



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTIVAS E SUA APLICAÇÃO
EM ELETRODOS IMPRESSOS**

LUCAS FERREIRA DE PAULA

UBERLÂNDIA – MG

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTIVAS E SUA APLICAÇÃO
EM ELETRODOS IMPRESSOS**

LUCAS FERREIRA DE PAULA*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

Orientação: Prof. Dr. João Marcos Madurro

Co-Orientação: Prof^a. Dr^a. Ana Graci Brito Madurro

Uberlândia – MG

2013



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 26/COPGQ.**

DATA: 26/09/2013

DISCENTE: Lucas Ferreira de Paula

MATRÍCULA: 11013QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento de tintas condutivas e sua aplicação em eletrodos impressos.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento e implantação de plataformas nanotecnológicas para o diagnóstico molecular e imunológico de doenças parasitárias e infecciosas humanas.

Às treze horas e trinta minutos do dia vinte e seis de setembro do ano dois mil e treze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Flávio Leandro de Souza, da Universidade Federal do ABC e Valberes Bernardo do Nascimento, da Universidade Federal Rural de Pernambuco; Silvana Guilardi e Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, do Instituto de Química da UFU e João Marcos Madurro, presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e 2 provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será MANTIDO.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 20 horas e 06 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Flávio Leandro de Souza – UFABC

Prof. Dr. Antonio Otavio de T. Patrocinio –
IQUFU

Prof. Dr. Valberes B. do Nascimento – UFRPE

Profª Dra. Silvana Guilardi – IQUFU

Orientador: Prof. Dr. João Marcos Madurro – IQUFU

Dedico

*A Deus, a inteligência suprema, causa primeira de todas
as coisas.*

...e a todos aqueles que acreditam nesse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe por todo o apoio e ajuda na minha casa, nesses períodos em que não pude colaborar e nem se quer ajudar nas tarefas de casa. Agradeço a ela também por todo o apoio psicológico, material, espiritual, emocional. Esses foram indispensáveis.

A Renata Oliveira Santos e sua família (Marcela, Cairo, Ildení, Getúlio, Lara, Larissa, Vovó), pelo auxílio nos trabalhos laboratoriais desde a época do mestrado e pela companhia de todos os momentos.

Aos meus orientadores João Marcos e Ana Graci, pelo companheirismo, incentivos e auxílios, por tornarem o período de doutorado um momento de tranquilidade, condição primordial para o desenvolvimento de um trabalho de qualidade.

Agradeço em especial ao Ferruccio Fellegara por me auxiliar nas dificuldades técnicas dos trabalhos desenvolvidos, além do apoio emocional. E ao Hélio Santiago e ao Gustavo Mulina pelo auxílio na compreensão dos processos serigráficos.

Aos meus colegas de trabalho do dia-a-dia: Héden, Alberth, Erick, José Flauzino, Vinícius, Ana Cristina, Renata, Bruno, Heliane, Lívia, Luciano, David, Lídia. Muito obrigado por vocês terem tido tanta paciência e carinho comigo.

Não posso me esquecer dos meus fiéis amigos Weyder, Leon, Catarina, Maurício, João Paulo, Lucian, Marcelo Hayashi.

Agradeço também a todos os cientistas que colaboraram no desenvolvimento de trabalhos co-relatos a este, pois, côncio de que o trabalho científico funciona pelo apoio em seus antecedentes, de que o conhecimento pertence a todos, e que nenhum trabalho é superior ao outro, deixo aqui minha gratidão as esquecidas formas de auxílio que tive durante todo o percurso de desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq e FAPEMIG pelo fomento à pesquisa e a CAPES pela bolsa.

Senhor, fazei-me instrumento de vossa paz.

Onde houver ódio, que eu leve o amor,

Onde houver ofensa , que eu leve o perdão,

Onde houver discórdia, que eu leve a união,

Onde houver dúvida, que eu leve a fé,

Onde houver erro, que eu leve a verdade,

Onde houver desespero, que eu leve a esperança,

Onde houver tristeza, que eu leve a alegria,

Onde houver trevas, que eu leve a luz.

Ó Mestre, fazei que eu procure mais

consolar que ser consolado;

compreender que ser compreendido,

amar, que ser amado.

Pois é dando que se recebe

é perdoando que se é perdoado

e é morrendo que se nasce para a vida eterna...

(Oração de São Francisco de Assis)



SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Biossensores.....	22
1.1.1 Avanços tecnológicos na construção de biossensores.....	23
1.1.1.1 Biossensores eletroquímicos de primeira geração.....	23
1.1.1.2 Biossensores ópticos de reflectância.....	27
1.1.1.3 Biossensores eletroquímicos de segunda geração.....	31
1.1.1.4 Eletrodos de Carbono.....	33
1.1.1.4.1 Eletrodos de Pasta de Carbono.....	33
1.1.1.4.2 Eletrodos de Carbono Vítreo.....	35
1.1.1.5 Biossensores eletroquímicos impressos.....	37
1.1.1.6 Produção de eletrodo de trabalho impresso.....	44
1.1.1.6.1 Produção de eletrodo de referência impresso e tecnologia Polymer Thick-Film.....	45
1.1.1.6.2 Isolamento.....	50
1.1.1.6.3 Aquisição de sinal.....	50
1.1.1.6.4 Impressão de Eletrodos.....	58
1.1.1.6.5 Método Serigráfico.....	58
2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	61
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	63
3.1 Materiais e reagentes.....	64
3.2 Metodologias.....	65
3.2.1 Preparo de uma tinta de prata de alta temperatura de cura.....	65
3.2.2 Preparo de uma micro-formulação de nanopartículas de prata....	65
3.2.3 Preparo de um moinho de bolas.....	66

3.2.4 Preparo de um lubrificante orgânico.....	66
3.2.5 Síntese de prata metálica precipitada.....	68
3.2.6 Preparo de flocos de prata.....	69
3.2.7 Preparo de uma tinta de prata, tipo PTF.....	70
3.2.8 Preparo de fritas de baixa temperatura de sinterização.....	70
3.2.9 Preparo de tinta de prata-cloreto de prata, tipo PTF.....	71
3.2.10 Preparo de tinta de carbono, tipo PTF.....	72
3.2.11 Preparo de telas serigráficas para impressão de eletrodos.....	72
3.2.12 Microscopias Ópticas.....	75
3.2.13 Análises Térmicas.....	75
3.2.14 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	76
3.2.15 Difração de Raios X (DRX).....	76
3.2.16 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
3.2.17 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	77
3.2.18 Cromatografia gasosa.....	77
3.2.19 Preparo de eletrodo de referência prata-cloreto de prata.....	77
3.2.20 Medidas da resistividade de folha.....	79
3.2.21 Medidas granulométricas.....	82

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....83

4.1 Avaliação de uma tinta de prata de alta temperatura de cura.....	84
4.2 Preparo de micro-formulação de nanopartículas de prata.....	89
4.3 Síntese de prata metálica precipitada.....	95
4.4 Preparo de um lubrificante orgânico.....	99
4.5 Preparo de flocos de prata.....	104
4.6 Preparo de uma tinta de prata, tipo PTF.....	107
4.7 Preparo de tinta de prata-cloreto de prata, tipo PTF.....	109
4.8 Preparo de um moinho de bolas.....	112
4.9 Preparo de tinta de carbono, tipo PTF.....	114
4.10 Preparo do eletrodo impresso, tipo PTF.....	118

5. CONCLUSÃO.....	123
6. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....	126
7. REFERÊNCIAS.....	129
8. APÊNDICE.....	141
8.1 Apêndice A – Designs para a impressão de fotolitos para a produção de eletrodos impressos.....	142
9. ANEXOS.....	151
9.1 Representação esquemática do sensor de oxigênio de Clark, retirado da patente US 2913386 (com descrição dos itens das figuras).....	152
9.2 Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios.....	157
9.3 Pedidos de depósitos de patentes.....	177
9.3.1 Método de preparo de flocos de prata.....	178
9.3.2 Composição e método de preparo de tinta condutiva de prata.....	179

Índice de Figuras

Figura 1: A – Reprodução do primeiro eletrodo de Clark (SEVERINGHAUS; ASTRUP, 1986). B – Primeiro eletrodo de Clark construído com propósitos comerciais (SEVERINGHAUS; ASTRUP, 1986). C - Representação esquemática do sensor de oxigênio de Clark, com as reações redox, adaptado de CLARK (1959) e WALKER (1987).....	24
Figura 2: Analisador de glicose da Yellow Springs Instruments Company, modelo 23 YSI (SCIENTIFIC-EQUIPMENT, 2013).....	27
Figura 3: Etapas da análise de glicose com fita de teste. 1 – Deposição de Sangue; 2 – Espalhamento e tempo para a cinética favorecer a coloração da fita; 3 – Lavagem do sangue com vapor de água; 4 – Secagem; 5 – Comparação visual com a tabela	28
Figura 4: Detalhes experimentais da produção das fitas de glicose, e a reação de oxidação via peróxido de hidrogênio de um indicador utilizado no sistema (MAST, 1967).....	29
Figura 5: Representação esquemática do reflectômetro de Clemens.....	30
Figura 6: Reflectômetro comercial “Eyetone” para medidas quantitativas de glicose fabricado pela Ames Corporation (ZALOKER-ZALOKER, 2013).....	31
Figura 7: Detalhes construtivos do eletrodo de pasta de carbono.....	34
Figura 8: Processo de produção de carbono vítreo apresentado por Bathia et al. (1984). APTS representa o ácido p-tolueno sulfônico.....	36
Figura 9: Diagrama de uma das primeiras descrições de um biossensor impresso de glicose (MATTHEWS et al., 1987).....	38

Figura 10: Foto ilustrativa do primeiro biossensor impresso comercialmente, disponível para leitura de glicose.....	38
Figura 11: Eletrodo impresso ExacTech, tipo fita com detalhes construtivos (GREEN; HILDITCH, 1991).....	40
Figura 12: Representação esquemática da estratégia de construção do biossensor de glicose ExacTech, da Medisense.....	41
Figura 13: Diagrama representativo de um biossensor impresso serigraficamente, em um sistema de dois eletrodos. Adaptado de Frew et al. (1989).....	43
Figura 14: Esquema eletrônico do potenciostato de Hickling.....	51
Figura 15: Esquema eletrônico de configuração de um potenciostato visando operações em regimes de voltametria cíclica.....	52
Figura 16: Fotos com diferentes vistas do potenciostato portátil “CheapStat”. A – Visão geral do dispositivo montado. B – Potenciostato aberto com vista traseira, detalhe para a entrada USB lateral para o interfaceamento. C – Vista frontal da placa de circuito, com o display LCD e o botão de acionamento.....	55
Figura 17: Potenciostato portátil PalmSens acoplado à um notebook para aquisição de dados, e algumas características do equipamento.....	56
Figura 18: Medidores de glicose. A – Contour da Bayer. B – FreeStyle Lite da Abbott. C – Accu-Chek da Roche.....	57
Figura 19: Curvas de resposta obtidas no medidor de glicose através do uso das fitas Freestyle, pelos métodos amperométrico e coulométrico (ABBOTT, 2006).....	58
Figura 20: Impressão de eletrodos por “Screen-printing”	60
Figura 21: Diagrama das etapas de preparo do estearato de sódio.....	67

Figura 22: Diagrama das etapas de preparo do estearato de prata.....	68
Figura 23: Dimensões do quadro serigráfico utilizado como estrutura.....	73
Figura 24: Esquema representativo da revelação fotográfica de uma tela serigráfica	75
Figura 25: Representação esquemática do processo de confecção do eletrodo de referência utilizado nas medidas eletroquímicas.....	79
Figura 26: Sonda utilizada para a leitura de condutividade pelo método das quatro pontas.....	80
Figura 27: Análise de TGA obtida para diversos compostos: acetato de celulose (violeta); negro de fumo (bege); grafite (vermelho), prata (azul marinho), vidro borossilicato de chumbo preparado (verde escuro).....	85
Figura 28: Microscopia óptica obtida em lente objetiva, com aumento de 50 vezes, de impressões realizadas sob cura em 1000°C.....	86
Figura 29: Microscopia óptica obtida em lente objetiva, com aumento de 50 vezes de impressões realizadas à cura de 700°C.....	87
Figura 30: Microscopia óptica obtida em lente objetiva, com aumento de 50 vezes de impressões realizadas à cura de 700°C.....	87
Figura 31: Microscopias eletrônica de transmissão obtidas em telas de cobre (200 mesh), revestidas com Formvar. A – Nanopartícula de prata em solução. B – Solução re-dispersa de nanopartículas de prata liofilizadas.....	89
Figura 32: Correlação entre o espectro de absorção experimental (–), e o teórico (–) de nanopartículas de prata dispersas em água.....	91

Figura 33: Fotos obtidas por MET exibindo um agregado de nanopartículas contendo 0,8% v/v de estabilizante.....	92
Figura 34: Modelo proposto para observação experimental da presença de condutividade em função da modificação morfológica da prata, apresentando a condutividade decorrente da formação de empilhamentos de flocos metálicos.....	93
Figura 35: Imagens de MEV obtida para os grânulos de prata metálica micronizada sintetizada pela redução com hidrato de hidrazina. A - Mag 1000x; B – Mag 2000; C – 5000x; D – Mag. 10000x.....	96
Figura 36: Distribuição granulométrica obtida para reatores de materiais diferentes: ■ - PP (Polipropileno), • - ECTFE (Etilenoclorotrifluoretileno), ▲ – Produto comercial.....	97
Figura 37: Processo de confecção dos reatores para redução metálica com hidrazina.....	98
Figura 38: Modelo proposto para as interações entre lubrificante-prata.....	100
Figura 39: Análise cromatográfica do ácido esteárico, utilizado como precursor no preparo de sais de ácidos carboxílicos.....	101
Figura 40: FTIR do estearato de prata (AgST), e de seus precursores ácido esteárico (ST Ac.) e estearato de sódio (NaST).....	102
Figura 41: Difratoograma de raios X do estearato de prata.....	103
Figura 42: Imagens de MEV com magnificação de 2000x, evidenciando a transformação morfológica do pó de prata micronizada (42A) e sua respectiva forma de floco (42B), após a moagem em via úmida, por 24h, com estearato de prata. Os insertos apresentam magnificação de 10.000x.....	104

Figura 43: Análise granulométrica a laser, para (1) pó de prata, e (2) flocos de prata.....	105
Figura 44: Análise térmica diferencial dos flocos de prata obtidos. (1) Representa a primeira varredura realizada, e (2) a segunda varredura.....	106
Figura 45: Exemplo esquemático de trituração de materiais em um moinho de três rolos.	108
Figura 46: Análise de DRX comparativa entre o AgCl e o Ag, onde observa-se que o AgCl não apresenta picos nos planos da prata metálica.....	110
Figura 47: Voltamograma cíclico de uma solução Ferrocianeto (II)/ Ferrocianeto (III) 5mmol dm ⁻³ em KCl 0,1 mol dm ⁻³ , utilizando diversos eletrodos referência.....	111
Figura 48: Moinho de bolas construído e utilizado no preparo do floco de prata necessário à produção das tintas metálicas utilizadas. (A) Vista para a chave de ligação, motor e eixos. (B) Vista para o sistema de redução rotacional.....	112
Figura 49: Limiar de condutividade em compósitos grafite/boro-nitreto (Wu, 1997)	114
Figura 50: Representação esquemática entre dois componentes distintos de uma mistura. Situação A – Baixa fração volumétrica do componente do quadrado branco. B – Fração volumétrica mínima para o quadrado branco apresentar conectividade entre o topo e a base, e insuficiente para a conexão entre os quadrados pretos....	115
Figura 51: Voltamograma cíclico apresentando um estudo comparativo no perfil de oxidação de solução Ferrocianeto (II)/ Ferrocianeto (III) 5mmol dm ⁻³ em KCl 0,1 mol dm ⁻³ , utilizando: E. G. Convencional – Eletrodo de trabalho de grafite convencional; E. G. (Tinta Comercial) – Eletrodo de trabalho de grafite produzido pela impressão de uma tinta comercial; E. G. (HMI) – Eletrodo de trabalho de grafite produzido pela impressão da tinta de carbono descrita.....	117

Figura 52: Eletrodo impresso completo, confeccionado com as tintas produzidas. A trilha de baixo pertence ao pseudo-referência; a trilha do meio refere-se ao eletrodo de trabalho, e a superior ao contra-eletrodo.....119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ρ - Densidade

AO – Amplificador operacional

BET – Brunauer-Emmett-Teller

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA – Análise térmica diferencial

ECM – Eletrodo de calomelano saturado

ECTFE - Etilenoclorotrifluoretileno

EGM – Eletrodo gotejante de mercúrio

Fecp₂R⁺ – Ácido ferrocenomonocarboxílico

GDH – Glicose desidrogenase

GOx – Glicose oxidase

HMI – Home made ink (Tinta de produção própria)

HRP – Peroxidase de rabanete

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PP – Polipropileno

PTF – Polymer thick film (Filme espesso de polímero)

PTFE – Politetrafluoretileno

PVP – Polivinilpirrolidona

TGA – Análise termogravimétrica

UNC – Rosca unificada grossa

RESUMO

O presente trabalho visou a produção de eletrodos impressos com potenciais aplicações em biossensores. A produção dos eletrodos foi realizada mediante a produção laboratorial de todos os materiais necessários à impressão do dispositivo.

Utilizou-se como sistema de impressão dos eletrodos o método serigráfico, que se mostra um dos melhores para conduzir o processo, bem como direcionou-se à produção de tintas serigráficas adequadas à formação de eletrodos impressos para determinação eletroquímica de espécies.

Identificou-se a necessidade de produção de 3 tintas para o preparo do dispositivo: tinta de prata como substrato condutor, de carbono como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, e de prata-cloreto de prata como eletrodo pseudo-referência. A tinta de prata foi produzida a partir da redução do nitrato de prata com hidrazina e o pó obtido foi processado até a obtenção de um floco, visto ser o mais adequado a produção da tinta. A estrutura da prata é crítica para a obtenção de uma tinta que apresente alta condutividade.

Produziu-se três tipos de tintas. Uma tinta de carbono foi produzida pela incorporação de grafite em pó à uma solução de resina de copolímeros de acetato de vinila/cloreto de vinila. Tal formulação foi empregada nos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo. Preparou-se uma formulação análoga, substituindo o condutor por floco de prata e cloreto de prata, formando o eletrodo pseudo-referência.

Analizou-se a pureza dos precursores, condutividade das tintas, e comportamento eletroquímico frente a um par redox convencional como Ferrocianeto (II)/Ferricianeto (III) e foi verificada boa proximidade entre os sistemas. O custo do material descrito é inferior a 50% do material disponível comercialmente, além de apresentar vantagens, como baixas correntes residuais, condutividade superior e adequadas correlações com sistemas padronizados. O experimental foi preparado de forma que, em caso de necessidade, tenha-se possibilidade da produção dos materiais em escala piloto (planta piloto).

ABSTRACT

The present work aimed the production of printed electrodes with potential applications in biosensors. This production was performed from raw materials required for the printing device.

It was used as the electrode printing system screen printing method, which shows one of the best to conduct the process, as well as directed to the production of screen printing inks suitable for the formation of electrodes for electrochemical determination printed species.

We identified the need to produce three inks for the preparation of the device: as silver ink conductive substrate, carbon working electrode and counter electrode, and silver-silver chloride electrode as a pseudo-reference. The silver paint was produced from the reduction of silver nitrate with hydrazine and the obtained powder was processed to obtain a flake, as it is the most suitable to produce the ink. The structure of silver is critical to obtaining an ink which has high conductivity.

It was produced three types of paints. A carbon ink was prepared by incorporating graphite powder to a solution of resin copolymers of vinyl acetate / vinyl chloride. This formulation was used in the working electrode and counter-electrode. Another formulation was prepared similarly by changing appropriate amounts of silver flakes by silver chloride, forming the pseudo-reference electrode.

We analyzed the purity of the precursors of the inks conductivity and electrochemical behavior front of a ferrocyanide redox pair as conventional ferrocyanide (II) / (III), and was observed good nearby systems. The cost of the described material is less than 50% of commercially available material, as well as its advantages. The experiment was prepared in order that, if necessary, to have the possibility of production of material on a pilot scale (pilot plant).

1. INTRODUÇÃO

1.1 Biossensores

Denomina-se sensores químicos os dispositivos que reconhecem concentrações químicas e traduzem essa informação em sinais analíticos mensuráveis. Esses dispositivos são dotados de dois componentes: um sistema molecular de reconhecimento (receptor) e um transdutor físico-químico. Dentre esses, a IUPAC define que os sensores químicos cujo sistema de reconhecimento seja dotado de moléculas que apresentam reações bioquímicas, sejam classificados como biossensores (THÉVENOT, 2001).

Os receptores têm a função primária de reconhecer um alvo específico enquanto o transdutor tem a finalidade de transformar esse reconhecimento em um sinal analítico mensurável. A concepção dessa estrutura é proveniente de duas estratégias – a de reconhecer o alvo/analito disponível no meio e quantificá-lo de alguma forma. As estratégias utilizadas nesse desenvolvimento é que definem o tipo do biossensor.

Os sistemas de reconhecimento, por necessitarem de um sistema receptor/alvo para a captura do analito, são baseados em interações, sendo elas do tipo:

- Antígeno/anticorpo e por essa razão o dispositivo é denominado por imunossensor;
- Enzima/substrato denominado biossensor enzimático;
- DNAs complementares denominado genossensor;
- Biomimetismo denominado de biossensor biomimético;
- Sistemas celulares, denominado biossensor celular.

A geração de sinais analíticos quando ocorre a interação entre o alvo-receptor configura a função do transdutor. Esses sinais geralmente são variações ópticas, eletroquímicas, gravimétricas e outras, como calor e alterações de pH. A propriedade física observada na transdução de sinal costuma também ser mencionada no tipo de biossensor aplicado, tornando mais fácil a compreensão da estratégia de construção do biossensor (SHIM; AHN, 2012); como o termo biossensor enzimático eletroquímico (POHANKA; SKLÁDAL; KROČA, 2007);

genosensor gravimétrico (WALTON; O'FLAHERTY, 1993), dentre outros (VO-DIHN; CULLUM, 2000).

1.1.1 Avanços tecnológicos na construção de biossensores

1.1.1.1 Biossensores eletroquímicos de primeira geração

Um dos primeiros biossensores relatados foi o biossensor de glicose, desenvolvido por Clark e Lyons (1962), que ilustra uma estratégia utilizada para a construção do dispositivo. Seu trabalho inicial versava a construção do primeiro borbulhador de oxigênio para uso em cirurgias cardíacas, no entanto, seu trabalho fora recusado para publicação devido inexistência de dados quantitativos de oxigênio no sangue. Assim, Clark visou o desenvolvimento de um sensor de oxigênio, e então em 1954 elaborou o eletrodo de oxigênio (SEVERINGHAUS; ASTRUP, 1986), também chamado eletrodo de Clark, e efetuou o pedido de patente em 1959 (CLARK, 1959).

A Figura 1A apresenta uma reprodução, de 1985, feita por Clark, de seu primeiro eletrodo de oxigênio construído, cuja barreira semi-permeável era o polietileno; a Figura 1B apresenta o primeiro eletrodo de Clark voltado a propósitos comerciais, construído por Hardy Trolander e pesquisadores da *Yellow Springs Instruments Company*, em 1956. Esse eletrodo foi apresentado por Clark na reunião da *Federation of American Societies for Experimental Biology*; e a Figura 1C que representa um esquema simplificado, com descrições do funcionamento eletroquímico do eletrodo de Clark. Na seção Anexos, encontra-se o item 9.1, que apresenta a figura original do equipamento patenteado, com detalhes das estruturas desenvolvidas.

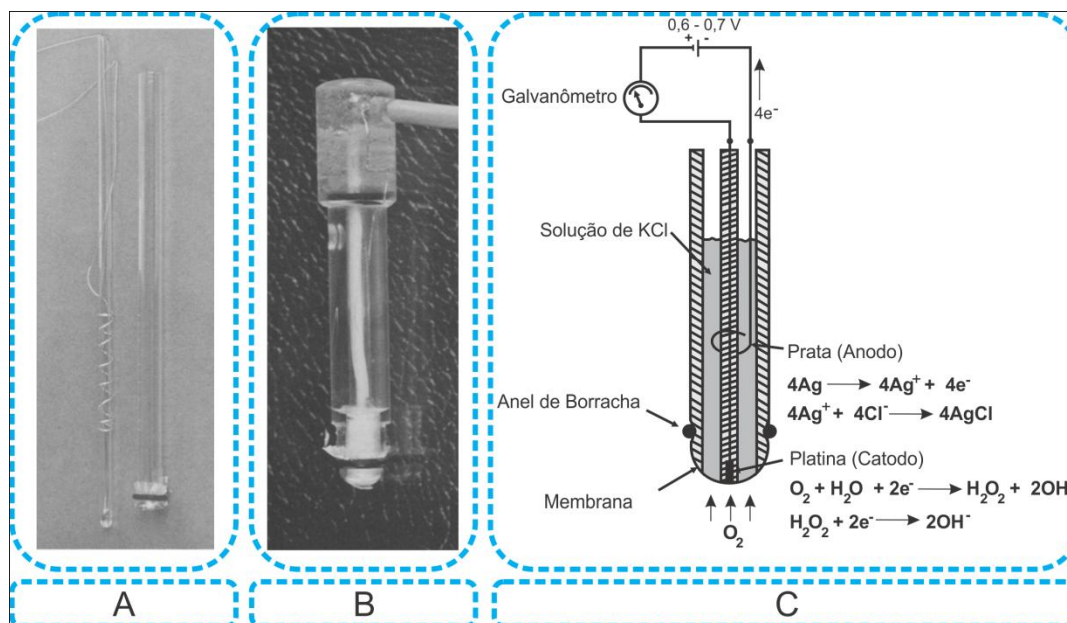
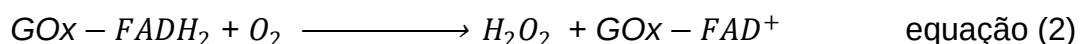


Figura 1: A – Reprodução do primeiro eletrodo de Clark (SEVERINGHAUS; ASTRUP, 1986). B – Primeiro eletrodo de Clark construído com propósitos comerciais (SEVERINGHAUS; ASTRUP, 1986). C - Representação esquemática do sensor de oxigênio de Clark, com as reações redox, adaptado de CLARK (1959) e WALKER (1987).

O eletrodo de Clark opera de forma que a superfície catalítica de platina reduz o oxigênio, e os elétrons formados pela oxidação da prata geram corrente elétrica que é quantificada e assim a magnitude do processo é associada à concentração de oxigênio presente. O uso do eletrodo de Clark é mais amplo e não foi desenvolvido apenas para a detecção de oxigênio. A utilização de membranas que possibilitam a passagem da substância a ser detectada, e impede a passagem de demais substâncias que possam atrapalhar ou impedir a análise, é um ponto crítico que define o que pode ser analisado. As primeiras versões do eletrodo de oxigênio utilizavam papel celofane como membrana, até que Clark observou que resultados melhores eram obtidos com membranas de polietileno, que permitia a passagem do oxigênio, mas não permitia a permeação de outros componentes (CLARK, 1959; SEVERINGHAUS; ASTRUP, 1986)

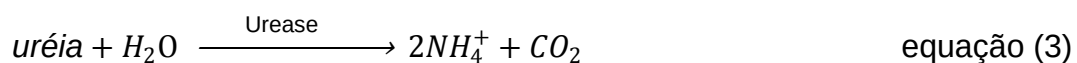
Após uma série de testes bem sucedidos com o eletrodo de oxigênio, Clark estudou outras membranas que possibilitassem a detecção de outros analitos. Em um desses experimentos Clark decidiu acoplar a enzima Glicose Oxidase (GOx) a uma membrana de diálise, e verificou a concentração de oxigênio. Neste momento relacionou-se que a atividade da enzima poderia ser identificada pelo monitoramento

da concentração de oxigênio, surgindo o primeiro biossensor relatado (AGARWAL, 2005). As reações químicas envolvidas neste processo estão descritas nas equações 1 e 2. A leitura do decréscimo na concentração de oxigênio é proporcional à concentração de glicose.



Portanto, o biossensor de glicose, publicado em 1962 (Clark, 1962), que é um biossensor baseado na leitura de oxigênio, mostrou-se um aprimoramento de membrana do eletrodo de oxigênio. A partir desta idéia, Turner (1996), relata que Clark realizou uma apresentação em 1962, para o simpósio da Academia de Ciências de Nova Iorque, onde ele explica “Como se produzir sensores eletroquímicos (pH, polarográficos, potenciométricos ou condutimétricos) mais inteligentes” por adicionar “transdutores enzimáticos formados por sanduíches de membranas”, e dá como exemplo seu próprio dispositivo detector de glicose, chamado na época por eletrodo enzimático.

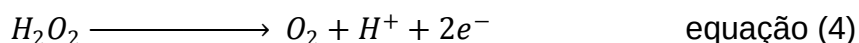
A partir deste momento, diversas conseqüências históricas são relatadas, como a publicação em 1967 de detalhes experimentais necessários para a construção do biossensor de glicose, utilizando dois sensores de oxigênio, um com a enzima GOx imobilizada em gel de acrilamida na superfície do sensor, e outro para medir a variação do oxigênio de “background” das amostras, assim media-se a corrente diferencial, oferecendo maior confiabilidade e estabilidade ao teste, uma vez que o oxigênio em uma amostra podia apresentar concentrações diversas, enquanto a corrente diferencial contabilizava apenas o consumo de O₂ (UPDICK; HICKS, 1967). Já Guilbault e Montalvo (1969), descrevem um sensor para a determinação de uréia, baseado em urease e uma membrana seletiva à amônia, fundamentado na reação química descrita na equação (3).



Este trabalho apresenta um dos primeiros biossensores eletroquímicos que identifica um substrato diferente da glicose, e que não é uma variante de membrana

de um sensor de oxigênio – nesta aplicação a detecção o íon amônio permeava-se seletivamente em função de um vidro formulado especialmente para esta aplicação, medindo a atividade de NH_4^+ de forma análoga à determinação de pH com eletrodo de vidro (GUILBAULT; MONTALVO, 1969).

Os pesquisadores Guilbault e Lubrano (1973) desenvolveram um método amperométrico pioneiro na determinação de glicose pela leitura direta da concentração de peróxido de hidrogênio. Detectava-se amperometricamente o peróxido de hidrogênio formado pela reação glicose-GOx, através de sua oxidação catódica (equação 4):



Este trabalho, avaliou o método em amostras reais, bem como aferiu a estabilidade do sistema e verificou influências de pH e temperatura. Segundo os autores, o método mostrou-se adequado, apresentando erro relativo de 3,3% à 30°C.

O sucesso desse trabalho foi considerável e pode ser notado pela sua influência na área comercial: O primeiro analisador de glicose foi lançado em 1973, pela Yellow Springs Instruments Company, modelo 23 YSI (Figura 2), utilizando a mesma técnica descrita por Clark, que também foi utilizada para uma série de biossensores mediados por oxigênio (AGARWAL, 2005). Em 1975 a Yellow Springs Instruments¹ re-lança o analisador de glicose, agora com detecção amperométrica direta do peróxido de hidrogênio (TURNER, 2006).

¹ Essa mesma empresa acompanhou os trabalhos de Clark desde as primeiras versões do eletrodo de oxigênio. Inicialmente a empresa trabalhava com medidas de temperatura e produção de termistores, posteriormente começaram a produzir cubetas do eletrodo de oxigênio e banhos de água, e continuaram a auxiliar Clark no desenvolvimento de diversos eletrodos revestidos de membranas para determinação de sangue e compostos do fluido orgânico como glicose, lactato, acetato e etanol (SEVERINGHAUS E ASTRUP, 1986).

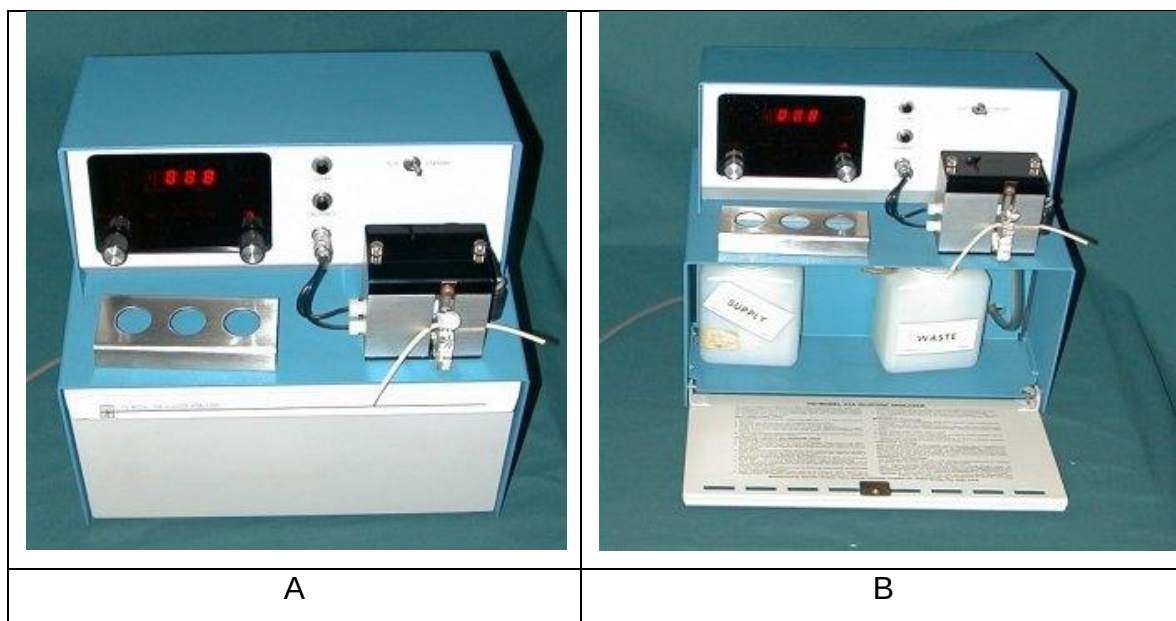


Figura 2: Analisador de glicose da Yellow Springs Instruments Company, modelo 23 YSI (SCIENTIFIC-EQUIPMENT, 2013).

1.1.1.2 Biossensores ópticos de reflectância

Apesar dos biossensores de Clark serem bastante relatados para a detecção de glicose, comercialmente uma outra tecnologia já havia conquistado grande parte do mercado: a medida de glicose por reflectância.

A detecção quantitativa de glicose é relatada, em 1967, pela patente US 3298789, de Raymond L. Mast, de propriedade da Miles Laboratories Inc., atualmente pertencente a Bayer Corporation. Nela, o sangue é depositado em fitas de papel, e permanece por cerca de 1 minuto, a fita então muda de cor, e através da intensidade da pigmentação apresentada pela fita, compara-se com uma tabela de cores, onde é obtido um valor aproximado da concentração de glicose (MAST, 1967).

A concepção dessa fita fundamenta-se nas reações químicas entre a glicose e a GOx (equações 1 e 2), visando a geração de peróxido de hidrogênio que, por sua vez, oxida indicadores (o-toluidina, diaminofluoreno e benzidina), por ação da enzima peroxidase, fornecendo cores características (Figura 3).

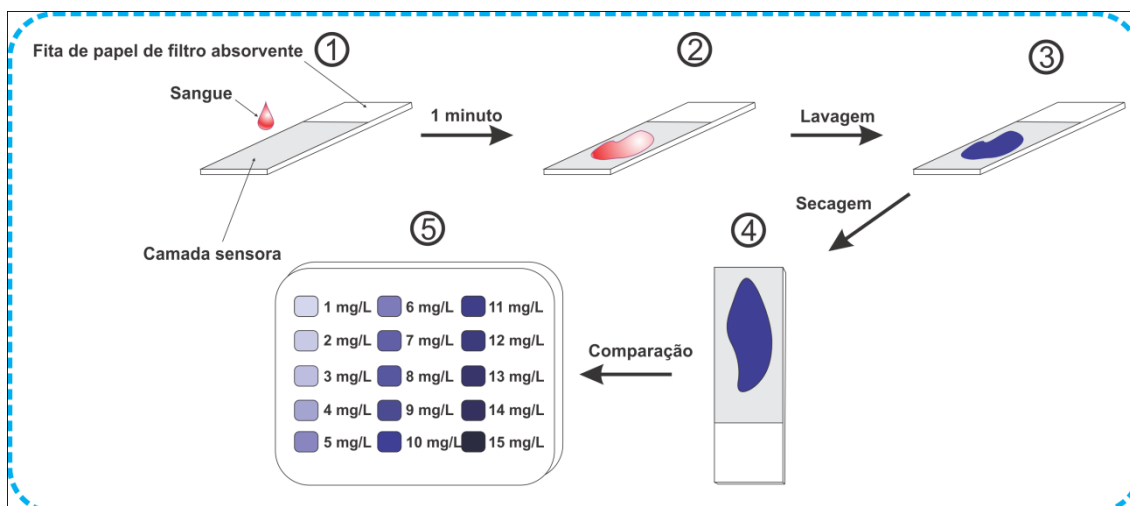


Figura 3: Etapas da análise de glicose com fita de teste. 1 – Deposição de Sangue; 2 – Espalhamento e tempo para a cinética favorecer a coloração da fita; 3 – Lavagem do sangue com vapor de água; 4 – Secagem; 5 – Comparação visual com a tabela.

Os valores e as cores da tabela da Figura 3 variam de acordo o tipo de composto e concentrações utilizadas na fabricação, e estão dispostos na figura apenas para ilustrar um tipo de aplicação da patente supramencionada.

Emprega-se uma associação de indicadores para que o dispositivo apresente intensa coloração. A reação de formação de cor pela oxidação da benzidina pelo peróxido, catalisada pela peroxidase de rabanete - HRP (*Horseradish peroxidase*) é expressa na Figura 4, assim como detalhes da construção deste biossensor.

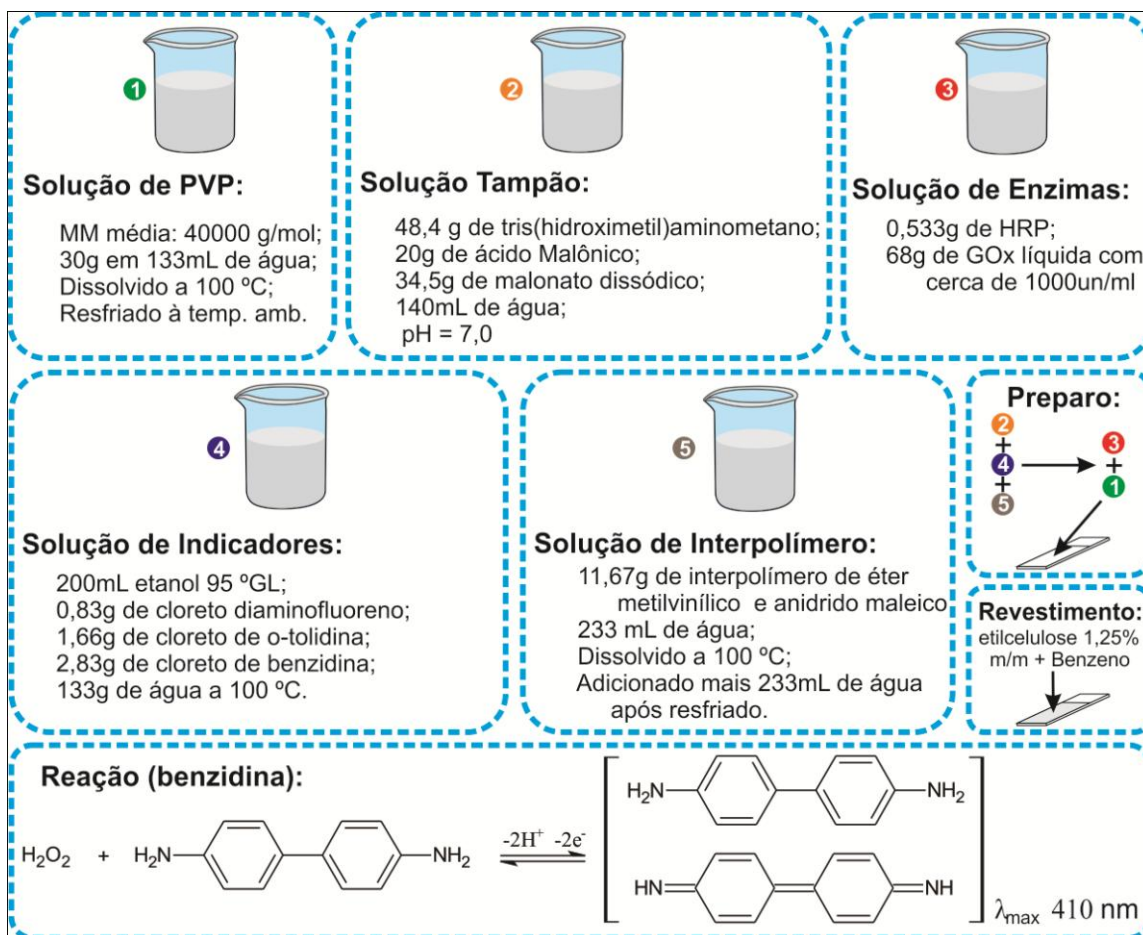


Figura 4: Detalhes experimentais da produção das fitas de glicose, e a reação de oxidação via peróxido de hidrogênio de um indicador utilizado no sistema (MAST, 1967).

A função do revestimento de etilcelulose é criar uma película semipermeável a qual permite a passagem de glicose sem a entrada da hemoglobina, e outros compostos indesejados oriundos da amostra. A camada celulósica requer secagem sob aquecimento de 87 °C por cerca de 8 minutos. O uso do polímero mencionado aprimora a coloração formada pela oxidação dos indicadores.

Essas fitas ficaram comercialmente bastante conhecidas pelo nome “Dextrosticks[®]”, marca registrada da Ames Corporation, divisão da Miles Laboratories. No entanto, um acontecimento específico favoreceu a vertiginosa popularização e distribuição dessas fitas pelo mercado: relata-se que a construção de um reflectômetro específico para a análise dessas fitas foi iniciada por Clemens (1966), se desenvolvendo muito rápido, sendo patenteada em 1971 (NEWMAN, 2005).

O equipamento foi construído especificamente para leituras rápidas em fitas de teste colorimétrico, para uso portátil, visando minimizar interferência humana na

interpretação de testes desta natureza. A operação do equipamento fundamenta-se na reflectância da luz, que é a proporção entre o fluxo de luz incidente e o fluxo de luz refletido por uma superfície (neste caso a superfície das fitas). A Figura 5 descreve o esquema básico de funcionamento do equipamento, que opera basicamente comparando a razão entre o valor na fotocélula de um padrão e o valor lido na fotocélula da amostra. A luz emitida à fotocélula é convertida em corrente, e essa corrente é indicada por um galvanômetro. A escala do galvanômetro é linearizada e ajustada para exibição da concentração de glicose.

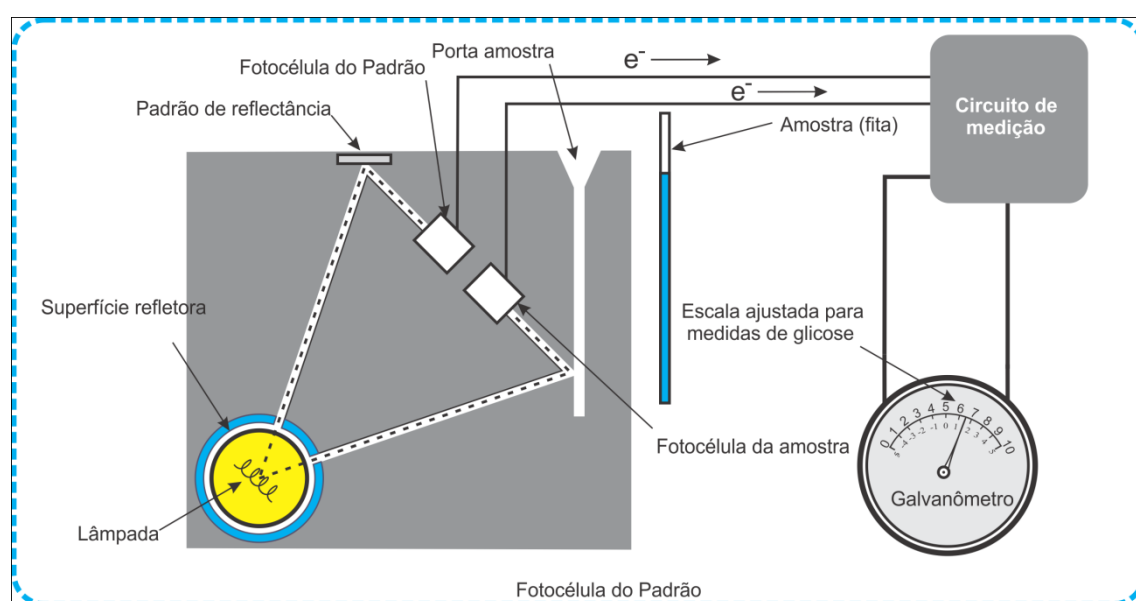


Figura 5: Representação esquemática do reflectômetro de Clemens.

