



UNIVERSIDAD DE BURGOS

Departamento de Química
Área de Química Analítica

TESIS DE MÁSTER

***“ESTUDIO DE SENSORES
ELECTROQUÍMICOS
FLEXIBLES”***

**MÁSTER EN QUÍMICA AVANZADA
ESPECIALIDAD EN NUEVOS MATERIALES**

Autora: Julia Bujes Garrido

Tutoras: M^ª Julia Arcos Martínez / M^ª Asunción Alonso Lomillo

Línea de investigación: Sensores electroquímicos

Burgos, Febrero 2013

ÍNDICE

1.- Introducción	2
2.- Fundamento Teórico y Antecedentes Bibliográficos	2
2.1.- Sensores electroquímicos	2
2.1.1- Electroodos serigrafados.....	2
2.2.- Sensores electroquímicos flexibles.....	3
2.2.1.- Sensores electroquímicos textiles	6
3.- Materiales, Equipos y Software.	8
4.- Fabricación de Electroodos Serigrafados de Carbono sobre Tejidos y Material Flexible	9
5.- Estudio de Adherencia y Conductividad de los Electroodos Serigrafados	14
6.- Caracterización de los Electroodos Serigrafados	14
7.- Comparación de Electroodos Serigrafados Convencionales con Electroodos Serigrafados Flexibles	16
8.- Conclusiones	19
9.- Referencias	21

1.- INTRODUCCIÓN

Los últimos avances en sensores electroquímicos conducen a novedosas metodologías de fabricación y mejoras en las técnicas de análisis que hace que los sensores electroquímicos sean susceptibles de ser integrados en distintos sistemas de monitorización. Estos sensores son capaces de ofrecer información sobre diferentes factores en tiempo real, por ejemplo, información sobre la salud de la persona que lleva el sensor, pero también información sobre el entorno, como la contaminación que le rodea o si existe alguna clase de peligro químico. Otra de sus aplicaciones en desarrollo es el envasado inteligente, que permite incorporar en los envases sistemas para monitorizar y comunicar información útil de las propiedades y/o estado del alimento envasado.

En este trabajo se detalla la fabricación de sensores electroquímicos sobre distintos sustratos flexibles, así como el estudio de su conductividad y la adherencia de las tintas utilizadas en la fabricación a los distintos sustratos. Los sensores así producidos se caracterizan posteriormente en términos de repetitividad y reproducibilidad y, por último, se presenta un estudio de comparación de la sensibilidad de los electrodos fabricados respecto a la de los convencionales, mediante un test de hipótesis de región conjunta.

2.- FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1.- Sensores electroquímicos

Hoy en día, el desarrollo de sensores químicos se presenta como una de las áreas más activas de la química analítica. Entre los sensores químicos, los electroquímicos, en los que el elemento transductor basa su respuesta en la medida de una propiedad eléctrica generada en un sistema electroquímico (potencial, corriente, relación de corriente-potencial), son los más estudiados [1]. Según la técnica electroquímica utilizada, se dividen en conductimétricos, potenciométricos y amperométricos. Este tipo de transductores se caracteriza por su robustez, su sencilla y económica fabricación, su amplio rango de linealidad y cortos tiempos de respuesta.

2.1.1- Electrodos serigrafiados

La utilización de los sensores electroquímicos en muchas áreas de análisis ha requerido una mejora en las carencias que los electrodos convencionales presentaban: mala reproducibilidad, tareas de limpieza o recuperación tediosas.

La miniaturización de los electrodos y las posibilidades de fabricación de electrodos con carácter desechable surgidas en los últimos años, se presentan como una atractiva alternativa a la utilización de electrodos convencionales. Entre este tipo de dispositivos destacan los electrodos serigrafiados (SPEs), caracterizados por:

- Proporcionar una gran flexibilidad en el diseño del electrodo en cuanto a su distribución espacial, forma y área.
- Ser desechables, por lo que se eliminan tareas de limpieza.

- Presentar mayor reproducibilidad.
- Disponer de una amplia gama de materiales para su fabricación.
- Tener bajo coste en su producción.
- Ser viables para la realización de análisis in situ.
- Ser susceptibles de numerosas modificaciones que dan lugar, por ejemplo, a la fabricación de biosensores.

Teniendo en cuenta las ventajas de los dispositivos fabricados con la tecnología serigráfica, y considerando que sus aplicaciones están al mismo nivel que las de los electrodos convencionales, se presenta un gran campo de investigación basado en este tipo de electrodos.

En la fabricación de este tipo de dispositivos, las distintas tintas que definen las partes funcionales del sensor se depositan secuencialmente sobre un sustrato o material soporte. El sustrato debe de ser inerte y de bajo coste, puesto que son dispositivos desechables y de un solo uso. Algunos materiales utilizados con este propósito son PVC, cerámicos, policarbonatos, nitrocelulosa o fibra de vidrio.

En general, las pastas se pueden dividir en conductoras y aislantes [1, 2]. Las pastas conductoras están hechas de una base de resina (epoxi, alquímica, acrílica, poliuretánica o fenólica) disuelta en un disolvente orgánico (alcohol, acetona, etc). en la que se dispersa el material conductor que puede ser, por ejemplo, Ag/AgCl en el caso de los electrodos de referencia o polvo de grafito, oro, platino, etc., para los electrodos de trabajo. Por otro lado, las tintas dieléctricas que forman la parte aislante del sensor están hechas de material polimérico o cerámico [2].

El electrodo está listo para su uso después de pasar el proceso de curado de las tintas, que se lleva a cabo a temperatura ambiente, por radiación ultravioleta o por curado térmico. El curado a temperatura ambiente es un proceso suave pero que conlleva mucho más tiempo que el resto de métodos. En el curado térmico, debe controlarse cuidadosamente la resistencia térmica del material que se utiliza como sustrato. El curado por radiación ultravioleta es bastante rápido, normalmente solo dura unos segundos [2].

2.2.- Sensores electroquímicos flexibles

La tecnología de fabricación serigráfica se ha transferido a la puesta a punto de sensores electroquímicos flexibles (Fig. 1) [3]. Los materiales más utilizados en el desarrollo de los sensores electroquímicos flexibles son la poliimida Kapton, el naftalato de polietileno (PEN), el tereftalato de polietileno (PET) y el Teflón [4]. Estos materiales se caracterizan por su plasticidad, hidrofobicidad, propiedades dieléctricas y aislantes, estabilidad térmica y bajo coeficiente de expansión térmico. Además, funcionan correctamente siendo deformados con un radio de curvatura extremadamente pequeño.

