

1 ANEXO I

Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit (range)	
P3HT	Ammonia sensor	Ammonia	10–100 ppM	
	Humidity sensor	Humidity	20%–80%	
	pH sensor	pH	pH	3.4–5.6
		pH	pH	6.6–9.5
		pH	pH	4–10
		pH	pH	2–10
		pH	pH	3.5–5.5
		pH	pH	4–10
		Ion sensor	K ⁺	K ⁺
	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺		Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	0.001%
	Na ⁺ , K ⁺		Na ⁺ , K ⁺	0.5 mg/mL
	Na ⁺		Na ⁺	0.001%
	Glucose sensor		Glucose	10 ⁻⁵ M
	DNA sensor	DNA	DNA	—
		DNA	DNA	—
	Cell sensor	Cell	Cell	—
		Cell	Cell	—
	1-pentanol sensor	1-Pentanol	1-Pentanol	—
	Vanillin sensor	Vanillin	Vanillin	—
	Dopamine sensor	Dopamine	Dopamine	1 ppM
Biotin sensor	Streptavidin	Streptavidin	10 nM	
	Biotin	Biotin	10 ⁻² ppb	
Anesthetic sensor	Halothane	Halothane	1%–5%	
PDDT	Ion sensor	SO ₄ ²⁻	1 mM	
Poly-DPOT	Alcohols sensor	1-Hexanol	10–20 ppm	
	Chemical vapor sensor	n-Heptane, Ethanol, 1-Butanol, 1-Hexanol, Acetone, and 2-Propanol	—	
Poly-DDT		n-Heptane, Ethanol, 1-Butanol, 1-Hexanol, Acetone, and 2-Propanol	—	
PEDOT:PSS	Glucose sensor	Glucose	1.1 mM	
PTAA	pH sensor	pH	2–10	
Pentacene	Humidity Sensor	Humidity	0%–75%	
		Humidity	0%–75%	
	Alcohols Sensor	1-pentanol	—	
	Trimethylamine sensor	Trimethylamine	0.1 ppm	
	Ammonia sensor	Ammonia	0.5 ppm	
	pH sensors	pH	4–10	

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OFETs (Zhang et al.,2013)

Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit (range)
DDFTTF	DNA sensor	pH	2.5–7
		pH	2.5–7
		DNA	—
		DNA	1 $\mu\text{g/mL}$
		DNA	650 ng/mL
		DNA	10 nM
		DNA	0.1 nM
		DNA	50 pM
	Antibody-antigen sensor	BSA/antiBSA	10 pM
	SDS sensor	Sodium dodecyl sulfate	500 nM
	Biotin sensor	Biotin	1 μM
	pH sensor	pH	200 nM
	TNT sensor	TNT	3–11
	Glucose sensor	Glucose	40 ppm
	MPA sensor	MPA	10 ppm
C12FTTF	Cysteine sensor	Cysteine	100 ppb
		Cysteine	10 ppb
	TNB sensor	TNB	300 ppb
	DNA sensor	TNB	100 ppb
C6TFT	Humidity sensor	DNA	1 nM
		Humidity	0%–75%
α6T	Salt sensor	Humidity	0%–85%
		KCl, NaCl, KBr	0.1 mM
	pH sensor	pH	2–7
	Glucose Sensor	Glucose	1 mM
	Lactic acid sensor	Lactic acid	0.3 mM
DH α6T	Chemical vapor sensor	Lactic acid	—
		1-Pentanol,	—
DH α4T		Octanenitrile	—
		1-Pentanol	—
		1-Pentanol	100 ppm
F8T2	Antibody-antigen sensor	Avidin/BSA	—
NTCDA	Humidity Sensor	Humidity	—
		Humidity	0–83%
CuPc	Hydrogen sulfide sensor	Hydrogen sulfide	100 ppm
	Lactic acid sensor	Lactic acid	10 μM
	Pyruvic acid sensor	Pyruvic acid	—

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OFETs (continuación) (Zhang et al., 2013)

Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit(range)
Polypyrrole	pH sensor	pH	3–11
	NADH sensor	NADH	—
Polyaniline	Penicillin sensor	Penicillin	0.1 mM
	Humidity sensor	Humidity	0%–100%
		Humidity	25%–80%
	pH sensor	pH	1–6
	Ion sensor	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$	—
		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	—
		Metal ions	—
		SO_2	—
	Glucose sensor	Glucose	2 mM
		Glucose	10 mM
		Glucose	2 μM
		Glucose	—
	H_2O_2 Sensor	H_2O_2	<1 ppm
		H_2O_2	<0.5 mM
	Metabolic sensor	Urea	10 mM
		Lipid	3 mg/mL
		Hemoglobin	0.1 g%
Triglycerides		10 mM	
<i>p</i> -aminophenol		100 nM	
Alkaline phosphatase		<1 nM	
Humidity sensor		Humidity	40%–80%
PEDOT:PSS Ions sensor	Ca^{2+}	10^{-4} M	
	K^+	—	
	K^+ , Ca^{2+}	10^{-4} M	
	Ag^+	10^{-5} M	
	Metal ions	10^{-6} M	
	CTAB	10^{-4} M	
	Polyelectrolytes Sensor	Polymer loaded nanoparticles	10^{-5} g/L
		Glucose	0.1 mM
		Glucose	1 μM
		Glucose	1 μM
		Glucose	100 nM
		Glucose	5 nM
	Lactate sensor	Lactate	—
Lactate		<0.3 mM	
H_2O_2 Sensor	H_2O_2	< 10^{-6} M	
	H_2O_2	5 nM	
	H_2O_2	ppm range	

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OECTs (Zhang et al., 2013).

Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit(range)
		H ₂ O ₂	1–100 mM
	Ethanol sensor	Ethanol	0–30%
	DNA sensor	DNA	10 pM
	Cell sensor	KYSE30 cancer cell lines	—
		HepG2 cancer cells	—
		Caco-2 cell lines	—
	Antibody-antigen sensor	Antigen	1 pg/mL
	Bacteria sensor	Bacteria	10 ² cfu/mL
	Dopamine sensor	Dopamine	5 nM
	Liposome sensor	liposome- based nanoparticles	10 ⁻⁷ mg/mL
PEDOT:PSS coated cotton fiber	Saline sensor	NaCl	10 ⁻⁴ M
PEDOT	Glucose sensor	Glucose	10 μM
	Antibody-antigen sensor	Antigen/ Antibody	10 ⁻¹⁰ g/mL
	DNA sensor	DNA	8 × 10 ⁻⁸ g/mL
PEDOT:TOS	Cell-based sensor	Epithelial cell line	—
PEDOT:TOS-PEG	Cell-based sensor	HeLa cell	—
Poly(3-methylthiophene)	pH sensor	pH	1–9
		pH	0–12
	Ion sensor	IrCl ₆ ²⁻	10 ⁻¹⁵ mol
Polycarbazole	Ion sensor	Cu ²⁺	2.5 × 10 ⁻⁶ M

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OECTs (continuación) (Zhang et al., 2013).

2 ANEXO II

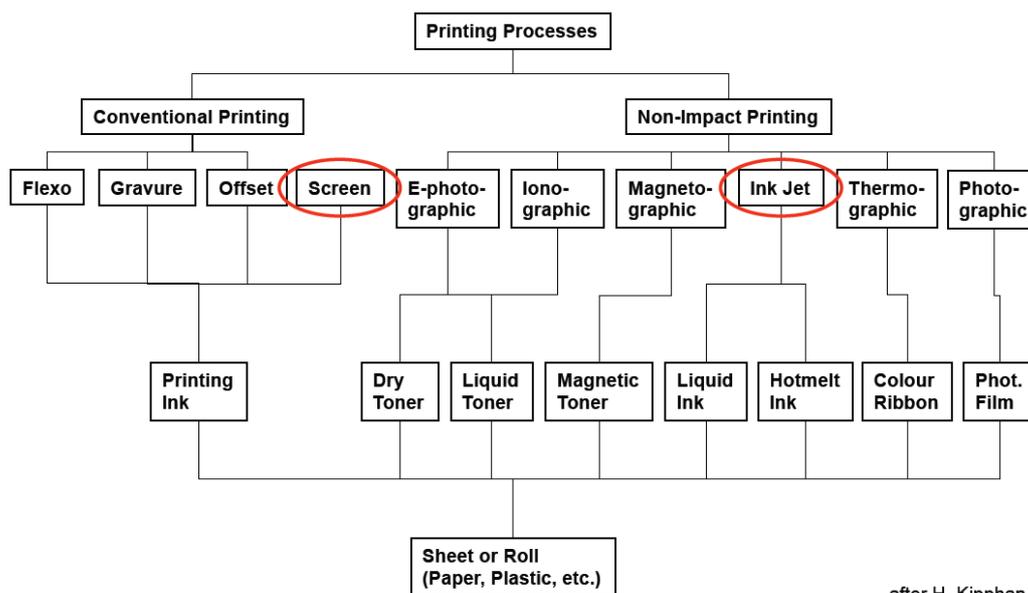
2.1 Fabricación OECT basados en PEDOT: PSS