A tecnologia das fitas do teste quantitativo de glicose aliadas ao reflectômetro foram bastante difundidas. Comercialmente as “Dextrosticks” podiam ser lidas com o equipamento chamado de “Eyetone” (nome dado as fitas e ao reflectômetro, respectivamente, pela Ames Corporation), apresentado na Figura 6.



Figura 6: Reflectômetro comercial “Eyetone” para medidas quantitativas de glicose fabricado pela Ames Corporation (ZALOKER-ZALOKER, 2013).

Diversos trabalhos da época utilizaram medidas com essa tecnologia (IKEDA et al., 1978; SCHERSTEN et al., 1974; BORTHWICK; ROSS, 1979; REEVES et al., 1981; CLEMENTS et al., 1981). William Hay Jr. e Iris Osberg, publicaram em 1983 um trabalho que se comparava a detecção quantitativa de glicose, *in vivo* e *in vitro*, pelo sistema Eyetone-Dextrosticks com o analisador amperométrico de glicose da Yellow Springs Instruments, modelo 23A (HAY; OSBERG, 1983).

1.1.1.3 Biossensores eletroquímicos de segunda geração

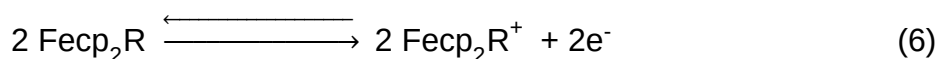
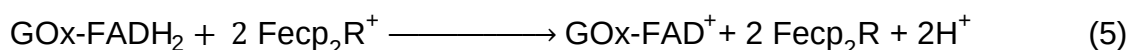
Clemens e outros pesquisadores, também aderiram ao sistema de detecção amperométrica de glicose e desenvolveram o primeiro “pâncreas artificial” (CLEMENS; CHANG, 1976) – um dispositivo que após fazer leituras periódicas de glicose, injetava insulina ou glicose no fluxo sanguíneo do paciente, através de um monitoramento contínuo, bastante útil no controle do diabetes. Esse dispositivo foi comercializado pela Miles Inc, sob o nome Miles Biostator (CLEMENS; CHANG; MYERS, 1977; FOGT et al., 1978), e estimulou a pesquisa em novos dispositivos de detecção de glicose, além de instigar a busca por miniaturizações no sistema haja vista que o equipamento inicial desenvolvido por Clemens e colaboradores, em 1976, pesava cerca de 60 Kg (MASCINI, 2006), e não correspondia com a idéia de algo versátil.

É notório como grande parte dos próximos trabalhos contextualiza a detecção de glicose com o controle do diabetes. E, neste contexto de estímulo à pesquisa em novos dispositivos de detecção de glicose, o trabalho de Cass et al. (1984), que apresentam uma característica singular, conforme mencionado no próprio artigo:

Apesar da ênfase na detecção amperométrica do peróxido de hidrogênio, existem algumas desvantagens em utilizar o oxigênio juntamente com o teste de glicose para monitoramento in vitro em sangue puro ou plasma: variações na pressão de oxigênio da amostra podem introduzir flutuações na resposta do eletrodo; à baixas pressões de oxigênio o limite superior de linearidade para as respostas de corrente deve ser reduzido. Em analisadores comerciais, isto é geralmente contornado pela pré-diluição do plasma em tampão oxigenado.

Um eletrodo enzimático que pudesse determinar a glicose em amostras de sangue integral ou plasma pode ser alvo de novas aplicações. Para essa finalidade, nós propomos um método alternativo de detecção amperométrica, baseado na glicose oxidase, que não é dependente do oxigênio como mediador da transferência de elétrons (CASS et al., 1984)(tradução nossa).

Assim, Cass e colaboradores substituíram a reação em que o oxigênio recebia elétrons da glicose-oxidase reduzida (equação 2), pela inserção de bis (n⁵-ciclopentadienil)ferro (ferroceno) e seus derivados, como novos e eficientes aceptores de elétrons da glicose-oxidase reduzida. As equações (1, 5 e 6) mostram o processo de acepção de elétrons pelo ácido ferrocenomonocarboxílico (Fecp₂R⁺).



O ferroceno e seus derivados apresentaram voltamogramas consistentes com uma reação reversível na superfície do eletrodo de trabalho. Nas condições empregadas (voltametria cíclica, com potencial de varredura de -100 à 500 mV e velocidade de varredura 1 – 100 mV s⁻¹), nem a glicose ou a glicose oxidase apresentaram picos de oxidação ou redução (CASS et al., 1984).

Alguns autores denominam os sensores biológicos que empregam mediadores de elétrons como a segunda geração de biossensores. De fato, a

ausência de grandes flutuações, facilidade na construção, e outras vantagens exibidas por esses dispositivos os tornam superiores aos demais dispositivos mediados por oxigênio.

Assim, a perspectiva de produção de dispositivos comerciais, confiáveis e de baixo custo começaram a ter magnitudes superiores. Além deste aprimoramento, outros fenômenos também favoreceram o desenvolvimento tecnológico dos biossensores, como a substituição de eletrodos de trabalho de platina, ouro, por outros materiais mais econômicos, práticos e eficientes.

1.1.1.4 Eletrodos de Carbono

1.1.1.4.1 Eletrodos de Pasta de Carbono

A estratégia de trabalho de um biossensor eletroquímico, durante certo tempo, manteve-se estruturada na detecção amperométrica de espécies por polarografia. A técnica de polarografia visa o estudo de soluções e de processos por meio de eletrólise com dois eletrodos: um eletrodo polarizável formado de mercúrio que goteja regularmente de um tubo capilar; e um eletrodo não polarizável. O objetivo dessa técnica é a obtenção de uma curva polarográfica visualizando o curso de polarização do eletrodo gotejante. Essa visualização pode ser realizada através do controle da voltagem aplicada, obtendo-se uma curva corrente-voltagem, exibindo a dependência que a corrente que passa pelo sistema tem da tensão aplicada. Também, pode-se controlar a corrente da eletrólise que ocorre no eletrodo gotejante, e neste caso obtém-se uma curva da variação de potencial com o tempo decorrido. O eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) mantém sua interface sempre fresca por constantemente renovar sua superfície e a solução, independentemente do processo que ocorreu na gota anterior, garantindo grande reprodutibilidade. A técnica foi criada quando Heyrovsky (1922), utilizou um eletrodo gotejante de mercúrio para medir curvas de polarização.

Em 1958, Ralph Norman Adams, publicou uma nota na revista *Analytical Chemistry*, comunicando que ao se investigar um novo eletrodo gotejante de carbono, acabou desenvolvendo um eletrodo de pasta de carbono que possuía vantagens únicas na polarografia anódica. A pasta inicialmente era produzida pela mistura de 1 grama de pó de grafite e 7 mL de bromofórmio (pasta 1-7), inserida em

um tubo de teflon, com um furo para a inserção de um fio condutor de platina utilizado para condução (Figura 7). Esse eletrodo foi utilizado na eletrólise de N',N'-dimetil-1,4-fenilenodiamina, e apresentou excelentes resultados (ADAMS, 1958).

A vantagem tecnológica deste eletrodo frente aos de tubos de grafite residia na versatilidade de se adicionar outros compostos combinados ao grafite, boa resposta nas curvas de polarografia anódica, além de seu preparo prático que não ultrapassa 5 minutos, enquanto o grafite em tubo exige um trabalhoso processo de isolamento com impregnação de cera.

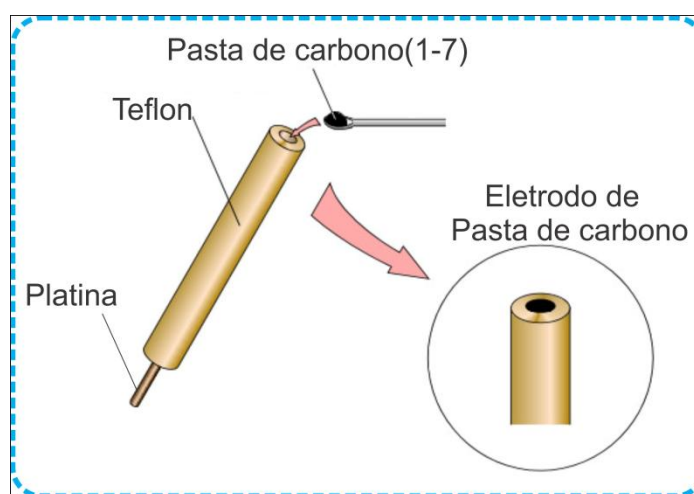


Figura 7: Detalhes construtivos do eletrodo de pasta de carbono.

Posteriormente foram desenvolvidos diversos aprimoramentos para o eletrodo de pasta de carbono, como a substituição do bromofórmio por inúmeros outros agentes ligantes como óleos minerais (parafínicos) e seus derivados halogenados, óleos e graxas de silicone, (ADAMS, 1958; ADAMS, 1963; ADAMS, 1969), borrachas de silicone quase sólida (PUNGOR; SZEPEŠVARY, 1968), além de líquidos iônicos (LIU et al., 2005).

Tão amplo quanto o uso do dispositivo foram as modificações químicas deste eletrodo, tornando-os sensíveis e utilizáveis na quantificação eletroquímica de espécies. Entre 2002 a 2012, o número de trabalhos envolvendo biossensores eletroquímicos de pasta de carbono modificada rendeu aproximadamente 3721 publicações baseado em um levantamento realizado em julho de 2013 (ELSEVIER, 2013).

1.1.1.4.2 Eletrodos de Carbono Vítreo

O carbono vítreo também mostrou-se um substrato adequado para uma ampla faixa de estudos, pois sua característica de inércia eletroquímica aliada a condutividade apresentada mostraram-se características singulares dentre os materiais disponíveis na época.

Relata-se o desenvolvimento desse material com a patente de Davidson (1961), e estudado e melhor caracterizado por Yamada e Sato (1962). A produção é realizada pela carbonização de resinas termofixas, tais resina fenol formaldeído, álcool polifurfurílico ou resina acetona/furfuraldeído.

Uma maneira de se produzir o material é descrita por Bhatia et al. (1984): Prepara-se uma resina fenol/formaldeído, reagindo fenol com formaldeído em proporção molar 1:1,3 em presença de 4% de amônia como catalisador. A mistura é aquecida em refluxo e a resina obtida é densificada com vácuo parcial à temperatura de 70 °C, em presença de ácido p-tolueno sulfônico (2% do peso proporcional da resina). A resina é então enformada em moldes de 60 mm x 20 mm x 3 mm, e então curadas à 200 °C por 1 hora. Posteriormente carboniza-se o material em forno eletricamente aquecido, pela elevação da temperatura mediante rampas de 150 °C até 950°C. As etapas estão sumarizadas na Figura 8.

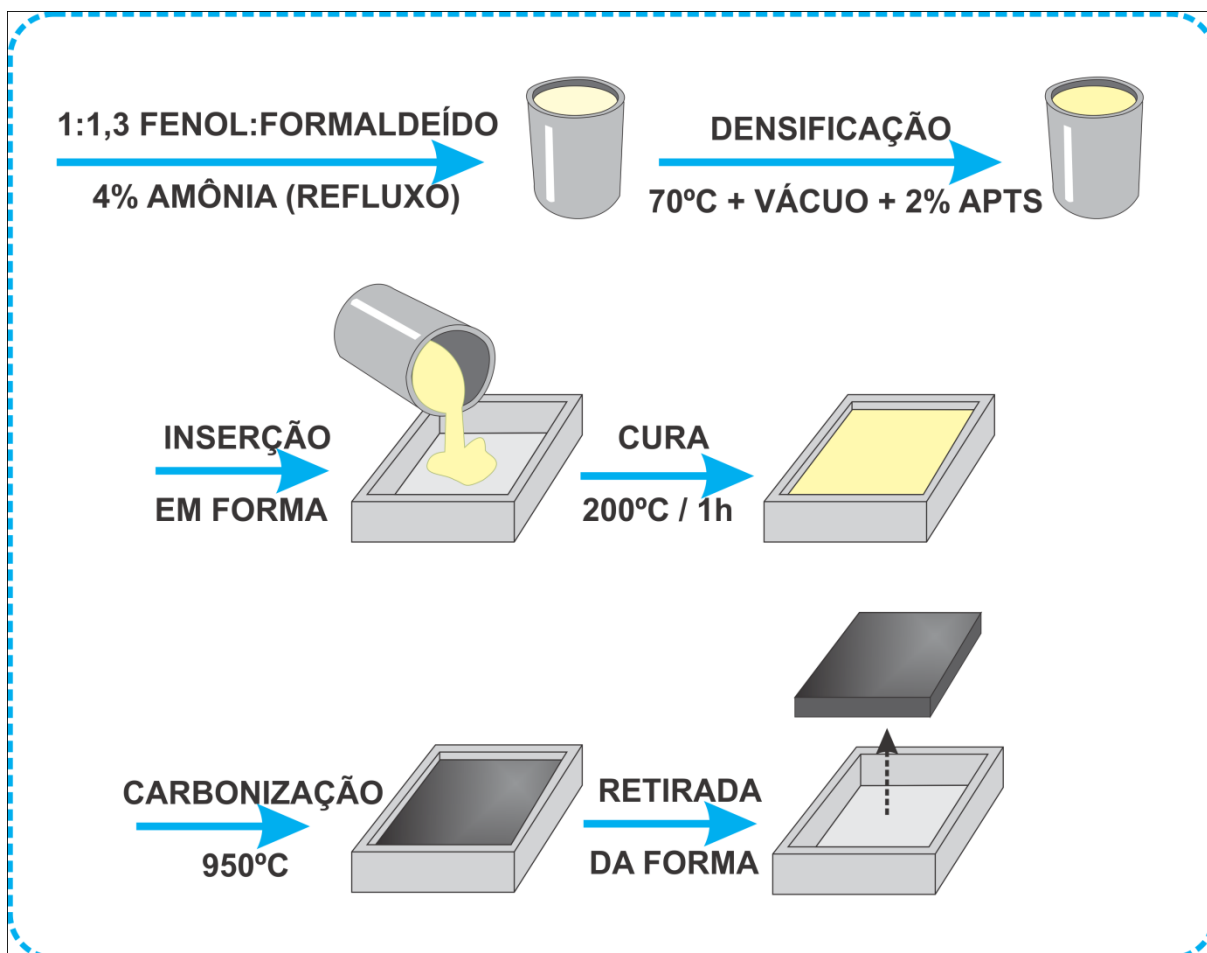


Figura 8: Processo de produção de carbono vítreo apresentado por Bathia et al. (1984). APTS representa o ácido p-tolueno sulfônico.

Os eletrodos de carbono, seja o grafite, pasta de grafite ou carbono vítreo (inclui-se também aqui as até então desconhecidas nanoestruturas de carbono), apresentam relativa inércia química que dificulta a interação química entre sua superfície e biomoléculas de reconhecimento.

Assim, a modificação química da superfície de materiais carbonáceos fora proposta em 1964 por Boehm et al. (1964) através do tratamento com oxigênio aquecimento à 400-450°C, promovendo a formação de grupos carboxílicos. Visando a modificação voltada para eletrodos, Watkins et al. (1975), propõem a inserção de aminoácidos opticamente ativos através do tratamento da superfície carboxilada de grafite pela inserção de cloreto de tionila e um éster opticamente ativo em cloreto de metileno. Destes trabalhos, destaca-se a modificação de Bourdillon et al. (1980) (também utilizada por Cass et al. (1984)), visando a ligação covalente de glicose

oxidase à superfície de carbono vítreo, e conseqüentemente formação do biossensor de glicose em carbono vítreo.

Bourdillon e colaboradores realizaram o seguinte procedimento:

(A) Polimento do eletrodo de carbono vítreo em pó de alumina, até a obtenção de rugosidades próximas à 0,05 micrômetros.

(B) Limpeza do eletrodo em solução Etanol-KOH seguida de ultrasonicação.

(C) Oxidação eletroquímica em HNO_3 10% + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2,7% à 2,2 V (vs. eletrodo saturado de calomelano) durante 10 segundos, em dispositivo potencioestático padrão.

(D) Ativação dos grupos carboxílicos com: Reagente K de Woodward, morfolinocarbodiimida, 1-ciclohexil-3-(2-morfolinoetil)carbodiimida metil-*p*-toluenosulfonato, aminopropilcarbodiimida, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida, HCl. Realizado em tampão carbodiimida-acetato (0,05M, pH 4,6)

(E) Imobilização realizada com 1 mg mL^{-1} de GOx no mesmo tampão à 4°C por 2 horas.

1.1.1.5 Biossensores eletroquímicos impressos

Os relatos da primeira aparição de biossensores impressos está associada a patente de Higgins, Hill e Plotkin (1984), e atualizada posteriormente em 1987 (Higgins et al.; 1987). Esses foram também co-autores de Cass e seu trabalho pioneiro sobre o emprego de mediadores de elétrons, supracitados no item 1.1.1.3. Posteriormente a tecnologia descrita por esses autores seria complementada com o desenvolvimento de um sensor no tamanho de uma caneta (i.e., do termo em inglês “*pen-sized*”). O documento é de propriedade da Genetics International Inc, a pioneira no lançamento do sensor de glicose comercial do tipo “*pen-sized*”, que posteriormente também publicou alguns artigos descrevendo detalhes adicionais dos dispositivos.

Talvez o primeiro relato do termo “*pen-sized*”, para os biossensores de glicose, e conseqüentemente um dos primeiros dispositivos impressos, tenha surgido na publicação de Matthews et al. (1987), intitulada “*Pen-sized digital 30*

second blood glucose meter”, também de 1987. Infelizmente, os detalhes construtivos foram omitidos. A Figura 9 apresenta o esboço do dispositivo.

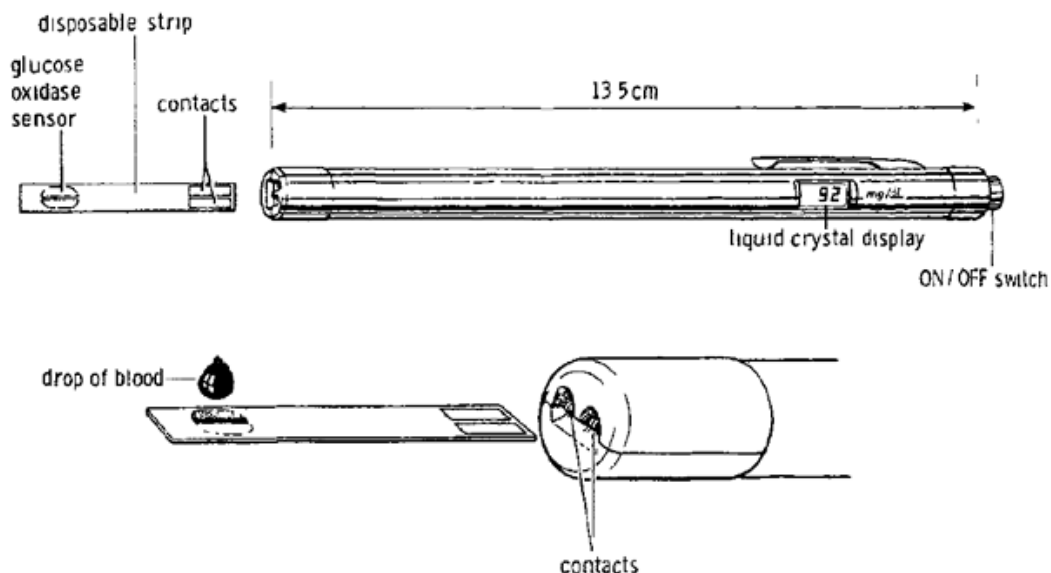


Figura 9: Diagrama de uma das primeiras descrições de um biossensor impresso de glicose (MATTHEWS et al., 1987).

É provável que o dispositivo utilizado neste trabalho, seja um dos protótipos da versão comercial lançada em 1987, pela Genetics International Inc², o ExacTech, considerado o primeiro biossensor impresso para a leitura de glicose disponível comercialmente (Figura 10).



Figura 10: Foto ilustrativa do primeiro biossensor impresso comercialmente, disponível para leitura de glicose.

Esse dispositivo descartável era acoplado a um leitor eletrônico do tamanho de uma caneta (posteriormente do tamanho de um cartão de crédito e, em sequência, do tamanho de um mouse de computador), que continha um display

² Genetics International Inc, fundada em 1981, e pioneira pelo lançamento comercial do biossensor de glicose em 1987. Em 1988 foi renomeada para Medisense Inc. Foi adquirida pela Abbott Laboratories em 1996, sendo uma das integrantes da divisão Abbott Diabetes Care.

LCD. Neste sistema, fura-se o dedo de um paciente, e deposita-se uma pequena gota de sangue na fita do sensor, posteriormente, em cerca de 30 segundos, a concentração de glicose no sangue é expressa no display. A quantidade de sangue necessária aproximava-se a 10 µL.

A patente de Higgins et al. (1984), em uma de suas formas de aplicação, relata a construção do biossensor pela sobreposição de 4 camadas (camada do eletrodo, camada de mediadores, camada de enzimas, e camada protetora), conforme relatado:

[...] o eletrodo dispõe de um corpo de carbono, uma camada de ferroceno ou derivado ferrocênico na superfície do mesmo, e uma camada de glicose oxidase ou glicose desidrogenase na superfície da camada de ferroceno. A camada de enzima é preferencialmente imobilizada na superfície da camada de mediador[...]

O corpo de carbono pode ser sólido, ou uma rígida pasta de partículas. Normalmente, isso irá apresentar uma superfície lisa para o ferroceno ou derivado ferrocênico, que pode ser aderido a ela por várias maneiras como, por exemplo:

(a) Para o ferroceno monomérico ou derivado ferrocênico, por deposição de uma solução em um líquido altamente volátil, por exemplo, solvente orgânico como tolueno.

(b) Para um derivado ferrocênico polimérico, deposição por um solvente orgânico altamente volátil como o clorofórmio. O J. Polymer Sci, n. 14, p. 2433, 1976, descreve a preparação de um polivinilferroceno de massa molecular média de 16000 que pode ser depositado dessa maneira.

(c) Para um monômero ferrocênico polimerizável, pode-se induzir a polimerização eletroquímica *in-situ*, por exemplo, por dissolver-se o vinilferroceno em um eletrólito orgânico contendo *t*-butil perclorato de amônio em concentração de cerca de 1M, depositando-o ao potencial de -700 mV, formando radicais vinilferrocênicos *in situ*.

(d) Por modificação covalente do eletrodo de carbono, por exemplo, ligações cross-linking carbodiimida do ferroceno e seus derivados ao carbono.

[...] Dos dois tipos de enzimas listadas, a glicose desidrogenase é preferida[...] pode ser meramente depositada por meio de uma solução volátil[...]

[...] quando utilizada com sangue vivo, pode-se utilizar uma membrana protetora revestindo a camada de enzimas e mediadores, permeável a água e moléculas de glicose [...] Isso pode ser [...] uma camada de acetato de celulose, por exemplo, formado pela imersão do eletrodo em uma solução em acetona (Higgins et al., 1987; tradução nossa).

Tanto a patente de 1984, e seu termo aditivo de 1988, não apresentam uma série de detalhes críticos visando um criterioso entendimento da tecnologia utilizada nestes dispositivos. Alguns trabalhos mostram que as camadas do dispositivo teriam sido construídas por sucessivas impressões em placas de cloreto de polivinila

(PVC). O dispositivo apresentava dois eletrodos (trabalho e referência), necessários à reação eletroquímica, transmissão de corrente e informação de potencial ao medidor durante a leitura (Figura 11).

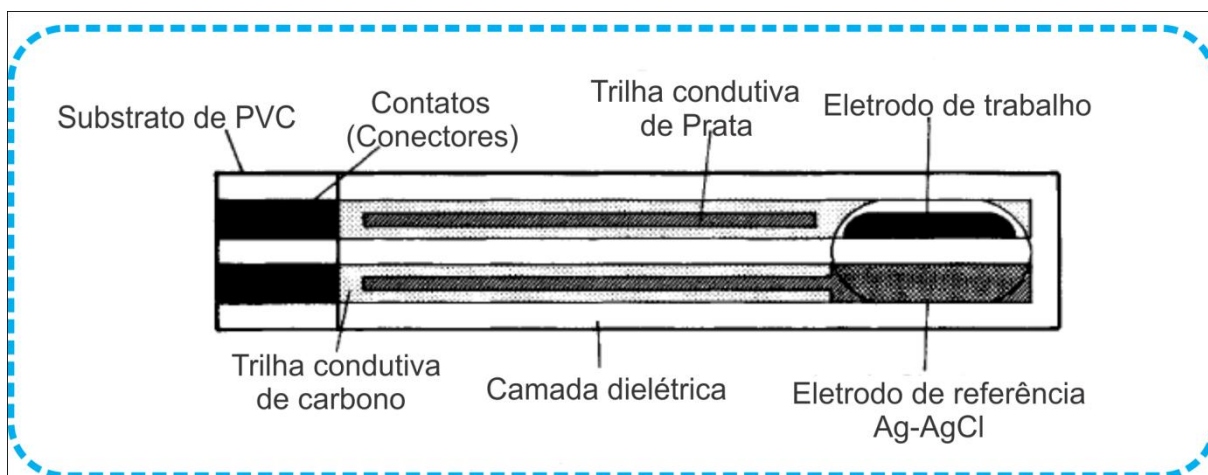


Figura 11: Eletrodo impresso ExacTech, tipo fita com detalhes construtivos (GREEN; HILDITCH, 1991).

A trilha de carbono do eletrodo de trabalho, conforme descrito por Higgins, Hill e Plotkin, recebe, imediatamente acima, uma camada de mediador (ferroceno), outra de enzima (GOx ou Glicose desidrogenase - GDH). O outro eletrodo, uma mistura de um eletrodo de prata e cloreto de prata (Ag-AgCl), atua como um eletrodo combinado, servindo como contra-eletrodo e eletrodo de referência. Acima destas, é depositada uma camada protetora de acetato de celulose em acetona (ou poliuretano – termo aditivo de 1988). Essas camadas são produzidas de forma serigráfica, formando trilhas condutivas e dielétricas, conforme a montagem adequada da estrutura. A figura 12 é uma representação da montagem desses eletrodos, com todas as camadas e principais materiais envolvidos.

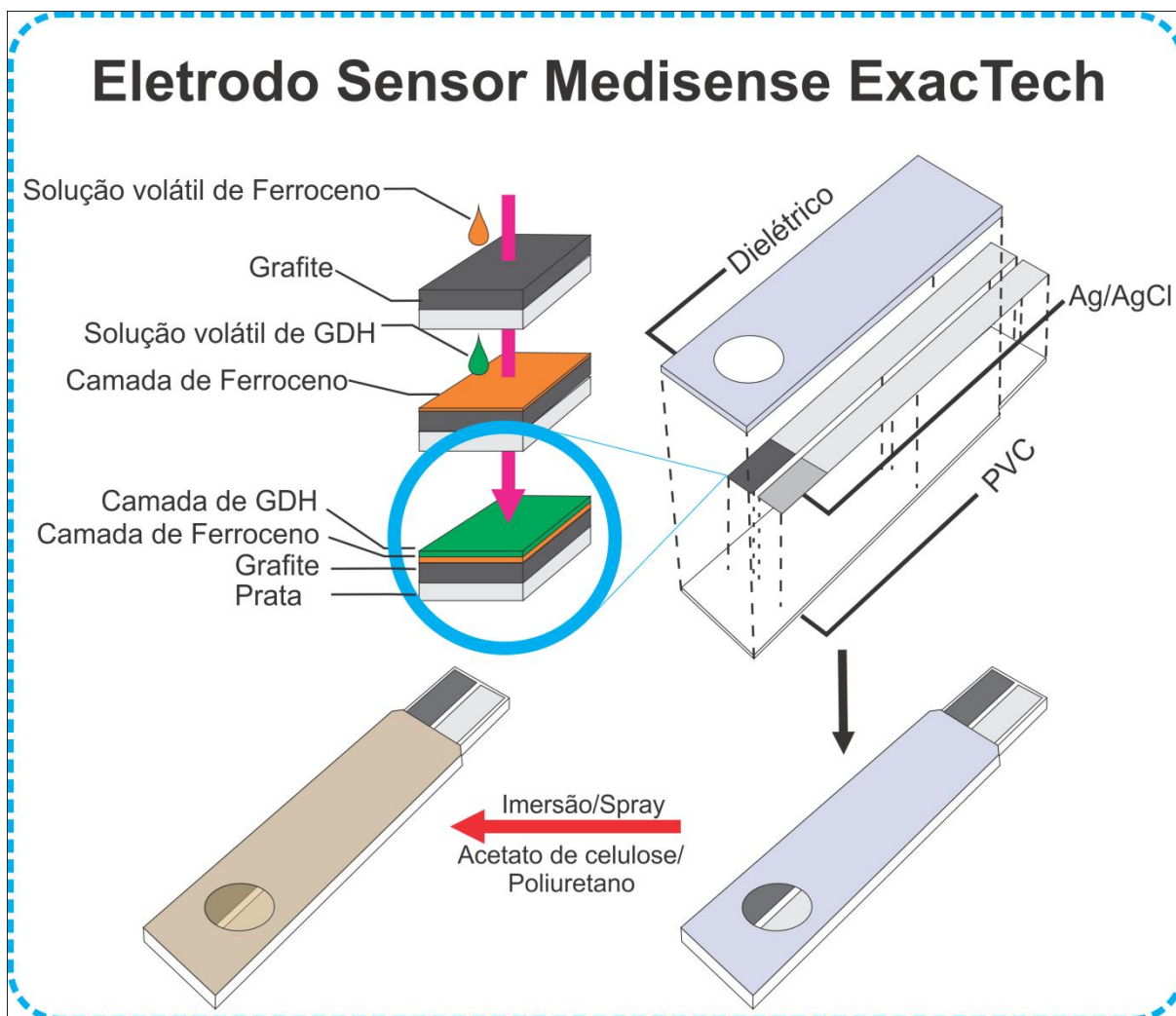


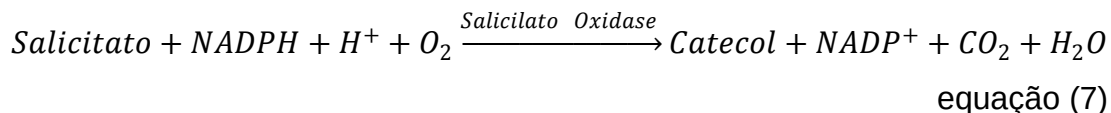
Figura 12: Representação esquemática da estratégia de construção do biossensor de glicose ExacTech, da Medisense.

A representação da Figura 12 exhibe basicamente uma superfície de PVC, que, sob uma trilha de prata, é aplicada às camadas que constituem o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo/referência. A camada superior é um meio dielétrico cuja função é isolar eletricamente o sistema e fornecer proteção ao circuito, para que o mesmo não fique exposto, possuindo um orifício que é o contato da solução de detecção com os eletrodos. Essa solução, entretanto, não entra em contato direto com os mesmos eletrodos – uma camada de acetato de celulose/poliuretano reveste completamente o eletrodo, inclusive o orifício, protegendo o material ativo (enzimas, mediadores, etc), apresentando ao mesmo tempo permeabilidade seletiva a água e glicose, retraindo os demais componentes sanguíneos.

Logo após o surgimento dessa versão comercial, foi também vislumbrada a possibilidade de detecção de outros analitos além da glicose, pela estratégia de

incorporação de mediadores de elétrons. Essa perspectiva abriu a possibilidade para a transposição de uma tecnologia majoritariamente voltada à glicose, para outros analitos de interesse. Nesta época, de 1987 a 1991, os trabalhos restringiam-se à biodispositivos enzimáticos, visando à detecção de substratos enzimáticos como ácido salicílico, β -hidroxibutirato, acetaminofeno (N-acetil-*p*-aminofenol; paracetamol); detecção da própria enzima como α -amilase, fosfatase alcalina; ou ainda um produto resultante de um processo metabólico – ainda que este método apresentasse desvantagens como tempos de resposta superiores a 24 horas e limitada precisão (HILDITCH; GREEN, 1991).

Um curioso exemplo destes trabalhos foi a publicação de Frew et al. (1989) (realizado no centro de pesquisas da Medisense, Inc., evidentemente sob perspectivas comerciais), que descreve o desenvolvimento do biodispositivo descrito na Figura 13, direcionado à detecção de ácido salicílico. O dispositivo realiza uma reação enzimática entre o ácido salicílico e a enzima salicilato hidroxilase (E.C. 1.14.13.1), em presença de NAD(P)H e oxigênio, rendendo catecol e subprodutos (Equação 7).



O dispositivo impresso, aqui apresentado na Figura 13 conforme o documento original, com legendas inseridas, mostra tecnologia similar aos dispositivos supramencionados – suporte inerte de PVC, trilhas de contato (provavelmente de prata ou outro metal condutor), dois eletrodos (eletrodo de trabalho de carbono contendo a enzima e o NADH e opcionalmente benzoato, e eletrodo contra/referência formado de prata/cloreto de prata), e uma camada isolante protetora. As medidas das tiras são: 6 x 0,9 x 0,06 cm,

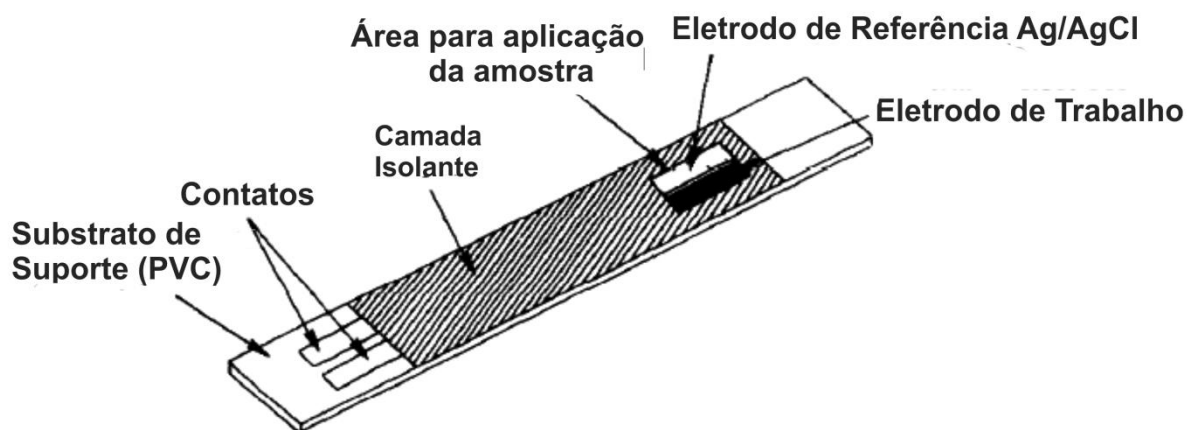


Figura 13: Diagrama representativo de um biossensor impresso serigraficamente, em um sistema de dois eletrodos. Adaptado de Frew et al. (1989).

Esse trabalho além de apresentar resultados interessantes como a estabilidade suficiente por 3 meses, utilização de diversos compostos similares (ácido acetilsalicílico, N-acetil-p-aminofenol, ácido salicílico, ácido l-ascórbico, ácido úrico, b-hidroxibutirato, acetoacetato, ácido gentísico e tirosina) como possíveis interferentes na detecção de falsos negativos/positivos, apresenta uma informação bastante singular, a revelação do método de aplicação das camadas: o sistema serigráfico. Essa informação não é explorada na publicação em função de interesses estratégicos.

Assim, observa-se fortemente a relação entre a produção do biossensor impresso, vinculada a quatro outras tecnologias: produção de eletrodo de referência impresso; produção de eletrodo de trabalho impresso; impressão de eletrodos; produção de tintas de baixa temperatura de cura. Essas tecnologias serão abordadas com mais detalhes nos tópicos que seguem visando abranger discussões do avanço tecnológico desses dispositivos.

1.1.1.6 Produção de eletrodo de trabalho impresso

Em 1990, Wring e Hart, observaram o interesse estratégico na produção de biossensores impressos. Sua publicação até menciona os trabalhos de Frew e colaboradores, ao citar³:

A tecnologia de silk-screen é uma técnica potencialmente simples e ideal para o preparo de eletrodos de carbono de filme fino em suportes inertes, uma vez que não requer equipamento e material sofisticado, além da forma do eletrodo poder ser facilmente depositada. **Entretanto, além de pedidos de patente, não parece existir qualquer relato detalhado sobre a preparação e posteriormente a avaliação sistemática de sensores de carbono impressos serigraficamente.** Assim, considerou-se que o desenvolvimento de um adequado processo serigráfico para a produção em série de sensores de carbono era merecedor de uma investigação.

Essa investigação envolve duas pesquisas. Primeiramente foi desenvolver um processo serigráfico simples para a produção de eletrodos de carbono, descartáveis, quimicamente modificados, **que não necessita de revestimento com uma camada de metal para aprimorar sua condutividade.** E segundo, elucidação da performance eletroquímica por voltametria cíclica dos eletrodos otimizados [...] (WRING; HART, 1990) (tradução e grifo nosso).

Enquanto o primeiro grifo expressa o fundamento do trabalho juntamente com um possível inconformismo, o último revela uma interessante informação complementar: a insuficiência condutiva da camada de carbono. Essa característica particular será melhor discutida adiante, com detalhes.

Nesse trabalho uma “tinta de carbono” ou suspensão de grafite (conforme descrito no documento original), é apresentada. O material foi produzido pela preparação de uma mistura vigorosa de 0,5g de pó de grafite de elevado grau de pureza, em 1,25g de uma solução de 1,5% (m/m) de acetato de celulose em ciclohexanona e acetona 1:1 (v/v). Essa tinta é então impressa serigraficamente sobre uma superfície de PVC, e submetida à testes eletroquímicos de avaliação do desempenho do material.

Sem dúvida o trabalho tem por característica um aspecto pioneiro, no entanto, vale ressaltar que o procedimento de misturar grafite a substâncias viscosas já era bastante conhecido na técnica de preparo do eletrodo de pasta de carbono. A exemplo, um trabalho publicado em 1974 apresentava a dispersão do mesmo pó de

³ Os grifos não estão presentes no documento original, e foram inseridos pelo autor apenas para elucidar características julgadas importantes.

grafite utilizado por Wring e Hart, combinado a NUJOL® (óleo mineral) (KISSINGER et al., 1974). Evidentemente a viscosidade obtida pela substituição de NUJOL por soluções voláteis de acetato de celulose favorecia a sua utilização na tecnologia serigráfica. Além disso, um material rígido seria produzido assim que o solvente evaporasse - essa informação, se adequava claramente à descrição de “uma rígida pasta de partículas”, dada na patente US 4711245 de Higgins, Hill e Plotkin, que protege os parâmetros utilizados no biossensor impresso para a leitura de glicose, da Genetics Lab., Inc.

Assim, a formulação original ou modificada de Wring e Hart, é até hoje utilizada, pois apresenta preparo simples e adequadas características. A maioria dos trabalhos que a utilizam visa a confecção de um eletrodo de carbono modificado com função de detecção de espécies (BARSAN; BRETT, 2009; KHALED et al., 2010; SADEGHI et al., 2012), constituindo assim em biossensores impressos.

1.1.1.6.1 Produção de eletrodo de referência impresso e tecnologia Polymer Thick-Film - PTF

São poucos os relatos que explicitam as origens e o preparo dos eletrodos impressos de Ag/AgCl. Esses são de fundamental importância na construção de biodispositivos impressos genuinamente portáteis. O trabalho de Wring e Hart, por exemplo, utilizava como eletrodo de referência um eletrodo saturado de calomelano, que não é adequado tendo em vista aspectos de portabilidade e simplicidade do sistema. Evidentemente todos os biossensores comerciais para leitura rápida, seriam lançados com um eletrodo de referência incluso na tira. A exemplo, os sensores de glicose relatados pela Medisense Inc, utilizavam uma tira de Ag/AgCl, a qual não era detalhada nas invenções construtivas.

Quanto aos primeiros relatos da criação de um sistema sólido de Ag/AgCl, talvez o descrito na patente US 3834373 seja um dos primeiros. Descreve-se um eletrodo possível de ser construído pela incorporação de cloreto de prata em uma tinta epóxi composta de 80% de prata dispersa em 20% de resina epóxi. Entretanto, é importante observar que, naquela época, o objetivo desse trabalho não era o preparo de eletrodos de referência para medidas eletroquímicas, e sim o preparo de eletrodos para a captura de sinais elétricos gerados por fenômenos de biopotencial tais como um eletrocardiograma, eletromiograma e eletroencefalograma,

transportando esses sinais para um equipamento de monitoramento. Esse documento apesar do aspecto pioneiro, depende do uso de uma tinta epóxi condutiva de prata já fornecida comercialmente sem maiores detalhes.

Outro trabalho relevante foi o de Tabuchi, Kato e Namba (1978 e 1981) relatados na patente JP 53-122706 de 1978, originalmente depositada no Japão, e posteriormente patenteada nos Estados Unidos da América de número US 4270543, em 1981, que apresenta um relato bem completo da preparação do eletrodo a partir de materiais simples. Esse trabalho também buscava a produção de um eletrodo mais adequado para medidas de biopotencial. Um exemplo de aplicação dessa patente detalha o método de produção de tais eletrodos:

Grãos de prata: grãos sólidos de prata apresentando diâmetro médio de partícula de 18 μ m comercializado pelo nome TCG-1 pela Tokuriki Kagaku Kenkyusho K. K. para pastas eletrocondutivas. Grãos de cloreto de prata: uma solução aquosa de nitrato de prata foi misturada com solução aquosa de cloreto de sódio e a mistura reacional foi filtrada, lavada e seca, pulverizada e peneirada através de uma peneira com trama de 250 mesh para obter os grãos de cloreto de prata.

Os grãos de prata e cloreto de prata foram misturados com uma frita de vidro apresentada a seguir, uma resina em um meio em proporções apresentadas a seguir, e a mistura foi misturada para formar uma pasta pela rotação em um pote de alumina (esferas de alumina) por 20 horas. Assim, a composição A foi obtida.

Grãos de prata (diâmetro médio de 18 μ m): 70 partes em massa

Cloreto de prata (menor que 250 mesh): 25 partes em massa

Frita de vidro (10B₂O₃-80PbO-10SiO₂ de 1-10 μ m): 5 partes em massa

Resina de celulose: 15 partes em massa

Acetato de n-butilcarbitol: 50 partes em massa. (tradução nossa).

Essa formulação era aplicada em uma superfície metálica condutora com pincel, seca à 100°C por 10 minutos e posteriormente curada à 520°C, por 15 minutos. Essas altas temperaturas de cura são necessárias para que as fritas de vidro presentes nesse tipo de tinta fundissem, formando um material vitrificado, condutor, de alta aderência.

Apesar do uso destas pastas/tintas ficarem bastante centradas na obtenção do biopotencial, Zick e Saulson (1984), lançam a patente US 4450842, em que descreviam a criação de um eletrodo sólido polarográfico de referência de Ag/AgCl, para uso em medidas de oxigênio no sangue. Esse trabalho além de ser um dos pioneiros nessa área, também descreve a aplicação da pasta/tinta de Ag/AgCl por métodos serigráficos. O corpo do eletrodo formado de alumina ou óxido de berílio era impresso com a pasta/tinta, e então seco por 50 minutos a 125°C e curado por

20 minutos à 1000°C. O invento é assinado pela Cordis Corporation, atualmente parte da Johnson & Johnson, operando no segmento de produtos cardiológicos e endovasculares. Curiosamente, o pedido de patente foi realizado em 1984 – o mesmo ano do pedido de patente de Higgins, Hill e Plotkin, do biossensor de glicose com mediadores de elétrons.

Além de pequenos aprimoramentos em resinas e no tipo de partícula de prata e cloreto de prata, poucos avanços tecnológicos foram observados no preparo das tintas condutivas de prata-cloreto de prata, cuja formulação permanece muito similar as primeiras desenvolvidas – fritas, resinas, prata e cloreto de prata de fina granulometria em proporção 65:35 (m/m), respectivamente (KATO; NAMBA, 1981; BOWNS; DIEPHOLZ, 1989; ZICK; SAULSON, 1984). No entanto, a impressão dessas pastas/tintas em substratos como o PVC, policarbonato, e demais substratos poliméricos não pode ocorrer a altas temperaturas em função da degradação térmica destes. Assim, as pesquisas em tintas e adesivos revelaram uma tecnologia emergente bastante adequada ao suprimento desta deficiência: tintas do tipo “polymer thick film”.

O termo “polymer thick film”, também conhecido pelo acrônimo PTF, traduzido literalmente como filme de polímero espesso, foi criado por F. Wayne Martin, visando a diferenciação entre o método de “impressão com tinta de polímero” e os outros métodos de preparo dos circuitos impressos (MARTIN, 1983). As tintas de PTF denotam a tecnologia que utiliza serigrafia para a impressão e o uso de metais (ou materiais condutores) dispersos em polímeros. O termo espesso está associado ao método de impressão serigráfica resultar em uma camada de espessura próxima a 25µm, que é relativamente espessa quando comparada com os filmes finos de 0.1 µm produzidos por deposição em vácuo. O termo também conserva o parentesco com o termo “ceramic-based thick film”, termo este que denota as pastas/tintas condutivas de alta cura supramencionados (GILLES, 1996).

