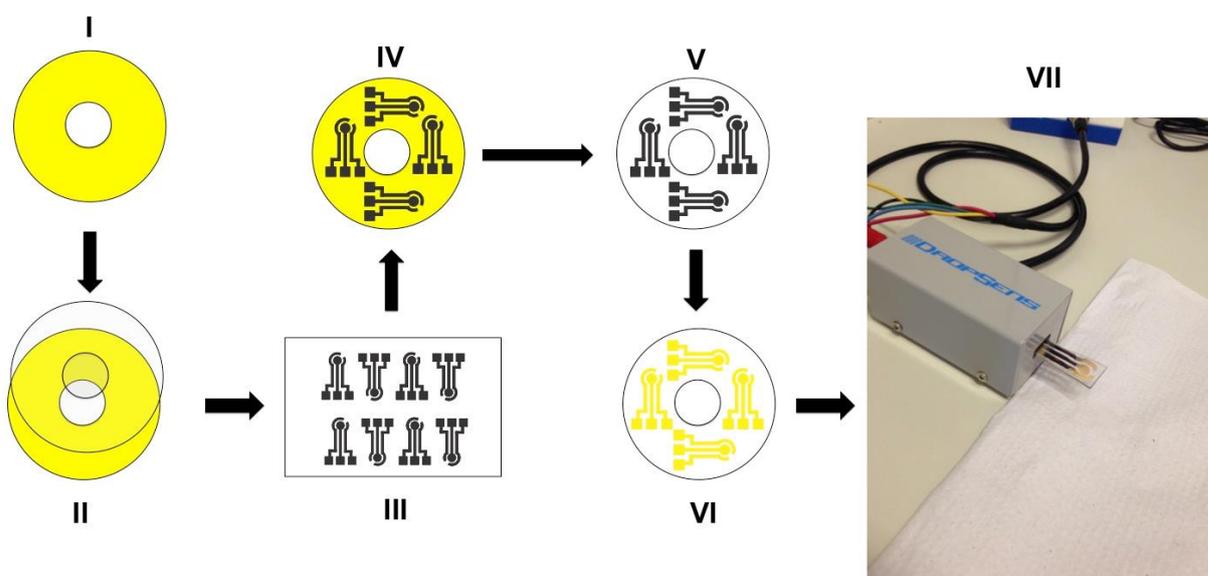


Figura 1 – Ilustração das etapas de fabricação dos sensores eletroquímicos a partir de CDs-R de ouro

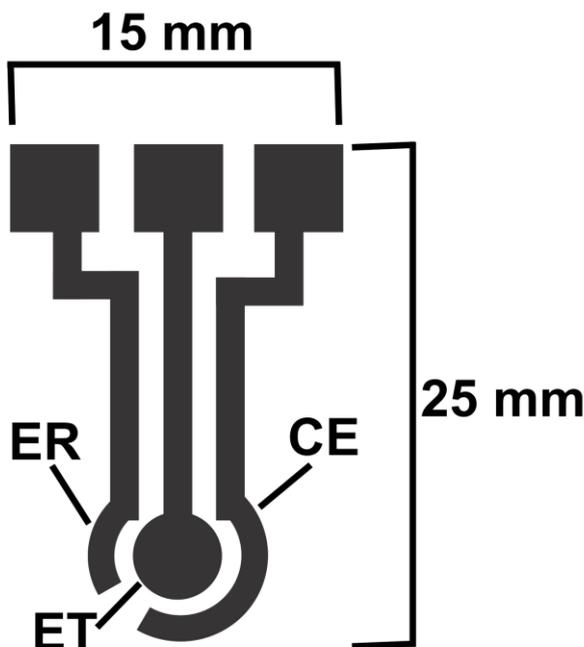


Figura 2 – Representação do design do eletrodo desenvolvido e das dimensões do dispositivo. ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho e CE: contra eletrodo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. INVESTIGAÇÃO MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS FABRICADOS

A morfologia da superfície dos eletrodos fabricados foi investigada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Na FIG. 3 é apresentada uma das imagens de MEV obtidas da superfície dos eletrodos. Conforme observado, os eletrodos apresentaram uma superfície praticamente lisa e sem defeitos, típica de materiais metálicos (WALTER et al. 2016). Além disso, as trilhas existentes para a gravação dos dados na mídia puderam ser visualizadas nas imagens. Essas trilhas podem aumentar a área superficial e a detectabilidade do eletrodo.