Los OECTs utilizados en este trabajo se basan en el PEDOT: PSS, el cual es comercializado por varias marcas comerciales:

- Clevios de Heraeus
- Clear Conductor de Gwent
- PEDOT:PSS de Sigma Aldrich
- Baytron P de Bayer

En este proyecto se han utilizado tintas de HERAEUS de la SERIE CLEVIOS y de GWENT (Clear Conductor)

La mayoría de los fabricantes suministran este material para su utilización en la llamada “electrónica impresa” es decir utilizar los métodos tradicionales de impresión pero aplicada a la electrónica, tales como: huecograbado, flexografía, inyección de tinta o serigrafía (Fig. 46).



after H. Kipphan

Fig. 46.- Distintas técnicas de fabricación para electrónica impresa. Los más utilizados hoy en día son la serigrafía (screen-printing) y la inyección de tintas (Ink-jet).

En el caso de HERAEUS, su serie CLEVIOS permite elegir entre distintos formatos según la tecnología de fabricación (Fig. 47)

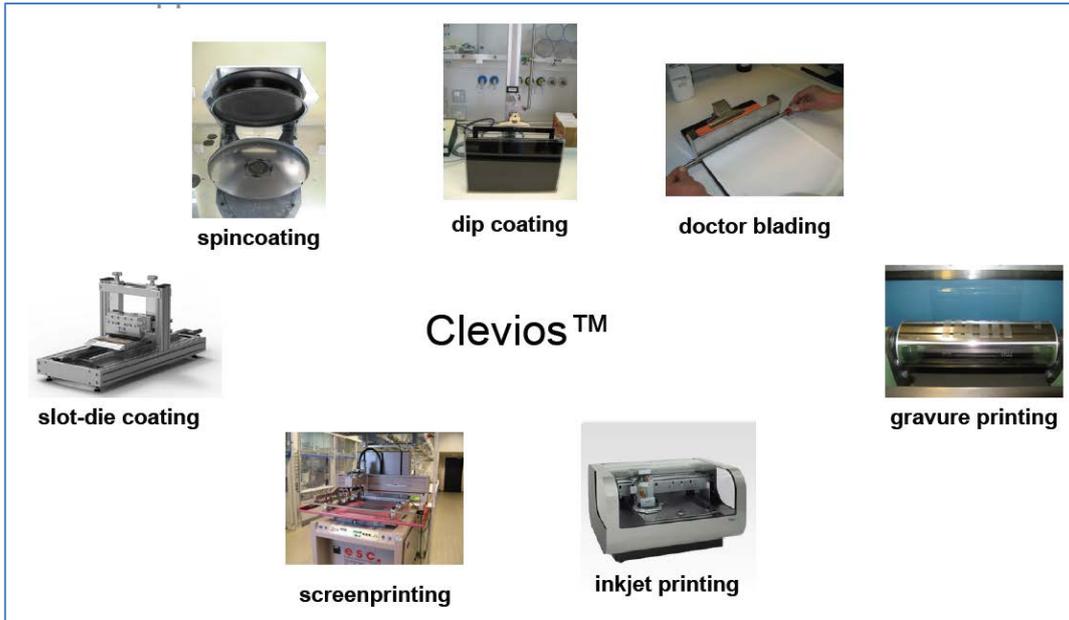


Fig. 47.- Clevios de Heraeus en sus diversos formatos para electrónica impresa.

En este proyecto se ha utilizado la tecnología de serigrafía o screen-printing.

2.2 Tecnología Screen-printing o serigrafía.

La serigrafía consiste en transferir una tinta a través de una malla tensada en un marco. El paso de la tinta se bloquea en las áreas donde no habrá imagen mediante una emulsión o barniz, quedando libre la zona donde pasará la tinta (Fig. 48).

La utilización de esta tecnología para el desarrollo de sensores es relativamente nueva, apareciendo las primeras publicaciones a partir de los años 80. El desarrollo de los sensores permite una total integrabilidad con los subsistemas electrónicos de adaptación y medida, ofreciendo componentes finales miniaturizados y robustos. Las Fig. 49 y 50 muestran el proceso y resultado de aplicar la serigrafía a la producción de electrodos.