Con algunos sustratos flexibles, como Mylar, PEN y Kapton, han sido puestos a punto sensores electroquímicos para el análisis de ferrocianuro, trinitrotolueno (TNT) o nitronaftaleno [5].

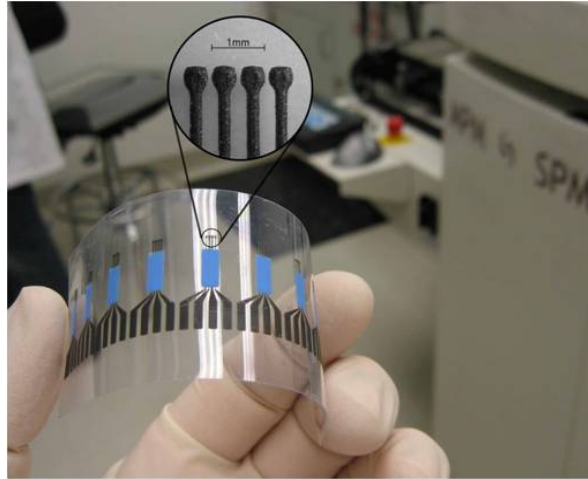


Figura 1.- *Sensores electroquímicos flexibles en PEN.*

Este tipo de sensores ha sido utilizado también en el desarrollo de biosensores flexibles para la detección, por ejemplo, de glucosa [6], o diferentes biomarcadores como norepinefrina, dopamina y glucosa en las lágrimas (Fig. 2) [7].

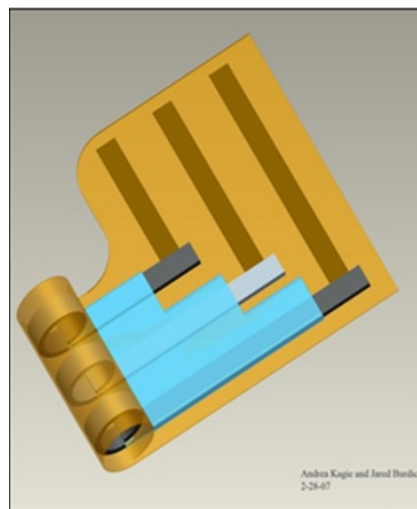


Figura 2.- *Biosensor electroquímico flexibles en Kapton para inserción en el lagrimal.*

Un paso más de integración de los sensores en el organismo, son los sensores que se transfieren a la piel como si fueran tatuajes temporales (Fig. 3). Se utilizan para analizar sustancias químicas que se encuentran en la superficie de la piel, que pueden proporcionar información relevante sobre la salud del usuario y su exposición a diferentes contaminantes. Estos sensores han sido utilizados para la detección de sustancias fisiológicas como ácido ascórbico (vitamina C) y ácido úrico, y también para la detección de TNT en el ambiente. Asimismo, tras el lavado de la piel con jabón, el sensor funciona sin problemas [3].

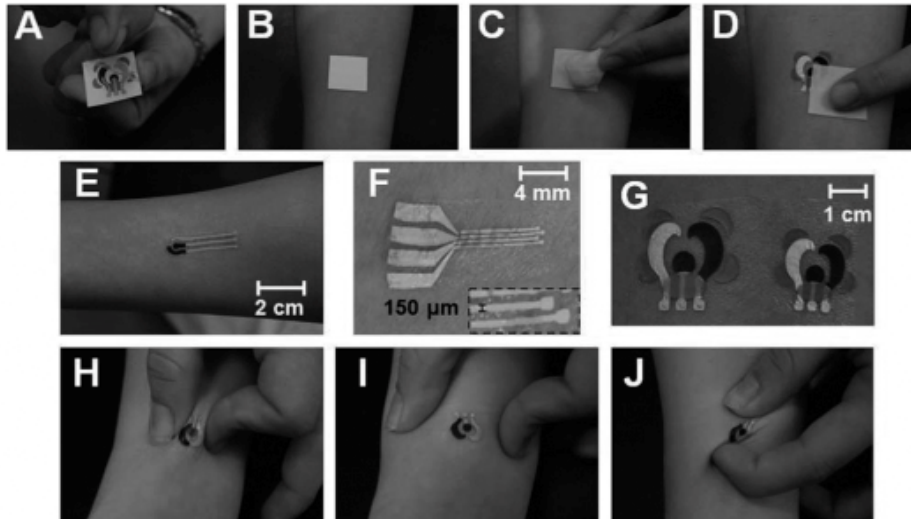


Figura 3.- *Diferentes formas de sensores electroquímicos tatuables.*

Otro potencial campo de aplicación de los sensores electroquímicos flexibles es el envasado inteligente. Se define envasado inteligente como aquél que monitoriza de algún modo las condiciones del alimento envasado dando información sobre su calidad durante el transporte y el almacenamiento; entendiendo por “condiciones del alimento” los procesos fisiológicos (respiración de frutas y verduras frescas), procesos químicos (oxidación de lípidos), procesos físicos (endurecimiento de pan, deshidratación), aspectos microbiológicos (dañado por microorganismos) e infección (por insectos).

Los dispositivos de envasado inteligente son capaces de registrar y suministrar información relativa al estado del envase y del producto (integridad, rotura del precinto, calidad, seguridad), y se utilizan en aplicaciones tan diversas como: demostración de la autenticidad de un producto, antirrobo, trazabilidad, etc. El envase mismo es el que habla de su calidad o de los sucesos que han marcado su procesado, actuando como “chivato” de posible mal estado o degradación, así como de un mantenimiento, transporte o distribución inadecuada. Entre los sistemas inteligentes más importantes, usados en envase primario, destacan los siguientes:

- **Indicadores tiempo-temperatura (TTI)**, que controlan tanto la temperatura como el tiempo de conservación del alimento envasado y los integran en un solo resultado visual.
- **Indicadores de frescura**, que indican el deterioro o la falta de frescura del producto. Se basan en la detección de los metabolitos volátiles producidos por el envejecimiento de alimentos tales como dióxido de carbono, diacetatos, aminas (trimetilamina y dimetilamina en pescado), amoníaco y sulfuro de hidrógeno.
- **Indicadores de fugas (LI-Leak Indicators)**: Los indicadores de fugas basados en oxígeno y dióxido de carbono pueden ser usados para monitorizar la calidad de los alimentos. Estos indicadores adquieren un cambio de color como resultado de una reacción química o enzimática por la presencia o ausencia de los gases citados.
- **Etiquetas RF (Radiofrecuencia)**, que contienen componentes electrónicos inteligentes que aportan información sobre la identificación del producto, fecha de envasado y precio, ofreciendo multitud de aplicaciones.