Anteriormente ao estabelecimento de um termo específico para esse tipo de formulação, Consentino (1972) já havia desenvolvido uma formulação de tinta condutora Ag/AgCl do tipo PTF. Seu invento constituía de uma substituição das fritas por uma resina de éster acrílico dissolvida em acetato de éter n-butílico de etilenoglicol. O material apresentava cura em temperaturas próximas a 93°C. E, portanto, para essa faixa de temperatura, utilizava-se como substrato placas de PVC.

Todas as descrições inventivas supramencionadas contribuíram para os desenvolvimentos tecnológicos no preparo de eletrodos de referência impressos. No entanto, talvez o documento que envolva mais diretamente um produto de baixa temperatura de cura, utilizável serigraficamente, com características adequadas, tenha sido o desenvolvimento de Bowns e Ouellette (1991). Bowns já havia relatado anteriormente uma composição de prata-cloreto de prata, bastante adequada, com possibilidades de aplicação serigráfica (BOWNS; DIEPHOLZ, 1989). Posteriormente, foi observado que os polímeros de cloreto de vinilideno utilizados não apresentavam estabilidade térmica a altas temperaturas (acima de 250 °C). Assim, o invento foi aprimorado pela substituição do par polímero-solvente por polímeros termoplásticos do grupo dos poliésteres ou fenólicos, como o VITEL PE-222 da Goodyear Tire & Rubber Co. e o BAKELITE PKHH da Union Carbide Corp, respectivamente. O exemplo descrito no documento ilustrando uma das formas de condução do invento descreve bem as informações construtivas desse eletrodo:

Uma dispersão curável termicamente possuindo os componentes listados abaixo foi preparada inicialmente pela dissolução do polímero em resina de poliéster em solvente de éster dibásico, utilizando um agitador mecânico tipo “cowles”. A resina dissolvida, prata e cloreto de prata foram passados juntos em um moinho de rolos até a obtenção de uma dispersão uniforme, apresentando um grau de moagem maior que 7 unidades Hegman (aprox. 1 micrômetro). Os pesos relativos de cada um desses quatro componentes são descritos a seguir:

Componente	Partes por peso (%)
Resina de Poliéster ¹	9,02
Solvente de éster dibásico	33,93
Floco de prata ²	46,85
Cloreto de prata ³	10,19

¹ VITEL PE-222 comercializada pela Goodyear Tire & Rubber Co.

² Metz #7 comercializado pela Metz Metalurgical Corporation de South Plainfield, Nova Jersey. Esse tipo de floco de prata apresenta um tamanho médio de partícula de 0,4 – 1,0 microns conforme leitura em um analisador de partícula Fisher Sub-sieve Sizer, e área superficial de 0,7-1.3 m²/g.

³ Passado por uma peneira de 325 mesh.

A dispersão formada foi testada e apresentou as seguintes características:

Especificação	Quantidade
Densidade Teórica	2,13g/ml
Sólidos não voláteis	66,08%
Viscosidade	Cerca de 12.000 cP (Brookfield RVT, 20 RPM, Spindle nº. 6, 30 °C)
Resistência Elétrica ^A	0,036 ohms/quadrado @ 1,0 mil.

^A Para o teste de resistência elétrica, os seguintes parâmetros foram utilizados:

Substrato de teste: Mylar

Redução: Nenhuma

Dispersão aplicada por: Serigrafia

Temperatura de Cura: 10 min. à 107°C.

Tipo de forno: Convectivo

(tradução, grifos e conversão de unidades nossa)

Ainda que a aplicação deste invento fosse como eletrodo de referência, objetivando a aquisição de leituras de biopotencial, o seu emprego como eletrodo de referência impresso teria a mesma estratégia de produção. É importante lembrar que, em 1991, grande parte da produção de eletrodos sólidos de prata-cloreto de prata destinava-se a produção de dispositivos para aquisição do biopotencial, enquanto que sua utilização na produção de biossensores impressos era conhecida apenas por poucos grupos de pesquisas e restrito número de empresas. A exemplo, nesse mesmo ano, Kulis e Costa (1991), relataram um biossensor impresso para a detecção de compostos organofosforados, os quais utilizaram uma tinta para formação do eletrodo de referência preparada pela incorporação de 35% (m/m) de cloreto de prata micronizado à uma tinta de prata (Electrodag 477 SS RFU) adquirida da Acheson Colloids Co., seguida de meticulosa mistura, e diluição do material para adequada consistência com 9% (m/m) de dietilenoglicol monoetil éter acetato. Esses pesquisadores do Centro de Biotecnologia do Instituto de Tecnologia de Cranfield pertenciam ao mesmo local de trabalho de Turner, Higgins e Plotkin, responsáveis pela publicação do trabalho dos mediadores eletroquímicos e pela patente do primeiro biossensor assinado pela Genetics Laboratories/Medisense, Inc.

É também observado que um número bastante expressivo de trabalhos utiliza tintas comerciais ou tintas comerciais modificadas, como é o caso da publicação de

Kulis e Costa. Essas tintas disponíveis no mercado originalmente destinavam-se a atender outro segmento do mercado, o de produção de circuitos impressos na área de eletrônica. Assim trabalhos que visam descrever características construtivas de biossensores impressos ou utilizam essas tintas comerciais, ou produzem suas próprias tintas. Esse segundo tipo também é conhecido como “Home Made Inks” e abreviadas pelo acrônimo HMI. Na literatura nacional essas tintas são tratadas como tintas de fabricação caseira ou “tintas HMI” (NASCIMENTO; ANGNES, 1998).

1.1.1.6.2 Isolamento

Além das tintas condutoras, a produção do eletrodo impresso requer o isolamento das partes sensíveis do dispositivo visando conferir maior proteção e estabilidade ao dispositivo. A tinta isolante é um importante componente deste sistema. Normalmente as partes não isoladas são aquelas que irão desempenhar funções ativas, como os conectores e o receptáculo da amostra. Estas tintas também devem conferir a formação de uma camada dielétrica capaz de proteger as trilhas de oxidações provenientes da exposição à atmosfera, umidade, irradiações luminosas, poeira, etc.

1.1.1.6.3 Aquisição de sinal

A utilização inicial de métodos polarográficos para a aquisição do sinal eletroquímico foi amplamente utilizada. A utilização do EGM como eletrodo de trabalho apesar de apresentar suas vantagens (gota lisa, ausência de contaminantes adsorvidos ou impurezas, renovação da superfície, ausência de necessidade de limpeza ou polimento e alta reprodutibilidade), apresenta inconvenientes como a aparição de ruídos resultantes da variação de potencial e da corrente capacitiva e faradaica, em função do crescimento e queda da gota. Além disso, o mercúrio é tóxico, o aparato não é experimentalmente prático, requer o uso de tubos ou mangueiras longas, controle de vazão, etc.

Assim, o uso do EGM foi substituído por eletrodos sólidos metálicos de metais nobres, como a platina e o ouro. Infelizmente o problema dessa substituição residia na inexistência de um dispositivo que eficientemente permitia o controle do potencial para a leitura precisa da corrente. Assim, Hickling (1942) desenvolveu um

equipamento que tinha como função primária manter o potencial elétrico do eletrodo de trabalho a um nível constante em relação a um eletrodo de referência, pelo ajuste da corrente em um contra-eletrodo.

O equipamento foi chamado de “potenciostato” e descrito na publicação original como: “um circuito elétrico é descrito, onde o potencial do eletrodo de trabalho é automaticamente mantido a um valor arbitrário desejável. Algumas aplicações do dispositivo, denominado potenciostato, para problemas eletroquímicos são dadas em exemplos ilustrativos.” O termo provavelmente seria uma composição por aglutinação do latim *potentia* + *statim* (potencial + estático), significando, literalmente, potencial constante, em inglês “potentiostat” e, em português é denominado “potenciostato”.

O equipamento (Figura 14) ligado a uma bateria ou fonte de alimentação retificada (D.C), era resumidamente composto por um potenciômetro (resistores r_1 - r_2) que regulam a tensão aplicada ao sistema, enquanto a corrente do sistema é limitada por uma válvula amplificadora de potência (V1). Essa válvula permitia ao dispositivo a obtenção de correntes superiores a 0,3 A. O circuito ainda contava com um tiratron (T) ligado em tensão alternada (25V) cuja função era acionar os dispositivos quando o equipamento encontrava-se em operação. Esses dispositivos eram a válvula V2 que disparava o capacitor (C) que lança corrente na célula eletrolítica e uma pequena campainha, cuja função era indicar auditivamente o funcionamento do equipamento. As válvulas eram alimentadas por duas baterias de 6,0V (chaves S1 e S2).

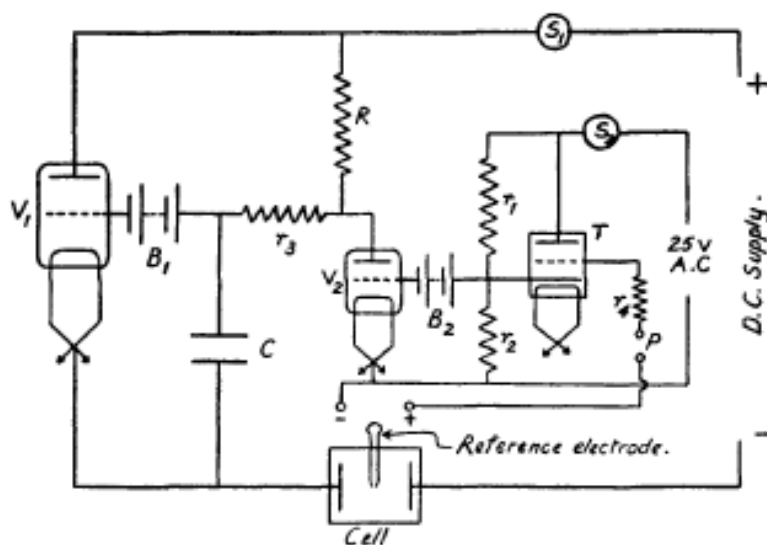


Figura 14: Esquema eletrônico do potenciostato de Hickling.

Os exemplos ilustrados por Hickling versam interessantes aplicações onde se utiliza eletrodos de platina para o anodo e catodo, e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Uma aplicação é a observação da curva corrente-potencial, possibilitando a detecção de várias reações no eletrodo. Nessa aplicação, ajustava-se um potenciômetro (que tinha a função de ajustar diferentes valores de potencial) e registrava-se o valor de diferentes correntes. O trabalho ainda mencionava que uma curva de 0 a 2,1V poderia ser registrada em menos de 5 minutos, com possibilidade de observação do fenômeno anódico ou catódico.

Outra aplicação versa a possibilidade de se limitar a corrente que passa pelos eletrodos que, em alguns casos, controla a taxa na qual uma espécie iônica se difunde sobre o eletrodo e, portanto, é adequada para o estudo da difusão de certas substâncias em solução, estudo do efeito da concentração, temperatura, agitação, etc. Essa aplicação não foi descrita especificamente como uma amperometria – onde a um potencial fixo acompanhava-se a corrente do sistema, no entanto mostrava-se útil em situações onde o controle dos extremos reacionais fosse uma versátil ferramenta.

O potenciostato de Hickling foi vertiginosamente aprimorado e, até hoje, é objeto de estudos. Um desses aprimoramentos é a utilização de pulsos digitais no eletrodo de trabalho (GOLDSWORTHY, 1971), originando posteriormente as técnicas de voltametria de onda quadrada, voltametria cíclica, pulso diferencial, etc. A voltametria cíclica, por exemplo, pode ser obtida pela construção que segue as diretrizes descritas na figura 15.

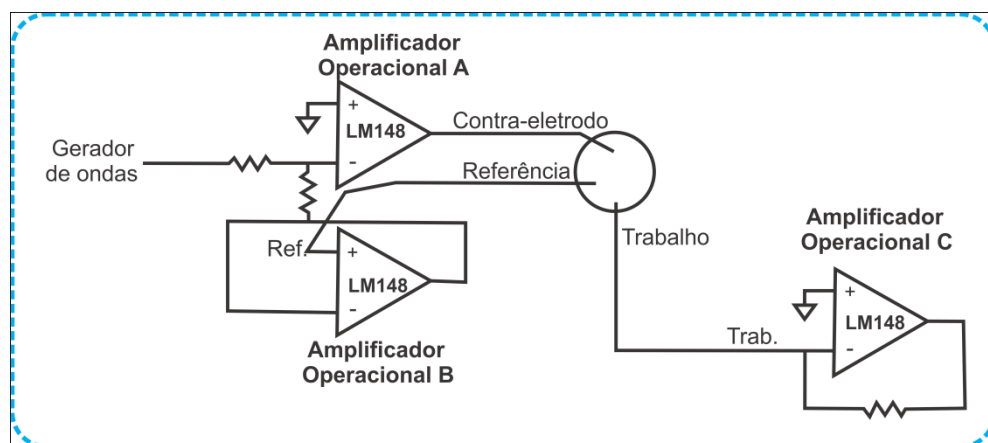


Figura 15: Esquema eletrônico de configuração de um potenciostato à base de amplificadores operacionais.

A configuração de montagem dos amplificadores operacionais se ajusta de acordo com a função de cada eletrodo da célula eletroquímica. A função do contra-eletrodo é prover qualquer quantidade de corrente requerida para a atividade eletroquímica no eletrodo de trabalho, portanto, o contra-eletrodo jamais deve limitar a magnitude do processo, e, por essa razão, o amplificador operacional C (que controla o contra-eletrodo) está configurado como um tampão de corrente - Num “tampão de corrente”, a entrada do amplificador operacional é isolada da saída. Assim, a corrente da saída não é limitada pela corrente da entrada e então o dispositivo consegue prover corrente infinita (praticamente 1A que, aqui, é efetivamente considerado como infinito).

A função do eletrodo de trabalho é gerar a corrente mensurável. É no eletrodo de trabalho que se realiza a semi reação eletroquímica de interesse. Por essa razão o Amplificador Operacional C (ligado ao eletrodo de trabalho) está configurado como conversor de corrente para voltagem, uma vez que ele capta a corrente eletroquímica gerada no eletrodo de trabalho e a converte em um valor de voltagem equivalente. Essa configuração permite a acoplagem de um osciloscópio ou microcontrolador, para que o valor da corrente-tensão seja visualizado pelo usuário.

O Amplificador Operacional B (ligado ao eletrodo de referência), por ter sua entrada conectada diretamente ao eletrodo de referência, apresenta resistência infinita (na faixa de Mega ohms, o que pode ser considerado como infinito nessa aplicação), e então, apenas uma corrente muito pequena passa pelo eletrodo de referência.

Um gerador de ondas é necessário para a aplicação de pulsos de voltagem, por exemplo, de forma triangular. Por exemplo, Bond e Norris (1980) descreveram um gerador de ondas construído com circuitos integrados de baixo custo. Atualmente a geração de ondas triangulares, além de outras, é possível de ser obtida com um microcontrolador que, além de assumir essa função, pode também processar os valores gerados no Amplificador Operacional B e enviá-los a um display para que o usuário visualize o valor de corrente-tensão ocorrido nesses processos.

Após o sucesso dos biossensores impressos para detecção de glicose no sangue, parte do desenvolvimento de potenciostatos foi voltada para atender a demanda por dispositivos desejavelmente leves, portáteis e de baixo custo.

Os potenciostatos portáteis devem apresentar eletrônica simplificada quando comparada aos seus antecessores de bancada. Por essas razões, um grande número de trabalhos apresentaram formas de construção de potenciostatos portáteis, visando atender aplicações específicas. Esses potenciostatos, cujo domínio de construção, esquemas, componentes e funcionamentos estão abertos ao público, são também chamados de potenciostatos de código aberto (do inglês *Open-Source Potentiostats*). Um trabalho publicado em 2004 aborda a construção de um potenciostato para uso em campo, alimentado por duas baterias de 9V, de pequenas dimensões, e baixo custo (STEINBERG; LOWE, 2004).

Em outro artigo, Gopinath e Russel (2006) descrevem a construção de um potenciostato portátil, programável e de baixo custo, voltado à técnica de voltametria cíclica. Inúmeros outros trabalhos têm também explorado esse enfoque (TALLMAN; SHEPHERD; MACKELLAR, 1990; CUMMINGS; JENSEN; ELVING, 1978; FRIEDMAN et al., 2012).

Nessa vertente, talvez um trabalho bastante expressivo e atual seja o do “CheapStat”, desenvolvido na Universidade da Califórnia de Santa Bárbara. O trabalho visa à exposição de todos os aspectos necessários para a construção de um potenciostato portátil que opera com diversas técnicas. Informações detalhadas para a construção desse dispositivo (inclusive para aqueles que não são especialistas em eletrônica) estão expostas nos documentos complementares da publicação (ROWE et al., 2011). Dentre as informações complementares do “CheapStat” (Figura 16), também encontram-se os arquivos do firmware do microcontrolador, que podem ser transferidos para o equipamento por um cabo USB. Encontra-se também o programa de aquisição de dados construído em Java. Talvez a inclusão desses arquivos o faça singular dentre todas as outras publicações de construção de potenciostatos, uma vez que em nenhuma delas encontram-se os arquivos necessários para o interfaceamento e programação do microcontrolador – arquivos nada triviais aos profissionais que não sejam de áreas derivadas da eletrônica, mecatrônica e computação.

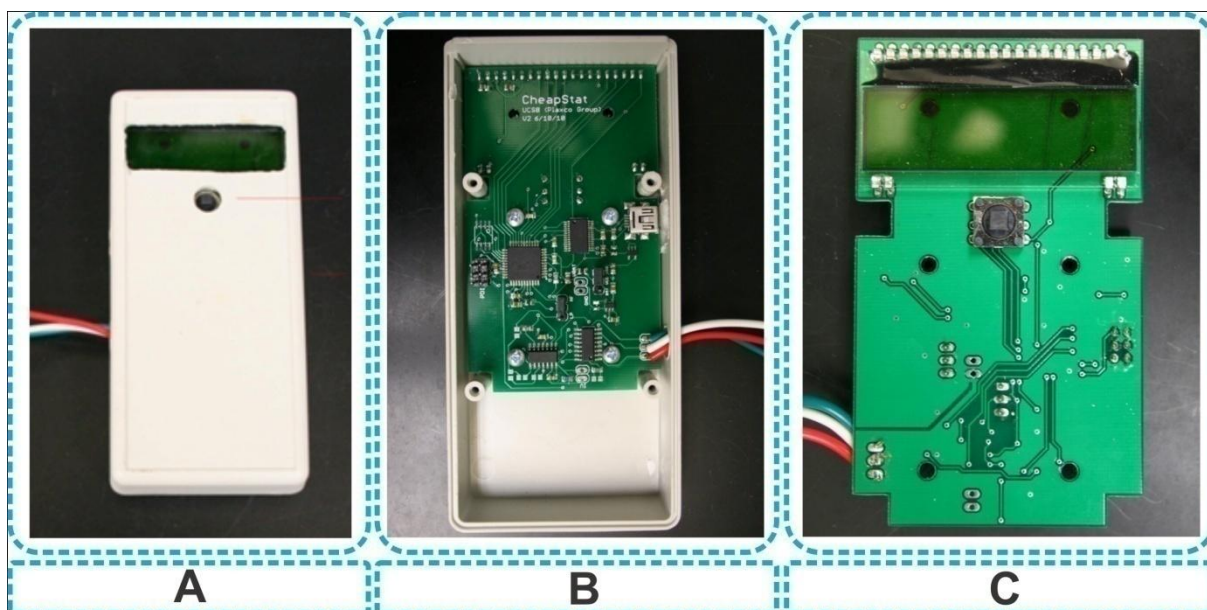


Figura 16: Fotos com diferentes vistas do potenciostato portátil “CheapStat”. A – Visão geral do dispositivo montado. B – Potenciostato aberto com vista traseira, detalhe para a entrada USB lateral para o interfaceamento. C – Vista frontal da placa de circuito, com o display LCD e o botão de acionamento.

Versões comerciais de potenciostatos portáteis também são difundidas. Dentre eles, um dos mais conhecidos é da empresa Holandesa Palm Instruments BV, cujo escopo da empresa é prover dispositivos eletrônicos para aplicações eletroquímicas portáteis, alimentados por baterias, programáveis e relativamente de baixo custo. No entanto, a justificativa de praticamente todos os trabalhos que descrevem a construção de potenciostatos “open-source” reside nesse custo. A exemplo, o potenciostato/galvanostato PalmSens (Figura 17), no ano de 2013 apresenta um custo aproximado de R\$ 25.400,00.



Figura 17: Potenciostato portátil PalmSens acoplado à um notebook para aquisição de dados, e algumas características do equipamento.

Visando uma maior acessibilidade desses equipamentos pela redução de custo, observam-se equipamentos decorrentes de limitações extremas dos potenciostatos. Os equipamentos medidores de glicose são exemplos dessa categoria (Figura 18). Por serem projetados para uma aplicação bastante específica, esses equipamentos, em 2013, apresentam custo inferior a R\$100,00, e em muitos casos são encontrados, em média, por cerca de R\$ 50,00 ou menos. Estes equipamentos portáteis aplicam um potencial constante específico e processam os dados da variação de corrente em função do tempo. A interpretação dessa variação de corrente é correlacionada com a concentração de glicose, e pode ser processada de forma amperométrica ou coulométrica.

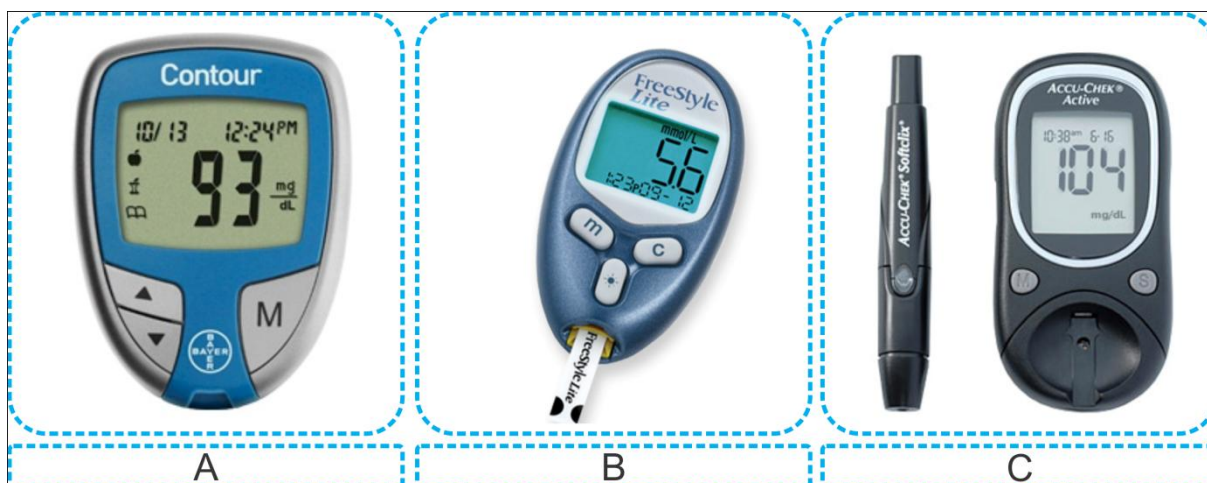


Figura 18: Medidores de glicose. A – Contour da Bayer (BAYER CONTOUR, 2013). B – FreeStyle Lite da Abbott (ABBOTT DIABETES CARE, 2013). C – Accu-Chek da Roche (ACCU-CHEK, 2013).

O processamento amperométrico é baseado na proporção direta entre o nível de corrente e a concentração de glicose. Alguns exemplos de estratégias de se obter essa correlação são:

- Realizar uma aproximação do valor da corrente durante um curto intervalo (poucos segundos) de tempo;
- Medição do pico de corrente;
- Análise matemática da proporção de declínio da curva corrente-tempo;

Nestes equipamentos a área de inserção de amostra é bem pequena evitando o consumo total de glicose na amostra, além de apresentar área superficial e rugosidade altamente reprodutível.

No processamento coulométrico, visa-se o completo consumo da glicose na fita, assim, a área para inserção da amostra é maior, o volume deve ser altamente reprodutível, mas a rugosidade não é um aspecto crítico. A estratégia básica de se obter a correlação de glicose é pelo cálculo da área corrente-tempo. As análises rápidas podem ter 5 segundos de duração. Esse rápido tempo de medida deve-se a curva de consumo assemelhar-se a uma exponencial. Assim, calcula-se a extrapolação do gráfico e efetua-se o cálculo da área (integração do sinal).

A figura 19 apresenta uma curva de corrente-tempo típica de um medidor de glicose. Esse gráfico foi obtido pela leitura da fita do biossensor comercial FreeStyle e seu respectivo medidor de glicose, neste caso.

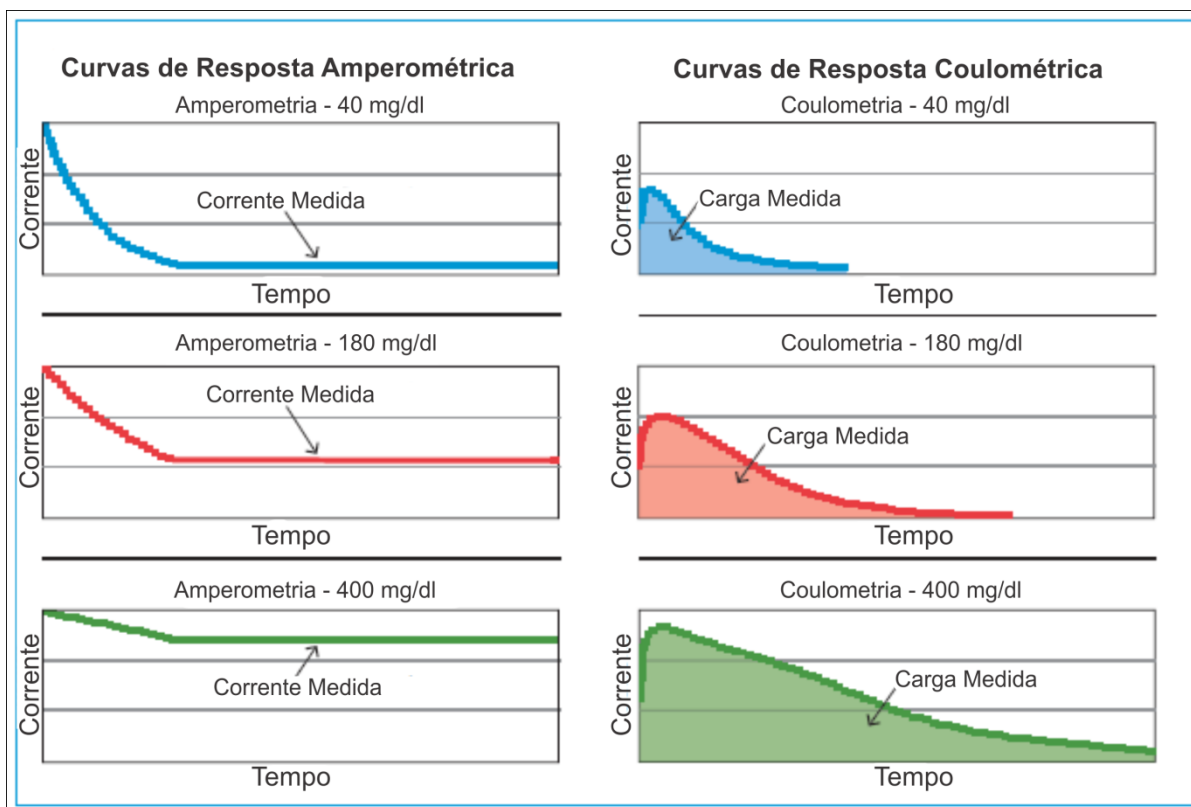


Figura 19: Curvas de resposta obtidas no medidor de glicose através do uso das fitas Freestyle, pelos métodos amperométrico e coulométrico (ABBOTT, 2006).

Através desses dados, entende-se que, com o crescimento da produção de biossensores comerciais para a detecção de analitos específicos, ocorra também o surgimento de equipamentos projetados para aquela única função e, assim, devam apresentar baixo custo, portatibilidade e confiabilidade nos resultados.

1.1.1.6.4 Impressão de Eletrodos

1.1.1.6.5 Método Serigráfico

Historicamente, os primeiros eletrodos impressos foram feitos pela técnica serigráfica, em inglês chamada de “screen-printing”, traduzida literalmente por impressão em tela, ou também conhecida no Brasil por “silk-screen”. O processo

basicamente envolve o preparo de uma tela, que será utilizada como um negativo para impressão. O preparo dessa tela pode ser realizado por uma série de técnicas diferentes. Uma técnica simples, conveniente e bastante utilizada é a revelação fotográfica pelo uso de uma emulsão fotossensível.

Neste caso aplica-se uma emulsão fotossensível que recobre toda a trama de uma tela. Essa emulsão, após seca, no escuro, recebe uma transparência com o material a ser impresso (a arte dos eletrodos). Posteriormente aplica-se ortogonalmente uma fonte de luz UV que promove a polimerização da emulsão. Esse processo não ocorre na região obstruída pela impressão da folha transparente e, dessa forma, após a lavagem da tela, o negativo encontra-se disponível para impressão (o negativo é denominado de “tela serigráfica” (após a revelação fotográfica) representada na Figura 20.

A impressão é realizada pela inserção do negativo na superfície do substrato a ser impresso. Feito isso, coloca-se a tinta e pressiona-se contra a trama um rodo de impressão que força a tinta a atravessar a tela e entrar em contato com o substrato a ser impresso. A abertura da trama define a espessura da camada de tinta.

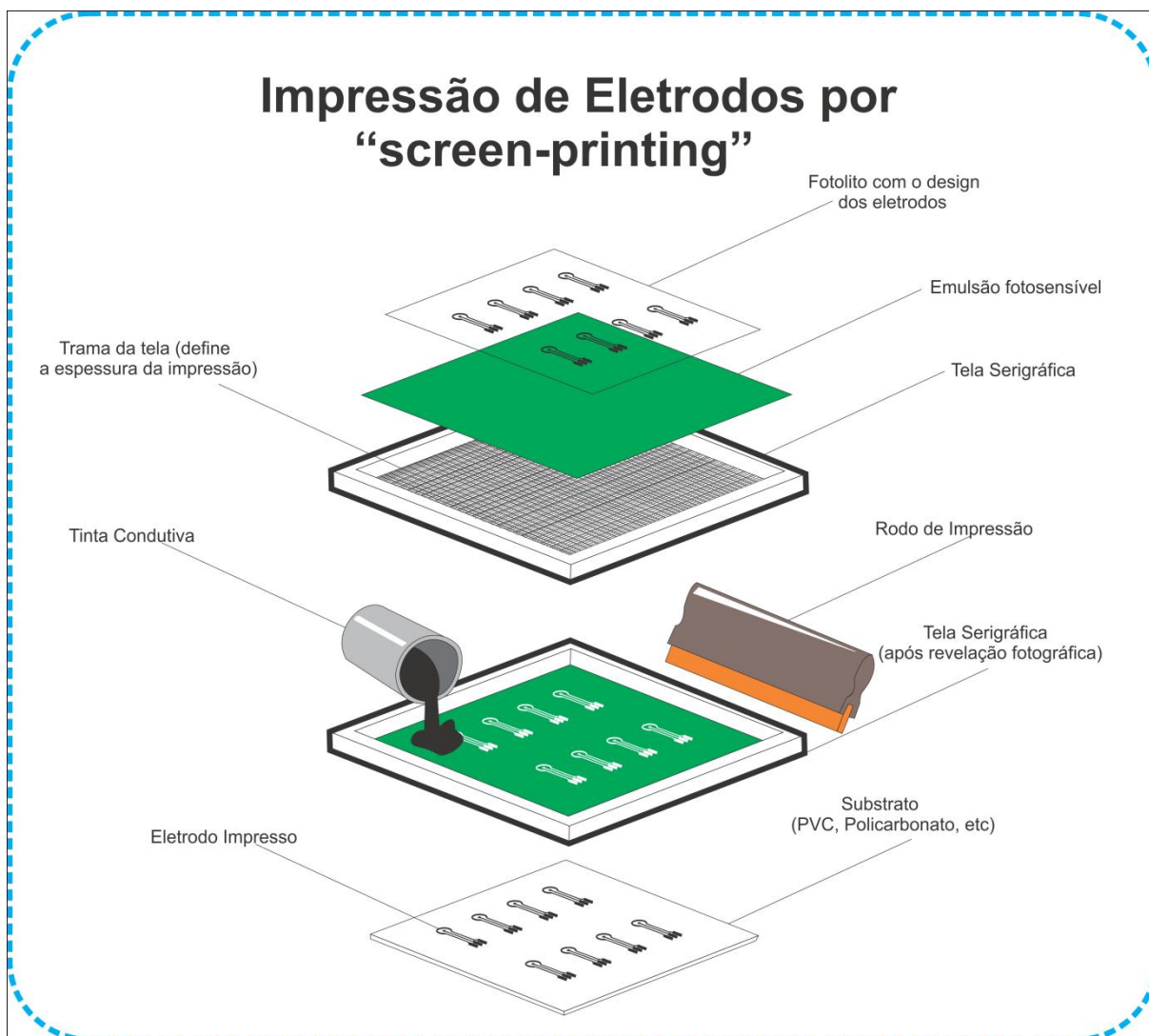


Figura 20: Impressão de eletrodos por “Screen-printing”.

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O controle de todas as etapas de criação de biossensores impressos é um processo conhecido, porém as informações são bem restritas, encontram-se difusas, protegidas, carece de maiores detalhes, e são precárias em descrições experimentais. Outros trabalhos desse segmento utilizam materiais adquiridos comercialmente, desfavorecendo o conhecimento pleno do dispositivo desenvolvido.

O presente trabalho visa a confecção completa de um eletrodo impresso. Esse processo envolve a produção de tintas a partir de materiais básicos. A produção das tintas é talvez um dos pontos mais críticos, uma vez que o trabalho vislumbra a possibilidade de modificação dessas tintas visando conferir diferentes propriedades aos dispositivos. Consideramos que a condição mais fundamental para o controle e a modificação de tintas é o conhecimento de sua produção e manipulação. A exemplo, o processo de produção de uma tinta de carbono, pode permitir a sua respectiva modificação para que a mesma seja matriz para imobilização de biomoléculas. O conhecimento das resinas empregadas possibilita maior controle do sistema, favorecendo a formulação de estratégias para a compreensão e otimização do dispositivo. Além disso, as tintas condutivas importadas, como a tinta de prata ou a tinta de prata-cloreto de prata, apresentam custo muito elevado.

Foram delimitados os seguintes objetivos específicos, para o presente trabalho:

- Formular tintas de prata, de prata-cloreto de prata e de carbono, que apresentassem alta condutividade, boa estabilidade, além de apresentar baixa quantidade de resíduos e/ou impurezas que provocam correntes residuais. O desenvolvimento deve priorizar a utilização de processos e reagentes que favoreçam a produção em larga escala, ou voltados à produção industrial. A tinta deve apresentar características adequadas para aplicação por serigrafia.
- Produzir um eletrodo impresso pela técnica serigráfica, utilizando as tintas desenvolvidas, e realizar testes eletroquímicos visando aferir a qualidade do material produzido.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos, bem como suas respectivas purezas, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes usados e seus graus de pureza.

Reagentes	Pureza	Marca
PbO	99%	Alpha Aesar
B ₂ O ₃	99%	Alpha Aesar
SiO ₃	99%	Alpha Aesar
Prata em pó (400 mesh)	99,95%	Vetec
Ácido Esteárico (Vegetal)	P. F. 60 -65°C	Vetec
NaOH	98%	Vetec
t-butanol	99%	Vetec
NaCl	99 – 100,5%	Vetec
Hidrato de hidrazina	64%	Dinâmica
AgNO ₃	99, 8%	Vetec
NH ₄ (OH)	30-32%	Synth
Acetato de 2-Butilglicol (etanoato de 2-butoxietila)	99%	Vetec
Vinisol H [®]	15,5% PVA; 84,5% PVC	Vinisol
Negro de fumo – condutex 975 [®]	-	Columbian Chemicals
Grafite	>99,99%	Sigma Aldrich
emulsão fotográfica DECAFILM SR	-	Agabê
Sensibilizador DIAZO H	-	Agabê
Etanol Absoluto	99,8%	Synth
Metanol Absoluto	99,8%	Synth

3.2 METODOLOGIAS

As metodologias citadas nesta seção foram realizados no Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia (LAFIP) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, salvo exceções descritas no próprio procedimento experimental.

3.2.1 Preparo de uma tinta de prata de alta temperatura de cura

Visando a obtenção de um elemento de cura, preparou-se fritas cerâmicas de vidro borossilicato de chumbo, na seguinte composição (% mol): $40\text{PbO}.40\text{B}_2\text{O}_3.20\text{SiO}_2$. Esse material foi produzido sob aquecimento em forno elétrico, em atmosfera redutora de CO, obtida pela inserção de grafite, aquecido até a fusão completa, ocorrida à temperatura próxima a 900-1000°C. O material obtido foi resfriado e triturado em almofariz até a obtenção de um pó fino de granulometria máxima de 53 microns, obtido por peneiramento.

A formulação foi preparada misturando 60% de prata metálica de granulometria 400 mesh, e pureza 99,95%, obtida da Vetec, 10% da referida frita de vidro, 30% de acetato de celulose em acetona/ciclohexanona.

A cura do material foi realizada às temperaturas de 500 a 1000°C.

3.2.2 Preparo de micro-formulação de nanopartículas de prata.

A vidraria utilizada foi limpa normalmente e posteriormente deixada em ácido nítrico concentrado por 24hs para a remoção de eventuais impurezas. Em seguida realizou-se a siliconização da vidraria e da barra de agitação magnética pelo uso de organopolisiloxano clorado em heptano (SL2 SigmaCote®). Após 24h o material siliconizado foi lavado sucessivas vezes em água deionizada Mili-Q.

As nanopartículas foram reduzidas com citrato de sódio que atua tanto como agente redutor quanto como estabilizante. Para tal, realizou-se a dissolução de 18mg de AgNO_3 em 100,2 mL de água, sob aquecimento à 100°C e constante agitação, durante 1 hora. Injetou-se rapidamente 2,00 mL de solução aquosa de citrato trissódico 1% sob constante agitação e aguardou-se por mais 1 hora. Ao final

do tempo pode-se observar a presença de uma coloração amarelo-clara, indicando a possível formação de nanopartículas.

A água utilizada na síntese das nanopartículas e no preparo da solução de citrato foi filtrada em um filtro de membrana de 0,20µm. A solução aquosa das nanopartículas foi armazenada à 4°C. As nanopartículas foram então liofilizadas, e estocadas por 50 dias. Visando obter informações sobre as características do material liofilizado, promoveu-se a re-suspensão em água deionizada e foram efetuadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

3.2.3 Preparo de um moinho de bolas

Um moinho de bolas foi construído visando moer prata metálica, e desta forma alterar sua estrutura para a forma de flocos. Detalhes da construção do moinho de bolas foram explorados. As diretrizes para a adequada construção destes moinhos foram detalhadas, visando maximizar características como alta qualidade, eficiência e longa durabilidade. Tais descrições encontram-se no anexo 9.2 – Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios.

3.2.4 Preparo de um lubrificante orgânico

O lubrificante orgânico preparado é constituído majoritariamente do sal estearato de prata, e foi produzido, segundo a patente de Hayashi et al. (1981), com modificações. Inicialmente, realizou-se a neutralização do ácido graxo visando a obtenção de seu respectivo sal sódico, conforme as etapas dispostas na Figura 21.

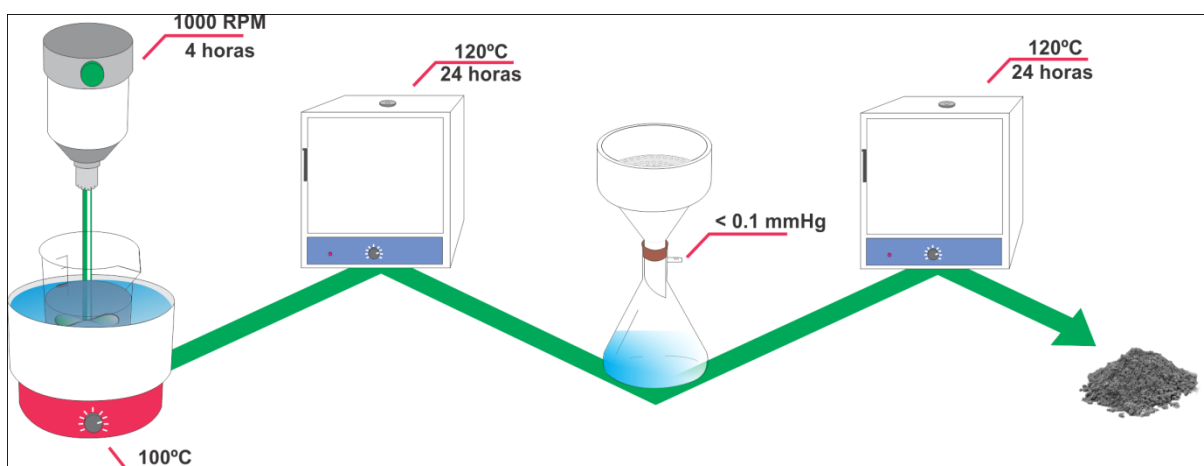


Figura 21: Diagrama das etapas de preparo do estearato de sódio.

Adicionou-se 87,03 g (0,306 mol) de uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico, 19,00 g (0,475 mol) de hidróxido de sódio P.A. e completou-se o volume com 1000 mL de água deionizada, num béquer longo de 2000 mL. Sob aquecimento por banho térmico com água à ebulição, acoplou-se um agitador mecânico com haste de polipropileno, ajustando a velocidade de agitação progressivamente, até um teto de 1000 RPM. Manteve-se o sistema nesta forma por 4 horas, visando evitar a presença de ácido esteárico residual.

O conteúdo foi retirado do sistema ainda quente, e mantido sob aquecimento em forno à 120°C, por cerca de 24 horas, sob atmosfera ambiente. Em função da formação de espuma ocorrida nesse processo, utilizou-se um vasilhame de vidro de boca larga e volume adequado.

Após a secagem, realizou-se a lavagem do material com 6 litros de água gelada (1-4°C), sob agitação, seguida de filtração à alto vácuo (< 0,1 mmHg). O material foi então mantido em estufa à 100-120°C.

O sólido obtido, uma mistura com predominância de estearato/palmitato de sódio, foi empregado na síntese do estearato de prata, sem prévio tratamento. A Figura 22 descreve a rota de síntese do estearato de prata.

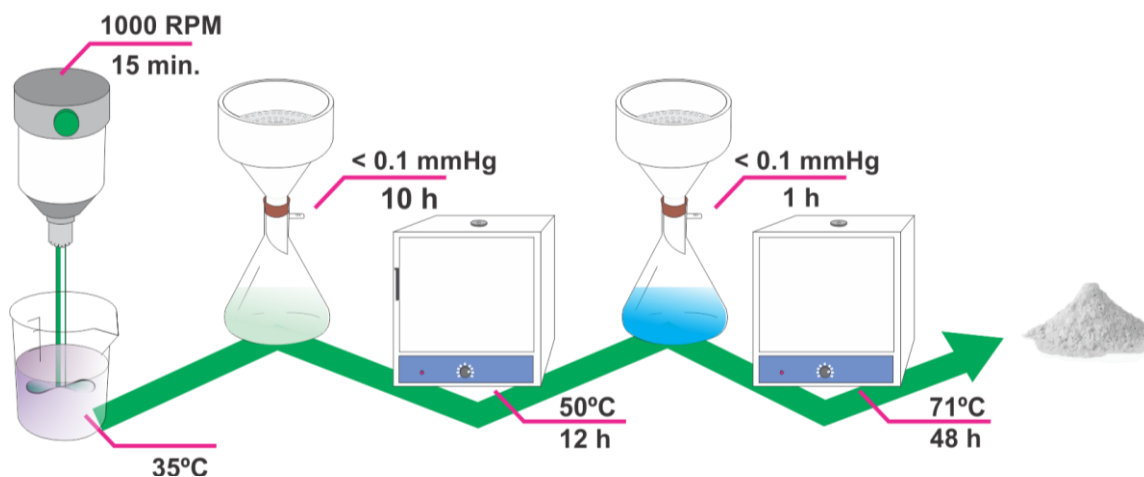


Figura 22: Diagrama das etapas de preparo do estearato de prata.

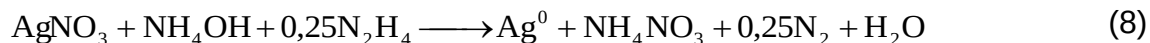
Adicionou-se 7,52 g (0,025 mol) de estearato de sódio a uma mistura contendo 180 mL de terc-butanol e 300 mL de água deionizada. A solução foi aquecida até a completa solubilização do sal e posteriormente resfriada à 35°C. Nesse instante, adicionou-se, de uma só vez, uma solução de 4,49 g (0,027 mol) de nitrato de prata, previamente dissolvida em 266 mL de água deionizada. A solução adquiriu um aspecto branco, semelhante a um gel, de relativa viscosidade.