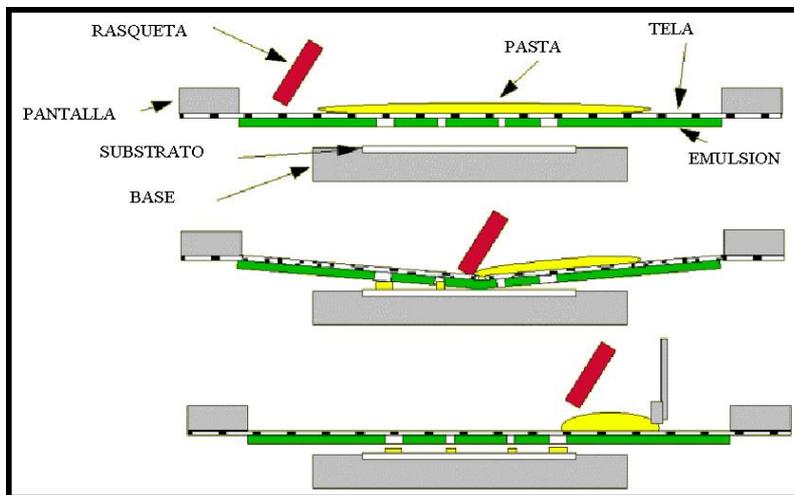


Fig. 48.- Proceso serigráfico

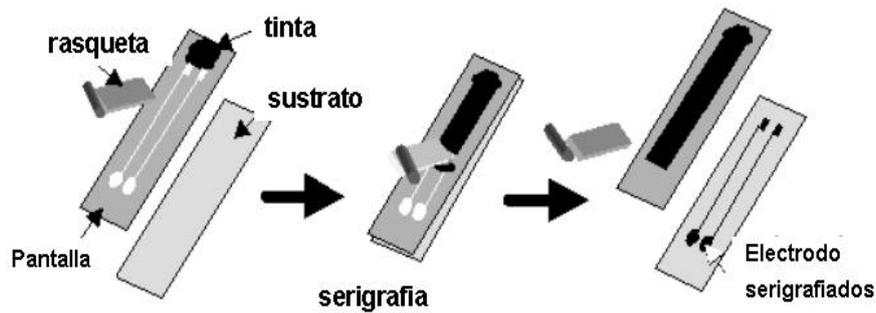


Fig. 49.- Obtención de un electrodo mediante técnicas serigráficas.

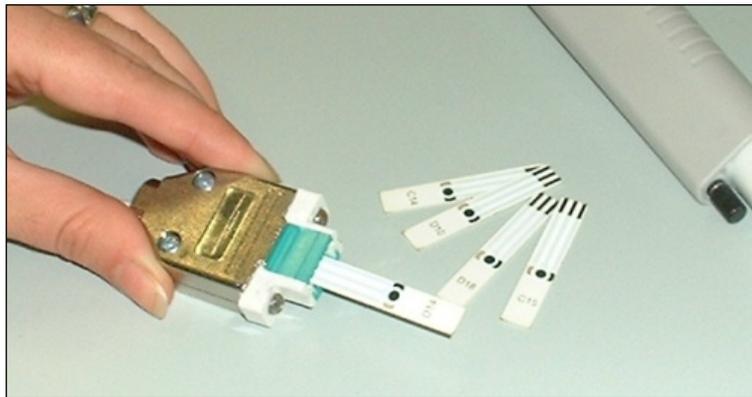


Fig. 50.- Ejemplos de electrodos.

En el proceso serigráfico hay que tener en cuenta multitud de variables, entre las más importantes:

- **Pantalla:** tipo de marco, tipo de tela, emulsión fotosensible y espesor final (Fig. 51). La elección de la tela es fundamental ya que dependiendo del diámetro del hilo y del número de hilos por área mayor o menor precisión acompañada de una menor o mayor cantidad de tinta depositada. El procesado de las pantallas consiste primero en el entelado del marco por estiramiento y encolado. A continuación se coloca el film fotosensible sobre la tela y mediante un proceso fotográfico se transfiere el patrón al film. El resultado final permite el paso de las tintas solo en aquellas áreas que no han sido bloqueadas por el film fotosensible.