- Otras tendencias en el envasado inteligente son aquellas relacionadas con componentes electrónicos capaces de integrar diferentes respuestas. Son mecanismos que aportan información sobre la identificación del producto, fecha de envasado y precio, y, además, controlan el tiempo, la temperatura, la calidad de los alimentos (fugas) o la frescura.
- Las **tintas inteligentes** también han sido empleadas para ofrecer información sobre el estado de un alimento. La aplicación más desarrollada a nivel industrial son las tintas que aparecen en función de una temperatura determinada. Estas tintas son utilizadas en bebidas como vino o cerveza como indicadores de que el producto está a la temperatura adecuada de consumo [8].

Si bien aún no se han comercializado sensores electroquímicos flexibles para este tipo de aplicaciones, se trabaja en la posibilidad de utilizarlos para la monitorización de condiciones ambientales y la frescura de alimentos.

2.2.1.- Sensores electroquímicos textiles

Entre los sensores flexibles se describen aquéllos cuyo sustrato es un material textil, y que, por tanto, presentan oportunidades y ventajas que pueden ser explotadas para distintas aplicaciones prácticas, y son especialmente adecuados para el uso de los sensores en contacto con el cuerpo donde la durabilidad, la resistencia a las deformaciones y un peso ligero son requisitos fundamentales. La integración de los sensores químicos en textiles permite a la persona que los lleva obtener información en tiempo real sobre su salud, además de información sobre la contaminación ambiental y la existencia de alguna clase de peligro químico, sin interferir en la funcionalidad o comodidad de la ropa.

Estos sensores deben cumplir ciertas características para poder ser impresos en tejidos, como pequeño tamaño, simplicidad de operación, comodidad, flexibilidad. Igualmente, es relevante el tiempo requerido para la obtención de resultados.

Estos sensores han sido desarrollados sobre todo en esta última década, adquiriendo mucha importancia en aplicaciones biomédicas para la medida de distintos parámetros como el ritmo del corazón y la respiración, la oxigenación de la sangre, la temperatura de la piel, la actividad del cerebro, la presión sanguínea, etc. También, el diagnóstico y pronóstico del esfuerzo físico y la fatiga del usuario es muy útil en el campo deportivo. Otra aplicación de interés es la identificación de peligros o amenazas para la salud, por lo que hay una gran demanda para detectar compuestos explosivos de manera rápida, simple y fiable.

Los diferentes tejidos utilizados para estos sensores pueden ser naturales, como la lana y el algodón, o sintéticos, como el poliéster, el nylon y otros polímeros. Cada uno de ellos posee diferentes estructuras y propiedades físicas y químicas. El tejido óptimo utilizado para sensores electroquímicos textiles debe [3]:

- Tener propiedades inertes.
- Tener un funcionamiento estable durante largos períodos de tiempo bajo condiciones normales y bajo un fuerte desgaste.
- Ser resistente al agua, para medidas en fase líquida.

- Ser hidrofóbico y no adsorber la humedad.
- Ser compatible con el proceso de impresión y con el entorno operativo específico.

En este campo se han desarrollado electrodos de carbono impresos en la goma de prendas de ropa interior masculina que, en contacto directo con la piel, pueden registrar parámetros biológicos significativos (Fig. 4). Esto permite un control descentralizado del bienestar de cada paciente, reduciendo así, en el caso de los enfermos, su tiempo de estancia en los hospitales. Estos sensores son receptivos al peróxido de hidrógeno y al coenzima NADH, relacionados con numerosos procesos biomédicos [9].

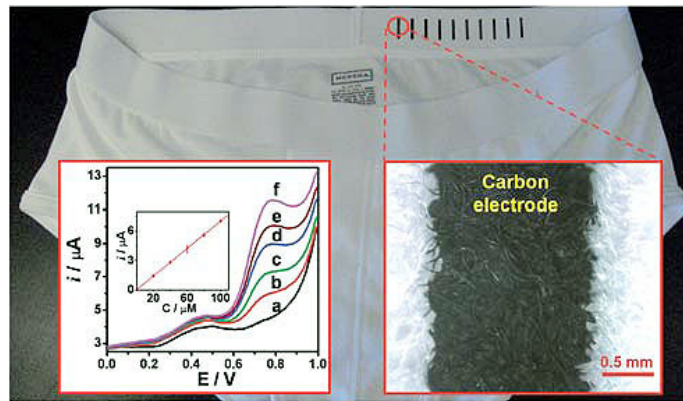


Figura 4.- Electrodo de carbono serigrafiado en una prenda de ropa interior masculina.

Otra de las aplicaciones descritas de los sensores en textiles consiste en la utilización de un sensor desarrollado sobre Gore-TEX para el control de la seguridad del usuario, que permite detectar explosivos, como el 2,4-dinitrotolueno y el TNT, tanto en fase líquida como fase gaseosa (Fig. 5) [10].



Figura 5.- Sensor electroquímico en Gore-TEX.

También se han fabricado sensores textiles con el objetivo de determinar contaminantes en el agua, para lo que se han usado sensores en neopreno (Fig. 6). Esta prenda podría ser usada por buceadores o surfers para comprobar si el agua en el que se encuentran presenta peligros para la salud [11].

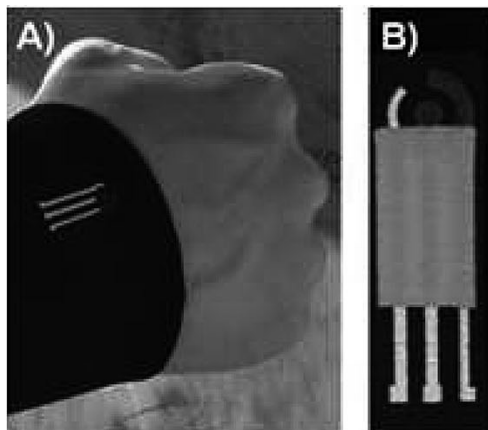


Figura 6.- A) Electrodo serigrafiado en un traje de neopreno. B) Diseño del electrodo serigrafiado

3.- MATERIALES, EQUIPOS Y SOFTWARE.