A solução foi agitada sob baixa rotação, 300 RPM, por 15 minutos. Em seguida, realizou-se a filtragem a vácuo do produto, por 10 horas em função de seu aspecto viscoso, de difícil filtragem. O material relativamente seco, de aspecto pastoso, foi então mantido em estufa a 50 °C, por 12 horas. Em seguida foi lavado rapidamente em 6 litros de água deionizada à temperatura ambiente, e mantido a uma temperatura de 70°C por 48 horas.

3.2.5 Síntese de prata metálica precipitada

A prata metálica pode ser preparada por redução de sais metálicos solúveis de prata, como o nitrato de prata, e também por sais de baixa solubilidade como o sulfato de prata ou fosfato de prata. Por apresentar solubilidade superior em água, o nitrato de prata foi escolhido.

O nitrato de prata foi reduzido com hidrato de hidrazina diluído em água, sob presença de hidróxido de amônio, de acordo com a Equação 8:



A reação foi realizada sob excesso de hidróxido de amônio, em uma proporção molar entre 2 a 3 vezes superior ao nitrato de prata. É interessante que o nitrato ou qualquer sal solúvel de prata esteja em concentrações próximas 2 a 7 mol dm⁻³ visando obtenção de maiores rendimentos. O nitrato de prata foi misturado por agitação mecânica junto ao hidróxido de amônio, seguido da inserção por spray de hidrato de hidrazina, em diluições entre 1 a 6 mol dm⁻³, a qual deve estar presente em quantidades molares até 2 vezes superiores a proporção estequiométrica do nitrato de prata. A mistura foi agitada vigorosamente, protegida da exposição à luz, por aproximadamente 1 hora. Em seguida, a solução foi filtrada, lavada com água deionizada e o produto foi seco sob vácuo.

3.2.6 Preparo de flocos de prata

O pó de prata precipitado deve ser moído por via úmida juntamente com o lubrificante produzido. Tem-se observado que a moagem tende a reduzir o tamanho de partícula do pó de prata em 50% ou mais.

Visando evitar contaminação dos materiais de moagem do moinho, deve-se utilizar um meio de moagem de composição exatamente idêntica ao recipiente onde será realizada a moagem. O moinho deve ser preferencialmente constituído de porcelana, embora outras variantes não interfiram majoritariamente no processo. Além disto, o floco a ser produzido necessita de um adequado revestimento das esferas de moagem e do recipiente que receberá o produto. Esse revestimento pode ser feito pela inserção de pequenas quantidades de pó de prata precipitado com cerca de 0,2-2% em massa do lubrificante descrito, utilizando água deionizada junto ao meio de moagem, durante um tempo aproximado de 8 horas de moagem. Esse procedimento cria uma camada de prata que impede o contato direto entre as esferas e o jarro, e, desta forma, inibe a formação de resíduos de moagem que

contaminariam o produto final. Esse procedimento deve ser realizado anteriormente à produção dos flocos de prata.

Os regimes de moagem variam entre 6 a 44 horas. Esta variação está associada à necessidade de conferir uma maior ou menor área de superfície ao floco resultante. A moagem da prata utilizada nesse trabalho teve duração de 24 horas.

3.2.7 Preparo de uma tinta de prata, tipo PTF

Em um béquer de 100 mL adicionou-se 10,11 g de floco de prata (revestido com sais de prata de ácidos graxos, tamanho médio de partícula de 5 micrômetros; densidade compactada de $4,280 \text{ g/cm}^3$ aferida conforme norma ISO 697 e ISO 60; área superficial de $1,2541 \text{ m}^2/\text{g}$, analisado pelo método BET) e 1,71239 g de etanoato de 2-butoxietila, misturou-se vigorosamente em agitador mecânico a 900 RPM, ao final foi obtida uma massa pastosa.

Em um outro béquer, preparou-se uma solução composta de 20% de resina termoplástica de copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila (Vinisol H[®]). Utilizou-se como solvente 4-metil-2-pentanona. O sistema foi misturado mecanicamente com dispersor tipo “cowless” à 2500 RPM. A solução preparada foi aquecida em estufa até 55°C visando completa dissolução do polímero e, posteriormente, armazenada.

Misturou-se ao conteúdo do primeiro béquer 0,22 g da solução da resina termoplástica e o conteúdo foi vigorosamente agitado com agitador mecânico a 2000 RPM e inserido em um moinho de 3 rolos, por 5 ciclos de aprox. 1034 kPa (150 PSI).

O material obtido foi armazenado ao abrigo da luz, calor e umidade excessiva. A tinta assim produzida pode ser adequadamente aplicada sob substratos por uma série de técnicas, como a serigrafia, por exemplo.

3.2.8 Preparo de fritas de vidro de baixa temperatura para sinterização

Preparou-se uma matriz vítrea pelo procedimento de Dietz et al. (1986) composta de $78\text{PbO}.22\text{B}_2\text{O}_3$, esse material foi produzido sob aquecimento em forno elétrico, em atmosfera redutora de CO, promovido pela inserção de grafite, aquecido

até a fusão completa, ocorrida à temperatura próxima a 900-1000°C. O material obtido foi resfriado e triturado em almofariz até a obtenção de um pó fino de granulometria máxima de 53 microns, obtido por peneiramento. Observou-se por análise térmica diferencial, que o material apresenta temperatura de transição vítrea de 330°C. Essas fritas foram produzidas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.9 Preparo de tinta de prata-cloreto de prata, tipo PTF

O cloreto de prata micronizado foi preparado similarmente ao processo descrito por Tabuchi, Kato e Namba (1981). Cerca de 250 mL de solução aquosa de nitrato de prata 5,02 mol/L foi misturada com 250 mL de solução aquosa de cloreto de sódio 7,51 mol/L. O material foi vigorosamente agitado, filtrado à vácuo em papel de filtro, lavado e seco em dessecador. O material foi pulverizado através de uma peneira com trama de 250 mesh para obter os grãos de cloreto de prata com esta granulometria média.

Em um béquer de 100 mL adicionou-se 3,51 g de cloreto de prata micronizado, 7,64 g de flocos de prata (revestidos com sais de prata de ácidos graxos, tamanho médio de partícula de 5 micrômetros; densidade compactada de 4,280 g/cm³ aferida conforme norma ISO 697 e ISO 60; área superficial de 1,2541 m²/g, pelo método BET), e 1,70 g de etanoato de 2-butoxietila. Misturou-se vigorosamente em agitador mecânico a 900 RPM, sendo obtida uma pasta grossa ao final do processo.

Em um outro béquer, preparou-se uma solução composta de 20% de resina termoplástica de copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila (Vinisol H®). Utilizou-se como solvente 4-metil-2-pentanona, e o sistema foi misturado mecanicamente com dispersor tipo “cowless” a 2500 RPM. A solução preparada foi aquecida em estufa até 55°C visando completa dissolução do polímero e, posteriormente, armazenada.

Misturou-se ao conteúdo do primeiro béquer 0,22 g da solução da resina termoplástica e o conteúdo foi vigorosamente agitado com agitador mecânico a 2000 RPM e inserido em um moinho de 3 rolos, por 5 ciclos de aprox. 1034 kPa (150 PSI).

O material obtido foi armazenado ao abrigo da luz, calor e umidade excessiva. A tinta assim produzida pode ser adequadamente aplicada sob substratos por uma série de técnicas, tais como a serigrafia, por exemplo.

3.2.10 Preparo de tinta de carbono, tipo PTF

Em um béquer de 100 mL adicionaram-se 10,42 g de uma mistura de (75 % de grafite, 25% de negro de fumo) e 7,13 g de etanoato de 2-butoxietila e misturou-se vigorosamente em agitador mecânico a 900 RPM, ao final foi obtida uma massa pastosa.

Em um outro béquer, preparou-se uma solução composta de 20% de resina termoplástica de copolímeros de cloreto de vinila e acetato de vinila (Vinisol H®). Utilizou-se como solvente 4-metil-2-pentanona, e o sistema foi misturado mecanicamente com dispersor tipo “cowless” a 2500 RPM. A solução preparada foi aquecida em estufa até 55°C visando completa dissolução do polímero e, posteriormente, armazenada.

Misturou-se ao conteúdo do primeiro béquer 0,22 g da solução da resina termoplástica e o conteúdo foi vigorosamente agitado com agitador mecânico a 2000 RPM e inserido em um moinho de 3 rolos, por 5 ciclos, em uma pressão de 150 PSI.

O material obtido foi armazenado ao abrigo da luz, calor e umidade excessiva. A tinta assim produzida pode ser adequadamente aplicada sob substratos por uma série de técnicas, como a serigrafia, por exemplo.

3.2.11 Preparo de telas serigráficas para impressão de eletrodos

Quadros metálicos (preferencialmente em alumínio) necessitam ser confeccionados nas características exibidas na Figura 23.

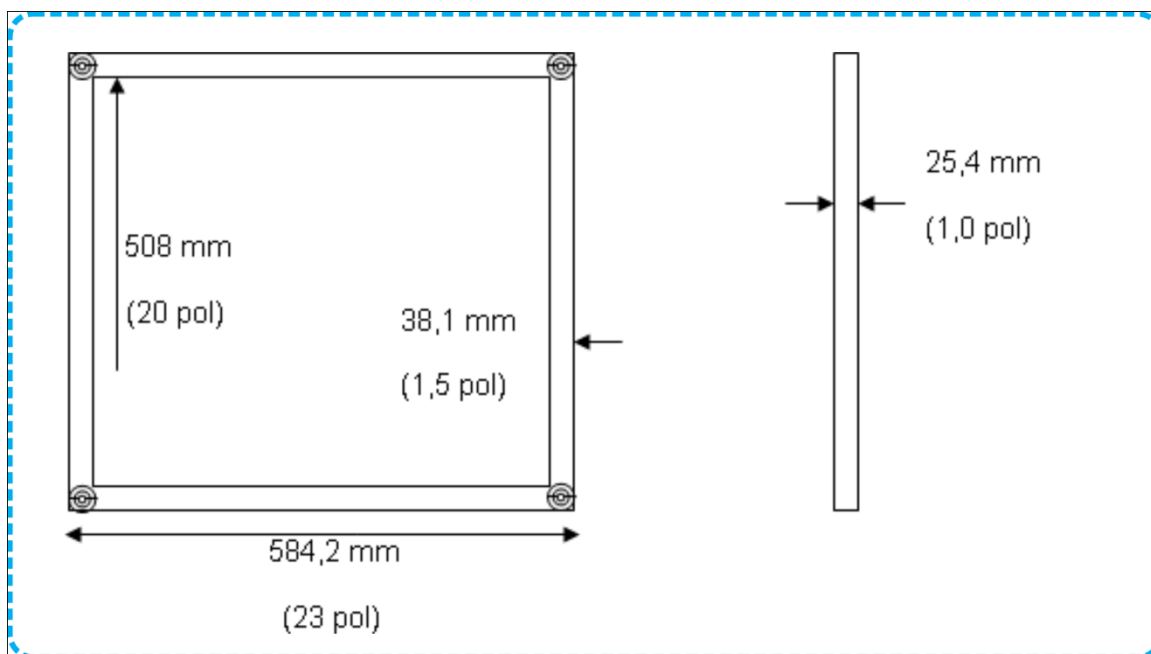


Figura 23: Dimensões do quadro serigráfico utilizado como estrutura.

O perfil precisa ser retangular e não trapezoidal, pois o rodo do equipamento pode se chocar mecanicamente em perfis trapezoidais.

Os furos nas quatro extremidades são de 5 mm de diâmetro e neles são soldadas buchas para afiação do parafuso do equipamento. As roscas das buchas são feitas com um macho de $\frac{1}{4}$ ", com passo de 20 fios por polegada, na rosca unificada grossa (UNC).

O quadro foi confeccionado pela Accert Ind. e Com. p/ Comunicação Visual, na cidade de Belo Horizonte – MG, segundo as seguintes diretrizes:

- Foram cortados 4 segmentos de 23 polegadas de comprimento de um tubo retangular de alumínio cujo perfil obedece as características descritas acima;
- Efetuaram-se cortes de 45° nas duas extremidades de cada segmento, totalizando 16 cortes;
- Todos os segmentos foram soldados, formando um quadro simples;
- Em 4 cilindros de alumínio de 1 polegada de comprimento, com pouco mais que 7 mm de diâmetro criou-se a rosca de uma ponta à outra com o macho descrito acima, formando um tarugo com a rosca necessária;

- Foram preparados furos em 4 pontos à 25,4 mm de distância de cada extremidade (vide anexo 1 para detalhes da posição do furo), com uma broca do mesmo diâmetro do tarugo;
- Os 4 tarugos foram encaixados e soldados nos furos prévios, tomando o devido cuidado para que não ficassem desalinhados.

As telas foram cobertas com malhas de poliéster monofilamentoso confeccionado no padrão Tafetá⁴. O tecido utilizado apresenta trama de 77 fios/cm. Aplicou-se ao tecido emulsão fotográfica Decafilm SR®, fotosensibilizada com um azo corante comercialmente denominado DIAZO D (sendo normalmente um sal da p-diazodifenilamina).

Preparo da emulsão: Adicionou-se 5,04 g do fotosensibilizador em 90,1 mL de água deionizada, a 22°C. Após vigorosa agitação, o conteúdo foi vertido na emulsão fotográfica seguido de vigorosa agitação. A emulsão fotográfica contendo o fotosensibilizador foi mantida em repouso, no escuro, durante duas horas. A emulsão foi aplicada sobre a tela pelo uso de um vertedor de alumínio, por 4 vezes, sendo a última aplicação realizada no lado externo da matriz, visando melhorar a planaridade ou espessar a camada fotográfica.

Preparo do fotolito: Confeccionou-se o design dos eletrodos no software CorelDRAW X5 (Corel Corporation, Canadá), e realizou-se a impressão da arte em transparência (Apendice, item 8.1). Para resultados mais precisos, a impressão foi realizada em maquinário específico para fotolitos visando obter maior definição e contraste (gráficas especializadas).

Secagem e revelação da tela: A tela foi seca com soprador térmico, ajustado à 450°C, aplicado a cerca de 30 cm de distância, visando não danificar o tecido. Depois de seca, inseriu-se o fotolito com o design dos eletrodos sobre uma mesa reveladora, descrita na Figura 24.

⁴ Padrão de tecitura no qual os fios da trama passam alternadamente sobre e sob os fios da teia. Esse padrão difere-se, por exemplo, do padrão sarja, em cuja estrutura o fio da trama passa no mínimo sobre dois fios da teia e no máximo sobre quatro.

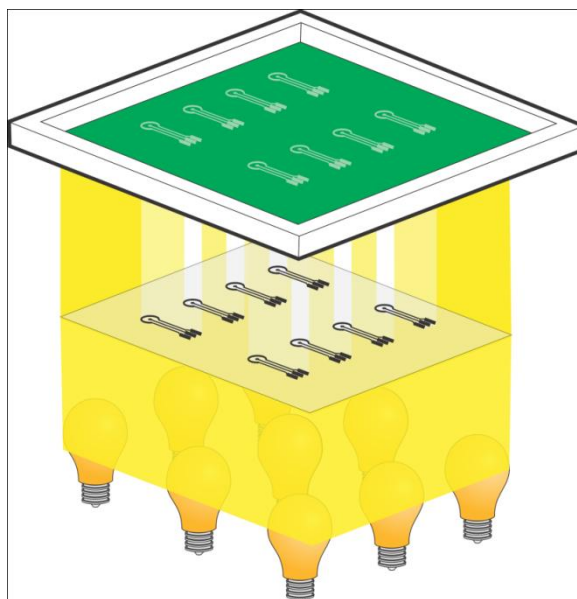


Figura 24: Esquema representativo da revelação fotográfica de uma tela serigráfica.

A irradiação aplicada foi proveniente de uma lâmpada de haletos metálicos 1000W, durante 3 minutos, seguida de lavagem com jato de água. Esse processo foi repetido para o preparo da tela referente à camada de prata, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e camada isolante, totalizando 4 telas.

3.2.12 Microscopias Ópticas

As microscopias ópticas obtidas neste trabalho foram adquiridas com um microscópio Olympus, modelo BX41M, o qual possui uma câmera CCD acoplada. As lentes utilizadas foram objetivas normais, sem uso de imersão em óleo. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.13 Análises Térmicas

Os estudos térmicos foram avaliados com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H. Amostras com massa entre 5 a 7 mg foram inseridas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 a 600°C a uma razão de aquecimento

de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio ou ar sintético com fluxo de 30 mL.min⁻¹. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.14 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho deste trabalho foram obtidos utilizando o método do pastilhamento em KBr de pureza espectroscópica e um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. As amostras foram maceradas e misturadas em KBr em uma proporção mássica de 1:100. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.15 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2 θ de 5 a 85°, velocidade de varredura de 2°/min e resolução de 0,02°. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação proveniente de Cu K α (1,5406 Å). As análises realizadas por esta técnica foram previamente secas a 50°C durante 12 horas em uma estufa. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.16 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a aquisição de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram previamente inseridas em fita de carbono dupla face (1-10 nm de espessura), e analisadas com em microscópio de bancada Hitachi, modelo TM-1000, sob uma tensão de aceleração de 5kV. As dimensões da amostra foram determinadas utilizando o software ImageJ como processador de imagens. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.17 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise micrográfica das nanopartículas foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Utilizou-se um microscópio Carl Zeiss, modelo EM 109, equipado com sistema de captura digital Olympus MegaView V. Com aceleração de 80 KV e magnificações de 50000 e 85000x.

As amostras foram preparadas por deposição de uma gota do colóide em grades de cobre, trama de 200 mesh, recoberta comercialmente com filme de *formvar*, sem contrastação. Posteriormente, as grades foram secas à temperatura ambiente. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Genética e Bioquímica da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.18 Cromatografia gasosa

A análise da composição dos ácidos graxos do produto comercial denominado ácido esteárico puro (vegetal), da marca Vetec, foi realizada em um cromatógrafo gasoso Agilent 7890A, com um detector de ionização de chama (CG-FID), equipado com uma coluna capilar DB-5HT (J&W Scientific) de 15m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno, 0,1 mm revestida com um filme de 0,1 mm contendo 5% de fenil-metilpolisiloxano, adequada para o trabalho com ésteres.

A amostra submetida a análise foi previamente esterificada sob excesso de metanol de pureza 99,8%, sob refluxo a 100°C, e adição de 1% v/v de ácido sulfúrico como catalisador. O sólido obtido foi lavado visando a remoção de metanol e ácido sulfúrico, e seco, sendo então submetido a análise cromatográfica sem purificação prévia. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Catalisadores da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.19 Preparo de eletrodo de referência prata-cloreto de prata

Tomou-se um fio de prata pura 99,9% de 2,5 x 30 mm, previamente limpo com esponja de aço e água deionizada, em abundância. O fio de prata foi transferido a um recipiente contendo solução de ácido clorídrico 0,10 mol dm⁻³. Conectou-se o

fio de prata como eletrodo de trabalho em um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 302. Utilizou-se um eletrodo de platina como contra-eletrodo, e outro eletrodo de prata-cloreto de prata como eletrodo auxiliar. Empregou-se processo galvanostático, sob uma corrente de 0,5 mA por 1 hora e trinta minutos, sob agitação.

O eletrodo de trabalho foi retirado da solução, lavado com água deionizada e, em seguida, com KCl ($3,00 \text{ mol dm}^{-3}$) e transferido para uma ponteira de plástico graduada (azul) de pipetador automático com uma resina de troca iônica. A pipeta foi então completada com um solução de KCl ($3,00 \text{ mol dm}^{-3}$), e vedada na extremidade superior com fita de PTFE (Teflon®), tendo aspecto similar ao apresentado na figura 25.

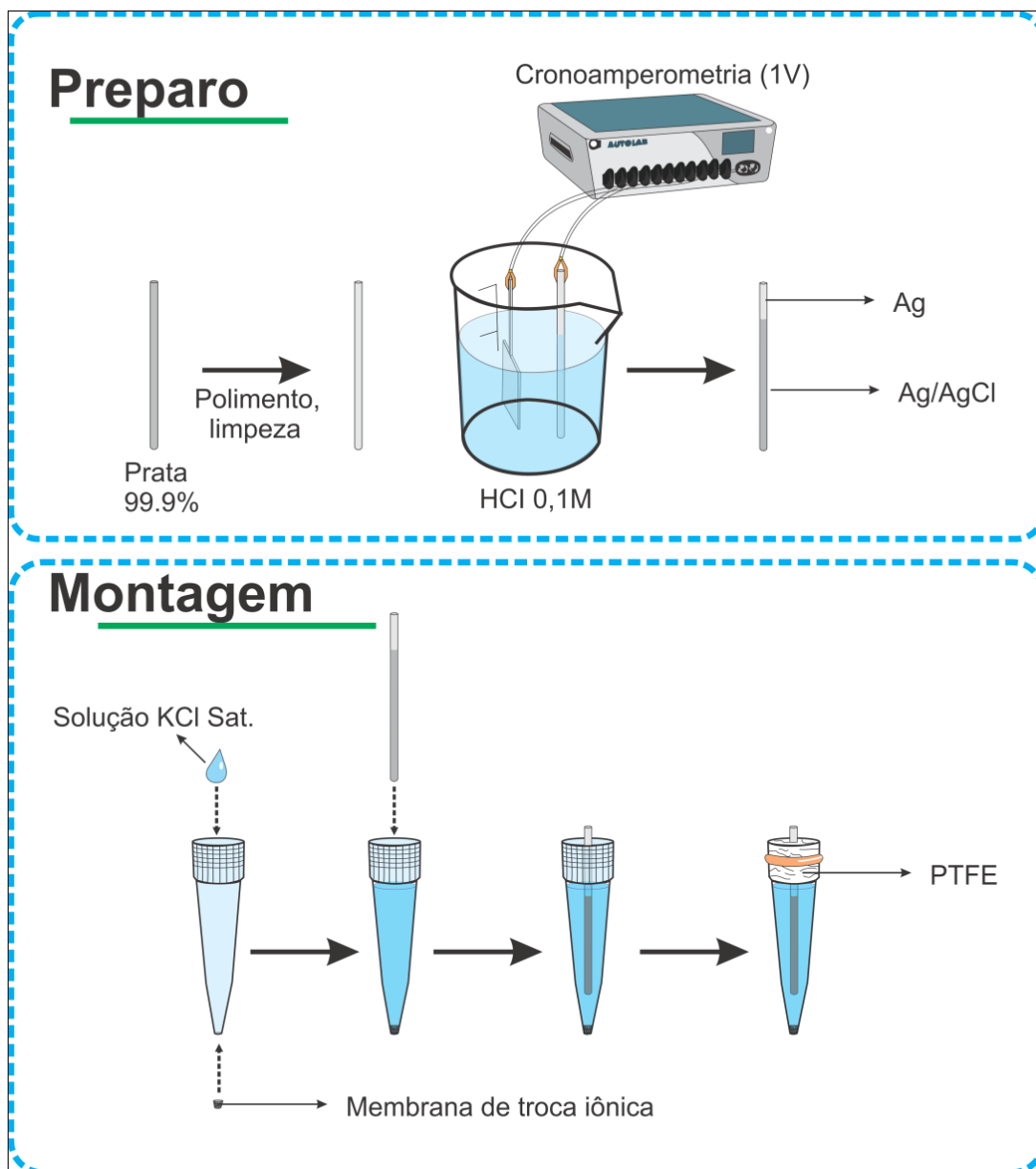


Figura 25: Representação esquemática do processo de confecção do eletrodo de referência utilizado nas medidas eletroquímicas.

O eletrodo foi armazenado em solução concentrada de KCl $3,00 \text{ mol dm}^{-3}$.

3.2.20 Medidas da resistividade de folha

As medidas de resistividade de folha foram realizadas pelo método das quatro pontas através de um arranjo experimental preparado especificamente para esse fim. O método das quatro pontas consiste na aplicação de uma corrente constante entre dois eletrodos e na medida.

Confeccionou-se uma sonda utilizando um macho de uma barra de pinos, utilizada frequentemente em dispositivos eletrônicos (Fig 26A); dessa barra, destacou-se um conjunto de 4 pinos, que foi conectado a um conector, tipo “molex”, de cabos de alimentação de unidades de disquete em computadores desktop convencionais (Fig 26B). Esse tipo de sistema permite a obtenção de uma sonda de distância entre os contatos, delimitada e igual a 2,5 mm, designada nas equações por “s”. A sonda montada está disposta na figura 26C e o sistema é apresentado na figura 26D, excetuando-se os equipamentos de medição.

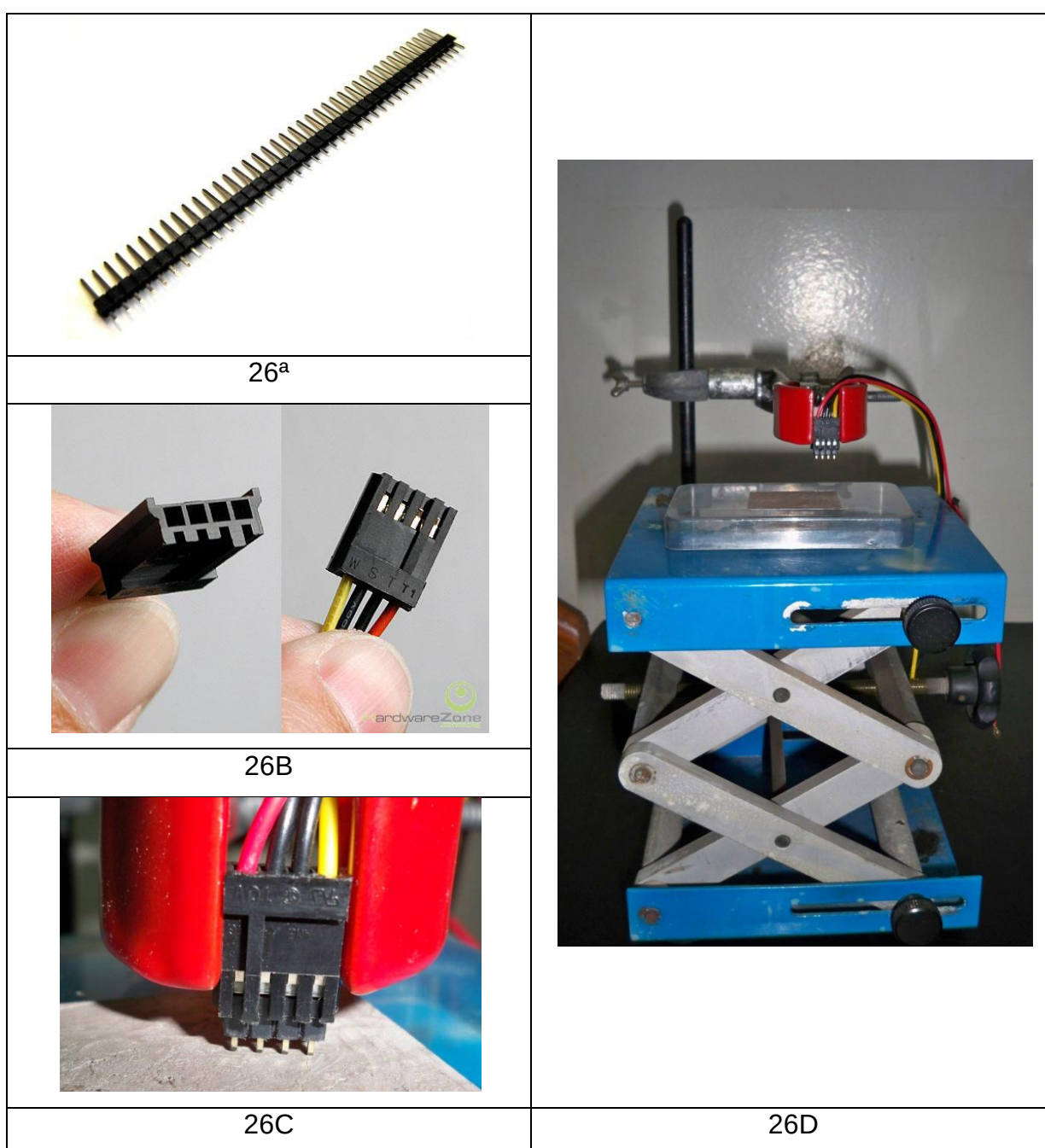


Figura 26: Sonda utilizada para a leitura de condutividade pelo método das quatro pontas.

A leitura da corrente foi efetuada pelo uso de um multímetro Minipa ET-1002, e a voltagem foi captada em um potenciostato pela técnica de potencial de circuito aberto.

O cálculo da resistividade de folha foi realizado conforme descrito por Giroto e Santos (2002), para amostras retangulares em substratos não condutores, a qual está apresentada na figura 26C apenas como ilustração, uma vez que medidas deste tipo devem ser cuidadosamente ajustadas para que os efeitos de borda sejam suficientemente minimizados.

A resistividade de folha é expressa por ohm/□ por unidade de distância, mas para simplificar a forma de se expressar a unidade, por vezes, neste trabalho expressou-se por ohm/m ou ohm/mm unidades que referem-se oficialmente por ohm/□ por milímetro, respectivamente. Ainda há trabalhos que relatam a unidade por ohm/□/mm.

Por ter-se utilizado amostras retangulares de dimensões finitas, o cálculo foi realizado inserindo-se o fator F_1 associado às dimensões da impressão (amostra). Portanto, utilizou-se a equação 9 para o cálculo dessas medidas:

$$\rho = \frac{V}{I} w F_1 \quad \text{equação (9)}$$

Onde, F_1 é o fator de correção para amostras de dimensões finitas, calculada pela equação 10, para amostras de comprimento, largura e espessura definidos como a , d e w , respectivamente. Esse fator de correção só é calculado da maneira proposta quando w for menor que $0,4s$, seja s a distância entre cada ponta da sonda, conforme proposto por Giroto e Santos (2002).

$$F_1 = \frac{\pi}{\left\{ \left(\pi \frac{s}{d} \right) + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right) + \left[e^{-2\pi \left(\frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{d}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right)}{\left(1 - e^{-\frac{6\pi a}{d}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad \text{equação (10)}$$

Visando facilitar esses cálculos, os dados obtidos foram inseridos em um software construído em Microsoft Access 2007, gentilmente cedido pelo Prof. Olacir Alves Araújo, da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, programado para realizar os cálculos supramencionados.

3.2.21 Medidas granulométricas

O material obtido foi analisado em um granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000, utilizando uma célula de dispersão Hydro 2000MU, disperso com auxílio de ultrassom em etanol absoluto. O granulômetro foi previamente calibrado. As medidas de granulometria foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão a seguir serão divididos nas etapas:

- Avaliação de uma tinta de prata de alta temperatura de cura – que não apresentou resultados satisfatórios de condutividade. Assim suspeitou-se do tamanho de partícula, conduzindo os resultados para a próxima etapa;
- Preparo de microformulação de nanopartículas de prata – que também não apresentou condutividade. Assim, resolveu-se preparar flocos de prata suspeitando que essa morfologia fosse adequada para conferir condutividade, o floco foi preparado pelo uso de prata precipitada, lubrificante e moagem;
- Síntese de prata metálica precipitada;
- Preparo de um lubrificante orgânico;
- Preparo de flocos de prata – que efetivamente foram eficientes para conferir condutividade às tintas produzidas
- Preparo de tintas;
- Avaliação das tintas pela impressão de eletrodos e subsquente testes eletroquímicos.

Essas etapas resumem os resultados e discussão expostos adiante, e servem de referência para a estruturação dos tópicos que seguem.

4.1 Avaliação de uma tinta de prata de alta temperatura de cura

Ao se verificar uma tinta condutiva na literatura, observou-se o trabalho de Ferruccio Fellegara (Fellegara, 2002), que desenvolveu uma formulação de tinta de prata, empregando 60% de pó de prata com proporções de níquel, 30% de veículo de etil celulose em tolueno, e 10% de fritas cerâmicas do tipo borossilicato de chumbo como elemento de cura. O método de aplicação da tinta descrita também foi por processos serigráficos, e a resistividade obtida foi da ordem de $9 \Omega/\text{m}$. Visando a obtenção de um produto similar para ensaios iniciais, objetivou-se a desenvolver uma formulação similar a de Fellegara.

Como veículo da tinta, preparou-se uma solução de acetato de celulose em acetona/cicloexanona. O acetato de celulose foi adicionado em variadas concentrações (10, 20, 30, 40 % p/p), sem se observar grandes alterações na

viscosidade da solução. A utilização desse veículo fora amplamente utilizada por Wring e Hart (1990) conforme descrito no item 1.1.1.6.

A tinta foi misturada vigorosamente e a viscosidade necessária foi atingida pela adição de mínimas quantidades de acetato de butilglicol. A tinta foi então impressa por serigrafia com uma tela de abertura de 77 fios/cm fabricada em poliéster monofilamentoso a um substrato cerâmico.

O veículo utilizado, bem como a frita e os condutores, foram analisados por calorimetria diferencial de varredura - DSC, e por análise térmica diferencial – DTA. Assim, para observar uma temperatura que não promovesse a decomposição do vidro e/ou materiais condutores, obteve-se o termograma realizado em atmosfera de ar sintético, apresentado na Figura 27 - o estudo foi expandido também para materiais carbonáceos (grafite e negro de fumo).

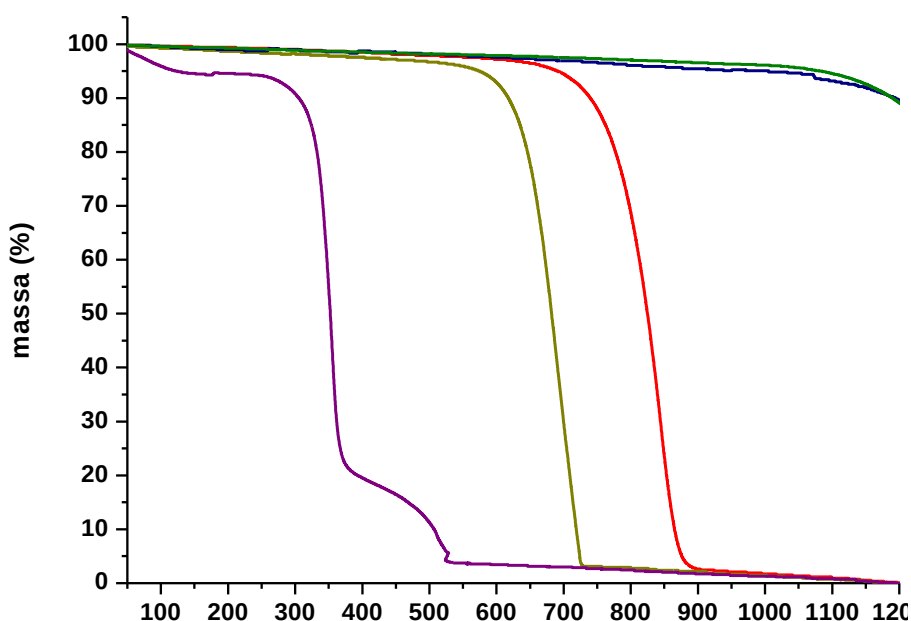


Figura 27: Análise termogravimétrica obtida para diversos materiais: acetato de celulose (violeta); negro de fumo (bege); grafite (vermelho), prata (azul marinho), vidro borossilicato de chumbo preparado (verde escuro).

O vidro borossilicato de chumbo desta composição apresenta a temperatura de transição vítrea próxima à região de 450°C (bem menor que quando comparada a matrizes vítreas de borossilicato comum). O vidro obtido mostrou-se amorfo, conforme observado por difratogramas de raios X (não apresentados aqui). Estes permitiram a observação de uma banda larga, contínua, e de baixa intensidade

(inferior a 300 unidades), inexistência de picos de alta intensidade difratada, característica de materiais amorfos.

Uma vez que o processo de cura visa eliminar apenas os solventes e os componentes poliméricos, o termograma sugere uma temperatura limite de trabalho próxima à 600°C para tintas de grafite/negro de fumo e 1200°C para temperaturas para tintas de prata.

A cura do material foi realizada às temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C; em nenhuma das amostras foi possível se detectar condutividades apreciáveis.

O trabalho conduzido na temperatura de cura superior ao ponto de fusão da prata, como é o caso da cura realizada à 1000°C, não forma um filme de prata e vidro sinterizado conforme fora inicialmente vislumbrado. Nesta situação o metal se funde e, em função de sua tensão superficial, forma gotas semi-esféricas espalhadas, se resfria sem promoção de contato entre as partículas metálicas dispersas, consequentemente inviabilizando a condutividade. Esse fenômeno é mostrado na Figura 28, proveniente de uma microscopia óptica.

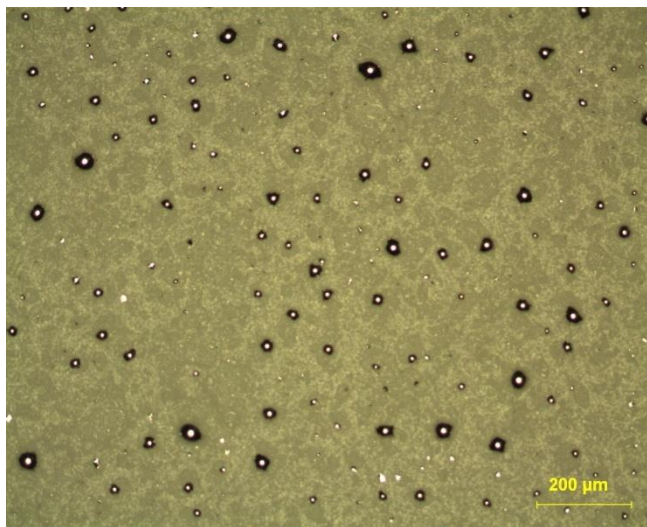


Figura 28: Microscopia óptica obtida em lente objetiva, com aumento de 50 vezes, de impressões realizadas sob cura em 1000°C.

A presença dos pequenos pontos reflexivos são em função da prata presente, que se encontra na forma de esferas em função temperatura ser superior ao seu ponto de fusão. Já em temperaturas inferiores à 1000°C, observou-se que as partículas dispersas de prata não estavam suficientemente concentradas e não

apresentaram contato físico de modo a formarem uma grande malha condutiva, resultando conseqüentemente numa trilha condutora (Figura 29).

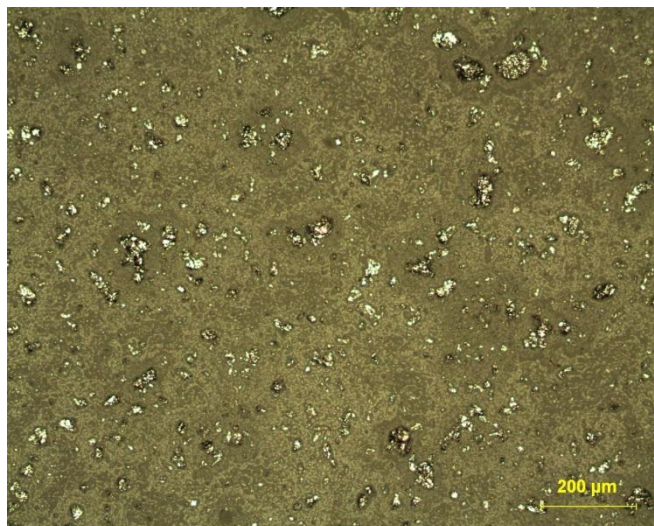


Figura 29: Microscopia óptica obtida em lente objetiva, com aumento de 50 vezes de impressões realizadas à cura de 700°C.

Um fenômeno similar foi observado quando a mesma formulação foi realizada pela substituição da prata por grafite, a uma temperatura de cura de 700°C. O resultado, Figura 30, demonstra a impressão de uma figura, no qual se percebe a baixa dispersibilidade do grafite na formulação. A quantidade de grafite empregada também foi de 60% em massa.

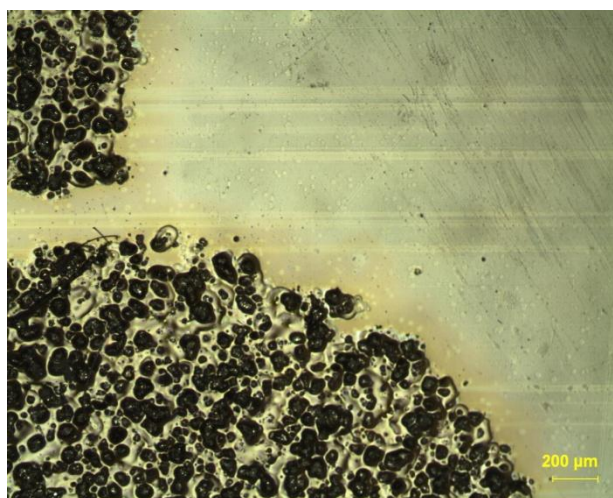


Figura 30: Microscopia óptica obtida em lente objetiva, com aumento de 50 vezes de impressões realizadas à cura de 700°C.

As observações decorrentes das Figuras 28, 29 e 30 sugerem um aumento na quantidade de condutores na formulação. Entretanto, observou-se na prática que concentrações superiores a 60% em massa desfavoreciam fortemente a consistência e viscosidade da tinta.

A discussão que se segue visa descrever a necessidade de aprimoramento dessas formulações iniciais em diversos aspectos visando obter materiais que efetivamente apresentassem condutividade apreciável, haja vista que esse objetivo não foi atingido nas condições experimentais supramencionadas. As técnicas apresentadas a seguir auxiliaram vertiginosamente na produção e compreensão de processos da produção de materiais mais adequados ao objetivo desse trabalho.

A observação de tais micrografias ainda permitem a conclusão de que os materiais empregados não poderiam resultar em condutores ideais para a formulação. Assim, na tentativa de se obter condutividade na formulação, o foco foi dirigido para os condutores utilizados, e mais especificamente ao seu processamento.

O tamanho de partícula parece ter importância fundamental ao sistema, apesar de que, a literatura técnica (i.e., artigos, patentes e modelos de aplicação com foco no preparo de tintas) normalmente não explicitam essas características, muitas vezes por se tornar parte do segredo industrial dessas formulações. Mesmo assim, a patente de Dorfman (2013) de propriedade da E. I. du Pont de Nemours Corp., recomenda o uso de partículas cujo comprimento esteja no intervalo de 1 à 100 microns, e numa melhor aplicação tamanhos de 2 à 10 microns. Nessa ocasião, esses tamanhos de partícula referiram-se à prata, mas se estendem a toda classe de metais sólidos condutores.

Assim sendo, a literatura ainda apresenta métodos de preparo do pó de prata de fina granulometria, por exemplo, Jost (1984) descreve um processo no qual o produto é obtido a partir da redução do nitrato de prata com solução aquosa de hidrazina em meio de hidróxido de amônio, sendo a prata metálica obtida numa granulometria próxima a 3 microns. Esse processo exhibe também alta pureza, pois os subprodutos gasosos não remanescem como impurezas no produto final. Já outros trabalhos, como o de Nakayoshi *et al.* (2006), obtiveram o pó de prata de fina granulometria obtendo inicialmente o óxido de prata pela reação entre o nitrato de prata e o hidróxido de sódio em meio aquoso, seguido da redução do óxido com uso

de formaldeído. O processo permitiu a obtenção de partículas com diâmetro próximo a 1 micrômetro.

Na intenção de preparo de uma formulação cuja partícula apresentasse tamanho bastante reduzido, preparou-se uma micro formulação, pela utilização de nanopartículas de prata como material condutor. O experimento foi conduzido pelo preparo de nanopartículas de prata, seguido de liofilização, análise do material obtido, e incorporação à formulação da tinta. As nanopartículas de prata foram produzidas pelo método de Turkevich-Frens, substituindo o ácido tetracloroáurico por nitrato de prata (TURKEVICH, 1951; FRENS, 1972; FRENS, 1973).

4.2 Preparo de micro-formulação de nanopartículas de prata.

As imagens de MET (Figura 31) mostram que as nanopartículas liofilizadas apresentam agregação, no entanto, sua morfologia ou tamanho não foi significativamente alterada. Assim, foi observado que o pó de nanopartículas pode ser estocado por longos períodos e re-suspendido sem alterar significativamente suas propriedades.