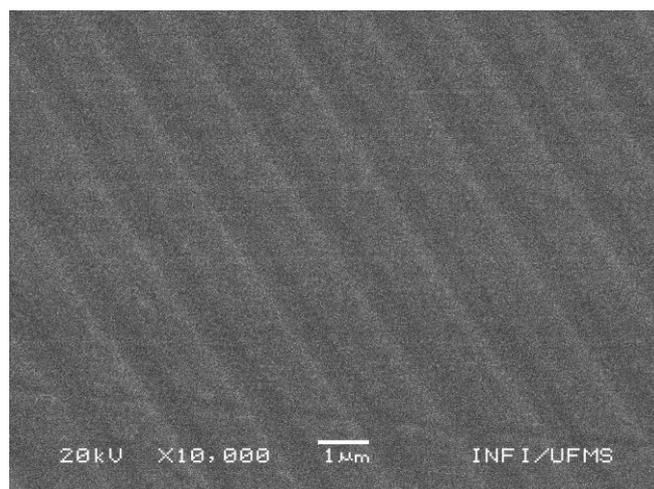


Figura 3 – Imagem de MEV obtida dos eletrodos fabricados. Ampliação de 10.000x.

3.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS SENSORES ELETROQUÍMICOS

A atividade do dispositivo eletroquímico fabricado foi avaliada por meio da investigação da reversibilidade do par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} usando a técnica de voltametria cíclica em um meio composto por solução de KCl 0,5 mol/L contendo 1 mmol/L de ferricianeto de potássio e 1 mmol/L de ferrocianeto de potássio, conforme mostrado na FIG. 4A. A razão obtida entre as correntes de pico anódica e catódica foi de aproximadamente 1. O gráfico de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura apresentou uma relação linear, conforme pode ser observado na FIG. 4B. Estes dados indicam a reversibilidade da reação redox e um processo de transferência de massa controlado por difusão, que estão de acordo com o esperado para o par Fe^{2+}/Fe^{3+} (SIARA et al. 2015). Estes dados sugerem uma performance satisfatória do eletrodo e habilitam o mesmo para uso em aplicações eletroquímicas/eletroanalíticas.

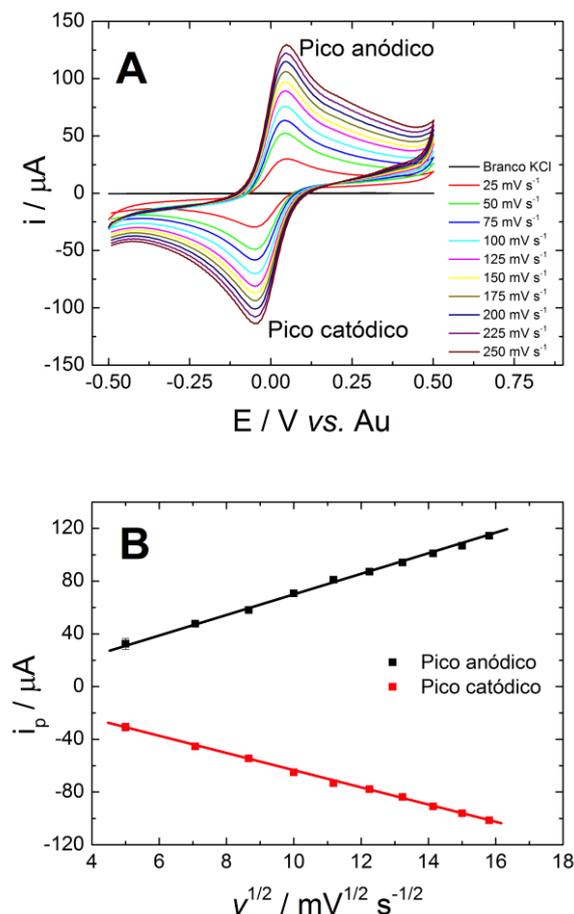


Figura 4 – A) voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura usando o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ como analitos modelo e B) gráfico das correntes anódica e catódica versus a raiz quadrada das velocidades de varredura. Condições: $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em solução de KCL $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho é apresentada a fabricação de dispositivos eletroquímicos de baixo custo a partir de mídias CD-R. O layout desejado foi inicialmente desenhado em um software gráfico e os dispositivos eletroquímicos foram obtidos por meio da técnica de transferência térmica e corrosão da superfície de ouro utilizando uma solução de iodo/iodeto. Os sensores fabricados consistem em um sistema de três eletrodos senso um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referencia e um eletrodo auxiliar. A caracterização eletroquímica dos eletrodos fabricados foi realizada usando voltametria cíclica e a superfície eletródica foi investigada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A superfície do eletrodo