Los sensores utilizados en este trabajo fueron fabricados con un equipo serigráfico DEK 248 (DEK, Weymouth, Reino Unido).

Las tintas o pastas utilizadas fueron:

- Carbono C10903P14 (Gwent Group, Gran Bretaña).
- Plata Electrodag 418 (Acheson Colloiden, Países Bajos).
- Ag/AgCl Electrodag 6037 SS (Acheson Colloiden, Países Bajos).
- Material dieléctrico D2071120D1 (Gwent Group, Gran Bretaña).

Los sustratos de impresión utilizados fueron:

- Transparencias de acetato.
- PET de 18 μ M (Hifi Industrial Films, Francia).
- Papel de intercalar PET de 18 μ M (Hifi Industrial Films, Francia).
- Papel de horno (vegetal) “Bosque Verde” fabricado en Holanda.
- Papel separador de transparencias.
- Papel de etiquetas APLI PAPER S.A., Barcelona.
- Etiquetas blancas de APLI PAPER S.A., Barcelona.
- Papel de Aluminio “Bosque Verde” fabricado en Holanda.
- Tela de poliéster sin lavar.
- Tela de poliéster lavada.
- Tela de nylon sin lavar.
- Tela de nylon lavada.

El estudio de la conductividad se realizó con un multímetro digital Noru 908.135.

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico y las disoluciones se prepararon con agua desionizada ultrapura (18.2 M Ω).

Las disoluciones de ferricianuro potásico (Merck, Darmstadt, Alemania) se prepararon disolviendo la cantidad adecuada de éste en una solución 100 mM de KCl (Merck, Darmstadt, Alemania).

Las medidas electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato μ Autolab, controlado a través del software GPES (Eco CEIME, Utrecht, Países Bajos).

4.- FABRICACIÓN DE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE CARBONO SOBRE TEJIDOS Y MATERIAL FLEXIBLE

Con el objetivo de evaluar la viabilidad de diferentes sustratos en la producción de electrodos serigrafiados, se propuso la fabricación de dispositivos basados en una configuración integrada por tres electrodos sobre los mismos:

- Electrodo de referencia: electrodo con un potencial de equilibrio estable y conocido, fabricado con Ag/AgCl.
- Electrodo de trabajo: electrodo sensible a la especie electroactiva, fabricado con carbono.
- Contraelectrodo o electrodo auxiliar, fabricado en carbono.

Los electrodos serigrafiados se fabrican mediante la impresión de las distintas tintas sobre los diferentes sustratos. Las tintas o pastas se depositan secuencialmente sobre el sustrato para formar las partes funcionales y estructurales del sensor utilizando una pantalla o malla (Fig. 7) [1, 2, 12, 13].

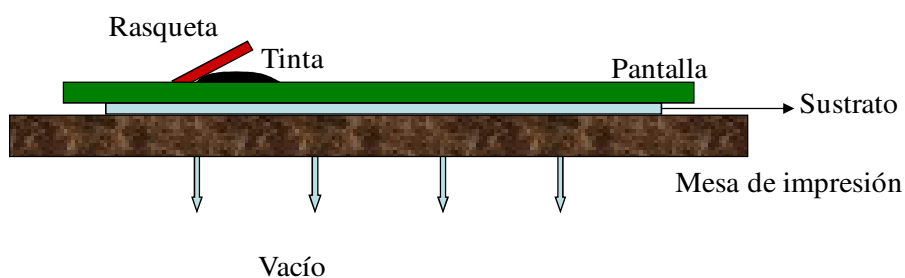


Figura 7.- Proceso de serigrafado. Para generar vacío se utiliza un compresor de aire.

Inicialmente, se diseñaron las cuatro pantallas correspondientes a cada nivel de deposición de tintas:

- Pantalla que define las vías conductoras.
- Pantalla que define la forma y posición del electrodo de referencia.

- Pantalla que define los electrodos de trabajo y auxiliar.
- Pantalla correspondiente a la deposición del material aislante para prevenir el contacto entre la disolución y las vías conductoras.

A continuación, se realizó el proceso de serigrafiado de los distintos componentes de los sensores [14]:

La primera etapa consistió en la deposición de la tinta de plata sobre el sustrato y su posterior curado a 120 °C durante 20 min. En esta etapa de curado se produce la inmovilización de las tintas después de su impresión. Seguidamente se depositan la tinta de Ag/AgCl sobre ésta y una vez curada a 120 °C durante 20 min, se deposita la tinta de grafito que define los electrodos de trabajo y el auxiliar (Curada a 60 °C durante 30 min). Finalmente se deposita la capa aislante, que consiste en una capa de material dieléctrico y se cura a 80 °C durante 30 min.

Así, se obtuvieron 55 unidades de tres electrodos en cada sustrato, que se individualizaron para su posterior utilización. Las figuras 8-16 muestran las imágenes de los electrodos impresos en los distintos sustratos flexibles y textiles.



Figura 8.- *Electrodos serigrafiados en transparencias de acetato.*



Figura 9.- *Electrodos serigrafiados en PET de 18 μ m.*



Figura 10.- Electrodo serigrafiados en papel de intercalar PET de 18 μm .



Figura 11.- Electrodo serigrafiados en papel de horno.



Figura 12.- Electrodo en papel separador de transparencias.