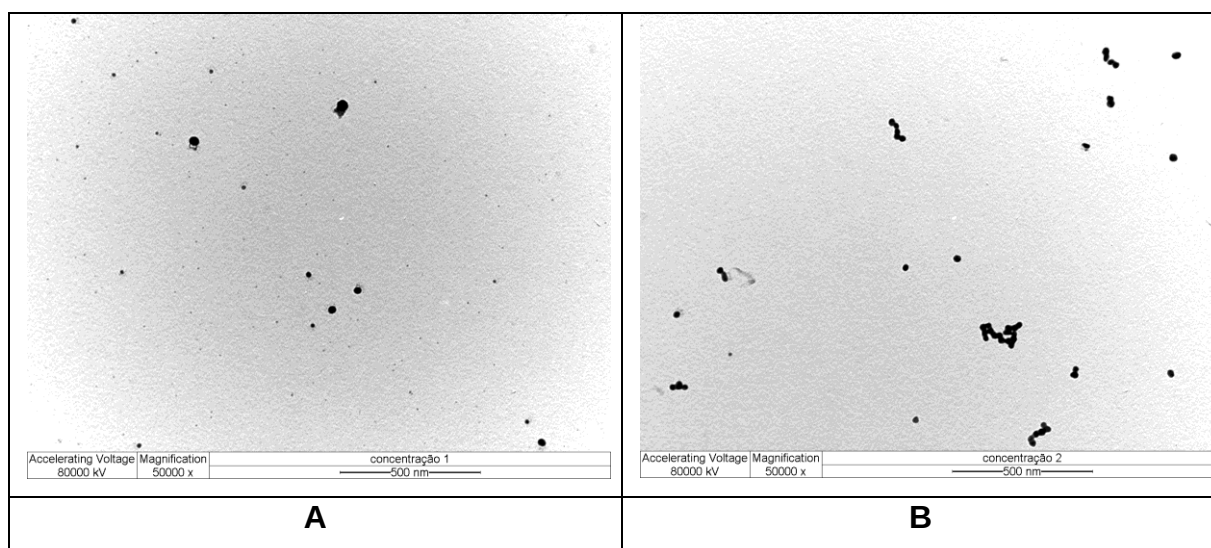


Figura 31: Microscopias eletrônica de transmissão obtidas em telas de cobre (200 mesh), revestidas com Formvar. A – Nanopartícula de prata em solução. B – Solução re-dispersa de nanopartículas de prata liofilizadas.

Nota-se também que após liofilizada, o tamanho de partícula mostra-se mais homogêneo (cerca de 20-25nm aproximadamente), e que tamanhos maiores são

decorrentes de agregação, e não de alterações nas “esferas unitárias” (termo dado as esferas de tamanho de alta regularidade, observadas na microscopia após a liofilização. No entanto, é evidente a ocorrência de maior agregação após a liofilização.

Estudou-se uma metodologia de bancada para a determinação do tamanho de partícula por espectrofotometria UV-VIS. Assim, em função do formato esférico das nanopartículas se preservar, espera-se que o espectro de absorção no UV-Vis destas nanopartículas liofilizadas e redispersas deva obedecer à solução de Mie para as Equações de Maxwell. Assim, é possível calcular a intensidade do espalhamento elástico de luz em função do comprimento de onda pela equação do espalhamento Rayleigh, dada pela equação 11 (BOHREN; HUFFMAN, 1983)

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad \text{equação (11)}$$

O parâmetro I_0 é a intensidade de luz antes da interação com a partícula, R é a distância entre a partícula e o observador, θ é o ângulo de espalhamento, λ o comprimento de onda, n o índice de refração da partícula e d o diâmetro da partícula.

Assim, foi possível correlacionar o espectro de absorção no visível do material obtido com o espectro pré-calculado pelo espalhamento Rayleigh e compará-los, visando obter um espectro teórico que mais se aproximasse ao resultado experimental (Figura 32). Para auxiliar no registro, foi utilizado o software Mie Plot, que efetua o referido cálculo, com relativa rapidez, permitindo a inclusão de um termo para o cálculo da contribuição do solvente sobre o espalhamento (i.e., pela inserção do índice de refração do solvente).

O resultado experimental foi obtido para as nanopartículas dispersas em água a 15°C, e na tentativa de se reproduzir espectro similar ao experimental calculou-se para vários comprimentos de onda a intensidade de espalhamento para partículas de diferentes diâmetros. Como os resultados experimentais para nanopartículas normalmente situam-se na faixa de 10 a 100 nm de diâmetro, lançou-se valores arbitrários para o cálculo.

Foi visto que uma simulação que apresenta boa correlação ao espectro experimental é adquirido pela contribuição de 50% de partículas com raio de 20 nm;

15% de partículas de raio 35 nm e 35% de partículas com raio 80 nm. A somatória dessas curvas mostrou-se bem próxima ao resultado experimental, considerando os resultados experimentais obtidos com MEV, onde observou-se diâmetros médios aproximados de 20 nm.

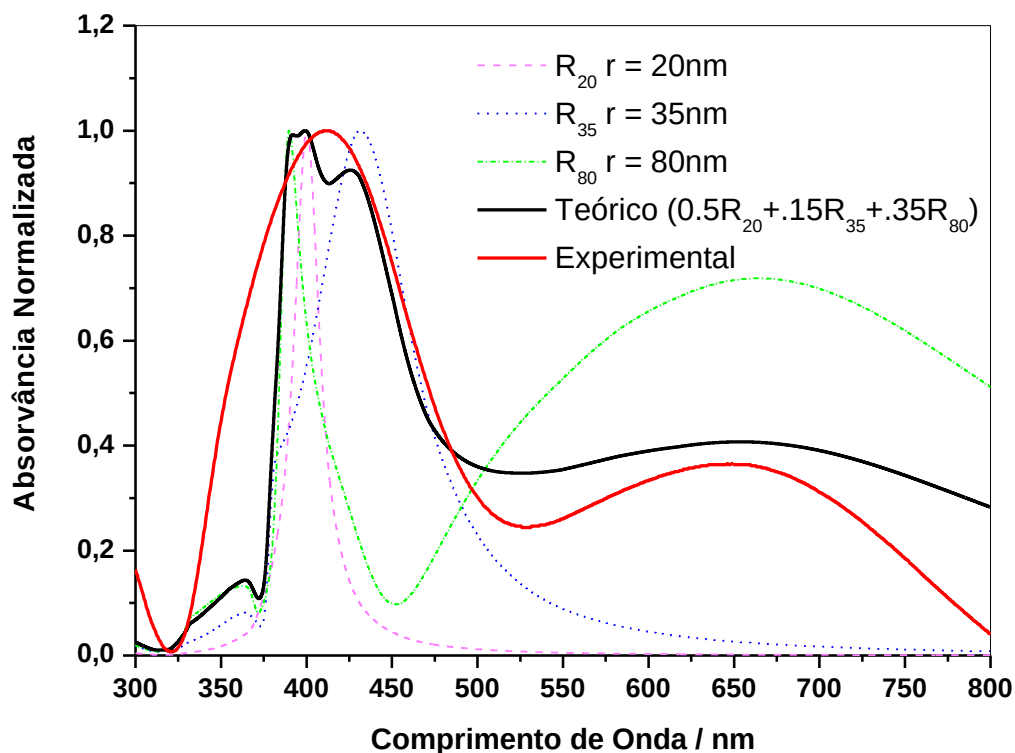


Figura 32: Correlação entre o espectro de absorção experimental (—), e o teórico (---) de nanopartículas de prata dispersas em água, sem agitação.

As constantes foram ajustadas inserindo o índice de refração da água a 15°C ($\rho = 999,0996 \text{ kg.m}^{-3}$), prata como esfera e o ângulo de espalhamento como 180°C (similarmente a configuração de um espectrofotômetro UV-Vis convencional).

Sabe-se ainda, que essas partículas de 80nm, conforme observado nos resultados de MET (figura 31) são decorrentes da agregação de partículas relativamente esféricas, que apresentam tamanho aproximado de 20-35nm.

Observou-se ainda que durante a síntese dessas nanopartículas, em quantidades inferiores a 1% v/v de citrato de sódio, ocorre formação de agregados maiores, atingindo 500 nm ou mais (Figura 33).

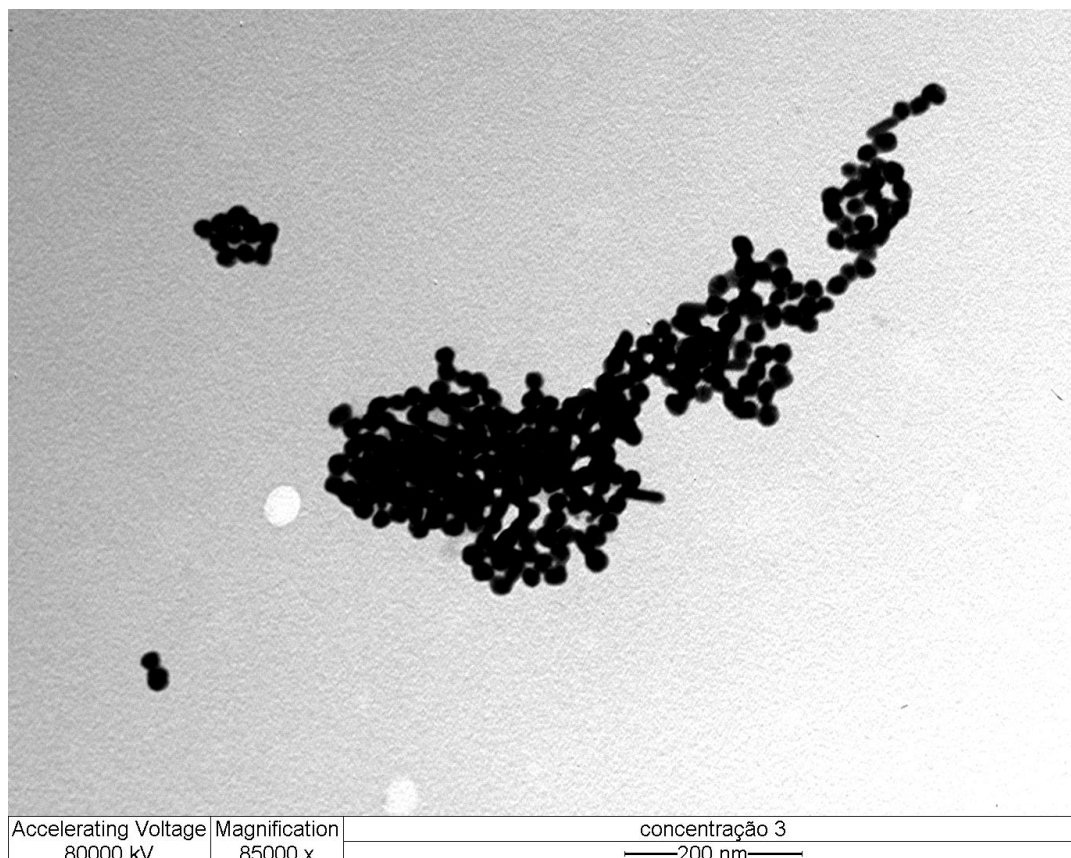


Figura 33: Fotos obtidas por MET exibindo um agregado de nanopartículas contendo 0,8% v/v de estabilizante.

Essas nanopartículas liofilizadas foram incorporadas em 80% m/m a uma matriz de acetato de celulose solubilizada em acetona/ciclohexanona (1:1, v/v), e a tinta formada foi aplicada serigraficamente à um substrato de alumina. No entanto, não foi observado condutividade. Esse resultado permitiu a observação de que a simples redução do tamanho de partícula do condutor não é o suficiente para a elaboração de formulações condutivas apropriadas.

Visando a obtenção de partículas ainda mais adequadas, a patente de James Grundy, assinada pela Johnson Matthey Inc., numa formulação para tinta de prata, sugere a moagem do metal através de um moinho de bolas, por via úmida, visando à redução do tamanho de partícula, e obtenção de partículas em formato de flocos (GRUNDY, 1989). Esses flocos, mesmo sólidos, exibem uma fina granulometria, apresentando maior dispersibilidade nas tintas condutoras, além de não aumentar tão pronunciadamente a viscosidade do meio, favorecendo assim a sua aplicação em processos de impressão por serigrafia. Tem-se relatado que partículas assim

podem ser incorporadas em altos teores, próximos a 90%, sem interferência majoritária na qualidade da tinta (viscosidade, fluidez, espalhamento, etc).

A vantagem no emprego do flocos de prata em detrimento à prata esférica reside no aumento da área de contato entre as partículas metálicas. Assim, enquanto a área de contato de duas esferas se resume a um único ponto, especialmente uma esfera pode apresentar apenas 14 pontos de contato com outras esferas de mesmo tamanho no espaço tridimensional (Figura 34). Por essa razão, é muito pouco provável que ocorram contatos físicos entre uma formulação que apresente elementos metálicos em formato esférico, considerando ainda a presença de um veículo dielétrico que envolve tais condutores. Assim, um floco plano pode apresentar virtualmente total superfície de contato entre outro floco. Esse processo, conseqüentemente pode formar uma malha de partículas do tipo “escamas de peixe” apresentando pronunciada área superficial, e, assim o contato físico torna-se muito provável.

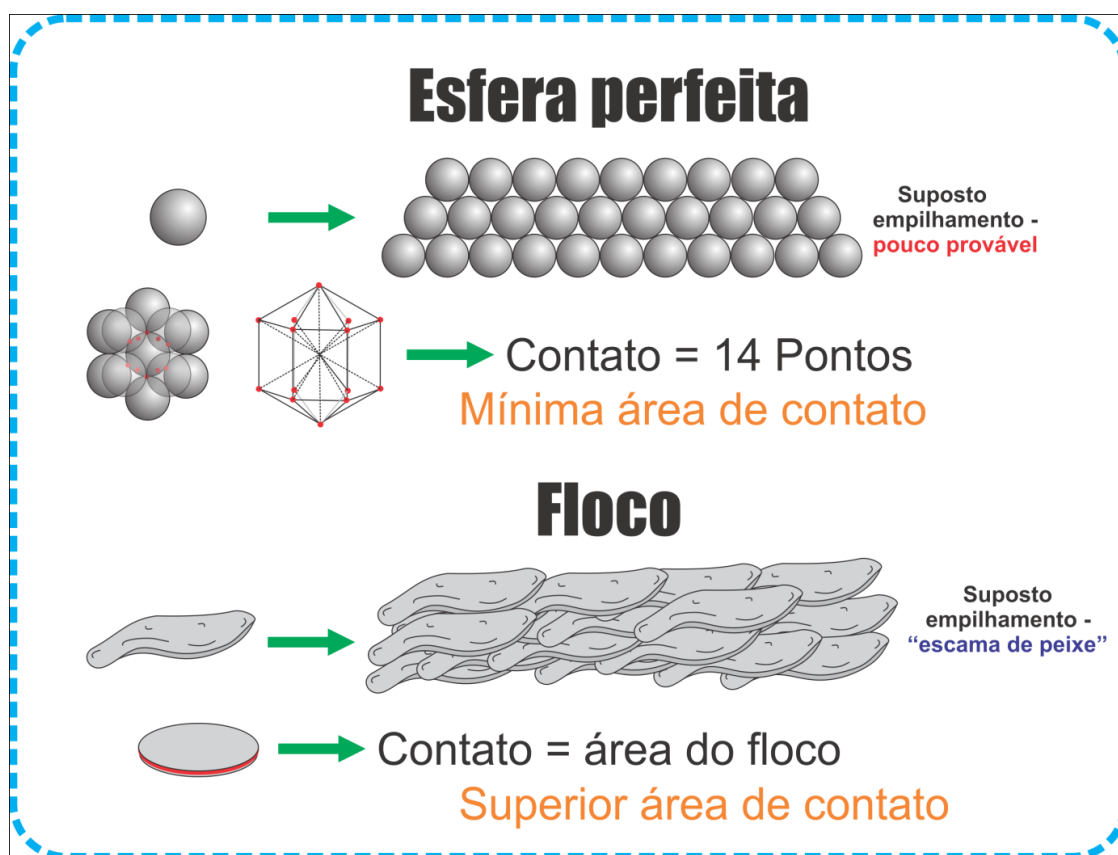


Figura 34: Modelo proposto para observação experimental da presença de condutividade em função da modificação morfológica da prata, apresentando a condutividade decorrente da formação de empilhamentos de flocos metálicos.

O uso de moinhos no processamento de partículas metálicas maleáveis requer cuidados adicionais, como por exemplo, a necessidade de se evitar o processo de soldagem a frio (a simples inserção destes materiais em moinhos acarreta a formação de partículas ainda maiores em função do processo chamado soldagem a frio, em inglês “*cold welding*”, no qual metais são soldados na ausência de aquecimento pela submissão à determinadas pressões). Portanto, utiliza-se na moagem dessas partículas um lubrificante para que os metais sofram redução de tamanho e alteração de formato.

Tais moagens empregam lubrificantes sólidos insolúveis em água, como ácidos graxos, tais como o ácido palmítico, oleico, esteárico, behênico, mirístico, e seus respectivos sais insolúveis, conforme explorado por diversas patentes (DORFMAN, 2013; JOST, 1984; NAKAYOSHI et al., 2006; GRUNDY, 1989). Tyran (1981) observou que, mesmo sob um refluxo de 66 horas com metanol, não é possível remover mais do que 17% do conteúdo de lubrificante empregado, sugerindo que o lubrificante deve formar uma monocamada adsorvida. A mesma patente relata um estudo onde o lubrificante empregado (ácido oleico) mostrou-se capaz de formar uma monocamada de cerca 20Å sobre a superfície do TiO₂.

Essa monocamada de lubrificante favorece a obtenção de partículas menores além de favorecer a obtenção de partículas com formato de floco. Os trabalhos supramencionados exibem a qualidade de um floco por sua densidade ou área superficial. O objetivo destes dados é demonstrar a quantidade de superfície obtida frente ao conteúdo total da partícula. Observou-se experimentalmente que partículas esféricas (i.e., partículas com pouca superfície e grande núcleo) desfavorecem consideravelmente a formação de um filme de tinta uniforme formando uma malha condutora única. Áreas superficiais de 1,24 m²/g para flocos de prata são descritas na literatura (TYRAN, 1981).

Conforme visto, a monocamada adsorvida de lubrificante não é removida após o preparo destes flocos. Mesmo assim, poderá ocorrer uma parcial solubilização dos lubrificantes em uma tinta já preparada em função da ação dos solventes presentes após um longo tempo de armazenamento. Essa solubilização do lubrificante aumenta a viscosidade da tinta e provoca o aparecimento de manchas escuras.

A processabilidade de uma prata adequada ao preparo de adesivos e tintas condutoras passa a ter função crítica. Assim, por etapas, o trabalho foi reprogramado da seguinte forma:

- Síntese de prata metálica precipitada;
- Preparo do lubrificante orgânico;
- Produção de flocos de prata;
- Preparo da tinta de prata.

Esses tópicos serão abordados em detalhes nas discussões a seguir.

4.3 Síntese de prata metálica precipitada

A prata metálica foi preparada por redução do nitrato de prata com hidrazina. Por apresentar solubilidade superior, o nitrato de prata foi escolhido, mas pode-se empregar outros sais pouco solúveis de prata como sulfato de prata ou fosfato de prata.

O emprego de hidrazina como agente redutor é bastante favorável à obtenção de um produto puro em função dos dois subprodutos principais serem água e gás nitrogênio, ambos de fácil eliminação. Soluções aquosas de hidrazina diluída também são bastante acessíveis, sendo seu custo de aproximadamente R\$ 33/L. Demais redutores, como o formaldeído, ácido ascórbico e boroidreto de sódio também são possíveis de serem empregados. O uso de formaldeído ou ácido ascórbico resulta na formação dos ácidos fórmico e deidroascórbico, respectivamente, apresentando também fácil eliminação. O boroidreto não é tão amplamente utilizável em função do seu custo em relação ao do hidrato de hidrazina.

A inserção de reagentes por *spray* é bastante promissora para esse tipo de redução, pois as pequenas gotículas formadas pelo aerosol apresentam grande área superficial, consumindo quantidades mínimas de reagente.

Os resultados de MEV estão apresentados na Figura 35, em que A, B, C e D, correspondem às magnitudes de 100, 2000, 5000 e 10.000x, respectivamente.

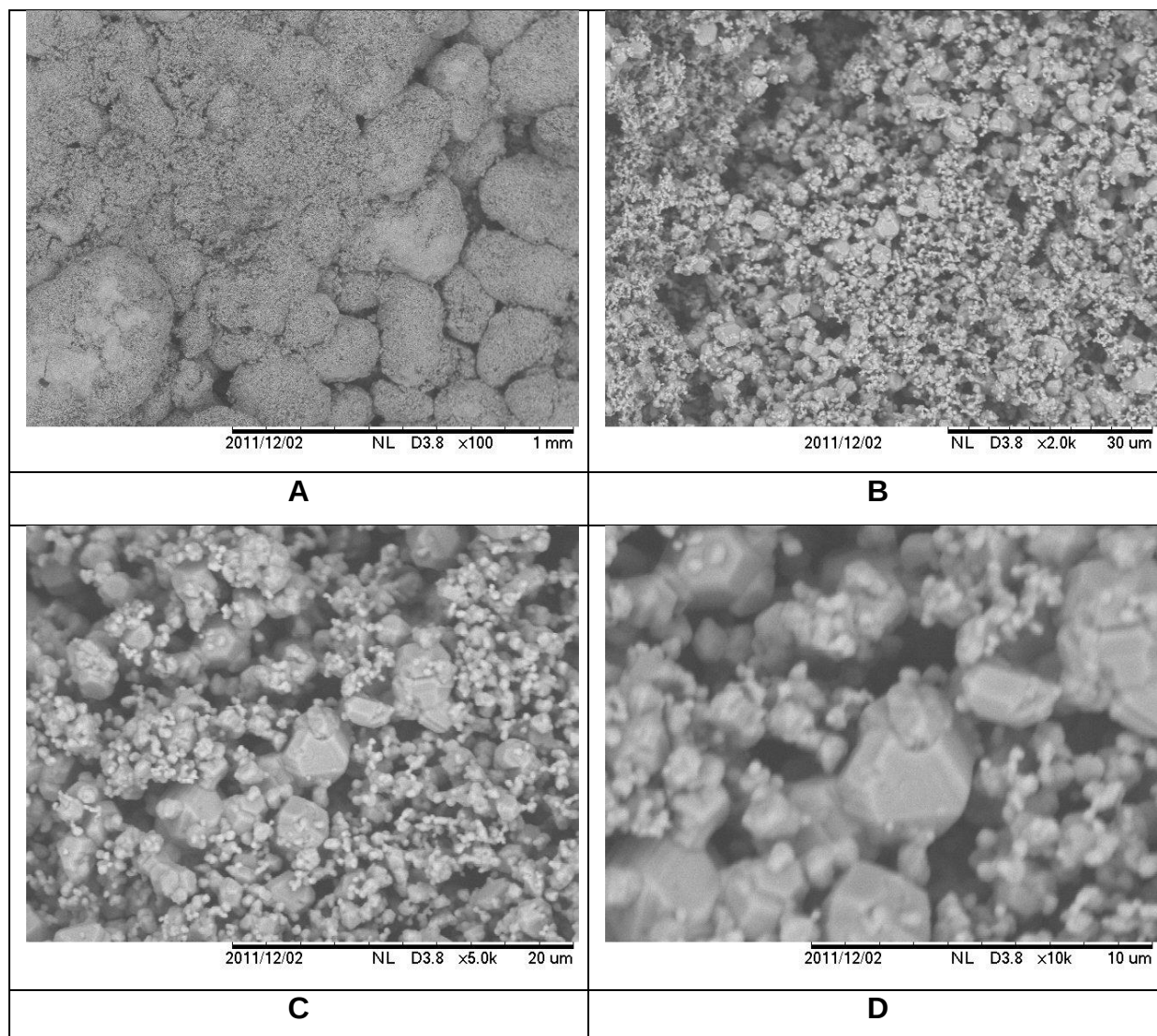


Figura 35: Imagens de MEV obtidas para os grânulos de prata metálica micronizada sintetizada pela redução com hidrato de hidrazina. A - Mag 1000x; B – Mag 2000; C – 5000x; D – Mag. 10000x.

As morfologias observadas apresentam tamanho variado, com predominância de cristalitos de 2-3 micrômetros, conforme visto em 35A e 35B. É observado que grande parte do material encontra-se agregado em blocos de 0,2 - 0,3 mm (Figura 35A). Esses valores não são suficientes para uma análise estatística, mas, visando confirmar o tamanho médio dos grânulos, realizou-se medidas com um granulômetro a laser, Figura 36, que, pelo próprio princípio físico, fornecer valores estatísticos da distribuição de tamanho de partícula médio.

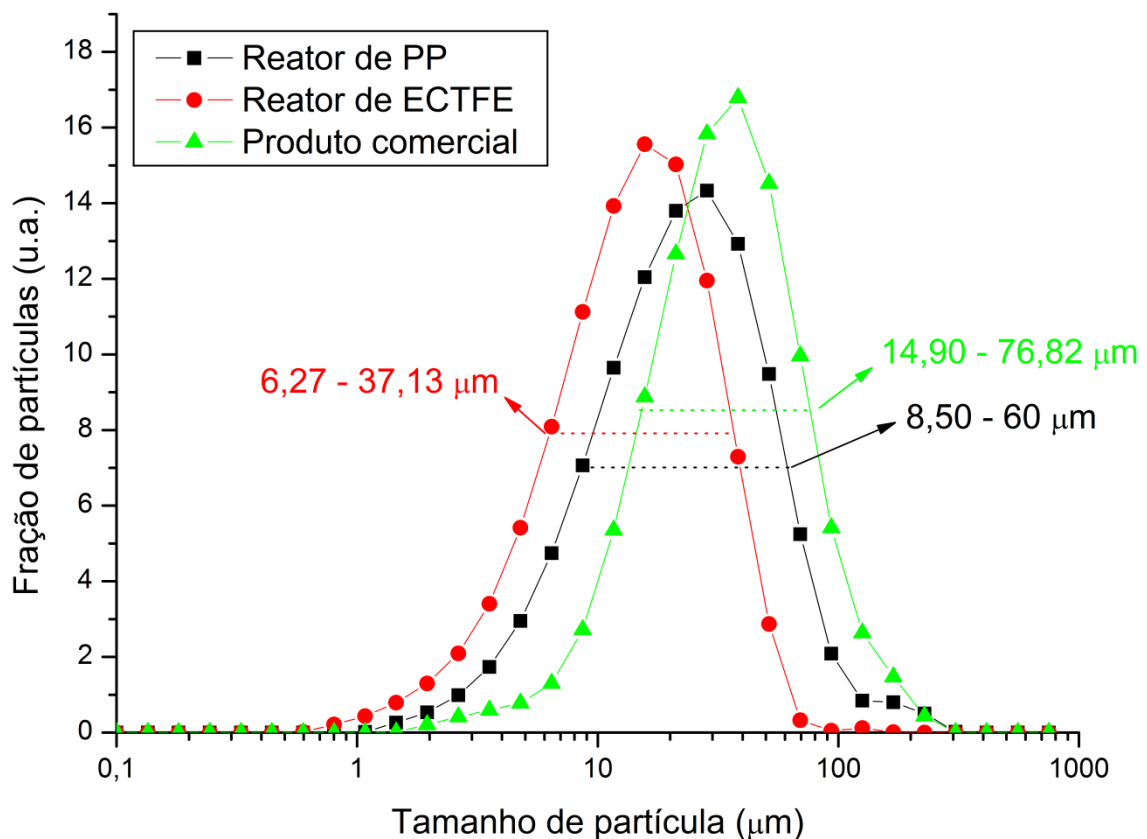


Figura 36: Distribuição granulométrica obtida para reatores de materiais diferentes: ■ - PP (Polipropileno), ● - ECTFE (Etilenoclorotrifluoretileno), ▲ – Produto comercial.

A análise granulométrica também foi realizada para a prata micronizada da marca Platlab, de granulometria de 400 mesh, inserida na figura para fins comparativos. Esse material é um dos produtos comerciais de menor granulometria para a prata em pó. Conclui-se a partir destes resultados granulométricos que a prata reduzida por hidrato de hidrazina em reatores de polipropileno apresenta largura de meia banda de 8,50 a 60 μm , com pico em 27,02 μm apresentando grãos bem menores do que o produto comercial cuja largura de meia banda foi de 14,90 a 76,82 μm com pico em 37,13 μm .

O reator revestido de etileno clorotrifluoretileno ECTFE, apresentou a formação de partículas ainda menores, apresentando largura de meia banda de 6,27 a 37,13, apresentando pico em 16,92 μm , assim pode-se observar que o revestimento do reator foi responsável pela obtenção de partículas que apresentam metade do tamanho médio daquelas produzidas em reatores de PP. A utilização de ECTFE ou politetrafluoretileno (PTFE), materiais de baixa aderência e alta inércia química, mostrou-se uma estratégia adequada para a obtenção de partículas

menores. A substituição de reatores de PP por reatores de aço revestidos por ECTFE foi realizada como alternativa a evitar uma formação indesejada de filme de prata na interface solução-atmosfera que sempre ocorre em reatores de PP. Esse filme, possivelmente formado pela adsorção de prata na superfície de polipropileno, reduziu o rendimento da reação, tornando a metodologia pouco eficaz. Assim foi visto que o rendimento da reação também aumenta de 47% para 95% pela substituição de PP por ECTFE.

A confecção dos reatores revestidos foi realizada pela montagem apresentada na Figura 37. Um disco fora obtido pelo corte de uma chapa de aço 1020 de 3 mm de espessura com um maçarico de oxi-acetileno acoplado a um compasso. O disco foi soldado a um tubo de aço. Essa solda foi aplicada internamente e externamente, visando evitar o aparecimento de imperfeições na junção metálica. O objeto foi tratado com jateamento abrasivo, com microesferas de sílica, visando conferir maior rugosidade, facilitando a aderência de aplicações de spray de partículas de PTFE ou ECTFE. O material final foi aquecido em estufa a 200°C visando promover maior homogeneidade ao revestimento aplicado.

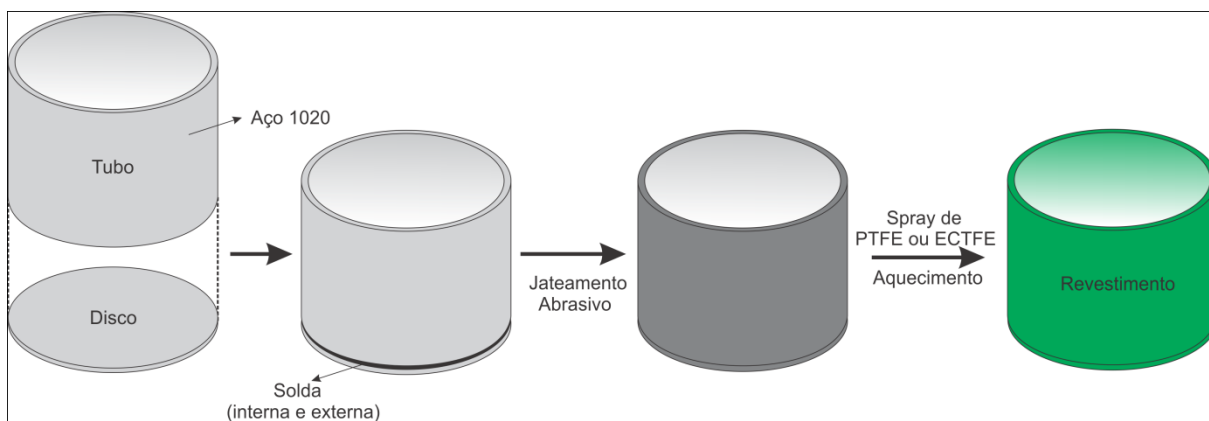


Figura 37: Processo de confecção dos reatores para redução metálica com hidrazina.

Também foi visto que o agente redutor empregado – hidrato de hidrazina, deve ser utilizado com cuidado, em função de sua alta reatividade, reações violentas. Também é conhecido que esse agente redutor pode reagir com o vidro, metais, borrachas e cortiça. Por essa razão foram utilizados os reatores revestidos para a referida síntese.

A redução metálica utilizada não se restringe à prata, mas pode estender-se à redução de qualquer sal metálico cuja semi-reação da hidrazina favoreça condições

para que o elemento metálico seja convertido de sua forma iônica à sua forma reduzida (metálica). Como exemplo, pode-se obter pelo mesmo processo o pó precipitado de ouro, platina, paládio, cobre, chumbo, níquel, alumínio, zinco, estanho, ferro, ródio e qualquer outro metal que se enquadre nas características descritas.

4.4 Preparo de um lubrificante orgânico

Além de evitar fenômenos associados à soldagem a frio (*cold welding*), discutida no item 4.2, a utilização de um lubrificante orgânico é crítica na formação de um floco de prata de qualidade. Um lubrificante exerce também outras funções além da formação da monocamada adsorvida que inibe o processo de soldagem a frio durante a moagem. O floco revestido, por expor grupos orgânicos, sejam eles grupos alquílicos na maioria das vezes, são melhor incorporados à resinas em função de interações orgânicas. A Figura 38 exibe a perspectiva de um floco revestido. Além disso, é importante que esse revestimento permaneça no floco já inserido na tinta. Tem sido observado que alguns revestimentos podem ser removidos, fazendo com que o metal fique diretamente exposto com a resina, o que, na maioria das vezes aumenta vertiginosamente a viscosidade do sistema, em função de sua baixa dispersabilidade (GRUNDY, 1989).

Problema esse visto, por exemplo, pelo uso de ácido oléico (ácido octadecenóico) como lubrificante orgânico (Figura 38). Esse, assim como outros ácidos graxos insaturados, apresenta interação lubrificante-metal mais pronunciada que os ácidos graxos saturados. Entretanto, esse outro sítio de interação – a nuvem de elétrons π é conhecida por ser facilmente oxidável, formando peróxidos, e enfim, removendo a camada de revestimento. A formação de peróxidos em tintas condutoras é responsável também pelo aumento na viscosidade, redução da condutividade e escurecimento da tinta (decorrente do processo de oxidação). Além disso, é importante que na formulação final o lubrificante não seja removido do floco por sua simples solubilização no veículo da tinta.

A razoável estabilidade do ácido graxo saturado e insaturado também é relatada por GRUNDY (1989). Sabe-se que esses lubrificantes permanecem ligados

à prata mesmo quando o floco é lavado em extrator Soxhlet em solução acetona:isopropanol 1:1 v/v.

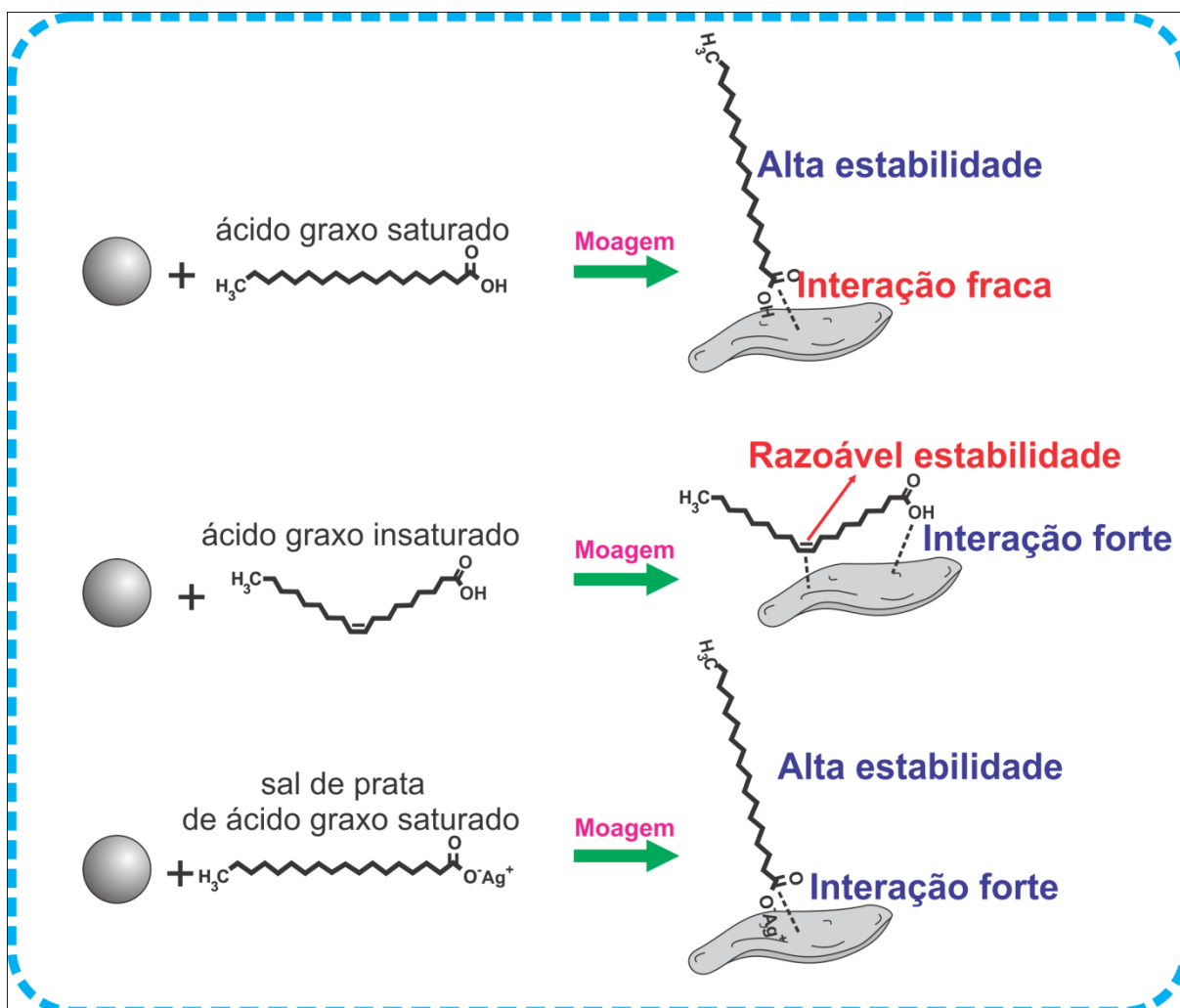


Figura 38: Modelo proposto para as interações entre lubrificante-prata.

Visando contornar as desvantagens expostas, alguns trabalhos empregam sais de prata de ácidos carboxílicos como lubrificante. Os sais de prata apresentam solubilidade bastante reduzida em inúmeros solventes, além de interagirem de forma significativamente mais intensa que os ácidos graxos. Ao se utilizar tais sais provenientes de ácidos graxos saturados, elimina-se também a possibilidade de problemas de estabilidade decorrente de possíveis oxidações. Alguns trabalhos empregam dentre esses, o estearato de prata (GRUNDY, 1989).

A aquisição do estearato de prata puro não é viável financeiramente. Parte desse alto custo reside no processo industrial de purificação de ácidos graxos. O

método mais convencional de preparo de ácidos graxos é pela hidrogenação catalítica de óleos vegetais. Essa mistura é então pré-separada por destilação fracionada seguida de técnicas de separação cromatográficas ou destiladas em colunas de fracionamento de alta resolução. Em função desses aspectos, vislumbrou-se a possibilidade de produção de sais de prata de misturas de ácidos graxos saturados.

O produto denominado como “ácido esteárico puro (vegetal)” apresenta custo bastante reduzido R\$ 22/Kg. Os resultados cromatográficos estão expressos na Figura 39.

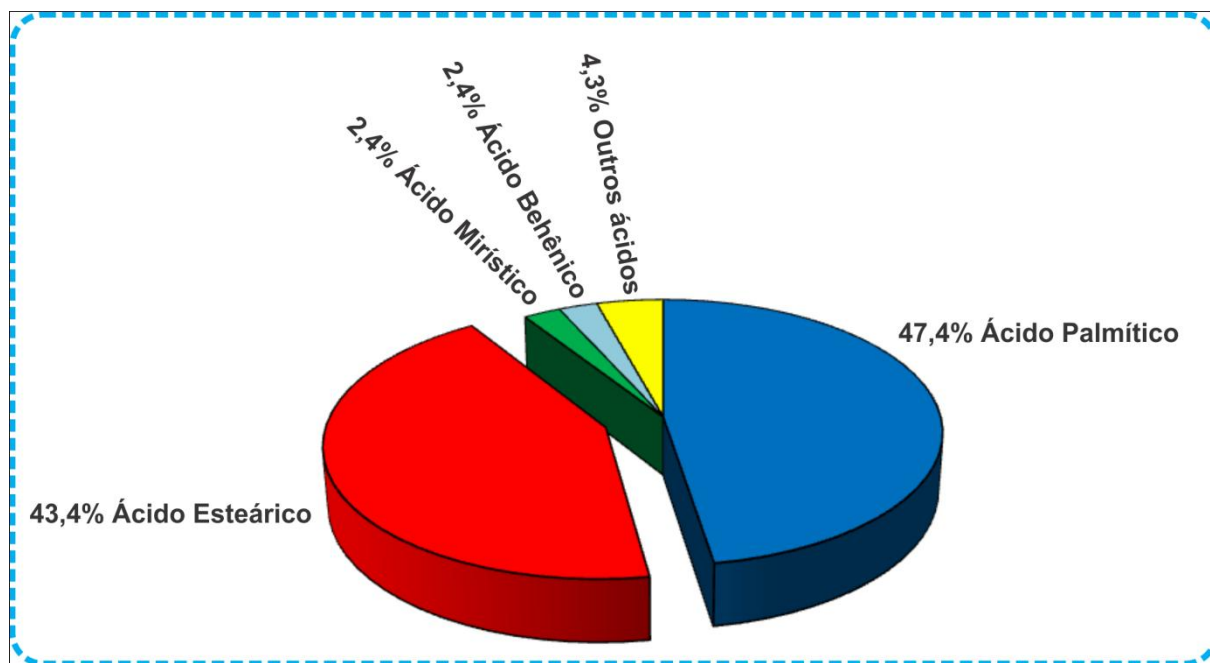


Figura 39: Análise cromatográfica do ácido esteárico, utilizado como precursor no preparo de sais de ácidos carboxílicos.

A referida mistura foi então utilizada para o preparo dos sais de prata. A estratégia de síntese visou à formação de um sal sódico solúvel em uma mistura de água/t-butanol seguido de precipitação pelo uso de nitrato de prata. O sal de sódio e de prata foram então caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cujo resultado está expresso na Figura 40. Por conveniência, o sal de prata será denominado de estearato de prata, embora, conforme visto pela análise cromatográfica (Figura 39), sabe-se que o material de partida é uma mistura que contém apenas 43,4% do ânion estearato.

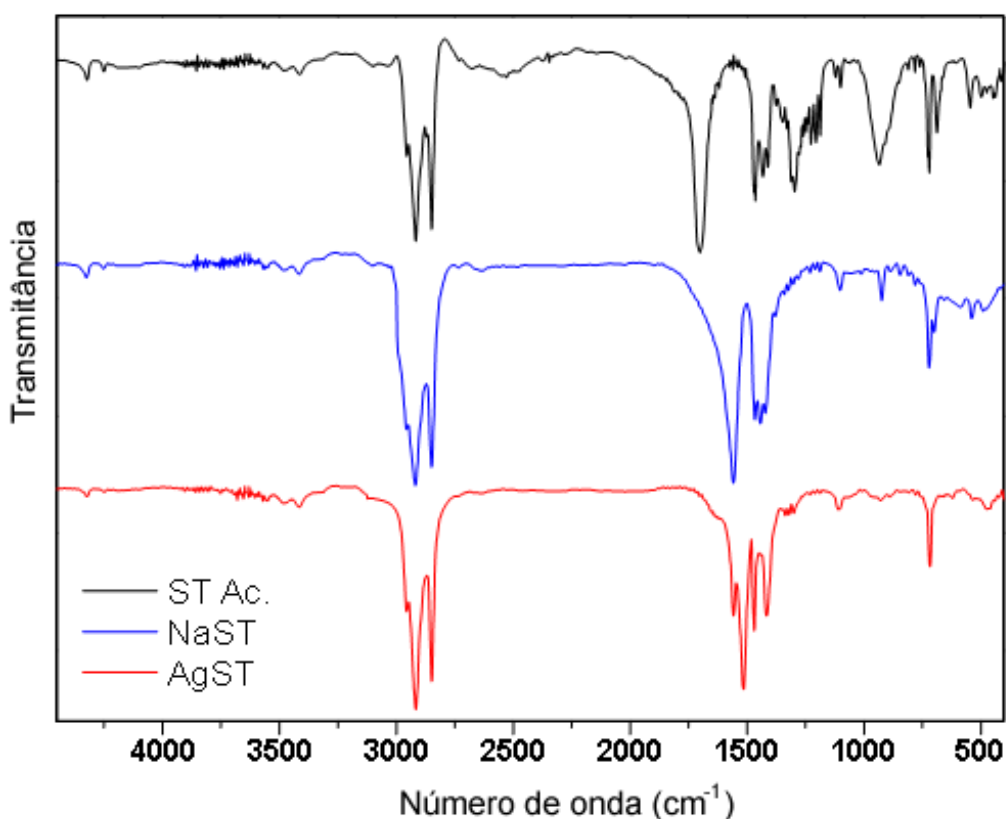


Figura 40: FTIR do estearato/palmitato de prata (AgST), e de seus precursores ácido esteárico/palmitico (ST Ac.) e estearato/palmitato de sódio (NaST).

Observa-se que todos os compostos apresentam a banda bidentada na região de 2918 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} , correspondente aos estiramentos de grupos CH_2 . É notório também o deslocamento do pico da carbonila do ácido esteárico na região de 1701 cm^{-1} para 1558 cm^{-1} no estearato de sódio, uma vez que ambos os picos estão nas faixas descritas para ácido carboxílico e sal de ácido carboxílico, respectivamente. Esses espectros também estão de acordo com aqueles disponíveis no banco de dados do National Institute of Advanced Industrial Science and Technology – AIST (Spectral Database for Organic Compounds, 2012).