mostrou-se similar àquela observada para eletrodos metálicos e os experimentos eletroquímicos indicaram uma boa performance do eletrodo quando o mesmo foi usado para avaliação da reversibilidade do par redox ferricianeto/ferricianeto. Os resultados obtidos indicaram uma boa performance do eletrodo desenvolvido e viabilizam o seu uso para aplicações eletroanalíticas/eletroquímicas mais direcionadas. A próxima etapa do trabalho será a utilização dos dispositivos desenvolvidos para aplicações analíticas na determinação de contaminantes ambientais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), na qual todo o trabalho experimental foi desenvolvido, e à Universidade Federal do Mato Grosso do Sul pela colaboração durante o desenvolvimento do projeto.

REFERÊNCIAS

- ANGNES, L.; RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; KUME, G. H. Gold Electrodes from Recordable CDs. *Analytical Chemistry*, 1999. v. 72 n. 21, 5503-5506.
- COLTRO, W. K.; DA SILVA, J. A.; DA SILVA, H. D.; RICHTER, E. M.; FURLAN, R.; ANGNES, L.; DO LAGO, C. L.; MAZO, L. H.; CARRILHO, E. Electrophoresis microchip fabricated by a direct-printing process with end-channel amperometric detection. *Electrophoresis*, 2004. v. 24, n. 21-22, 3832-3829.
- KIRKPATRICK, D. C.; ANTWI, C.; MARTIN, R. S. Use of recordable compact discs to fabricate electrodes for microchip-based analysis systems. *Analytical Methods*, 2010. v. 2, 811-816.
- MATLOU, G. G.; NKOSI, D.; PILLAY, K.; AROTIBA, O.; Electrochemical detection of Hg(II) in water using self-assembled single walled carbon nanotube-poly(m-amino benzene sulfonic acid) on gold electrode. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2016. v. 10, 27-33.

MOHAMED, H. M. Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016. v. 82, 1-11.

and recent developments

NAIK, K. M.; NANDIBEWOOR, S. T. Electroanalytical method for the determination of methylparaben. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014. v. 212, 127-132.

OLIVEIRA, T. I. S.; OLIVEIRA, M.; VISWANATHAN, S.; BARROSO, M. F.; BARREIROS, L.; NUNES, O. C.; RODRIGUES, J. A.; DE LIMA-NETO, P.; MAZZETTO, S. E.; MORAIS, S.; DELERUE-MATOS, C. Molinate quantification in environmental water by a glutathione-S-transferase based biosensor. *Talanta*, 2013. v. 106, 249-254.

RICHTER, E. M.; DA SILVA, J. A. F.; GUTZ, I. G. R.; DO LAGO, C. L.; ANGNES, L. Disposable twin gold electrodes for amperometric detection in capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 2004. v. 25, 2965-2969.

SEBARCHIEVICI, I.; TARANU, B. O.; BIRDEANU, M.; RUS, S. F.; COSMA-FAGADAR, E. Electrocatalytic behaviour and application of manganese porphyrin/gold nanoparticle-surface modified glassy carbon electrodes. *Applied Surface Science*, 2016. v. 190, 131-140.

SIARA, L. R.; DE LIMA, F.; CARDOSO, C. A. L.; ARRUDA, G. J. Electrochemically pretreated zeolite-modified carbon-paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water. *Electrochimica Acta*, 2015. v. 151, 609-618.

WALTER, A.; LANGSCHWAGER, F.; MARKEN, F.; FLECHSIG, G.-U.; Nanostructured heated gold electrodes for DNA hybridization detection using enzyme labels. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016. v. 233, 502-509.

WANG, W.; BAI, H.; LI, H.; LV, Q.; ZHANG, Q.; BAO, N.; Carbon tape coated with gold film as stickers for

bulk fabrication of disposable gold electrodes to detect Cr(VI). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016. v. 236, 218-225.