Figura 13.- *Electrodos serigrafiados en etiquetas comerciales.*



Figura 14.- *Electrodos serigrafiados en papel de aluminio.*

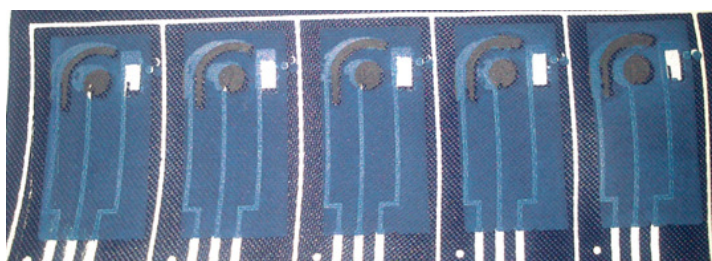


Figura 15.- *Electrodos serigrafiados en tela de poliéster lavada.*

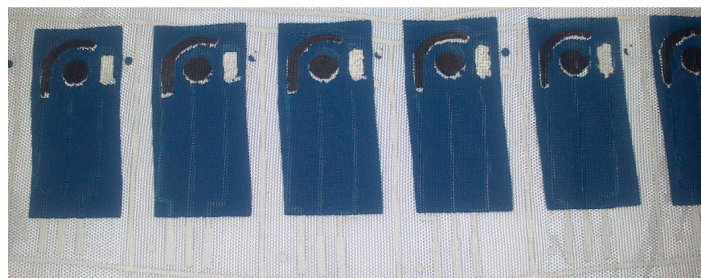


Figura 16.- *Electrodos serigrafiados en tela de nylon lavada.*

En el caso del papel de etiquetas, se observó una mala adhesión de la tinta a los electrodos, por lo que no se pudo realizar ninguna medida con ellos (Fig. 17). De igual manera se desestimaron los electrodos impresos en telas sin lavar (Fig. 18 y 19), ya que no fue posible realizar una impresión correcta de los distintos componentes.



Figura 17.- Electrodo serigrafiados en papel de etiquetas.

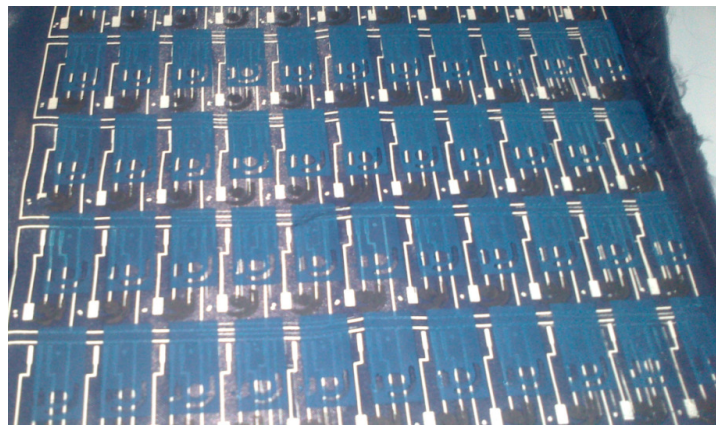


Figura 18.- Electrodo serigrafiados en tela de poliéster sin lavar.



Figura 19.- Electrodo serigrafiados en tela de nylon sin lavar

5.- ESTUDIO DE ADHERENCIA Y CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTRODOS SERIGRAFIADOS

En primer lugar, se estudió la adherencia de las tintas en los diferentes sustratos mediante un ensayo cualitativo de adherencia utilizando cinta adhesiva. Los resultados obtenidos, calificados cualitativamente, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.- Resultados obtenidos en el estudio de la adherencia de las tintas a los distintos sustratos.

Sustratos	Adherencia
Transparencias de acetato	Buena
PET de 18 μ m	Muy mala
Papel de intercalar PET de 18 μ m	Buena
Papel del horno	Muy mala
Papel separador de transparencias	Rotura del sustrato
Etiquetas	Mala
Papel de Al	Mala
Tela de poliéster lavada	Buena
Tela de nylon lavada	Buena

Posteriormente, se estudió la resistencia al paso de corriente de los dispositivos fabricados utilizando un multímetro digital, observándose buena conductividad en todos los materiales, lo que asegura su funcionalidad como transductores electroquímicos.

6.- CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS SERIGRAFIADOS

Una vez completado el estudio de adhesión y conductividad de los componentes del sensor, considerado fundamental para la puesta a punto de dispositivos serigrafiados, se procedió a caracterizarlos electroquímicamente, utilizando como elemento de reconocimiento o sonda electroquímica una disolución de ferricianuro potásico.

Con este objetivo, se registraron distintos voltamperogramas cíclicos de una disolución 5 mM de ferricianuro potásico en KCl 100 mM, a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ vs electrodo serigrafiado de Ag/AgCl, utilizando los electrodos serigrafiados fabricados sobre transparencias de acetato, papel de intercalar PET de 18 μ m y telas de poliéster y nylon lavadas previamente.

En las figuras 20 y 21 se muestran los distintos voltamperogramas registrados utilizando un mismo sensor (Repetitividad) y distintos sensores (Reproducibilidad) fabricados en papel de intercalar PET de 18 μ m.

En la tabla 2 se recogen los valores de precisión, en términos de reproducibilidad y repetitividad, de los distintos sensores. En el caso de electrodos serigrafiados en tela de poliéster lavada, si bien se logró realizar medidas electroquímicas, no se obtuvieron

valores de precisión, ya que este tipo de sustratos absorbe agua muy rápidamente, lo que conlleva la degradación de las sucesivas medidas.

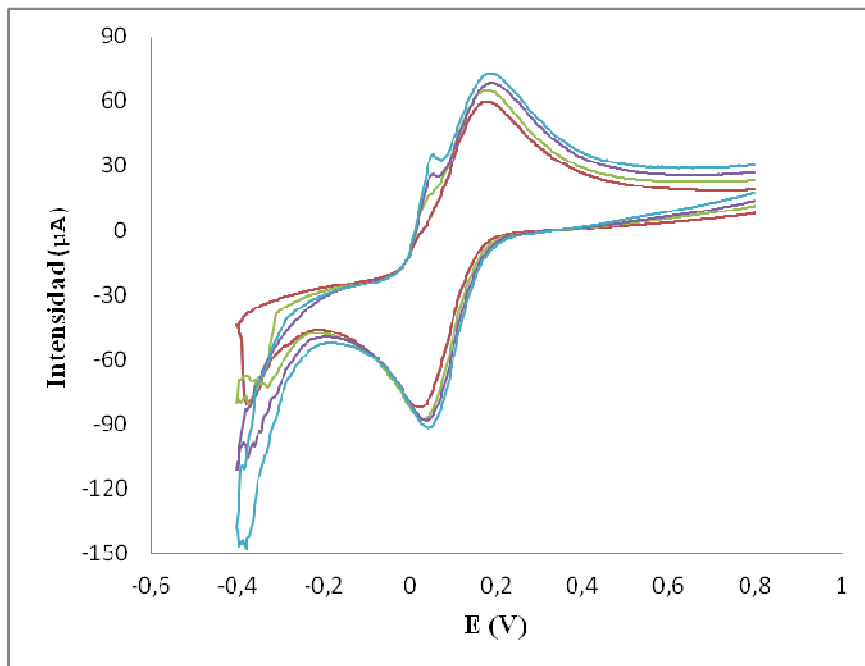


Figura 20.- Voltamperogramas cíclicos registrados para el estudio de la repetibilidad de los sensores construidos sobre papel de intercalar PET de 18 μm . Concentración de ferricianuro, 5 mM. Velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} vs electrodo serigrafiado de Ag/AgCl.