Os quatro picos na região de 1558 , 1514 , 1469 e 1415 cm^{-1} , observados para o estearato de prata, confirmam a alteração na estrutura do estearato de sódio, seu precursor. Esses picos foram também observados em outros trabalhos (Yang *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2002), para o estearato de prata, sintetizado por outra rota sintética.

Em função da rota escolhida, desejou-se confirmar a possibilidade de traços de óxido de prata, uma vez que há possibilidade de formação do mesmo em função

da adição de solução de nitrato de prata em meio ligeiramente alcalino. Foi observado experimentalmente que tal formação realmente ocorre quando a reação se processa à 70°C na ausência de terc-butanol. Visando observar se o método descrito formou apenas o produto principal (AgST) sem impureza (Ag_2O), caracterizou-se o estearato de prata obtido e o Ag_2O puro por difratometria de raios X (Figura 41). O óxido de prata foi produzido experimentalmente pela inserção de hidróxido de sódio em solução de nitrato de prata. Pode se observar os picos característicos do AgST (em preto na figura 41) e a ausência, dentro do limite de detecção do equipamento, 5%, dos picos correspondentes ao óxido de prata observados em ângulos de Bragg de 33, 38, 55 e 66 (em vermelho na Figura 41) (KIM, et al.; 2001; INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA, 2013).

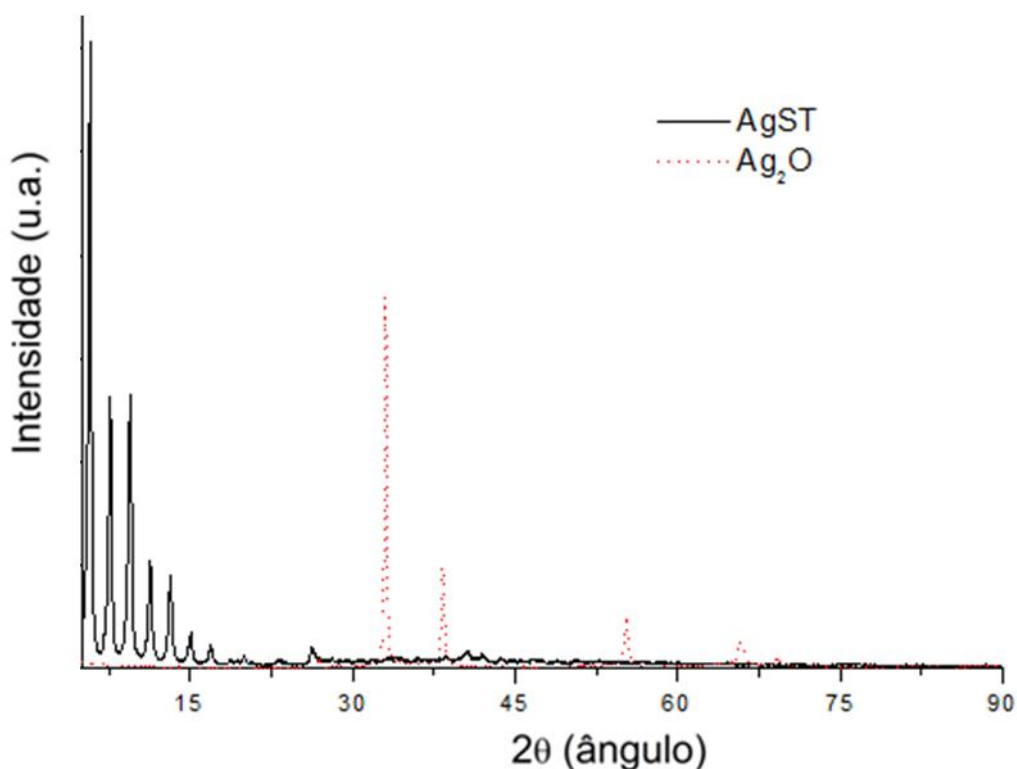


Figura 41: Difratograma de raios X do estearato de prata.

A rota empregada mostrou-se viável economicamente, bem como não apresentou quantidades de impurezas que pudessem prejudicar o processo de produção do floco de prata.

4.5 Preparo de flocos de prata

A Figura 42 mostra microscopias eletrônicas de varredura, com ampliação de 2.000 vezes, do pó (42A) e do floco (42B) de prata obtido, por meio da redução do nitrato de prata com hidrazina.

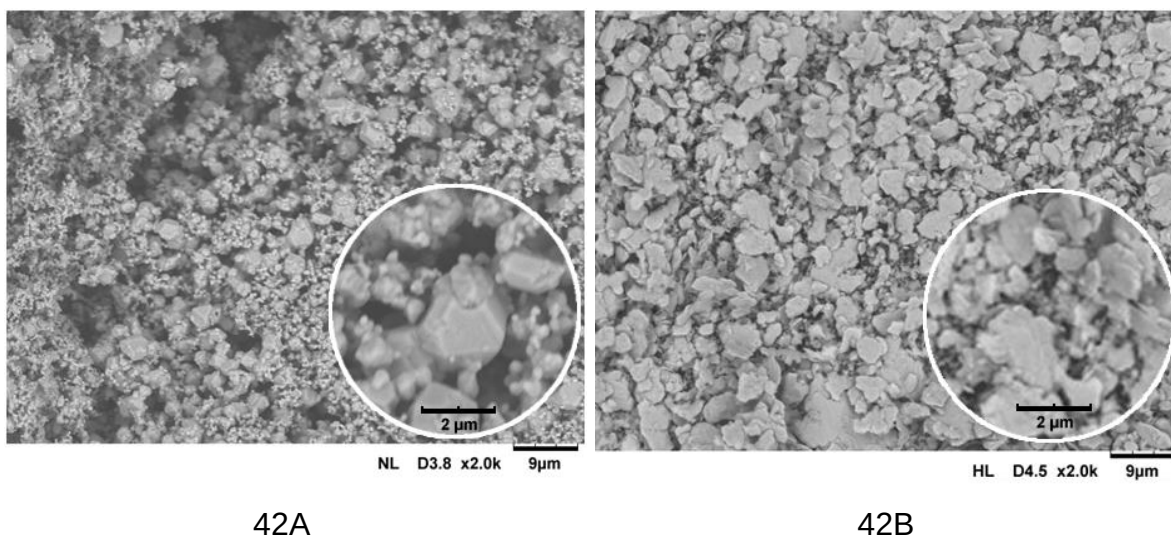


Figura 42: Imagens de MEV com magnificação de 2000x, evidenciando a transformação morfológica do pó de prata micronizada (42A) e sua respectiva forma de floco (42B), após a moagem em via úmida, por 24h, com estearato de prata. Os insertos apresentam magnificação de 10.000x.

Observa-se que o pó assim produzido apresenta-se na forma de pequenos cristais que em média apresentam diâmetro inferior a 3 micrômetros. Estes por sua vez, estão dispostos na forma de agregados, que conforme visto pela análise granulométrica (Figura 43), tendem a apresentar tamanho médio de 21 micrômetros.

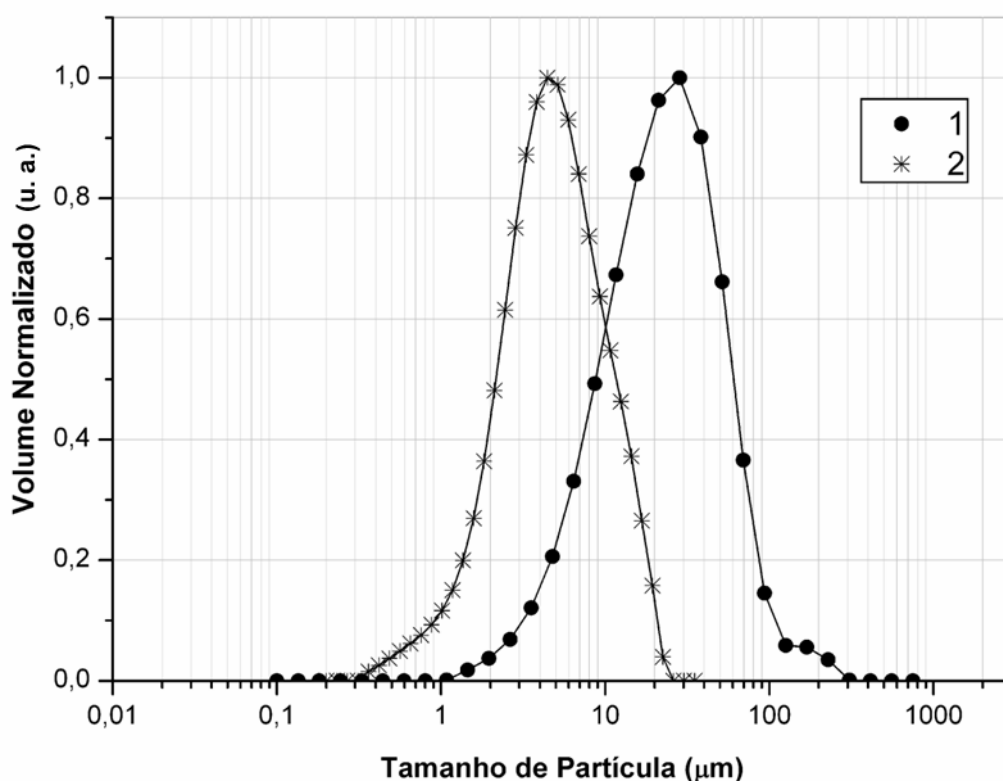


Figura 43: Análise granulométrica a laser, para (●) pó de prata, e (*) flocos de prata.

O material (Figura 42B), teve o tempo de moagem de 24 horas, e é observado que a morfologia de floco é claramente obtida pela metodologia aplicada. Os flocos metálicos obtidos pelo processo descrito não se restringem à prata, mas podem estender-se a qualquer outro metal, uma vez que o metal pode se ligar com o lubrificante descrito por meio interações e ser submetido à formação de flocos por meio da moagem. Como exemplo, pode-se obter pelo processo flocos de ouro, platina, paládio, cobre, chumbo, níquel, alumínio, zinco, estanho, ferro, ródio, e qualquer outro metal, desde que o mesmo permita a interação do lubrificante aos seus flocos.

A análise granulométrica revelou que o floco reduziu o tamanho de partícula para uma largura de meia banda de 3,02 a 11,02 μm, com pico em 6,04 μm, sugerindo que o processamento do pó culminou em redução de tamanho, mas sabe-se que grande parte da redução de tamanho é decorrente da redução dos agregados do pó, conforme elucidado pelos resultados de MEV apresentados na Figura 42.

Visando confirmar a interação entre o lubrificante e o floco de prata, efetuou-se uma lavagem com extrator Soxhlet, utilizando como solvente solução em

proporção volumétrica 1:1 acetona e isopropanol, por 48h. Após a extração efetuou-se uma análise térmica diferencial dos flocos assim tratados (Figura 44). A primeira varredura (1) mostra pronunciado sinal na região de 210 – 240 °C, dos flocos produzidos, indicando que, mesmo após extração com solventes orgânicos (acetona/isopropanol) por longos períodos, não ocorre remoção da camada orgânica. A segunda varredura (2) exibe a supressão do sinal na região 210 – 240 °C, indicando que o sinal obtido em (1) é decorrente da camada de lubrificante orgânico que sofreu decomposição térmica na primeira varredura, devido à ocorrência de fenômeno térmico degradativo, não atribuído à transição física.

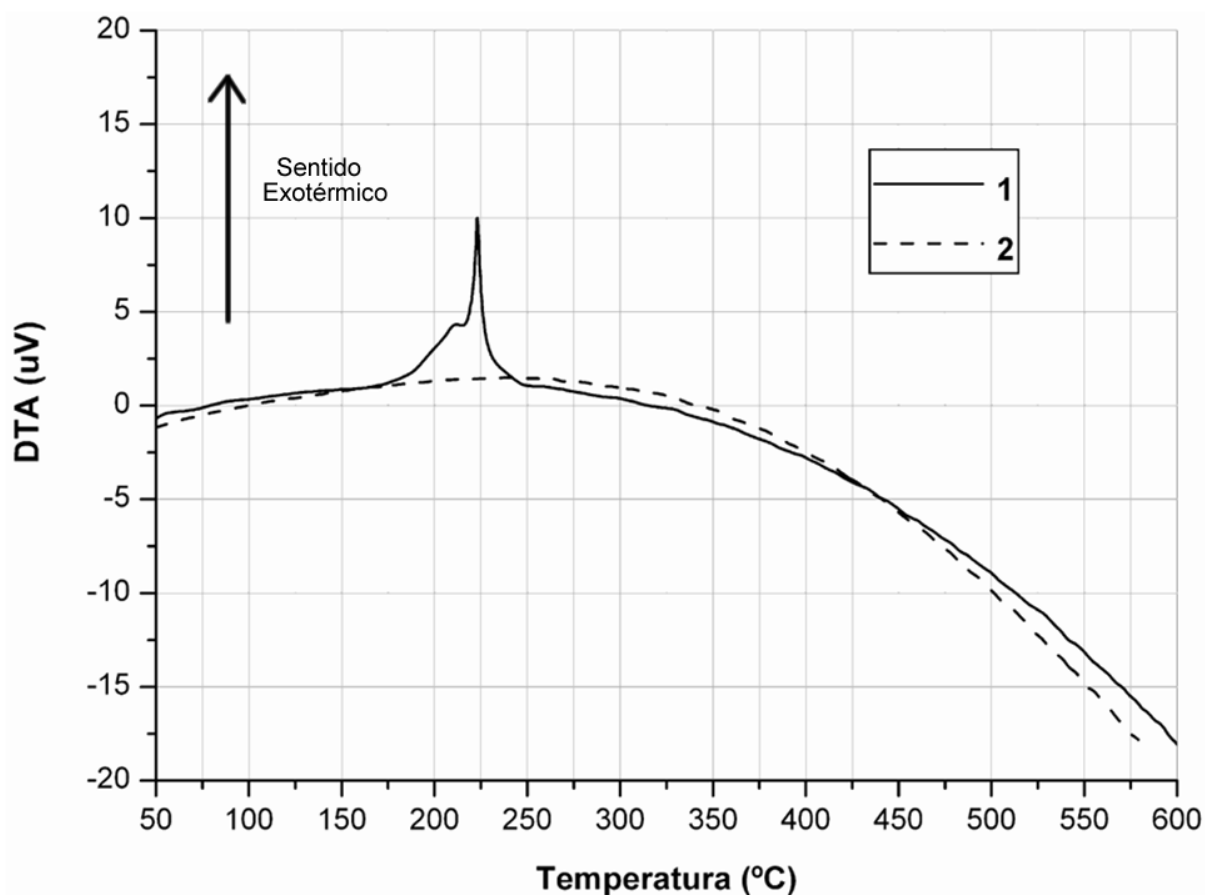


Figura 44: Análise térmica diferencial dos flocos de prata obtidos. (—) Representa a primeira varredura realizada, e (---) a segunda varredura.

Assim, houve a confirmação de que o lubrificante orgânico produzido adere-se intensamente ao floco de prata, não sendo solubilizado por sucessivas extrações por solventes. Essa confirmação favoreceu a compreensão de que a interação entre os sais de prata de ácidos graxos e a prata é de intensa magnitude, e, por não

apresentar insaturações, apresenta também grande estabilidade por não sofrer oxidação atmosférica.

4.6 Preparo de uma tinta de prata, tipo PTF

Um solvente adequado no preparo de tintas condutoras necessita apresentar boa solubilidade do polímero utilizado, além de apresentar ponto de ebulição suficientemente elevado para que o produto não altere seu balanço da proporção de seus constituintes.

A classe das cetonas de cadeia longa e ramificada como a metil etil cetona ou a metil isobutil cetona, ou os ésteres glicólicos modificados como o acetato de butil glicol e alguns derivados do monoetilenoglicol são solventes adequados ao escopo desta preparação.

A dispersão dos agentes condutores foi realizada na proporção 75-90% de flocos de prata e demais condutores e 10-25% de solvente. A composição foi vigorosamente agitada, com auxílio de um agitador mecânico, sob alta rotação.

Nesta etapa, pode-se opcionalmente adicionar outro aditivo, como por exemplo, fritas para a aderência da tinta condutora em vidros e porcelanas. Pode-se adicionar alguns óxidos para a modificação e/ou obtenção de propriedades diferentes, grafite, nanopartículas, metais não condutores, etc. Na necessidade de inclusão de algum aditivo desta vertente, torna-se necessária a adição de um dispersante como um detergente não iônico, visando a homogeneização do sistema na formulação final. O tamanho de partícula, mesmo sob ação de um dispersante, é importante e favorece a formação de uma tinta de qualidade superior quando inserida com tamanho de partícula inferior ou igual a 300 mesh.

O veículo orgânico tem como principal função formar o filme de tinta após a secagem dos componentes voláteis. Das diversas resinas utilizadas em tintas, os copolímeros e terpolímeros vinílicos mostram-se bastante adequados. Quando utilizadas em quantidades 15-28% em solventes a resina apresenta concentração alta suficiente para promover formação adequada de filmes e, no entanto, apresenta concentração suficientemente baixa para não gerar efeitos deletérios sobre características condutivas da tinta causada pela presença dos agentes condutores.

Tem sido observado que uma forma eficiente de dispersão e redução do tamanho das partículas nas formulações é a moagem *in situ*, ou seja, já na tinta preparada, através do uso de um moinho de três rolos, sob pressão adequada. O moinho de três rolos ou também chamado de moinho de rolos triplos, possibilita a obtenção de produtos bem dispersos e partículas bem finas através da tensão de cisalhamento aplicada por três rolos posicionados horizontalmente que giram em sentido contrário a diferentes velocidades um do outro, misturando, dispersando, homogeneizando os materiais inseridos. Um exemplo esquemático de um moinho de três rolos está disposto na Figura 45.

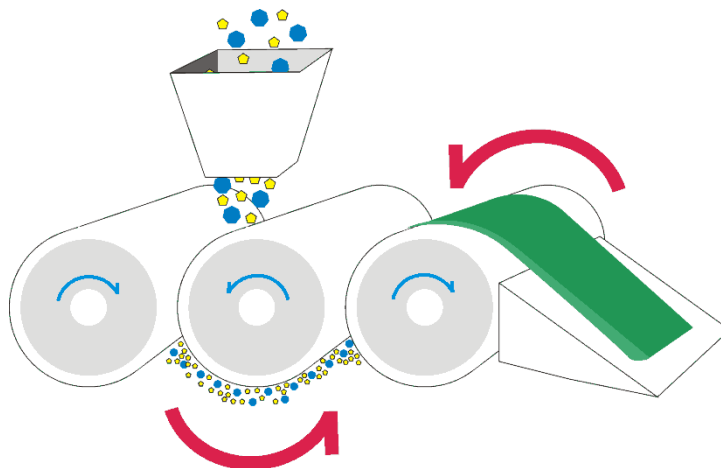


Figura 45: Exemplo esquemático de trituração de materiais em um moinho de três rolos.

Atualmente o moinho de três rolos tem sido utilizado na prática do preparo de tintas, incluindo as condutoras (Buckley *et al.*, 1994; Conaghan *et al.*, 2006; Chung *et al.*, 2010). Assim, realizou-se a mistura entre o veículo orgânico, preparado separadamente, e a dispersão dos agentes condutores e demais aditivos. A mistura deve ser mecanicamente agitada, e melhores resultados são obtidos pela inserção do sistema em um moinho de 3 rolos com no mínimo 5 ciclos de aprox. 1034 kPa (150 PSI).

É interessante que o material obtido seja armazenado ao abrigo da luz, calor e umidade excessiva. A tinta assim produzida pode ser adequadamente aplicada sobre substratos rígidos e flexíveis por uma série de técnicas, como a serigrafia.

A tinta produzida apresenta coloração prateada brilhante, de excelente aspecto. Efetuou-se uma impressão por serigrafia, com uma tela de 77 fios/cm, e a cura ocorreu à temperatura ambiente.

Visando obter a condutividade do sistema, utilizou-se o método das quatro pontas, um método não destrutivo, largamente utilizado para a medida de resistividades e resistências de folhas. A resistividade máxima obtida pelo método foi 0,000286 ohm/mm. Observou-se também intensa aderência da tinta em substratos cerâmicos e poliméricos. Não foi visto variações de cor e propriedades físico-químicas no material, mesmo exposto à atmosfera, sem aplicação de camada protetora.

4.7 Preparo de tinta de prata-cloreto de prata, tipo PTF

O cloreto de prata sintetizado pela metodologia descrita apresentou adequada pureza, sem resíduo de prata metálica decorrente da decomposição na presença de luz (equação 12):



A pureza do sal foi confirmada por DRX (Figura 46), onde observa-se somente os picos correspondentes ao AgCl. Os picos característicos da prata metálica foram utilizados como padrão de comparação. Assim, pela técnica não é possível eliminar totalmente a possibilidade prata cristalina como impureza, uma vez que a quantidades inferiores a 5% não são detectáveis por DRX.

A análise de DRX realizada para o cloreto de prata mereceu cuidados especiais em virtude de sua fotodegradação. Para isso, removeu-se a lâmpada interna do equipamento, e a janela de observação foi revestida com papel alumínio.

Embora na tinta o cloreto de prata fosse misturado à prata, é importante observar-se a pureza desse sal visando obter noções adequadas de proporção. Assim, a proporção mássica utilizada foi de 85% de sólidos para 15% de veículo. Destes 85%, 75% foram prata, e 25% cloreto de prata (esses valores foram utilizados por serem próximos à proporção utilizada nos trabalhos de Bowns e Diepholz (1989), Tabuchi, Kato e Namba (1981) e Kulis e Costa (1991). (INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA, 2013).

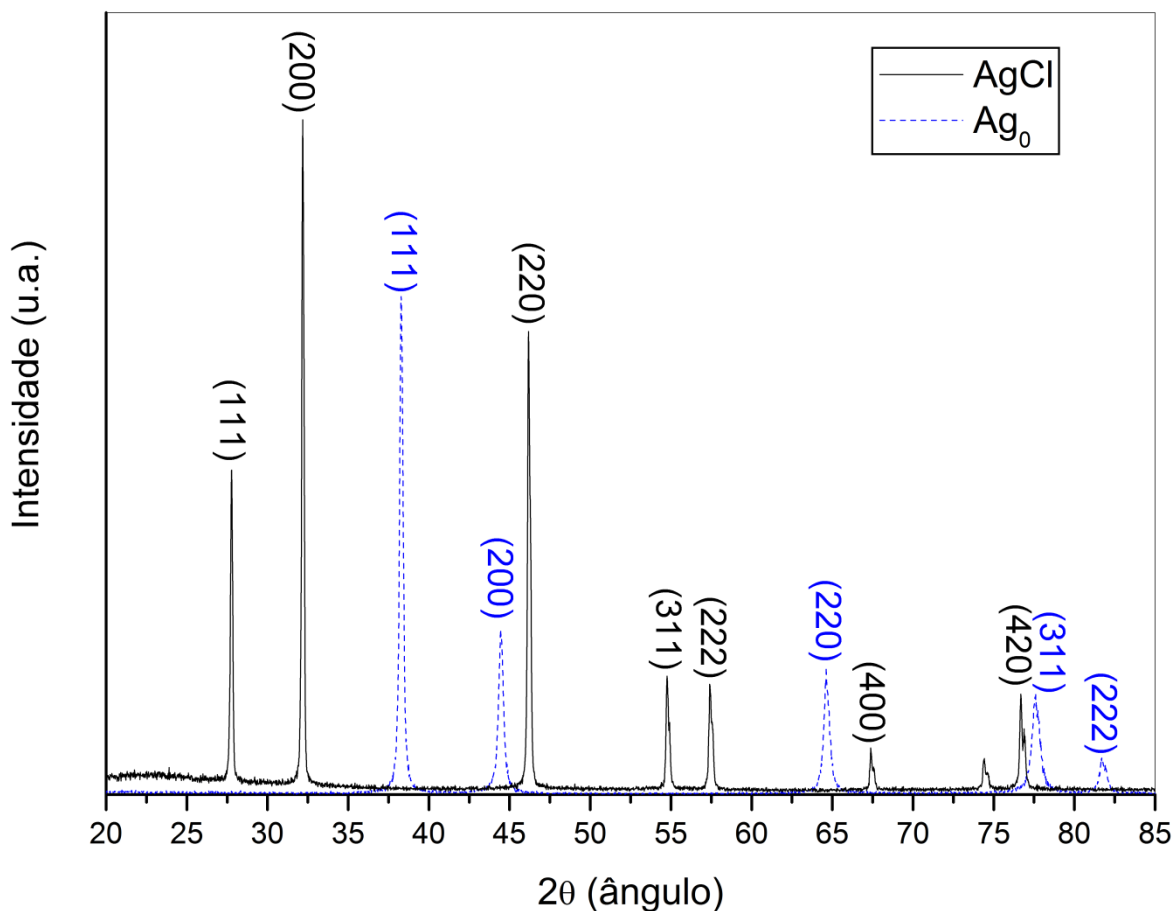


Figura 46: Análises de DRX comparativa entre o AgCl e o Ag.

A tinta de prata-cloreto de prata foi produzida de maneira similar a tinta de prata. A única variação foi a redução na fração mássica de prata, seguida de inserção de cloreto de prata. A tinta produzida apresentou resistividade de folha aproximada de 0,025 ohm/mm.

Visando conferir a aplicabilidade desse material, essa tinta foi utilizada como eletrodo de referência independente, visando conferir o perfil de oxidação de uma solução contendo $K_3Fe(CN)_6$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)/ $K_4Fe(CN)_6$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em meio de solução saturada de cloreto de potássio, uma placa de platina de 1 cm^2 como contra-eletrodo, e um eletrodo de grafite polido como eletrodo de trabalho.

Como sistema comparativo, um eletrodo de referência foi preparado conforme ilustrado na Figura 25. O resultado está expresso na Figura 47.

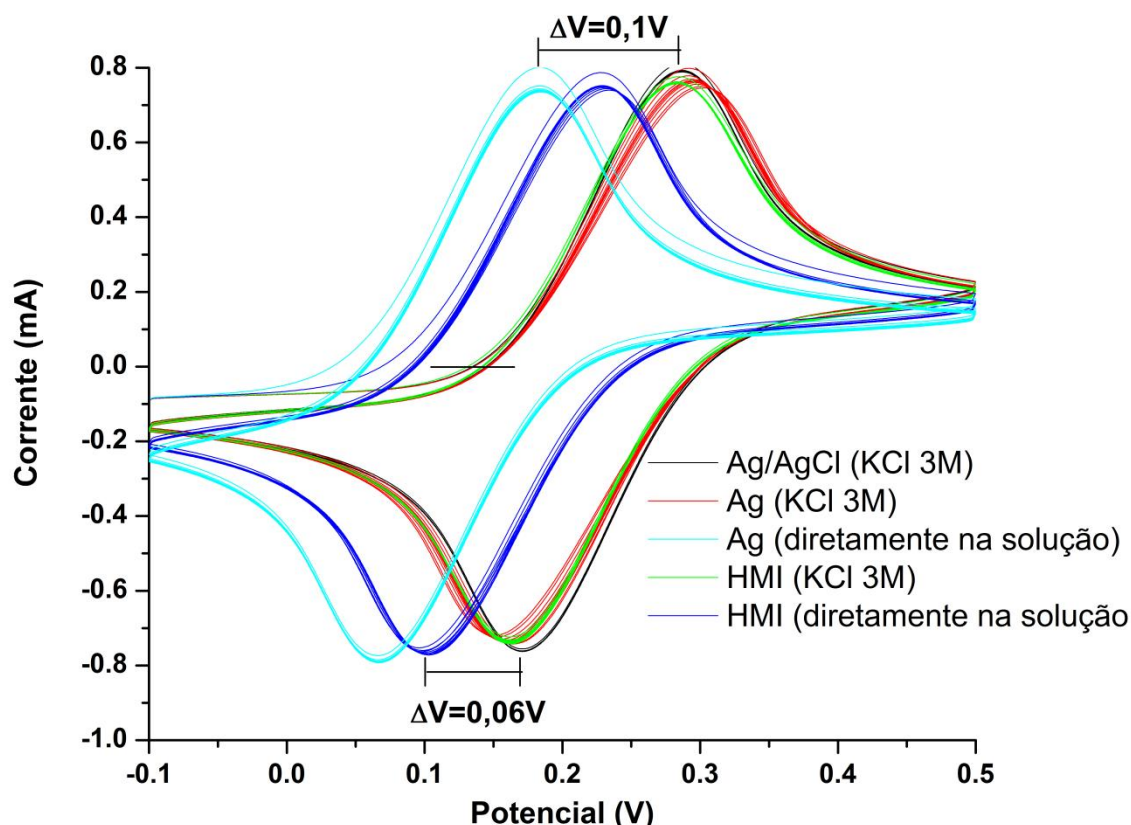


Figura 47: Voltamograma cíclico de uma solução Ferrocianeto (II)/ Ferrocianeto (III) 5mmol dm^{-3} em KCl $0,1\text{ mol dm}^{-3}$, utilizando diversos eletrodos referência. Foram efetuados 20 ciclos.

A medida foi realizada em velocidade de varredura 50 mV.s^{-1} . O eletrodo Ag/AgCl (KCl 3M) é o referência mais utilizado nos trabalhos eletroquímicos atuais, enquanto HMI (KCl 3M) representa o eletrodo impresso de prata-cloreto de prata imerso em KCl. Pode-se observar que não há diferenças significativas nos potenciais dos picos de oxidação do par redox entre o eletrodo impresso e o eletrodo referência convencional, quando em presença de KCl 3M, embora o eletrodo HMI nestes testes não foi estabilizado por 24 horas em KCl – foi inserido e testado imediatamente.

É possível observar que o eletrodo impresso quando inserido diretamente na solução também consegue manter constante o potencial, apresentando entretanto um deslocamento de $0,06\text{V}$ em relação ao referência convencional. Essa variação está em função do eletrodo impresso atuar como um pseudo referência, do mesmo modo que a prata inserida diretamente na solução. A prata inserida diretamente na solução ainda apresenta deslocamento de $0,1\text{V}$, que é superior ao do eletrodo impresso, exibindo possível atuação do cloreto de prata na formulação. Esses resultados permitiram concluir que a formulação utilizada é adequada para a

confeção de eletrodos referência impressos que apresentem eletroquimicamente boa aproximação do eletrodo de referência de Ag-AgCl convencional produzido em laboratório pela oxidação de um fio de Ag em HCl galvanostaticamente.

4.8 Preparo de um moinho de bolas

O moinho de bolas utilizado foi construído pela inserção de um motor elétrico de potência 1/3 de cv, acoplado a uma redução da velocidade por correias e polias, visando a obtenção de rotações próximas a 60 RPM. O moinho roda um jarro que pelo movimento rotacional promove a queda consecutiva de esferas que culminam na moagem do material pelas forças de cisalhamento produzidas. Os detalhes da construção do moinho (Figura 48) são extensivamente detalhados no anexo 3.



A



B

Figura 48: Moínho de bolas construído e utilizado no preparo do floco de prata necessário à produção das tintas metálicas utilizadas. (A) Vista para a chave de ligação, motor e eixos. (B) Vista para o sistema de redução rotacional.

A Figura 42 exibe uma microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 2.000 vezes, do pó (42A) de prata obtido pelo presente trabalho, por meio da redução do nitrato de prata com hidrato de hidrazina. Em (42B) é apresentado a microscopia do floco de prata obtido pela moagem do pó de prata no moinho supracitado.

4.9 Preparo de tinta de carbono, tipo PTF

A elevação da proporção volumétrica de grafite adicionado à resina aumenta a condutividade da mistura (tinta) até certo limite, a partir do qual inserções maiores não se traduzem em significativos aumentos na condutividade. De fato existe um platô, no qual a incorporação de elementos condutores não representa vantagens ao produto final. Esse parâmetro é denominado de fração volumétrica crítica, e representa o volume mínimo suficiente a alterar vertiginosamente uma característica (como a condutividade).

A figura 49 apresenta um comportamento típico de dependência do volume de grafite em compósitos de boro-nitreto. Atribui-se a ϕ_c a fração volumétrica crítica, suficiente a preencher minimamente os espaços vazios conectando fisicamente os condutores.

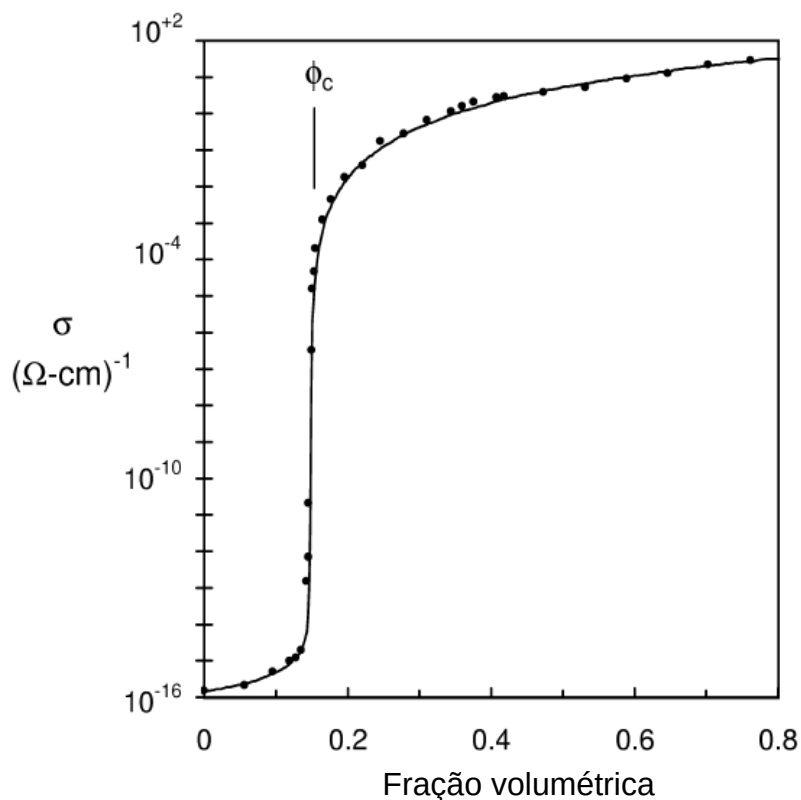


Figura 49: Limiar de condutividade em compósitos grafite/boro-nitreto (Wu, 1997).

A exibição de condutividade está em função da dependência de contato físico entre as partículas condutoras. Assim, conforme expresso na Figura 50, observa-se,

para um sistema bi-dimensional sistemas onde há maior ou menor concentração de condutores.

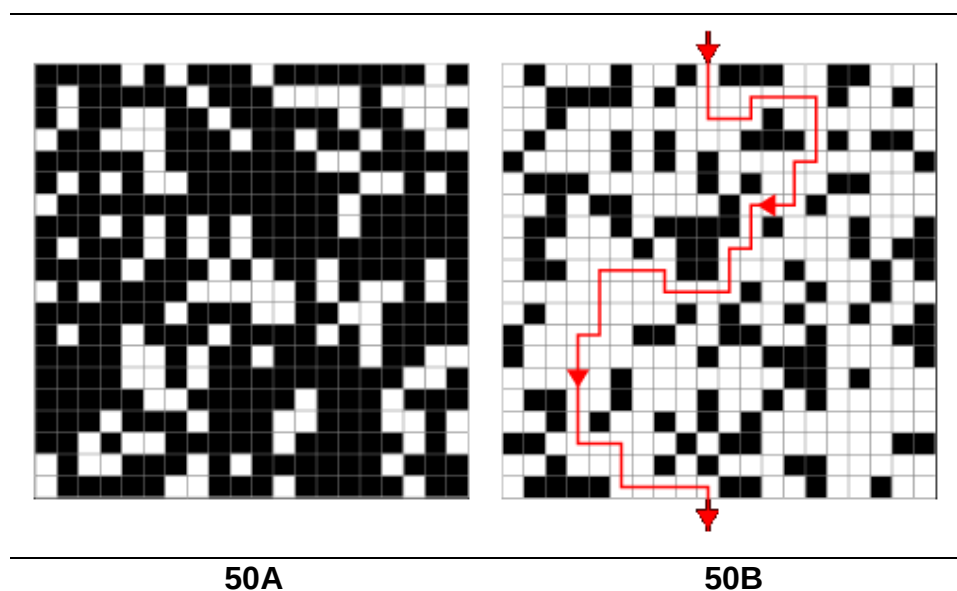


Figura 50: Representação esquemática entre dois componentes distintos de uma mistura. Situação A – Baixa fração volumétrica do componente do quadrado branco. B – Fração volumétrica mínima para o quadrado branco apresentar conectividade entre o topo e a base, e insuficiente para a conexão entre os quadrados pretos.

Admitindo que a mistura apresentada na Figura 50 seja composta por um componente condutor (quadrado branco), e um componente não condutor (quadrado preto), observa-se que a situação 50A apresenta um sistema não-condutor de eletricidade (condutividade inexpressiva), e 50B um sistema condutor.

Consequentemente a Figura 49 relaciona-se com a Figura 50, sendo que a situação 50A é inferior a fração volumétrica de 0,16, enquanto 50B é superior a este valor. Tem-se observado que para partículas próximas semi-esféricas a fração volumétrica crítica de um condutor, num sistema tri-dimensional é próxima a 16% (Scher; Zallen, 1970). Valores exatos de 16% correspondem ao limiar de percolação (em inglês *percolation threshold*), definido como o ponto no qual o condutor encontra-se em sua fração volumétrica crítica.

Partículas semi-esféricas é o caso do grafite utilizado na tinta de carbono produzida. Já as tintas de prata e prata cloreto de prata, por utilizarem o floco de prata, que apresenta alta superfície de contato, conseqüentemente requererem frações volumétricas menores para atingirem o mesmo limiar de percolação. Uma

alternativa que visa a inserção de menores quantidades é a utilização de grafite em flocos. Os flocos de grafite podem ser preparados, por exemplo, pelo refluxo sob aquecimento com ácidos nítrico e sulfúrico, que descola folhas de grafite, formando flocos (INAGAKI et al., 2004). O grafite descamado dessa forma pode apresentar características promissoras para formulações condutoras como as do escopo desse trabalho.

Utilizou-se grafite juntamente com negro de fumo à tinta de carbono visando conferir maior condutividade pelo efeito do preenchimento de espaços. O negro de fumo, por ser bem mais amorfo, reduz a fração volumétrica de condutores necessários à obtenção do limiar de percolação. A tinta produzida apresentou condutividade aproximada de 56,0 ohm/mm, e foi impressa serigraficamente num substrato cerâmico, formando uma camada de aproximadamente 15 micrômetros, determinada por microscopia óptica.

O eletrodo de trabalho impresso foi submetido a um ensaio eletroquímico padrão visando conferir a aplicabilidade desse material (Figura 51). Essa tinta foi utilizada como eletrodo de trabalho independente, visando conferir o perfil de oxidação de uma solução contendo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)/ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em meio de solução saturada de cloreto de potássio, uma placa de platina de 1 cm^2 como contra-eletrodo, e um eletrodo de prata-cloreto de prata produzido em laboratório como referência.

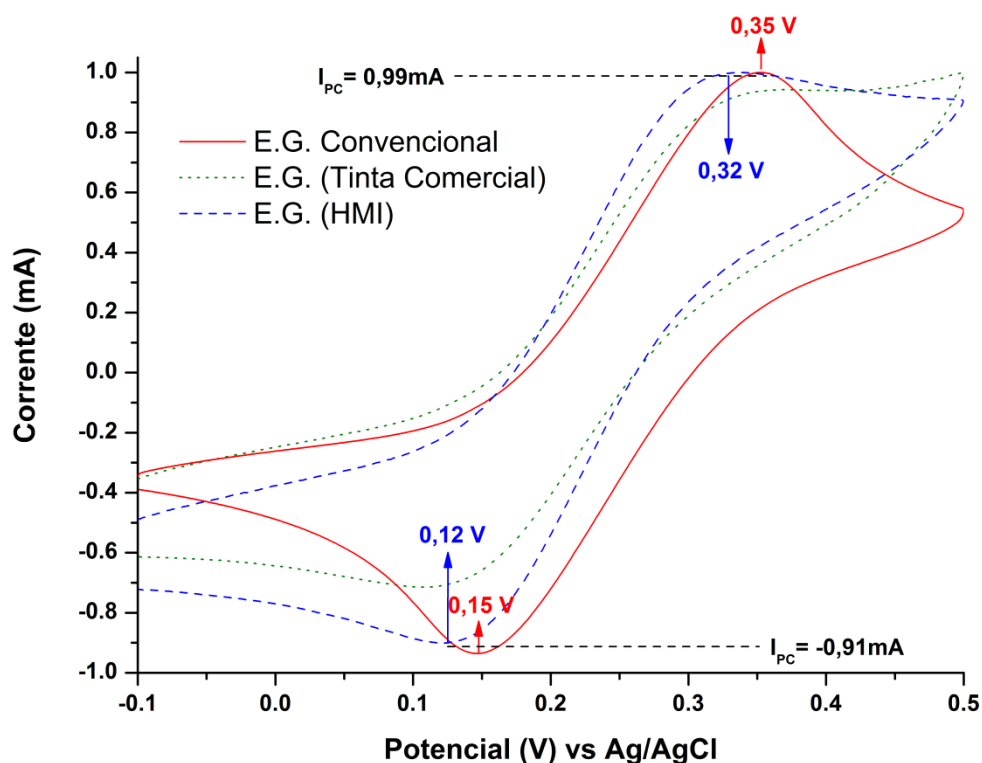


Figura 51: Voltamograma cíclico apresentando um estudo comparativo no perfil de oxidação de solução Ferrocianeto (II)/ Ferricianeto (III) 5mmol dm^{-3} em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, utilizando: E. G. Convencional – Eletrodo de trabalho de grafite convencional; E. G. (Tinta Comercial) – Eletrodo de trabalho de grafite produzido pela impressão de uma tinta comercial; E. G. (HMI) – Eletrodo de trabalho de grafite produzido pela impressão da tinta de carbono descrita.

Os dados obtidos e expressos na Figura 51 foram normalizados para melhores comparações, embora variações em corrente inferiores à $0,15 \text{ mA}$ foram obtidas nesse experimento. Os resultados permitiram a observação de que o eletrodo de trabalho apresenta algumas variações no perfil de oxidação do complexo utilizado, mas mantém boa parte do perfil eletroquímico esperado para esse par redox em grafite. É observado um deslocamento do potencial de pico anódico de $0,03 \text{ V}$ no sentido do favorecimento da oxidação do ânion ferrocianeto II. O mesmo é visto para a redução do ferrocianeto III, apresentando redução em $0,12 \text{ V}$.

Melhores resultados são observados quando a tinta de grafite HMI é polida fisicamente com abrasivos, em procedimentos anteriores ao uso. Esses resultados permitem boa correlação frente ao eletrodo convencional. Para fins comparativos foi utilizada uma tinta de carbono comercial denominada Electrodag 423SS (Acheson Colloids), uma tinta bastante utilizada em trabalhos recentes para a produção de

eletrodos impressos, seguido de funcionalização (REN; LENG; ZHANG, 2010; CHOI; KIM, 2011). Comparativamente foi observado que para os voltamogramas cíclicos, a tinta produzida apresentou perfil de oxidação bastante similar à referida tinta comercial.

4.10 Preparo do eletrodo impresso, tipo PTF

O eletrodo impresso foi preparado por montagem em camadas. Utilizou-se portanto, 3 telas para o preparo deste eletrodo, resultando em um eletrodo preparado de seguinte forma:

- A primeira camada é de tinta de prata pura, responsável por prover condutividade elétrica adequada, para que desde o contato elétrico com o potenciostato até a ponta dos eletrodos não apresentem resistividade apreciável, que pode comprometer os resultados eletroquímicos obtidos.
- Aplicou-se uma segunda camada de grafite, apenas na região que entra em contato com a superfície a ser analisada, e nas partes referentes ao contra-eletrodo e ao eletrodo de trabalho. Além disso, nessas regiões, é necessário que a camada de grafite faça o revestimento da prata, para que após a aplicação de potencial, a prata não venha a participar dos processos redox;
- Aplicou-se uma terceira camada de prata-cloreto de prata, apenas na parte referente ao pseudo-referência. Essa tinta deve cobrir, naquela região, a primeira camada, para que a prata não promova ainda mais deslocamento de potencial, quando comparada com um eletrodo referência convencional.
- Opcionalmente, pode-se adicionar uma camada de tinta epóxi comercial, visando isolar o circuito. Diversos eletrodos impressos comerciais utilizam esse procedimento. A função mais importante desse processo é revestir a primeira camada de prata, para que ela não entre em contato com a solução analisada.

O eletrodo final montado está disposto na Figura 52, sem a camada de tinta isolante, visando exibir as trilhas e os eletrodos de carbono (contra-eletrodo e trabalho) e o pseudo eletrodo de prata-cloreto de prata.