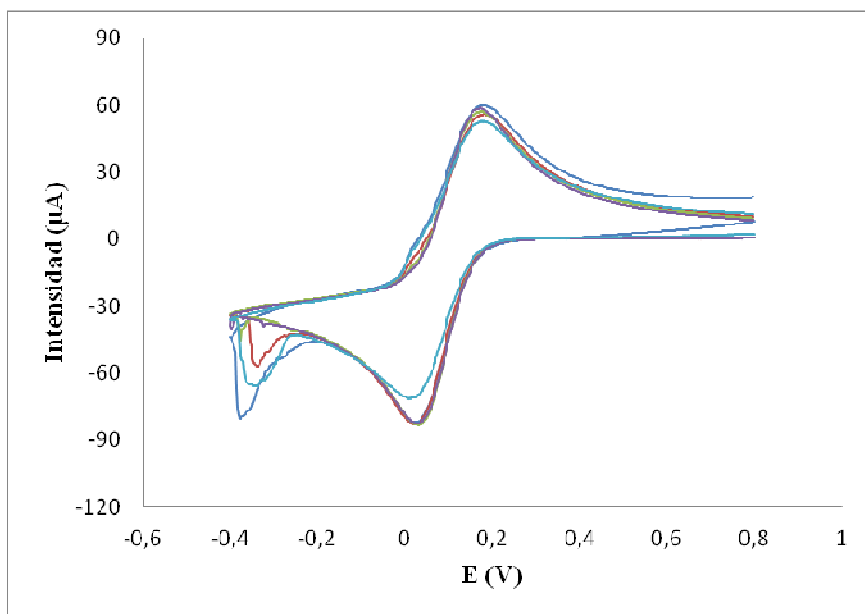


Figura 21.- Voltamperogramas cíclicos registrados para el estudio de la reproducibilidad de los sensores construidos sobre papel de intercalar PET de 18 μm . Concentración de ferricianuro, 5 mM. Velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} vs electrodo serigrafiado de Ag/AgCl.

Tabla 2.- Precisión de los sensores flexibles fabricados en términos de desviación estándar relativa (RSD)

Sustratos	RSD			
	Repetitividad		Reproducibilidad	
	I _{red} (μA)	I _{ox} (μA)	I _{red} (μA)	I _{ox} (μA)
Transparencias de acetato	3.31	2.64	5.32	1.51
Papel de intercalar PET de 18 μm	1.76	4.13	2.17	3.00
Tela de poliéster lavada	-	-	-	-
Tela de nylon lavada	3.30	8.64	13.53	25.36

En el caso de los dispositivos fabricados sobre transparencias de acetato y papel de de intercalar PET de 18 μm, puede observarse los excelentes valores de precisión obtenidos, lo que los convierte en sustratos idóneos para su utilización en la fabricación de sensores electroquímicos flexibles para diversas aplicaciones.

7.- COMPARACIÓN DE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS CONVENCIONALES CON ELECTRODOS SERIGRAFIADOS FLEXIBLES

Para comparar la sensibilidad de los electrodos serigrafados sobre sustratos flexibles con los electrodos convencionales (fabricados sobre soportes rígidos de PET de 500 μm), se registraron curvas de calibración utilizando estos dispositivos en disoluciones de ferricianuro potásico, en el rango de concentración de 10 a 100 mM. Los distintos voltamperogramas cíclicos se registraron en 200 μl de la disolución correspondiente depositados sobre la superficie de los electrodos, entre los potenciales 0.8 y - 0.4 V, a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ vs electrodo serigrafado de Ag/AgCl.

Los parámetros del calibrado, así como la desviación típica, fueron óptimamente evaluados. La presencia de puntos anómalos y/o un rango lineal que no sea completamente válido, llevarían a estimaciones incorrectas en el cálculo de dichos parámetros. Con el objetivo de detectar la existencia de puntos anómalos, se utilizó el programa PROGRESS [15], que evalúa el intervalo lineal mediante una regresión en mínima mediana de cuadrados (LMS) y una vez que elimina los puntos considerados anómalos del conjunto de calibración, construye nuevamente con los restantes puntos una recta de calibración mediante una regresión en mínimos cuadrados ordinarios (OLS). Esta regresión OLS proporciona una correcta valoración de la pendiente (sensibilidad) y del término independiente del calibrado, siendo ambos importantes para juzgar la calidad del calibrado y a partir de ésta, la del método analítico.

En las figuras 23 y 24 se representan los puntos experimentales y las rectas de calibrado construidas a partir de ellos, una vez eliminados los puntos anómalos, en los diferentes calibrados realizados con distintos electrodos, teniendo en cuenta tanto la intensidad de reducción (Fig. 23) como la de oxidación (Fig. 24). La tabla 3 recoge los parámetros de los calibrados para cada tipo de electrodos serigrafados.

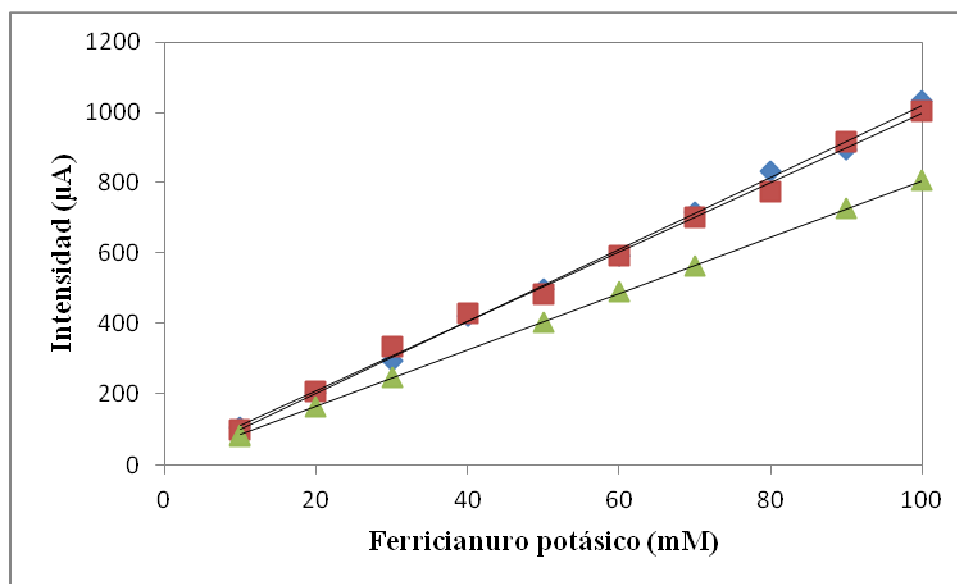


Figura 23.- Rectas de calibrado realizadas a partir de la intensidad de reducción de disoluciones de 10 a 100mM de ferricianuro potásico. (♦) Electrodo serigrafiado convencional, (■) Papel de intercalar PET de 18 µm, (▲) Transparencias de acetato.

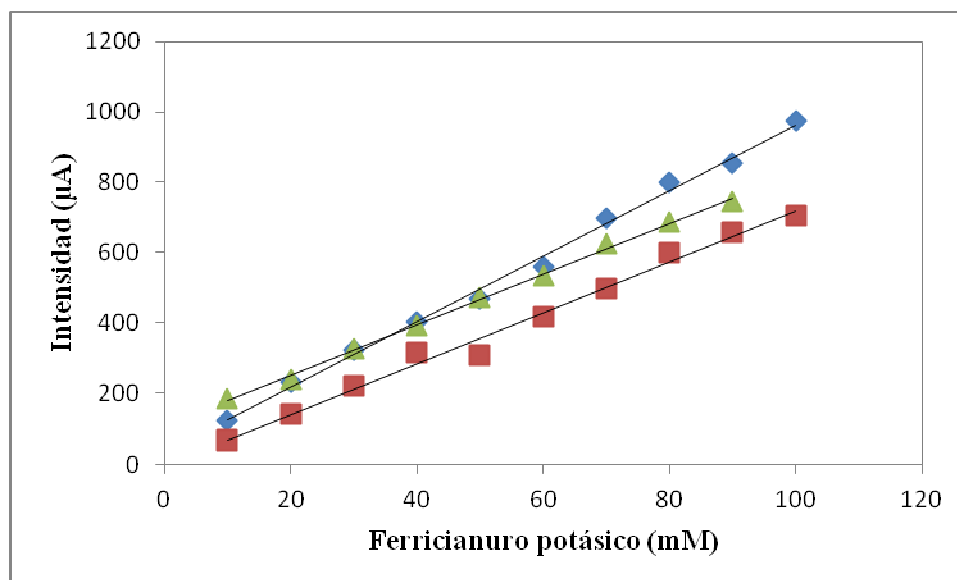


Figura 24.- Rectas de calibrado realizadas a partir de la intensidad de oxidación de disoluciones de 10 a 100mM de ferricianuro potásico. (♦) Electrodo serigrafiado convencional, (■) Papel de intercalar PET de 18 µm, (▲) Transparencias de acetato.

Tabla 3.- Parámetros de calibración, obtenidos con cada uno de los distintos electrodos: convencionales, de transparencia de acetato y de papel separador de PET.

Electrodos serigrafiados convencionales	Ired			Iox		
	OLS	LMS	OLS sin anómalos	OLS	LMS	OLS sin anómalos
Nº de datos	10	10	8	10	10	10
Pendiente ($\mu\text{A M}^{-1}$)	10218.18	9869.99	9940.47	9322	9583.33	9322
Tno. Indep (μA)	-2.62	3	6.19	31.44	27.18	31.44
Syx	15.43	14.28	12.02	20.13	24.56	20.13
R ²	0.9977	0.9988	0.9982	0.9955	0.9965	0.9955

Transparencias de acetato	Ired			Iox		
	OLS	LMS	OLS sin anómalos	OLS	LMS	OLS sin anómalos
Nº de datos	10	10	8	10	10	9
Pendiente ($\mu\text{A M}^{-1}$)	8059.18	8036	8021.1	7347.38	6997.5	7214
Tno. Indep. (μA)	5.91	1.92	4.42	24.91	46.18	34.69
Syx	8.49	3.60	2.97	11.43	11.68	9.67
R ²	0.9989	0.9998	0.9998	0.9976	0.9983	0.9979

Papel de intercalar PET de 18 μm	Ired			Iox		
	OLS	LMS	OLS sin anómalos	OLS	LMS	OLS sin anómalos
Nº de datos	10	10	10	10	10	10
Pendiente ($\mu\text{A M}^{-1}$)	9861.10	9990	9861.10	7213.11	7150	7213.11
Tno. Indep.	11.18	-5.95	11.1813	-4.27	-3.09	-4.27
Syx	19.46	22.85	19.4663	24.26	24.48	24.26
R ²	0.9962	0.9957	0.9962	0.9891	0.9946	0.9891

Para confirmar si los tres tipos de electrodos miden igual, se realizó un test conjunto de comparación de la pendiente y término independiente con el programa MATLAB [16].

En la figura 25 (Izquierda) se comparan las regresiones obtenidas a partir de las intensidades de reducción registradas. Puede observarse que las tres elipses se superponen, lo que permite afirmar que los tres electrodos miden igual y que los tres “métodos” de medida son veraces ya que contienen al punto (0,1). Se entiende por veracidad el grado de concordancia existente entre las concentraciones verdaderas o tomadas de referencia con el valor calculado. El tamaño de las elipses es un indicativo de la variabilidad del método, por lo que se puede concluir que los electrodos más precisos (elipse más pequeña) son los fabricados sobre PET de 500 μm , no flexible, apreciándose además una gran diferencia en la variabilidad de los electrodos de transparencia de acetato y los de papel de intercalar PET de 18 μm .