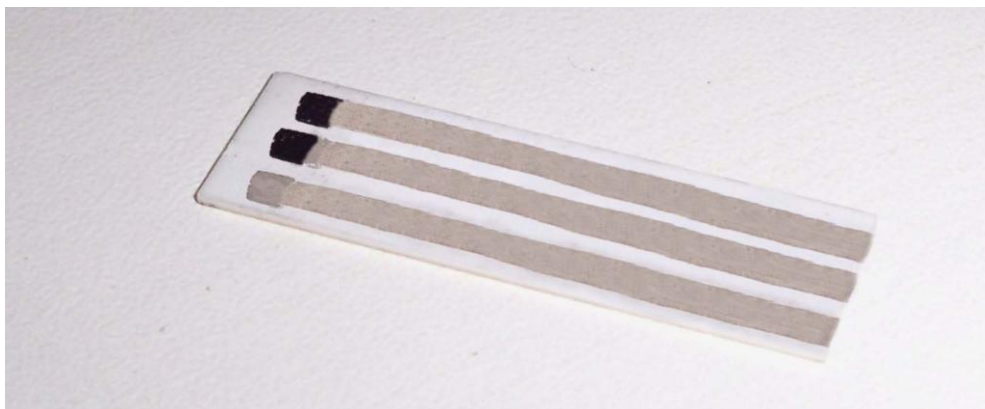


Figura 52: Eletrodo impresso completo, confeccionado com as tintas produzidas. A trilha de baixo pertence ao pseudo-referência; a trilha do meio refere-se ao eletrodo de trabalho, e a superior ao contra-eletrodo.

O eletrodo foi confeccionado na seguinte estratégia: impressão em tinta de prata na base percorrendo todo o design; tinta de carbono recobrindo a ponta da trilha do eletrodo de trabalho e contra-eletrodo; tinta de prata-cloreto de prata recobrindo a ponta da trilha do referência. A tabela 2 apresenta um resumo da condutividade das tintas produzidas, frente a produtos comerciais utilizados em diversos trabalhos do gênero.

Tabela 2: Relação comparativa condutividade entre as tintas HMI e comerciais da Acheson Electrodag.

Tinta / Pasta	Resistividade de folha (ohm/□ a 1 mm)
Ag (HMI)	< 0,00029
Grafite (HMI)	< 56,0
Ag-AgCl (HMI)	< 0,025
Ag (com.) ^A	< 0,02
Grafite (com.) ^B	< 42,0
Ag-AgCl (com.) ^C	< 0,70

^A Acheson Electrodag 479SS; ^B Acheson Electrodag 423SS; ^C Acheson Electrodag PE-428.

É possível observar acentuadas condutividades observáveis nas tintas HMI de Ag e AgCl frente aos produtos comerciais citados. A tinta de grafite apesar de apresentar maior resistividade desempenhou adequadas características como eletrodo de trabalho nas voltametrias efetuadas.

Esses eletrodos impressos foram submetidos a um ensaio eletroquímico padrão visando conferir a aplicabilidade desse material (Figura 53). Esse ensaio foi realizado visando conferir o perfil de oxidação de uma solução contendo $K_3Fe(CN)_6$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)/ $K_4Fe(CN)_6$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em meio de solução saturada de cloreto de potássio. O mesmo ensaio foi realizado em uma célula eletroquímica como padrão. A célula eletroquímica dita “convencional” foi denominada a que emprega um eletrodo de grafite polido como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina (placa de 1 cm^2) e um eletrodo de referência de Ag-AgCl, confeccionado de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.15, Figura 25. O eletrodo de grafite da célula eletroquímica convencional não é um carbono vítreo (glassy carbon), mas resultados prévios apresentaram correlação similar entre ambos.

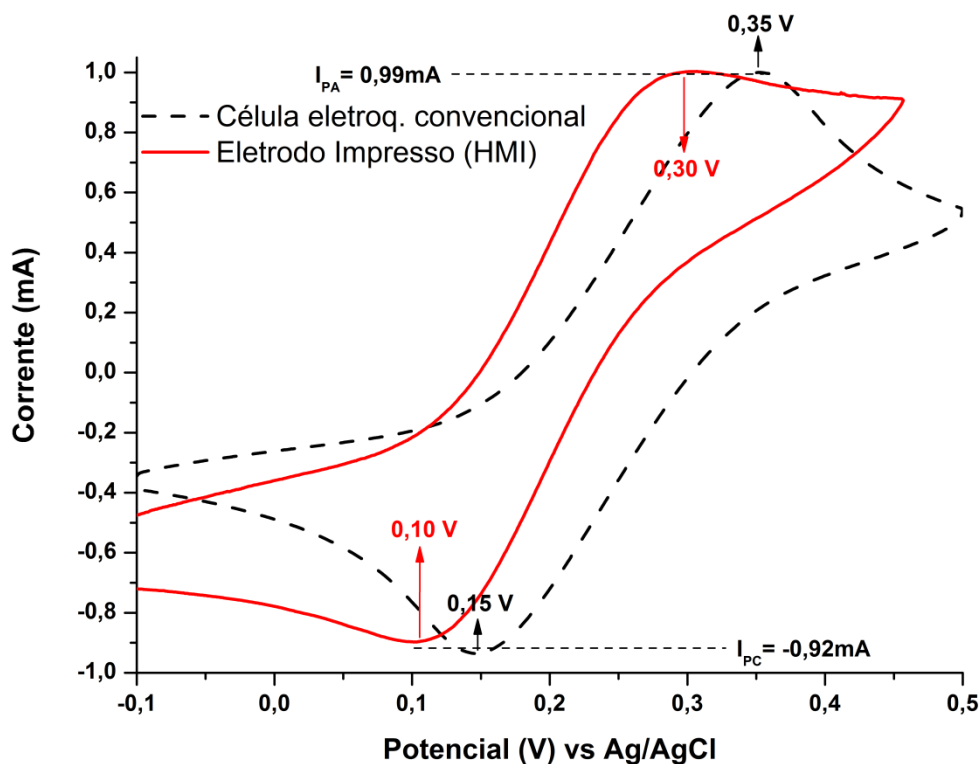


Figura 53: Oxidação do par redox ferrocianeto (II)/ferricianeto (III), utilizando o eletrodo impresso produzido com as HMI, e um padrão de comparação: uma célula eletroquímica convencional.

A conexão do eletrodo impresso constituído por 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e pseudo referência), foi realizada por conectores do tipo “jacaré”, no entanto observa-se que um sistema específico torna-se necessário.

Realizou-se o mesmo teste utilizando como substrato, tiras de PVC e placas de polipropileno, as quais apresentaram resultados análogos. A vantagem de materiais cerâmicos reside na possibilidade de cura, quando as tintas possuem fritas incorporadas a sua formulação. Entretanto, como todas as tintas foram do tipo PTF, a cura foi realizada à temperatura ambiente.

Esses testes foram realizados com um design bastante simples, no entanto no Apêndice (item 8.1) apresenta-se diversas propostas de layout, visando sugerir propostas mais otimizadas para tais produtos. Os resultados foram considerados bons, pois observou-se que os perfis eletroquímicos são relativamente similares, a diferença entre o pico de oxidação catódico (0,30 V) e o pico de oxidação catódico (0,10V), resultam em um $\Delta V = 0,05$ em relação à célula eletroquímica – essa variação é esperada em função da substituição de um eletrodo de referência de Ag-AgCl por um pseudo-referência de Ag-AgCl, pois o sistema não encontra-se submerso em KCl, conforme já discutido no item 4.7.

A área de ambos eletrodos foram ajustadas pelo controle da área imersa na solução, para que resultados similares fossem obtidos, assim a intensidade do pico anódico I_{PA} foi próxima a 0,99 mA e observou-se -0,92 mA de intensidade do pico catódico I_{PC} . Resultados similares foram vistos para o mesmo eletrodo re-utilizado após cerca de 45 dias, tratados apenas por lavagem com água deionizada e secagem com gás nitrogênio ultra puro.

Sabe-se que a instrumentação final de aplicação destes dispositivos é normalmente limitada a leitura em dois potenciais fixos, e, desta forma, pela observação dos perfis do par redox ferrocianeto II e III, têm-se uma estimativa de que biodispositivos construídos nessa plataforma apresentariam adequadas condições de leitura de variações em corrente ou em carga. Como consequência verifica-se que a plataforma pode ser um substituto eficiente de células eletroquímicas convencionais, apresentando vantagens como facilidade de uso, baixo custo, portabilidade.

A Tabela 3 expressa a relação final de custos do processo. Empiricamente foi calculado o peso médio de uma impressão, que possibilitou um cálculo médio do número de impressões por quilo de tinta.

Tabela 3: Relação comparativa de custos na produção de eletrodos impressos pelo uso tintas HMI e comerciais da Acheson Electrodag.

Tinta	Custo/Kg*	Nº de Impressões**	Custo/eletrodo
Ag (HMI)	R\$1600,00	800	R\$2,66
Grafite (HMI)	R\$350,00	1750	R\$0,20
Ag-AgCl (HMI)	R\$1450,00	4800	R\$0,30
Epóxi (Com.) ^A	R\$ 85,00	2000	R\$0,05
Custo tot. HMI	R\$3485,00	-	R\$3,21
Ag (com.) ^B	R\$4900,00	800	R\$6,13
Grafite (com.) ^C	R\$1100,00	1750	R\$0,63
Ag-AgCl (com.) ^D	R\$5300,00	4800	R\$1,10
Epóxi (com.) ^E	R\$1100,00	2000	R\$0,53
Custo tot. com	R\$12400,00	-	R\$8,39

* Custo por Kg de tinta pronta, excetuando as perdas inerentes ao processo de impressão serigráfica;

** O número de impressões varia em função da densidade da tinta, e do tipo de tela utilizado e da área de impressão. O cálculo foi realizado para uma tela de 77 fios/cm (aprox. 200 mesh);

^A Tinta epóxi comercial utilizada em serigrafia; ^B Acheson Electrodag 479SS; ^C Acheson Electrodag 423SS; ^D Acheson Electrodag PE-428; ^E Acheson Electrodag 452SS. Cálculos já inclusos impostos, taxas de importação, excetuando-se despesas de fretagem.

Os resultados da Tabela 2 apresentam que as tintas HMI apresentam menor custo frente à tintas comerciais. O material produzido, possibilita a produção de peças por custo unitário de R\$3,21 excetuando-se despesas operacionais e tributárias. A maior vantagem da tecnologia, entretanto, não reside especificamente na redução do custo, e sim no domínio da tecnologia visando a produção de biodispositivos mais eficientes pela alteração em variáveis primárias, como a modificação de tintas para melhor desempenho.

As tintas produzidas foram avaliadas em condutividade pelo método das quatro pontas, e durante 1 ano não houve escurecimento ou redução de condutividade, indicando que seu tempo de prateleira deva se estender além deste prazo, embora estudos complementares com maiores tempos de estocagem devam ser realizados para uma informação mais precisa.

5. CONCLUSÃO

Tintas de alta condutividade necessitam de um tratamento do material condutor utilizado, a fim de que sua morfologia apresente superfície de contato maior visando favorecer melhor contato físico entre partículas.

A prata micronizada, assim como o floco produzido neste trabalho apresentaram alto grau de pureza, conforme visto por análises de FTIR e DRX, e portanto, não apresentaram correntes residuais apreciáveis na aplicação final, observado nos ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica. O floco pode ser produzido em 5 dias, e os métodos descritos neste documento permitem a transposição da metodologia descrita para escalas maiores, possibilitando facilmente a produção de 10Kg/dia de material.

Verificou-se que o floco de prata pode ser adequado à conferir características condutivas a diversos materiais que não se limitam apenas aos fins descritos no escopo deste trabalho. O floco apresentou adequada área superficial, conforme observado nos ensaios de isotermas de BET, culminando na redução da fração volumétrica necessária a atingir o limiar de percolação.

As imagens de MEV evidenciaram que o floco obtido apresenta tamanho próximo a 15 micrômetros.

O lubrificante utilizado não é removido do floco, mesmo após sucessivas lavagens em extrator Soxhlet, indicando que ocorre intensa interação com o floco metálico. Também foi visto que misturas de sais de ácidos graxos de diferentes tamanhos de cadeia podem ser utilizados apropriadamente como lubrificantes na moagem do pó de prata, reduzindo bastante os custos na produção do floco de prata.

Fritas de vidro necessárias a produção de tintas curáveis podem ser produzidas por uma composição específica de $78\text{PbO} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3$ visando obter baixas temperaturas de sinterização, aumentando a faixa de aplicação dessas tintas.

O grafite utilizado na produção de tintas condutivas pode ser em pó, mas suspeita-se que seu floco deva apresentar melhores resultados. Em todas as formulações condutoras, o uso de moinho de rolos no preparo da formulação final favorece a dispersão homogênea do sólido na mistura, bem como amplifica as características condutivas finais.

O deslocamento de potencial pela substituição de um eletrodo referência de Ag/AgCl convencional para um pseudo referência de Ag/AgCl impresso é previsto em função da inexistência de KCl no sistema. Apesar disso, foi considerada pequena ($\Delta \approx 0,06V$) e portanto o sistema apresenta boa correlação com o padrão.

As tintas produzidas apresentaram bons padrões de condutividade e foram adequadas às aplicações eletroquímicas conforme visto nos testes de oxidação e redução do par redox Ferrocianeto (II)/ Ferricianeto (III). Dessa forma, podem constituir uma nova plataforma sólida para ensaios eletroquímicos substituindo o sistema convencional com diversas vantagens operacionais (facilidade de uso, baixo custo, portabilidade).

6. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Pretende-se implementar sistemas automatizados de impressão visando adquirir boas características reprodutivas nos dispositivos, uma vez que a área dos eletrodos é proporcional à carga observada em avaliações eletroquímicas. Para tal a utilização de impressoras serigráficas podem prover excelentes resultados.
- A montagem de um dispositivo prático de conexão do eletrodo impresso com um potenciostato deve também ser estudada, uma vez que em aplicações finais, como a utilização em biossensores, requer uma simplificação no processo de leitura, assim como os biossensores comerciais de glicose.
- Trabalhos futuros poderiam aperfeiçoar a tinta de carbono utilizando grafite em flocos pelo tratamento do pó de grafite micronizado em soluções aquecidas de misturas de ácidos minerais como o ácido nítrico e sulfúrico, que são responsáveis pela esfoliação do grafite, produzindo folhas similares a flocos, que por sua vez apresentam pronunciadas áreas superficiais, e conseqüentemente são promissores materiais na otimização dessa tinta.
- Estudos detalhados de otimização das quantidades de condutores poderão prover maiores informações da fração de volume crítico necessário a obtenção do limiar de percolação. Esses estudos, do ponto de vista prático, são muito úteis na redução de custos.
- Os flocos preparados, por apresentarem pronunciada área superficial, podem ser muito úteis como catalisadores de reações.
- O processo de produção do floco de prata pode ser adaptado para a produção de flocos de alumínio ou níquel. Os flocos desses metais podem ser muito úteis na formulação de adesivos condutores, onde seja requerida alta condutividade e baixo custo de produção.

- A utilização de grafite modificado pode ser adequada para a produção de biossensores já funcionalizados pela tinta produzida, dispensando processos posteriores de funcionalização. Esse tipo de funcionalização, apesar de não apresentar os grupos em adequada posição, pode permitir a fácil produção de dispositivos.
- Por fim, como o enfoque trata de tintas condutivas com pureza eletroquímica, sistemas que necessitem de tal aplicação poderão ser beneficiados, além de que pequenas variações nessas matrizes podem gerar diferentes tipos de tecnologias.

7. REFERÊNCIAS

ABBOTT DIABETES CARE, FreeStyle™ blood glucose test strip performance, 2006. Disponível em: http://www.abbottdiabetescare.co.uk/_resources/media/documents/hcps/clinical_papers/CP013_freeStyle_white_paper.pdf. Acessado em Julho de 2013.

ACCU-CHEK, imagem disponibilizada em: <https://www.accu-chek.com.br/br/>. Acessada em Setembro de 2013.

Adams, R. N.; Carbon paste electrode. *Anal. Chem*, v. 30, p. 1576, 1958.

Adams, R. N.; Carbon paste electrodes. A review. *Rev. Polarog. Kyoto*, v. 11, p. 71-78, 1963.

ADAMS, R. N.; Carbon Paste Electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.

Adams, R. N.; *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker (editor), New York, 1969, pp. 26 – 30, 55, 100, 124 – 130, 280 – 283, 365 – 367.

AGARWAL, S. K. *Bioelectronics*. Nova Delhi: APH Publishing Corporation, 2005. Biosensors. cap. 2, p. 63-77.

BARSAN, M. M.; BRETT, C. M. A.; A new modified conducting carbon composite electrode as sensor for ascorbate and biosensor for glucose. *Bioelectrochemistry*, v. 76, p. 135-140, 2009.

BAYER CONTOUR, imagem disponibilizada em: <http://www.bayercontour.com/Blood-Glucose-Monitoring/Contour>. Acessada em Setembro de 2013.

BHATIA, G.; AGGARWAL, R. K.; MALIK, M.; BAHL, O. P.; Conversion of phenol formaldehyde resin to glass-like carbon. *Journal of Materials Science*, v. 19, n. 3, p. 1022-1028, 1984.

BOEHM, H. P.; DIEHL, E.; HECK, W.; SAPPOK, R.; Surface oxides of carbon. *Angewandte Chemie*, v. 3, n. 10, p. 669-677, 1964.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. Absorption and Scattering of light by small particles, John Willey, Nova Yorque, 1983.

BOND, A. M.; NORRIS, A.; Inexpensive microprocessor controlled programmable function generators for use in electrochemistry. *Anal. Chem*, v. 52, p. 367-371, 1980.

BORTHWICK, L.; ROSS, I.; Performance of blood glucose meters. *Lancet*, p. 924, 1979.

BOURDILLON, C.; BOURGEOIS, J. P.; THOMAS, D.; Covalent linkage of glucose oxidase on modified glassy carbon electrodes. Kinetic phenomena. *J. Am. Chem. Soc*, v. 102, n. 12, p. 4231-4235, 1980.

BOWNS, R. E.; DIEPHOLZ, D. L.; e ADVANCED PRODUCTS, INC., Ontario. Silver/ Silver chloride compositions. US 4877512, 31 de out. de 1989.

BOWNS, R. E.; OUELLETTE, D. J., California e ADVANCED PRODUCTS, INC., Cheschire (Connecticut). Silver/ Silver chloride compositions. US 5051208, 24 de set. de 1991.

BUCKLEY, M. S.; BOWNS, R. E.; Califórnia (EUA). Water-based polymer thick film conductive ink. US 5286415. 15 de fev. de 1994.

CASS, A. E. G.; DAVIS G.; FRANCIS, G. D.; HILL, A. O.; ASTON, W. J.; HIGGINS, I. J.; PLOTKIN, E. V.; SCOTT, L. D. L.; TURNER, A. P. F.; Ferrocene-mediated enzyme electrode for amperometric determination of glucose. *Anal. Chem*, v. 56, n. 4. p. 667-671, 1984.

CHOI, Y-B.; KIM, H-H.; Electrochemical method for detecting hippuric acid using osmium-antigen conjugate on gold nanoparticles modified screen-printed carbon

electrodes. *Journal of Electrochemical Science and Technology*. v. 2, n. 1, p. 57-61, 2011.

CHUNG, K-C.; CHO, H-N.; GONG, M-S.; HAN, Y-S.; PARK, J-B.; NAM, D-H.; UHM, S-Y.; SEO, Y-K.; CHO, N-B.; Kyeongki-do (Coréia do sul). Conductive inks and manufacturing method thereof. US 7691294 B2. 06 de abril de 2010.

CLARK JR LC. Ohio. Electrochemical device for chemical analysis. US 2913386. 17 de nov. de 1959. Disponível em: <www.freepatentsonline.com/patent/2913386.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2013.

CLARK JR, L. C.; LYONS, C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Ann. N. Y. Acad. Sci*, v. 102, p. 29-45, 1962.

CLEMENS, A. H.; CHANG P. H.; Development of an on-line rapid blood glucose analyzer (RBGA) in glucose controlled insulin infusion system (GCIIIS). *Diabetes*, v. suplemento 1, n. 358, 1976.

CLEMENS, A. H.; CHANG, P. H.; MYERS, R. W.; The development of Biostator, a glucose controlled insulin infusion system (CGIIS). *Horm. Metab. Res*, v. série suplementar 7, n. 23, 1977.

CLEMENS, AH e MILES LABORATORIES INC. Elkhart, Indiana. Reflectance meter. CI G01j3/52, US 3604815. 22 de abril de 1968. 17 de nov. de 1959. Disponível em: <www.freepatentsonline.com/patent/3604815.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2013.

CLEMENTS, R. S.; KEANE, N. A.; KIRK, K. A.; BOSHELL, B. R.; Comparison of various methods for rapid glucose estimation. *Diabetes Care*, v. 4, p. 392-395, 1981.

CONAGHAN, B. F.; KYDD, P. H.; RICHARD, D. L.; Nova Jersei (EUA). High conductivity inks with low minimum curing temperatures. US 7141185 B2. 28 de nov. de 2006.

CONSENTINO, L. S. e HOFFMAN-LA ROCHE INC. Nova Jersey, Metal-metal salt electrode and method for make the same. US 3662745, 16 de maio de 1972.

CUMMINGS, T. JENSEN, M. A.; ELVING, P. J.; Construction, operation and evaluation. *Electrochim. Acta*, v. 23, n. 11, p. 1173-1184, 1978.

DAVIDSON, H. W.; The properties of G. E. C. impermeable carbon. *Nucl. Eng*, v. 7, p 159-161, 1962.

DAVIDSON, HW e GENERAL ELETRIC CO. LTD. Londres. Improvements in or relating to processes for the production of graphite. GB 860342. 01 de fev. de 1961. Disponível em: <www.freepatentsonline.com/patent/2913386.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2013.

DIETZ, R. L.; SALAZAR, R.; WIESE, F. e JOHNSON MATTHEY INC. Londres (Inglaterra). Silver-filled glass metalizing pastes. EP19860302623. 22 de out. de 1986.

DORFMAN, J.R. e E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Durham (EUA). Polymer Thick Film silver electrode composition for use in thin-film photovoltaic cells. US 2013/0056062 A1. 07 de março de 2013.

ELSEVIER SCIVERSE – SCIENCEDIRECT, disponível em: <www.sciencedirect.com>, acessado em 25 de jan. de 2013.

FELLEGARA, F. São Paulo. Tinta condutiva aperfeiçoada. PI 9301030-3. 05 de fev. de 2002.

FOGT, E.; DODD, L. M.; JENNING, E. M.; CLEMENS, A. H.; Development and evaluation of a glucose analyzer for glucose controlled insulin infusion system (Biostator®). *Clinical Chemistry*, v. 24, n. 8, p. 1366-1372, 1978.

FRENS, G.; Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature*. Londres, v. 241, p. 20-22, 1973.

FRENS, G.; Particle size and sol stability in metals colloids. *Colloid & Polymer Science*, v. 250, p. 736, 1972.

FREW, J. E.; BAYCLIFF, S. W.; GIBBS, P. N. B.; GREEN, M. J.; Amperometric biosensor for the rapid determination of salicylate in whole blood. *Analytica Chimica Acta*. Amsterdã, v. 224, p. 39-46, 1989.

FRIEDMAN, E. S.; ROSEBAUM, M. A.; LEE, A. W.; LIPSON, D. A.; LAND, B. R.; ANGENENT, L. T.; A cost-effective and field-ready potentiostat that poises subsurface electrodes to monitor bacterial respiration. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 32, n. 1, p. 309-313, 2012.

GILLES, KEN.; Polymer Thick Film. New York, Ed. ITP, 1996.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A.; Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuar-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, n. 4, 2002.

GOLDSWORTHY, W. W.; A digital potentiostat. *Anal. Chem*, v. 43, n. 12, 1971.

GOPINATH, A. V.; RUSSELL, D.; An inexpensive field-portable programmable potentiostat. *Chem Educator*, v. 11, p. 23-28, 2006.

GREEN, M. J.; HILDITCH, P.; Disposable Single-use Sensors. *Analytical Proceedings*, v. 28, n. 12, p. 374-376, 1991.

GRUNDY, J. e JOHNSON MATTHEY INC. San Diego (EUA). Metal flake and use thereof. US 4859241. 22 de julho de 1989.

GUILBAULT, G. G.; LUBRANO, G. J.; An enzyme electrode for the amperometric determination of glucose. *Anal. Chim. Acta*. Amsterdã, n. 64, p. 439-455, 1973.

GUILBAULT, G. G.; MONTALVO JR, J. G.; A Urea-Specific Enzyme Electrode. *J. Am. Chem. Soc*, v. 91, n. 8, p. 2164-2165, 1969.

HAYASHI, Y.; MATSUI, T.; SHIGA, T.; AKASHI, K.; AKIYAMA, M.; KIMURA, T.; e ASAHI KASEI KOGYO KABUHIKI KAISHA, Osaka (Japão). Process for preparing silver salt of organic carboxylic acid. US 4273723, 16 de Junho de 1981.

HAY Jr., W. W.; OSBERG, I. M.; The "Eyetone" Blood Glucose Reflectance Colorimeter Evaluated for in Vitro and In Vivo Accuracy and Clinical Efficacy. *Clin. Chem*, v. 29, n. 3, p. 558-560, 1983

HEYROVSKÝ, J.; Elektrolysa se rtufovou kapkovuo kathodou. *Chemické listy*, v. 16, p. 256-264, 1922.

HICKLING, A.; Studies in electrode polarization. Part IV.- The automatic control of the potential of a working electrode. *Transactions of the Faraday Society*, v. 38, p. 27-33, 1942.

HIGGINS, IJ; HILL, HAO; PLOTKIN, EV; e GENETICS INTERNATIONAL, INC. Sensor for components of a liquid mixture. A61B 5/00. US 4711245. 7 de maio de 1984. 8 de dez. de 1987. Disponível em: <www.freepatentsonline.com/patent/4711245.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2013.

IKEDA Y.; TAJIMA, N.M.; MINAMI, N. I. Y.; YOKOYAMA, J.; ABE, M.; Pilot study of blood glucose using the Dextrostix-Eyetone system for juvenile-onset diabetes. *Diabetologia*, v. 15, p. 91-93, 1978.

INAGAKI, M.; TASHIRO, R.; WASHINO, Y.; TOYODA, M.; Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid. *J. Phys. Chem. Sol.*, v. 65, p. 133-137, 2004.

INTERNATIONAL Center of Diffraction Data. Disponível em:<<http://www.icdd.com>>. Acesso em: agosto de 2013.

JOST, E. e CHEMET CORPORATION; Attleboro (EUA). Method of making silver powder. US 4456473. 26 de julho de 1984.

KHALED, EL; HASSAN, H. N. A.; HABIB, I. H. I.; METELKA, R.; Chitosan modified screen-printed carbon electrode for sensitive analysis of heavy metals. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, p. 158-167, 2010.

KISSINGER, P. T.; FELICE, L. J.; RIGGIN, R. M.; PACHIA, L. A.; WENKE, D. C.; Electrochemical Detection of Selected Organic Componentes in Eluate from High-Performance Liquid-Chromatography. *Clinical Chemistry*, v. 20, n. 8, p. 992-997, 1974.

LEE, S. J.; HAN, S. W.; KIM, K.; Controlled growth of layered silver stearate on 2D and 3D surfaces. *ETRI Journal*. Coréia, v. 25, n. 6, p. 517-522, 2003.

LIU, H. T.; HE, P.; LI, Z. Y.; SUN, C. Y.; SHI, L. H.; LIU, Y.; ZHU, G Y.; LI, J. H.; An ionic liquid-type carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties. *Electrochem. Commun*, v. 7, p. 1357- , 2005.

MARTIN, F. W.; Polymer Thick Film: Updating today's technology. *Electronics*, v. 29, n. 8, p. 27-30, 1983.

MASCINI, M. A Brief Story of Biossensor Technology. In: Giardi, M. T. and Piletska, E. (Eds.). *Biotechnological Applications of Photosynthetic Proteins: Biochips, Biosensors and Biodevices*. : Landes Bioscience, 2006. cap. 2, p. 1-10.

MAST, RL e MILES LABORATORIES INC. Elkhart, Indiana. Test article for the detection of glucose. US 3298789. 17 de jan. de 1967. Disponível em: <www.freepatentsonline.com/patent/3298789.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2013.

MATTHEWS, D. R.; BOWN, E.; WATSON, A.; HOLMAN, R. R.; STEEMSON, J.; HUGHES, S.; Pen sized digital 30-second blood glucose meter. *The lancet*, v. 4, p. 778-779, 1987.

NAKAYOSHI, K.; HIROKI, I.; RYOTO, S.; KATSUTOSHI, M.; Chiba/Aichi (Japão). Silver-based powder, method of preparation thereof, and curable silicon composition. US 2006/0047043 A1. 02 de março de 2006.

NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L.; Eletrodos fabricados por “silk-screen”. *Química Nova*. Brasil, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.

NEWMAN, J. D.; TURNER, A. P. F.; Home blood glucose biosensors: a commercial perspective. *Biosens Bioelectron*, v. 20, n. 12, p. 2435-2453, 2005.

POHANKA, M.; SKLÁDAL, P.; KROČA, M.; Biosensors for biological warfare agent detection. *Def. Sci. J*, v. 57, p. 185–193, 2007.

PUNGOR, E.; SZEPESVARY, E., Voltammetric studies with silicone rubber-based graphite electrode. *Anal. Chim. Acta*. Amsterdã, v. 43, p. 289-296, 1968.

REEVES, M. L.; FORHAN, S. E.; SKYLER, J. S.; PETERSON, C. M.; Comparison of methods for blood glucose monitoring. *Diabetes Care*, v. 4, p. 404-406, 1981.

REN, R.; LENG, C.; ZHANG, S.; A chronocoulometric DNA sensor based on screen-printed electrode doped with ionic liquid and polyaniline nanotubes. *Biosens. Bioelectron*. v, 25, n. 9, p. 2089-2094, 2010.

RENNIE, I. D. B.; KEEN, H.; SOUTHERN, A.; A rapid enzyme-strip method for estimating blood-sugar. *Lancet*. v. 2, p. 884-886, 1964.

ROWE, A. A.; BONHAM, A. J.; WHITE, R. J.; ZIMMER, M. P. YADGAR, R. J.; HOBZA, T. M.; HONEA, J. W.; BEN-YAACOV, I.; PLAXCO, K. W.; CheapStat: An open source, “do-it-yourself” potentiostat for analytical and educational applications. *Plos One*, v. 6, n. 9, 2011. doi: 10.1371/journal.pone.0023783.

SADEGHI, S.; HEMMATI, M.; GARMROODI, A.; Preparation of Ag-Nanoparticles/Ionic-Liquid Screen-Printed Electrode and Its Application in the

Determination of Metronidazole. *Electroanalysis. Weinheim*, v. 25, n. 1, p. 316-322, 2012.

SCHER, H.; ZALLEN, R.; Critical density in percolation processes. *J. Chem. Phys.*, v. 53, p. 3759, 1970.

SCHERSTEN, B.; Clinical evaluation of a rapid enzyme strip method (Dextrostix) for blood glucose estimation. *Acta Med. Scand*, v. 178, p. 583-590, 1965.

SCHERSTEN, B.; KUHLE, C.; HOLLENDER, A.; ELKMAN, R.; Blood glucose measurement with Dextrostix and a new reflectance meter. *Br Med J*, v. 3, p. 384-387, 1974.

SCIENTIFIC-EQUIPMENT, obtido de <http://www.scientific-equipment.com/equipment-for-sale/general-purpose-lab/23a-blood-glucose-meter?ln=1343>, acessado em julho de 2013.

SEVERINGHAUS, J. W. Recent developments in blood O₂ and CO₂ electrodes. In: Woolmer, R (Ed.). A symposium on pH and blood measurements. London: Churchill, 1959. p. 126-142.

SEVERINGHAUS, J. W.; ASTRUP, P. B.; History of blood gas analysis. IV. Leland Clark's oxygen electrode. *J. Clin. Monit*, v. 2, n. 2, p. 125-139, 1986.

SHIM, J. S.; AHN, C.H.; Optical immunosensor using carbon nanotubes coated with a photovoltaic polymer. *Biosens. Bioelectron*, v. 15, n. 34(1), p. 208-214, 2012.

STEINBERG, M. D.; LOWE, C. R.; A micropower amperometric potentiostat. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 97, n. 2-3, p. 284-289, 2004.

ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J.; Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanalysis*, v. 21, n. 1, p. 7-28, 2009.

TABUCHI, K.; KATO, T.; NAMBA, K. e TDK ELECTRONICS CO. LTD. Tokyo. Silver-silver chloride electrode. JP 53-122706. 06 de out. de 1978.

TABUCHI, K.; KATO, T.; NAMBA, K. e TDK ELECTRONICS CO. LTD. Tokyo. Silver-silver chloride electrode. US 4270543. 02 de jun. de 1981.

TALLMAN, D. E.; SHEPHERD, G.; MACKELLAR, W. J. A wide bandwidth computer based potentiostat for fast voltammetry at microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 280, n. 2, p. 327-340, 1990.

THÉVENOT, D. R.; TOTH, K.; DURST, R. A.; WILSON, G. S.; Eletrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosens. Bioelectron*, v. 16, n. 1-2, p. 121-131, 2001.

TURKEVICH, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc*, v. 11, p. 55-75, 1951.

TURNER, P. F.; Biosensors: Past, Present and Future. Disponível em: <www.cranfield.ac.uk/health/researchareas/biosensorsdiagnostics/page18795.html> , acessado em 20 de jan. de 2013.

TYRAN, L. W. e E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Lewiston (EUA). Flake silver powders with chemisorbed monolayer of dispersant. US 4273583. 16 de Junho de 1981.

UPDIKE, S. J.; HICKS, J. P.; The enzyme electrode. *Nature*, v. 214, p. 986-988, 1967.

VO-DIHN, T.; CULLUM, B.; Biosensors and biochips: advances in biological and medical diagnostics. *Fresen. J. Anal. Chem*, v. 366, n. 6-7, p. 540-551, 2000.

WALKER, D. A. The Use of the Oxygen Electrode & Fluorescence Probes in Simple Measurements of Photosynthesis. Sheffield: The University of Sheffield, 1987. The Principle of Oxygen Measurement. p. 1-17.

WALTON, P. W.; O'FLAHERTY, M. R.; Gravimetric biosensors based on acoustic waves in thin polymer films. *Biosens. Bioelectron*, v. 8, n. 9-10, p. 401-407, 1993.

WATKINS, B. F.; BEHLING, J. R.; KARIV, E.; MILLER, L. L.; Chiral Electrode. *J. Am. Chem. Soc*, v. 97, n. 12, p. 3549-3550, p. 1975.

WRING, S. A.; HART, J. P.; Development of screen-printed carbon electrodes, chemically modified with cobalt phthalocyanine, for electrochemical sensor applications. *Analytica Chimica Acta*. Amsterdã, v. 231, p. 203-212, 1990.

WU, J.; MCLACHLAN, D. S.; Percolation exponents and thresholds in two nearly ideal anisotropic continuum systems. *Physica A.*, v. 241, p. 360, 1997.

YAMADA, S., SATO, H.; Some physical properties of glassy carbon. *Nature*, v. 193, p. 261-262, 1962.

YANG, N.; AOKI, K.; NAGASAWA, H.; Thermal metallization of silver stearate-coated nanoparticles owing to the destruction of shell structure. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 15027-15032, 2004.

ZALOKER-ZALOKER, obtido de <http://www.zaloker-zaloker.si/sl/novice/bayer-vec-kot-40-let-inovacij-na-podrocju-diabetesa/> , acessado em julho de 2013.

8. APÊNDICE

8.1 Apêndice A – Designs para a impressão de fotolitos para a produção de eletrodos impressos.

As figuras apresentadas em seguir apresentam as legendas aqui intituladas em função de cada figura ocupar exatamente o tamanho de uma folha A4, e expressam em tamanho real o design proposto. A tinta dielétrica, isolante é apresentada em azul claro para fins estéticos, pois, em fotolitos serigráficos necessitam que todas as impressões estejam em preto.

8.1.1 Máscara para preparo da impressão com tinta de grafite do modelo DS-110.

8.1.2 Máscara para preparo da impressão com tinta de prata do modelo DS-110.

8.1.3 Máscara para preparo da impressão com tinta de prata-cloreto de prata do modelo DS-110.

8.1.4 Máscara para preparo da impressão com tinta isolante do modelo DS-110.

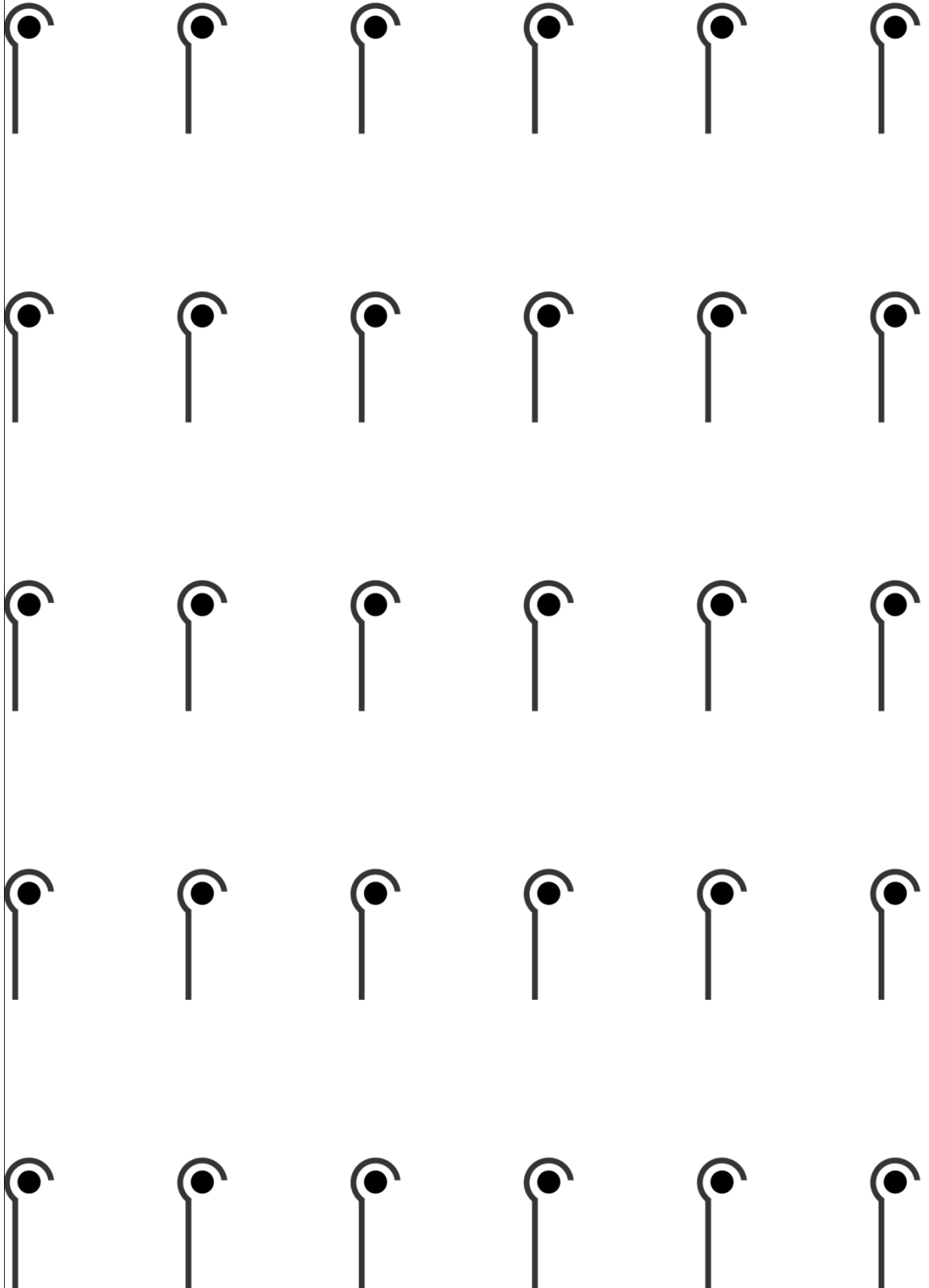
8.1.5 Visão geral do eletrodo DS-110 completo.

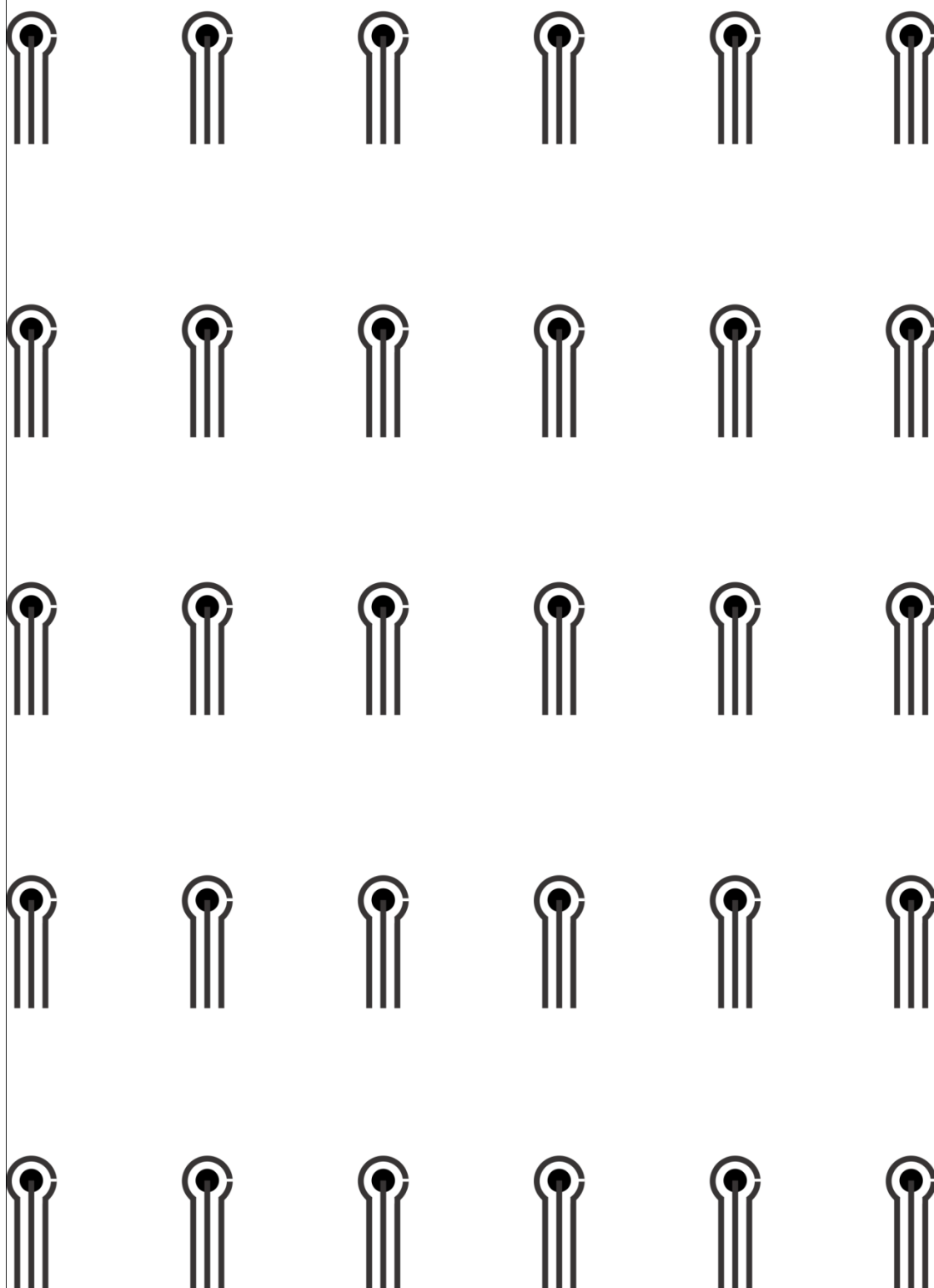
8.1.6 Modelo SX-001 (outro exemplo) completo.

8.1.7 Modelo T-02 (outro exemplo) completo.

8.1.8 Modelo T-18 (outro exemplo) completo.

8.1.9 Design da proposta de vários modelos diferentes.





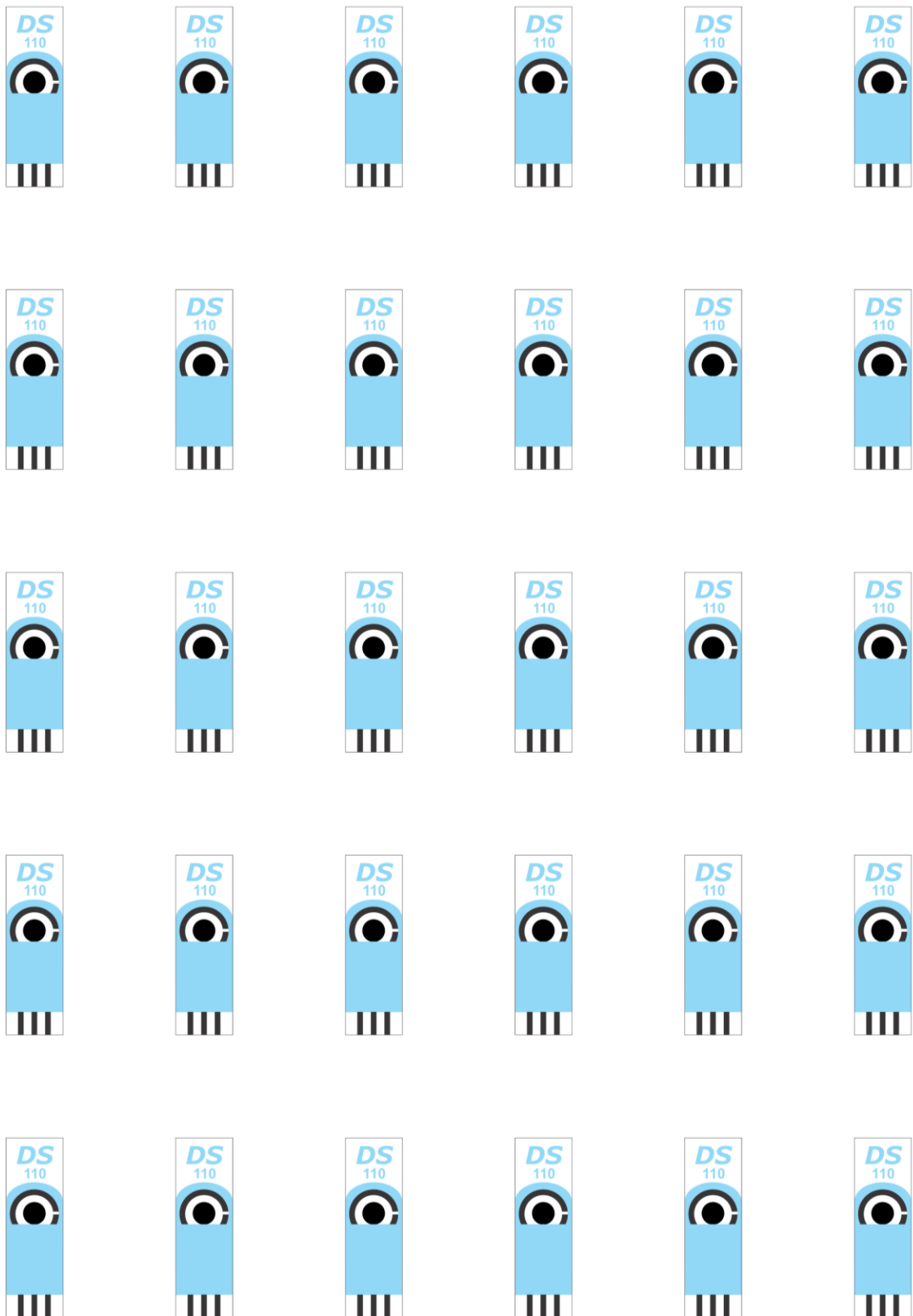
， ， ， ， ， ，

， ， ， ， ， ，

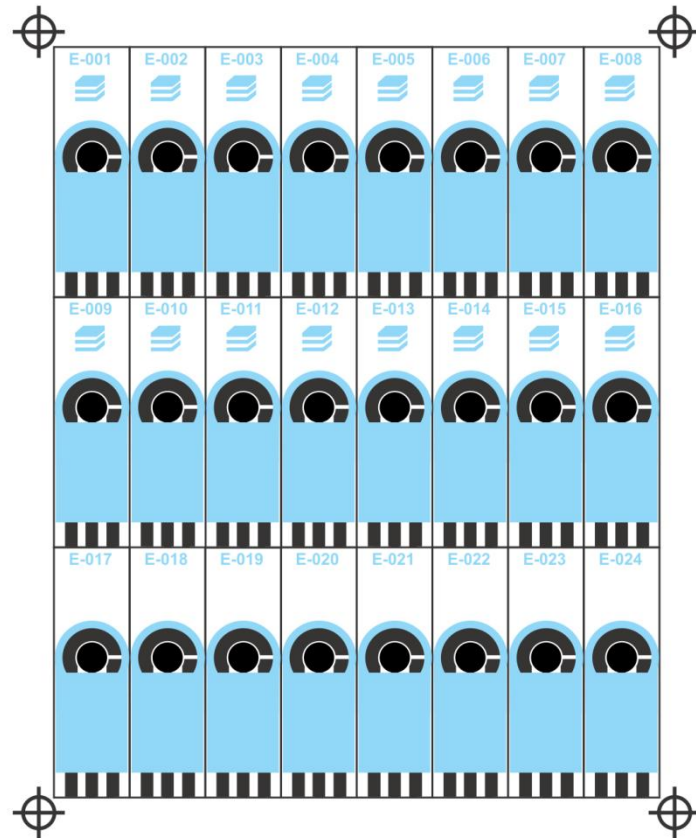
， ， ， ， ， ，

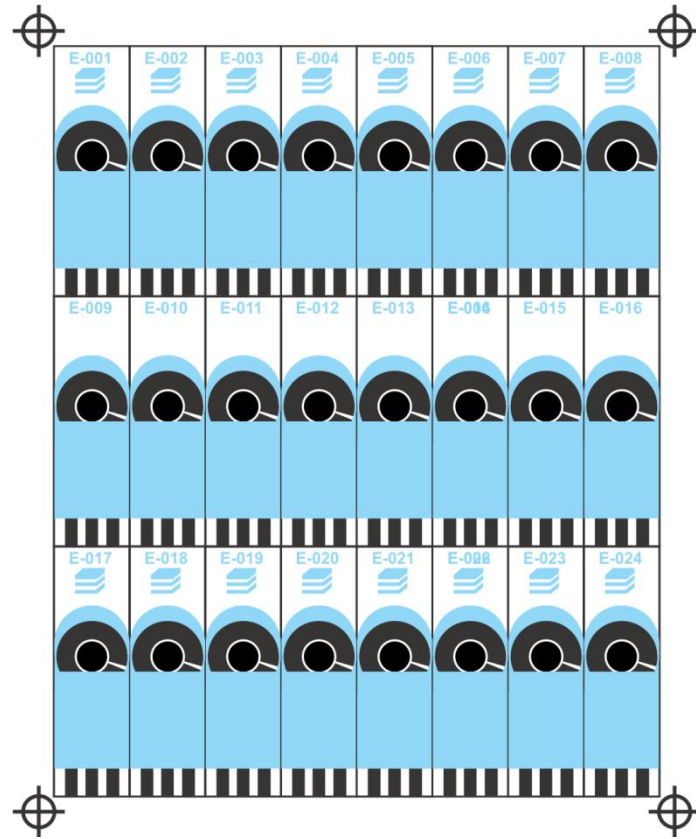
， ， ， ， ， ，

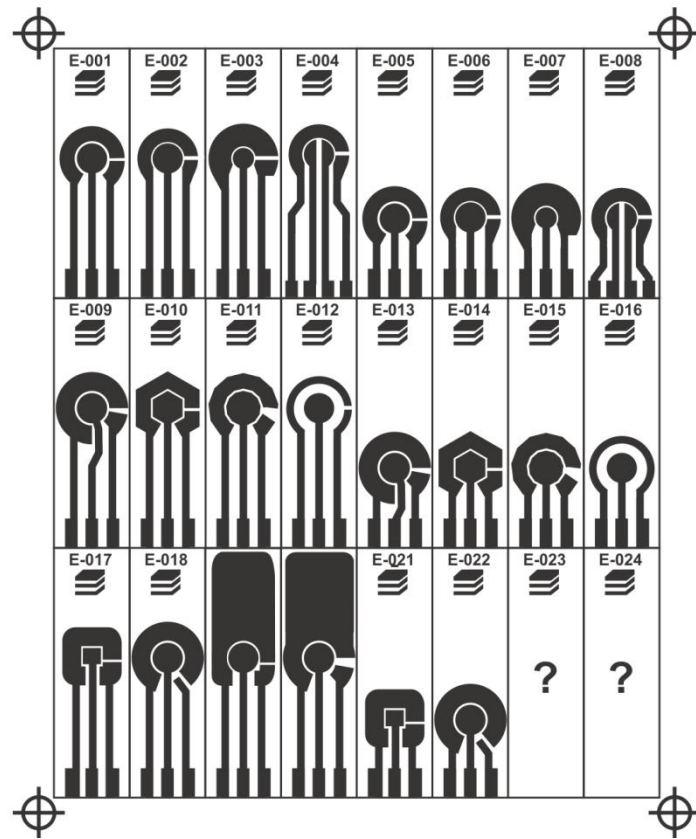
， ， ， ， ， ，











9. ANEXOS

9.1 Representação esquemática do sensor de oxigênio de Clark, retirado da patente US 2913386 (com descrição dos itens das figuras).

Nota: O Anexo 9.1, é uma tradução parcial, com adaptações, da patente US 2913386, de 1959, de autoria de L. C. Clark Jr., cujo conteúdo aqui disposto visa apenas elucidar os detalhes construtivos do dispositivo em questão, como auxiliar na compreensão da construção e compreensão do processo evolutivo de sensores químicos e biossensores. Maiores informações podem ser vistos no documento original, disponível eletronicamente no endereço: [HTTP://www.freepatentsonline.com/2913386.pdf](http://www.freepatentsonline.com/2913386.pdf)

Nov. 17, 1959

L. C. CLARK, JR

2,913,386

ELECTROCHEMICAL DEVICE FOR CHEMICAL ANALYSIS

Filed March 21, 1956

FIG-1

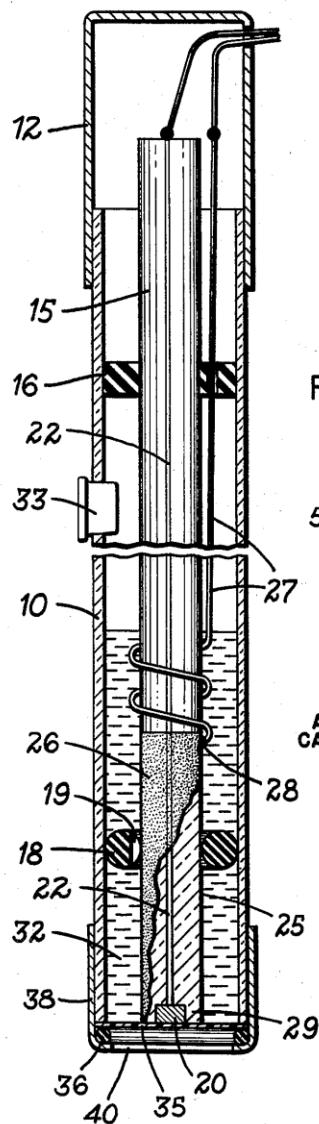


FIG-2

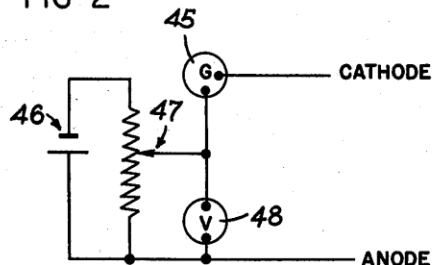


FIG-4

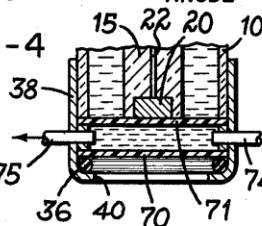
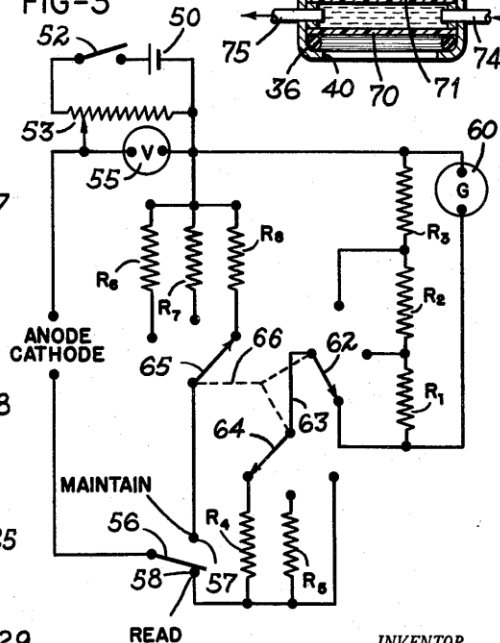


FIG-3



INVENTOR.

LELAND C. CLARK, JR.

BY

Marshall, Riebel, French & Bugg
ATTORNEYS

Descrição dos itens

Figura 1:

10 – Corpo tubular, formando uma câmara, fechada em sua extremidade superior, por:

12 – Tampa

15 – Haste isolada, acoplada coaxialmente por:

16 - Espaçador superior, semelhante à arruela;

18 – Anel inferior tipo espaçador, com:

19 – Fenda para promover a passagem de líquidos para a parte inferior da célula;

20 – Catodo em formato de botão, na extremidade da haste 15, de material condutivo apropriado, conectado a:

22 - a um fio condutor que se estende da extremidade inferior até além da extremidade superior da haste 15.

25 – Superfície inferior e externa da haste 15, revestida com:

26 – Material condutor apropriado, provendo um anodo, e:

27 – Cabo anódico que atravessa o espaçador superior 16, e fica enrolado em torno da superfície inferior 25, e é fixado apropriadamente em 25, por meio de:

28 – Conexão;

29 – Espessura da porção anular entre o anodo e o catodo, na extremidade inferior da haste 15, e é mantida em relação fixa predeterminada, cujo espaço diretamente abaixo desta porção anular atua como “ponte”, pela qual os íons são transferidos e a corrente elétrica percorre enquanto a reação ocorre na região diretamente abaixo, o catodo 20.

32 – Um material eletrolítico, preferencialmente uma apropriada solução tampão, é fornecido ao poço ao redor da parte baixa da haste 15 e por consequência à “ponte” supramencionada. Este poço mantém um fornecimento adequado de eletrólitos e assegura um fornecimento adequado de íons ao eletrodo apropriado, quando necessário para operação de uma célula polarográfica. Se quantidades adicionais de solução for necessária após um longo período de operação, tal solução pode ser adicionada conforme desejado diretamente por uma abertura na parede lateral do tubo 10, normalmente fechada por um:

33 - Tampão

O eletrólito, eletrodo, a “ponte”, os espaços reacionais são todos separados e eletricamente isolados do exterior do tubo por uma barreira seletivamente permeável provida por:

35 – Membrana, estendida do fim do tubo 10 e segurada por:

36 - Uma borracha selante, tipo “o-ring”, que recebe:

38 – Capa inferior em volta, possuindo:

40 – Abertura central relativamente grande que permite o contato entre a substância a ser analisada e a parte externa da membrana 35.

O espaço necessário entre a membrana 35 e o catodo 20 e a extremidade da haste inferior ao redor 29 pode ser obtido enrugando o espaço anular da face inferior da haste 29 para prover acesso do eletrólito ao catodo.

O material que a membrana 35 é formada varia de acordo com as propriedades do gás, solução ou outra composição que se deseja analisar. Por exemplo, no caso da detecção de oxigênio, o material da membrana 35 pode ser o polietileno que irá permitir a passagem de oxigênio ao interior da célula, enquanto formará uma barreira para as outras substâncias que iriam afetar as características elétricas da célula.

Figura 2:

O dispositivo da figura 2 visa a obtenção de uma tensão proveniente de uma bateria 46, ajustado adequadamente para aproximadamente 0,6V com o auxílio de um voltímetro 48 e um potenciômetro 46, acoplados em um galvanômetro para observações na variação da corrente que passa pela célula, a qual será proporcional a quantidade de substância que passa seletivamente pela barreira permeável (membrana 35).

45 – Galvanômetro

46 – Bateria

46 – Potenciômetro

48 - Voltímetro

Figura 3:

O dispositivo da figura 3 é similar ao da figura 2, e também visa a detecção de correntes que passam pela célula, no entanto, nesse circuito, é presente diversos resistores (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8), que através das variações nas possibilidades de ligações entre as chaves e cabos (56,57,58, 62, 63, 64,65 e 66), permitem a obtenção valores específicos de resistências que podem permitir a obtenção de correntes mais sensíveis em função de diferentes possibilidades de amostras, e conseqüentemente é um sistema apropriado a magnitudes variáveis na correntes elétrica percorrida na célula.

Figura 4:

É possível também prover uma barreira permeável somente às substancias desejadas passando um filme fino de fluido permeável seletivamente entre duas placas permeáveis ou membranas. A figura 4 mostra essa construção, a qual as placas 70 e 71 são acopladas em uma relação espacial, e a quantidade de fluido permeável seletivamente, como óleo de silicone, é passado entre essas placas por uma entrada 74 e por uma saída 75. A membrana 35 nessa barreira modificada funcionará nos mesmos propósitos da figura 1.

9.2 Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios⁵

⁵ Submetido em Setembro de 2013, como nota técnica à revista Química Nova.

**DIRETRIZES PARA A CONSTRUÇÃO DE UM MOINHO DE BOLAS PARA A
MOAGEM DE SÓLIDOS EM LABORATÓRIOS**

Lucas F. de Paula^{1*}, Alberth C. Alves¹, Heden C. S. Alves¹, Edimar Andrade Ribeiro²,
Ana Graci Brito Madurro¹; João M. Madurro¹

¹ Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia – LAFIP/Nanotec, Instituto de
Química, Bloco 3O, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila,
2121, 38408-100 Uberlândia – MG, Brasil.

² Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Bloco 1X, Av. João Naves
de Ávila, 2121, 38408-100 Uberlândia – MG, Brasil.

***msc_lucasferreira@yahoo.com.br**

ABSTRACT

In this work we show how build a low cost and great quality ball mill for obtain fine divided powders, aiming present guidelines to reach best results in milling process. This equipment allows us to adjust the size of the mill in order to process different amounts of material. This article discusses the construction of the mechanical and electric parts of the equipment to achieve increased efficiency, the choice of milling medium, and frequently problems found in homemade ball mills.

RESUMO

No presente trabalho exibiu-se a construção de um moinho de bolas de alta qualidade e baixo custo para a obtenção de pós finamente divididos, apresentando diretrizes que visem a obtenção de melhores resultados no processo de moagem. Esse equipamento possibilita o ajuste no tamanho do moinho visando o processamento de quantidades variáveis de material. Discutiu-se o dimensionamento da parte mecânica e elétrica do equipamento visando obter-se maior eficiência, a escolha do meio de moagem, e problemas freqüentes observados em moinhos de bola do tipo “homemade”.

PALAVRAS-CHAVE: Moínho de bolas, meios de moagem, pós finamente divididos, síntese de nanotubos de carbono.

INTRODUÇÃO

Em função do crescente aumento do número de trabalhos voltados à nanotecnologia, diferentes necessidades experimentais voltadas ao preparo de novos materiais mostram-se emergentes. Muitos dos materiais sólidos empregados nestas abordagens, normalmente produzidos em pequena escala, requerem em suas aplicações finais a utilização de uma fina granulometria.

Um moinho de bolas universal, representado na Figura 1, é um dispositivo que, por meio de rotação, promove a sucessiva colisão de esferas, responsáveis pela quebra progressiva de um determinado material, reduzindo-o em partículas menores. Esse dispositivo também pode ser empregado para uma eficaz homogeneização de misturas.

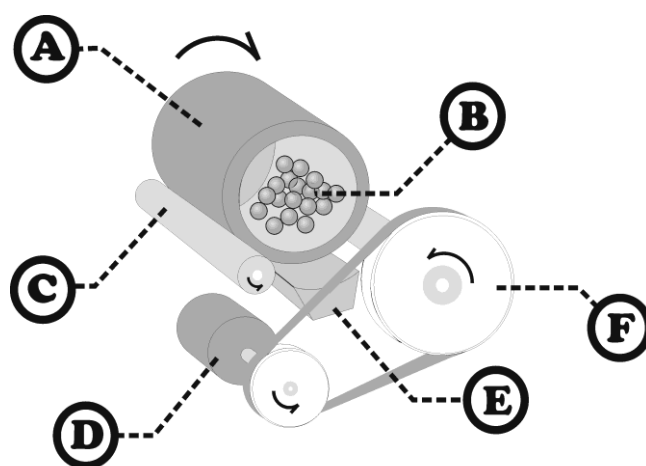


Figura 1: Moínho

A moagem pelo uso de um moinho de bolas é uma técnica tradicional no processamento de pós, frequentemente utilizada para a redução do tamanho de partículas, ou para a mistura de diferentes materiais¹. A técnica é amplamente utilizada nos trabalhos industriais e laboratoriais no processamento de fármacos, minérios, fertilizantes, alimentos, metais, tintas, argamassas, materiais refratários, cerâmicas, óxidos, catalisadores, e diversos outros produtos.

Alguns materiais nanotecnológicos, como nanotubos de carbonos, e partículas nanométricas de óxidos, nitretos, hidretos e carbetos também têm sido confeccionados por uma variante deste gênero, chamada de moinho de bolas de alta energia^{2,3}. Nesta situação, utiliza-se longos regimes de operação e ímãs próximos ao moinho visando a obtenção de maiores energias de impacto das colisões entre as esferas em função da atração esfera metálica – magneto.

Assim como a trituração de materiais, observa-se que o moinho de bolas também é utilizado como reator para sínteses sem solvente (i.e., “*solvent free*”)^{4,5,6}. Em alguns casos pode-se adicionar ao moínho determinados fluidos que favoreçam o processo de moagem. Esse procedimento é também chamado de moagem por via úmida. A eficiência de ambos os processos depende de vários aspectos, mas normalmente observa-se que a moagem via úmida apresenta produtos de menor granulometria do que aqueles processados por via seca^{7,8}.

Como a construção de baixo custo de um destes dispositivos mostra-se aparentemente simples, ocorre de indústrias e laboratórios confeccionarem suas próprias versões de moinhos de bolas, as quais nem sempre apresentam adequadas características de trabalho, baixas eficiências e alta contaminação de produtos finais. Assim, o presente trabalho visou apresentar detalhes da construção de um moinho de bolas para o processamento em pequena escala (0,5 – 3,5 Kg), bem como

diretrizes que auxiliem a construção de equipamentos deste tipo exibindo alta qualidade, eficiência e longa durabilidade.

PARTE EXPERIMENTAL

Meio de moagem

Visando a minimização de resíduos de moagem na amostra final, é interessante que o jarro e as esferas de um moinho sejam confeccionados com o mesmo material, e, além disso, é importante que este material seja mais duro que a amostra. Têm se observado que alguns moinhos são montados de forma que o jarro seja de polietileno de alta densidade e as esferas de aço. Apesar destes materiais serem de fácil acesso, essa utilização deve ser evitada por aqueles que desejarem um mínimo de resíduo de moagem no material final, uma vez que essa diferença de dureza culmina em riscos do material menos duros, desgastando-o e contaminando o produto final.

A tabela 1 mostra os valores de dureza e densidade de alguns materiais, na escala mohs, os quais podem servir de referência para a escolha de alguns destes materiais. Sabe-se que sólidos de maior densidade favorecem a eficiência do processo de moagem em função da esfera densa causar maior impacto sob o material durante a queda (i.e., maior energia de colisão).

Tabela 1: Alguns materiais empregados para a moagem com moinhos de bolas.

<i>Material</i>	<i>Composição</i>	<i>Dureza (mohs)</i>	<i>Densidade (g.cm⁻³)</i>
-----------------	-------------------	----------------------	--------------------------------------

Vidro	Variável	5,5-7 ^{7,8,9}	2,4-2,8 ^{8,9,10}
Aço Inox [*]	Fe:C:Cr:Ni;	5,5-6	8
Ágata	SiO ₂	6,5 ¹⁰	2,5-2,7 ¹⁰
Porcelana	Variável	6-8 ^{**}	2,6 ^{**}
Zircônia	ZnO ₂	6,5 ¹⁰	5,7 ¹⁰
Alumina	Al ₂ O ₃	8-9 ¹⁰	3,97 ¹⁰
Carbeto de Tungstênio	CW	9 ¹⁰	14-15 ¹⁰

* Para o aço inox AISI 304, bastante difundido no comércio/indústria, sua dureza na escala rockwell B é aproximadamente 80¹¹.

** Valores obtidos pela média ponderal de suas composições.

Dos materiais citados, os jarros e esferas de porcelana, apresentam um custo benefício atraente, tendo uma dureza suficiente para a moagem de diversos materiais e, por essa razão, nesta aplicação, foram utilizados jarros de porcelana de 1, 3 e 5 Litros (Chiarotti, São Paulo, Brasil), juntamente com esferas de porcelana de 13, 19 e 25 mm e ferragens apropriadas para a vedação do jarro, todos obtidos desta mesma empresa.

Visando a obtenção de melhores resultados, o volume de amostra e esferas inseridas, deve estar próximo à 50% do volume do jarro. Além disto, a quantidade de esferas adequada para uma moagem sob maior eficiência está próxima à 20% do volume total. Por essa razão, um jarro normalmente suporta adequadamente cerca de 30% em volume de amostra.

Velocidade de rotação

Caso a velocidade rotação de um moinho venha a exceder a determinadas magnitudes, o meio de moagem começa a centrifugar-se e então as esferas irão cair sobre as outras, reduzindo drasticamente a eficiência do sistema. Assim, a velocidade crítica (V_c), em RPM, para um moinho de bolas pode ser calculada por:

$$V_c = \frac{60}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R-r}}$$

; onde g é a força da gravidade (981 cm/s^2), R é o raio do moinho em centímetros, e r o raio das esferas de moagem em centímetros.

Considerando a utilização de esferas com raio de 0,65 cm e um moinho de raio 7,5 cm, sabe-se que a velocidade crítica é aproximadamente 114 RPM. Como é recomendado trabalhar-se com velocidades de cerca de 60-70 % da velocidade crítica, uma velocidade razoável de trabalho seria entre 68 e 80 RPM.

Escolha do motor

A escolha de um motor para o moinho requer alguns cuidados especiais, visando à obtenção de melhores rendimentos e o correto dimensionamento do sistema. Por exemplo, nesta aplicação, a utilização de um motor de corrente alternada, monofásico, de regime contínuo, de baixa rotação mostra-se uma escolha bastante adequada. Motores de corrente alternada estão disponíveis para potências maiores, a custos mais acessíveis.

Um motor de um moinho de bolas deve ser preferencialmente de regime contínuo, o que significa que ele opera realizando trabalho durante muito tempo, mantendo sua temperatura sob equilíbrio. Motores assim são também denominados

de S1 segundo a norma NBR 17094 parte 2 da ABNT¹². Essa característica é muito importante, pois algumas amostras necessitam de altos períodos de moagem até a obtenção da granulometria desejada. Nos moinhos de bola de alta energia essa característica é crítica em função das amostras frequentemente necessitarem de processamento em regimes de 200 horas ou superiores².

Têm sido observado que algumas construções do tipo *homemade*, ou mesmo modelos comerciais de moinhos de baixa qualidade, às vezes reutilizam motores de outros equipamentos tais como furadeiras, parafusadeiras, tanquinhos, máquinas de lavar, que não são de regime contínuo, e, por essa razão, tempos de moagens elevados normalmente tendem a aquecer demasiadamente o motor, prejudicando seu tempo de vida, ou mesmo danificando-o.

A escolha de um motor monofásico ocorreu uma vez que instalações trifásicas não são muito comuns em laboratórios, farmácias, pequenas indústrias e empresas. Os motores monofásicos comumente apresentam 2 ou 4 pólos, também conhecidos como motores de alta ou baixa rotação, respectivamente. Os motores de 4 pólos apresentam velocidades de rotação próximas a 1750 RPM e, portanto, a redução de velocidade para a calculada, aproximadamente 40 - 80 RPM, torna-se muito mais simples.

Para se definir a potência do motor é necessário conhecer o torque que será exigido pela carga, ou a curva de carga do equipamento. Uma estimativa segura para se calcular o torque necessário é admitindo a situação na qual toda a carga do moinho encontrasse na extremidade lateral exemplificada na Figura 2. Nesta situação, o torque máximo é requerido, em função do centro de massa estar deslocado totalmente na lateral do moinho, e se encontra a uma distância igual ao

raio do moinho. Assim, se o motor se adequar a essa situação, todas as situações de menor demanda de torque serão satisfeitas.

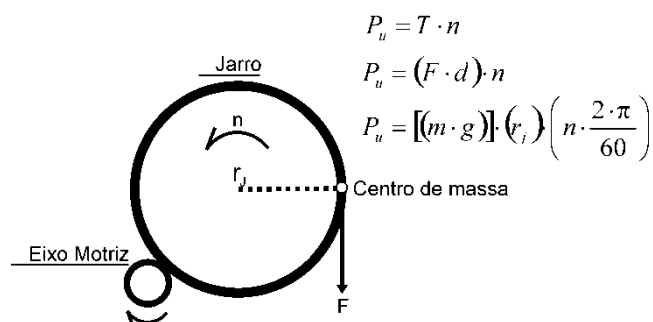


Figura 2: Cálculo utilizado para obtenção da potência necessária ao sistema. P é a potência útil em watts, m é a massa, em Kg, do sistema (jarro, esferas e amostra), g é a aceleração da gravidade em m.s^{-2} , r_j o diâmetro em metros do jarro, e n a rotação do jarro, em RPM.

Calculou-se para um jarro de porcelana de 5 Litros, dotado de esferas e material para moagem, totalizando 23,8Kg, rotacionado a 42 RPM, uma potência necessária de 141,6W, e à essa potência, admitiu-se mais 10% para possíveis perdas no sistema, e 20% para sobredimensionamento, obtendo-se assim uma potência de 187W. Assim, um motor de 1/3 de cv, de 85% de eficiência (i.e., 208W) mostra-se adequado para o acionamento do moinho.

Utilizou-se neste trabalho um motor de corrente alternada, monofásico, com capacitor de partida, potência de 1/3 de CV, regime contínuo - S1, tensão 220V, 4 pólos, 1750 RPM.

Redução de velocidade

Optamos neste trabalho por reduzir a velocidade do motor para o moinho pelo uso de polias trapezoidais (também conhecidas como polias em “V”) de alumínio com correia lisa. Estas polias tem um custo acessível, e não apresentam perdas significativas de potência.

A correia de perfil padrão tipo A (trapezoidal) é bastante comum, se aplica melhor à polias menores e é mais adequada à transmissões de movimentos de menor potência (< 3,5 cv) como é o caso deste moinho. O uso de correias de perfis menores não é recomendado, pois, podem exigir o uso de várias correias, tornando o sistema mais caro e menos simples. O dimensionamento adequado da redução das velocidades foi realizado pela relação velocidade angular/diâmetro:

$$D_1 \cdot n_1 = D_2 \cdot n_2$$

Assim, conforme mostrado na Figura 2, utilizamos uma polia menor de 50 mm de diâmetro acoplada ao motor, para uma polia maior de 250 mm de diâmetro, reduzindo a velocidade de 1750 para 350 RPM (1:5) no eixo do moinho.

Utilizamos como eixo do moinho uma barra maciça de aço trefilado, revestida de borracha totalizando 33 mm de diâmetro. Esse eixo transmite o movimento ao jarro do moinho em um sistema conhecido como roda de atrito, e assim, constitui também em uma segunda redução de rotação. Como os diâmetros dos jarros utilizados foram de 190, 240 e 275 mm, a velocidade de rotação foi reduzida para 60, 48 e 42 RPM, respectivamente, e, encontram-se abaixo da velocidade crítica de moagem, previamente calculada.

Visando a livre rotação do eixo do moinho, foi acoplado às extremidades rolamentos de esferas e mancais de suporte para a fixação desta estrutura à carcaça metálica do moinho.

Estrutura Metálica

As estruturas de suporte do moinho foram construídas de chapas ou perfis metálicos, pois a utilização de madeira compensada ou aglomerados de fibra de madeira de média densidade (MDF), pode não resistir à vibração gerada pelo sistema em funcionamento, uma vez que se deseja ter um equipamento de alta durabilidade. A estrutura metálica proposta visa adequar-se à possibilidade de pouco instrumental de usinagem mecânica.

Uma chapa de aço nº 12, de 1400 mm de comprimento e 530 mm de largura, foi dobrada a 15 mm de suas extremidades, num ângulo de 90°. A peça obtida é similar à exibida na figura 3C. A essa chapa realizou-se dois cortes, para obtenção de duas chapas com comprimento de 400 mm e uma chapa com comprimento de 600 mm. Efetuou-se a soldagem de duas cantoneiras nas chapas de 400 mm visando suportar a chapa de 600 mm. A peça resultante tem um perfil estilo “H”, similar à exibida na figura 3B.

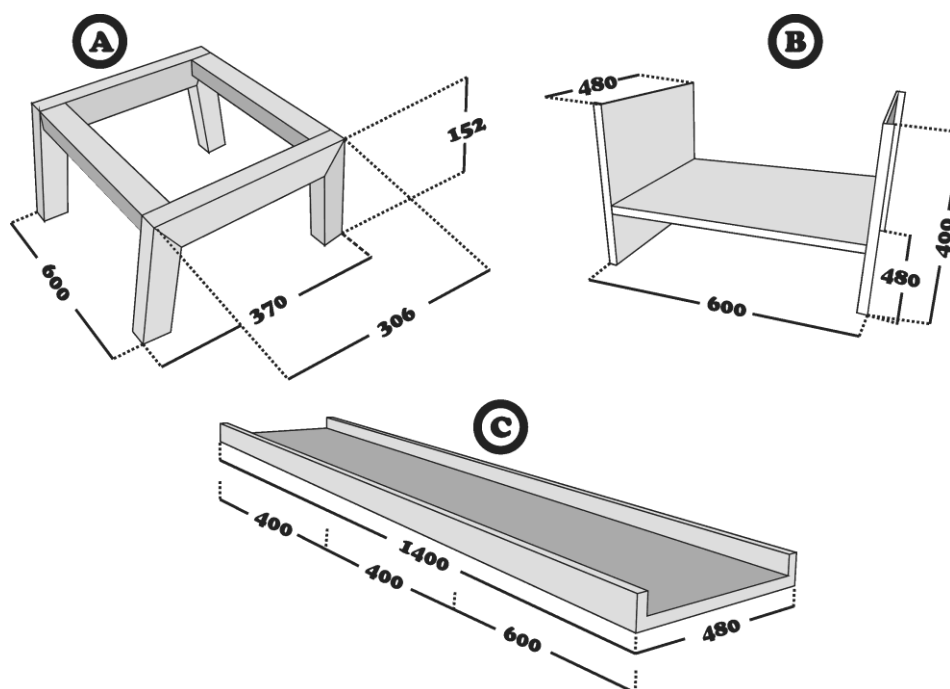


Figura 3:

Montagem do moinho

Utilizou-se dois eixos acoplados ao moinho, um deles foi acoplado a polia e será designado por eixo motriz, o outro apenas tem a função apoiar o jarro, e foi designado eixo secundário. O eixo secundário foi acoplado à estrutura metálica por meio de rasgos que possibilitam seu deslocamento horizontal, permitindo a inserção de jarros de variados tamanhos.

Ajustou-se suportes ou “pés” antivibracionais, que além de sua função trivial, permitem o nivelamento do moinho em superfícies irregulares sem deslocamentos indesejados.

O motor foi inserido de cabeça para baixo, e de baixo da chapa central, e, acoplado de forma que seu próprio peso esticasse a correia. Para isto acoplou-se o motor a uma dobradiça reforçada, conforme a Figura 4A.

Visando a proteção elétrica do motor, utilizou-se uma chave de partida magnética WEG, modelo PDWM, cujo relê foi ajustado para o desligamento acaso a corrente de pico ultrapassasse a 60% da faixa de trabalho. Assim, na eventualidade do eixo travar, o motor demandaria mais corrente e o sistema desarmaria evitando danos ao motor. A figura 4 mostra o moinho com a montagem de todos os critérios supramencionados.



A



B

Figura 4:

Resultados

O equipamento confeccionado foi utilizado na moagem de prata metálica em pó, visando à obtenção de flocos de prata – principal matéria prima para o preparo de tintas condutoras de eletricidade, cuja área superficial é o advento tecnológico crítico. Nesta proposta inseriu-se 200g de prata em pó (Figura 5A) produzida pela redução de sais de prata em solução, de granulometria inferior a 6 micrômetros. Os

flocos obtidos (Figura 5B) após 24 horas de moagem apresentou área superficial média de 1,2541 m²/g, granulometria inferior à 15 µm, atingindo parâmetros adequados para aplicações tecnológicas.

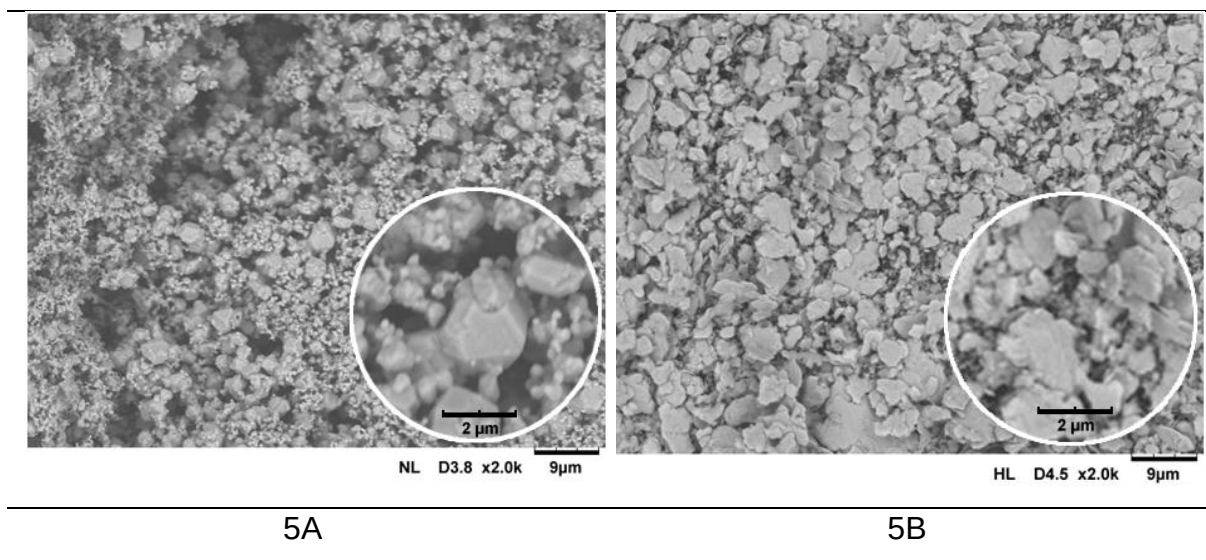


Figura 5: Imagens de MEV com magnificação de 2000x, evidenciando a transformação morfológica do pó de prata micronizada (5A) e sua respectiva forma de floco (5B), após a moagem em via úmida, por 24h, com estearato de prata. Os insertos apresentam magnificação de 10.000x.

O preparo do grafite em pó para a produção de nanoestruturas de carbono também mostrou-se interessante. Nesta aplicação, 300g de grafite comercial de diâmetro médio de 100µm, foram submetidos à moagem por via úmida, por 12 horas, resultando em partículas de diâmetro médio de 27µm, conforme observado em análise granulométrica por difração laser em um granulômetro Malvern Mastersizer 2000, dispersas em água. Romero¹³ relata que partículas de grafite inferiores à 40µm são adequadas à obtenção fulerenos C₆₀ - C₇₀ e nanotubos de carbono de parede simples, por pirólise em plasma de hélio.

O moinho atende adequadamente às demandas laboratoriais, já se encontra funcionamento por mais de 2 anos, apresentando baixas margens de contaminação, robustez, alta qualidade, sendo sua construção de baixo custo e fácil manutenção.

CONCLUSÕES

A construção de um moinho de bolas é possível de ser realizada a baixo custo de produção. O moinho produzido mostra-se adequado a redução granulométrica de diversos materiais sólidos, como os nanotubos de carbono. Sabe-se que moinhos deste tipo são eficientes misturados quando as esferas empregadas apresentam o mesmo tamanho.

A construção deste moinho pode ser direcionada a moagem de materiais específicos de alta dureza, sendo que este apresentado efetua moagens adequadas em materiais de dureza inferior a 6 Mohs.

O trabalho pode ser aplicado também como diretriz ao preparo de aulas práticas no ensino de ciências dos materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à WEG equipamentos elétricos pelas valiosas informações cedidas para o desenvolvimento deste trabalho. Os autores também são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e

à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1 – Rubio, N.; Fabbro, C.; Herrero, M. A.; de la Hoz, A.; Meneghetti, M.; Fierro, J. L.; Prato, M.; Vázquez, E.; Ball-milling modification of single-walled carbon nanotubes: purification, cutting, and functionalization. *Small*. 2011, 7(5), 665.

2 - Chen, Y. Em *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in chemistry, physics, materials sciences and device applications*; Dai, L.; ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2006, part I, cap 3.

3 - Soni, P. R.; *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*, 1st ed., Cambridge International Science Publishing: Cambridge, 2001.

4 – Bernhardt, F.; Trotzki, R.; Szuppa, T.; Stolle, A.; Ondruschka, B.; *Beilstein Journal of Organic Chemistry* (2010), doi: 10.3762/bjoc.6.7.

5 – Tullberg, E.; Peters, D.; Frejd, T.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 3778.

6 – Rodríguez, B.; Bruckmann, A.; Bolm, C.; *Chemistry – A European Journal* **2007** 13, 4710.

7 – Dana, J.; Hurlbut, C.; Manual de Mineralogia, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos

8 - <http://www.eastern.net.cn/Glass%20Beads.html>, acessado em Julho de 2013

9 - <http://www.hindustanglassbeads.com/products.htm>, acessado em Julho de 2013.

10 – Shackelford, J. F. and Alexander, W., CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.

11 - http://www.euro-inox.org/pdf/map/Tables_TechnicalProperties_EN.pdf, acessado em Julho de 2013.

12 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 17094: informação e documentação: referência – elaboração. Rio de Janeiro, 2000.

13 – Romero, J. G. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2002.

9.3 Pedidos de depósitos de patentes.

9.3.1 Método de preparo de flocos de prata

9.3.2 Composição e método de preparo de tinta condutiva de prata

9.3.1 Método de preparo de flocos de prata

INPI INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 29/05/2012 01:41:20001:80
 16:10 DEBNS

 BR 10 2012 012879 9

< Uso exclusivo do INPI >

Espaço reservado ao protocolo
Espaço para etiqueta

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:
 O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. Depositante (71):

1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 1.2 Qualificação: INSTITUIÇÃO PÚBLICA DE ENSINO OU PESQUISA
 1.3 CNPJ/CPF: 25648387-0001/18
 1.4 Endereço Completo: Av. João Naves de Ávila 2121, Reitoria, Uberlândia - MG
 1.5 CEP: 38408-100 1.6 Telefone: 34 3239-4373 1.7 Fax: 34 3239-4377
 1.8 E-mail: diretoria@intelecto.ufu.br

☒ continua em folha anexa

2. Natureza: ☒ Invenção ☐ Modelo de Utilidade ☐ Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: PATENTE DE INVENÇÃO

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):
 "MÉTODO DE PREPARO DE FLOCOS DE PRATA"

☐ continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido Nº _____ Data de Depósito: _____

5. Prioridade: ☐ interna ☐ unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

País ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

6.1 Nome: ANA GRACI ERITO MADURRO
 6.2 Qualificação: PROFESSORA/UFU 6.3 CPF: 679.252.206-04
 6.4 Endereço completo: Av. Dr. MISAEL RODRIGUES DE CASTRO, 441, Uberlândia - MG
 6.5 CEP: 38408-184 6.6 Telefone: 6.7 Fax:
 6.8 E-Mail: agbruto@igq.faz.ufu.br

☒ continua em folha anexa

INPI INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 29/05/2012 01:41:20001:80
 16:10 DEBNS

 52400 033793/2012-86

INPI Formulário 1.01 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 1/2)

9.3.2 Composição e método de preparo de tinta condutiva de prata



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PROTEGE SUAS INVENÇÕES

21/01/2013 14:00 DEMO



BR 10 2013 001459 1

Espaço reservado ao protocolo

< Uso exclusivo do INPI >

Espaço para etiqueta

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:
O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 1.2 Qualificação: INSTITUIÇÃO PÚBLICA DE ENSINO OU PESQUISA
 1.3 CNPJ/CPF: 25648387-0001/18
 1.4 Endereço Completo: Av. João Naves de Ávila 2121, Reitoria, Uberlândia - MG
 1.5 CEP: 38408-100 1.6 Telefone: 34 3239-4978 1.7 Fax: 34 3239-4977
 1.8 E-mail: diretoria@intelecto.ufu.br

☒ continua em folha anexa

2. Natureza: ☒ Invenção ☐ Modelo de Utilidade ☐ Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: **PATENTE DE INVENÇÃO**

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):
 "COMPOSIÇÃO E MÉTODO DE PREPARO DE TINTA CONDUTIVA DE PRATA"

☐ continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido N° _____ Data de Depósito: _____

5. Prioridade: ☐ interna ☐ unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

País ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

6.1 Nome: JOÃO MARCOS MADURRO
 6.2 Qualificação: PROFESSOR/UFU 6.3 CPF: 049.065.108-66
 6.4 Endereço completo: Av. Dr. Misael Rodrigues de Castro 441, B. Santa Mônica
 6.5 CEP: 38408-184 6.6 Telefone: 34 3239-4442 6.7 Fax: _____
 6.8 E-Mail: jmadurro@ufu.br

☒ continua em folha anexa



21/01/2013 14:00 DEMO



52400.003610/2013-89

Formulário 1.01 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 1/2)