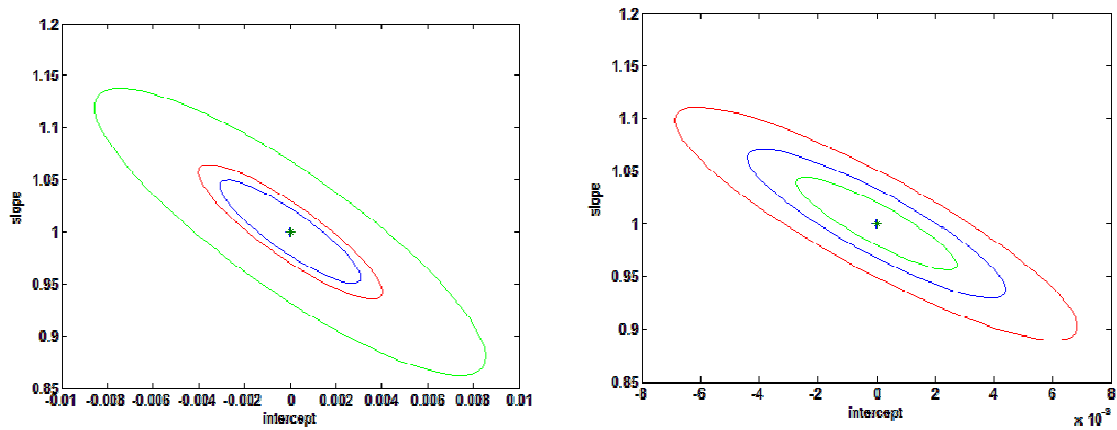


Figura 25.- Elipses de confianza al 95% para la pendiente y el término independiente de las regresiones “concentración calculada vs concentración real” obtenida a partir de las señales de reducción (Izquierda) y oxidación (Derecha) del ferricianuro potásico registradas utilizando electrodos serigrafiados (Elipse azul) convencionales, (Elipse roja) fabricados sobre papel de intercalar PET de 18 μm y (Elipse verde) fabricados sobre transparencias de acetato.

De igual manera, en la figura 25 (Derecha) se comparan las regresiones obtenidas a partir de las intensidades de oxidación registradas. Puede observarse que los tres electrodos miden igual, ya que las tres elipses se superponen. Teniendo en cuenta que las tres elipses contienen al punto (0,1), puede afirmarse que los tres “métodos” de medida son veraces. Los electrodos más precisos, en este caso, son los fabricados sobre transparencias de acetato, ya que la elipse es la más pequeña, es decir la variabilidad es menor.

8.- CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos puede concluirse que,

- ✓ El serigrafiado de tintas sobre sustratos flexibles es un campo en potencial desarrollo para la puesta a punto de sensores integrables en materiales inteligentes.
- ✓ Para garantizar una óptima impresión de las tintas que definen los componentes del sensor y una excelente precisión de las medidas, el sustrato debe garantizar la correcta adhesión de las mismas y ser, en la medida de lo posible, hidrófobo. Teniendo en cuenta estos criterios, las transparencias de acetato se presentan como sustratos idóneos para la fabricación de sensores flexibles.
- ✓ Respecto a los sensores textiles, las telas de polyester y nylon utilizadas como soporte no condujeron a resultados totalmente satisfactorios, si bien pueden extraerse conclusiones relacionadas con la necesidad de utilizar una firme sujeción de las mismas en el equipo de serigrafía, que permita la correcta alineación de los distintos elementos del sensor en la impresión secuencial de los mismos.

Además, la utilización de telas impermeables, como neopreno, contribuiría a mejorar la precisión de los sensores, ya que ni el electrolito de soporte ni los analitos que son objeto de estudio quedarían impregnados irreversiblemente en ellas.

9.- REFERENCIAS

- [1] O. Domínguez-Renedo, M.A. Alonso-Lomillo and M.J. Arcos-Martínez, *Talanta*, 73 (2007) 202-219.
- [2] J.M. Cooper and A.E.G. Cass, *Biosensors: a practical approach*. 2nd ed. 2004, Oxford: Oxford University Press. XVI, 251 p.
- [3] J.R. Windmiller and J. Wang, *Electroanalysis*, 25 (2012) 29-46.
- [4] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. 2nd ed. 2000, New York [etc.]: VCH. XVI, 209 p.
- [5] J. Cai, K. Cizek, B. Long, K. McAferty, C.G. Campbell, D.R. Allee, B.D. Vogt, J. La Belle and J. Wang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137 (2009) 379-385.
- [6] M.C. Chuang, Y.L. Yang, T.F. Tseng, T. Chou, S.L. Lou and J. Wang, *Talanta*, 81 (2010) 15-19.
- [7] A. Kagie, D.K. Bishop, J. Burdick, J.T. La Belle, R. Dymond, R. Felder and J. Wang, *Electroanalysis*, 20 (2008) 1610-1614.
- [8] www.interempresas.net/Alimentaria/Articulos/30555-Envases-inteligentes-envases-que-comunican.html.
- [9] Y.L. Yang, M.C. Chuang, S.L. Lou and J. Wang, *Analyst*, 135 (2010) 1230-1234.
- [10] M.C. Chuang, J.R. Windmiller, P. Santhosh, G.V. Ramírez, M. Galik, T.Y. Chou and J. Wang, *Electroanalysis*, 22 (2010) 2511-2518.
- [11] K. Malzahn, J.R. Windmiller, G. Valdes-Ramirez, M.J. Schoning and J. Wang, *Analyst*, 136 (2011) 2912-2917.
- [12] M.A. Alonso-Lomillo, O. Domínguez-Renedo and M.J. Arcos-Martínez, *Enzyme modified screen printed electrodes*, in *Biosensors: Properties, Materials and Applications*, R. Comeaux and P. Novotny, Editors. 2009, Nova Publishers: Hauppauge NY. p. 1-52.
- [13] O. Domínguez-Renedo and M.J. Arcos-Martínez, *Electrochemical Biosensors*, in *Encyclopedia of Sensors*. 2006, American Scientific Publishers: USA.
- [14] L. del Torno-de Román, M.A. Alonso-Lomillo, O. Domínguez-Renedo and M.J. Arcos-Martínez, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176 (2013) 858-862.
- [15] P.J. Rousseeuw and A.M. Leroy, *Robust Regression and Outlier Detection*. , (1989) Wiley. New York.

- [16] MATLAB, version 6.5.0. 180913a Release 13, The MathWorks, Inc. USA, 2002.