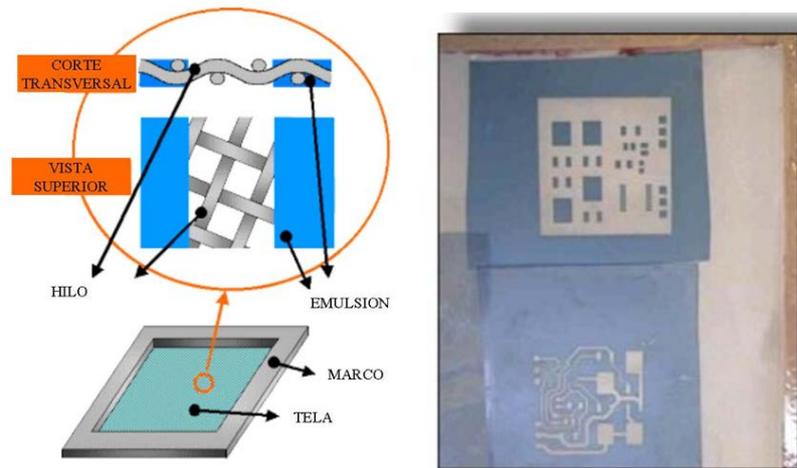


Fig. 51.- Pantalla con la tela y el film protector.

- **Serigrafía:** es el propio proceso llevado a cabo por una máquina que consta fundamentalmente de un apoyo para la pantalla y una rasqueta que hace presión sobre la pantalla para forzar el paso de la tinta por aquellos lugares que no han quedado bloqueados durante el proceso fotográfico. En este proceso hay que tener en cuenta la dureza de la rasqueta, la velocidad de pasada, la presión de pasada, la distancia entre pantalla y sustrato. En la Fig. 52 se muestra el equipo utilizado en este proyecto.



Fig. 52.- Equipo de serigrafía de gran precisión. Aurel 900.

- **Tintas:** Por último quedaría por considerar las tintas. En el campo de la electrónica aplicada hay centenares de tipos de tintas, básicamente se dividen o por su temperatura de curado/quemado entre de alta y baja temperatura o por su división por características eléctricas: conductoras, dieléctricas y resistivas. Existen muchas más variedades, pero las que caben destacar aquí son las recientemente creadas tintas poliméricas orgánicas entre las que se encuentra el PEDOT:PSS. Las características de

las tintas con respecto al proceso serigráfico tienen que ver con sus propiedades reológicas y tixotrópicas, es decir del comportamiento de su viscosidad frente a tensiones.

2.3 PEDOT: PSS para serigrafía.

Heraeus trabaja con mayor variedad de formatos que Gwent. Para trabajar en procesos serigráficos Heraeus ofrece el **CLEVIOS S**, mientras que Gwent solo ofrece su tinta **C2100629D1**.

Heraeus aconseja un agitación de producto antes de su utilización de ½ a 1 hora entre 1000 y 2000 rpm. Para líneas de trabajo mayores de 100 µm, que será el caso de entre trabajo, aconseja una tela de poliéster de 140 mesh/cm y un diámetro de hilo de 31 µm. Los sustratos que se pueden utilizar son plástico tipo PC, PET, PEN, vidrio o alúmina. En el caso de sustratos plásticos es necesario un tratamiento superficial de corona para propiciar la adhesión del PEDOT: PSS. En cuanto a la serigrafía aconseja una distancia entre pantalla y sustrato de 3mm, una rasqueta de dureza 75º shore, un ángulo de rasqueta de 70º, 1 bar de presión y una velocidad aproximada de 0.6 m/s.

El proceso de curado es el más crítico ya que la conductividad del PEDOT: PSS depende de este factor. La temperatura aconsejada es de 200ºC y 10 min pero esto va a depender del tipo de sustrato (Fig. 53). Gwent con respecto a su tinta **C2100629D1** tiene unas recomendaciones muy similares a Heraeus.

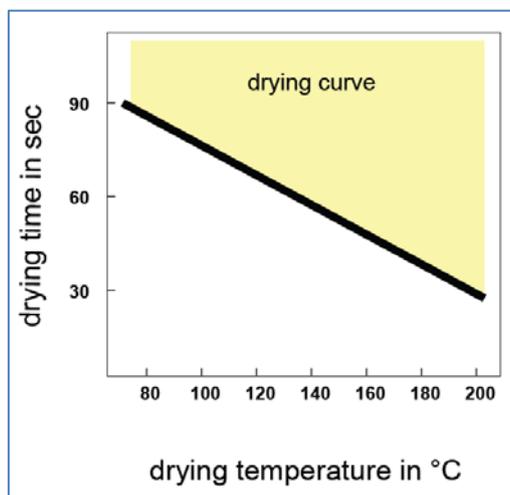


Fig. 53.- Rangos de temperatura de curado del Clevios S (Heraeus).

3 ANEXO III

3.1 Determinación de la capacidad antioxidante

La solución ABTS+ (A) se ha preparado diluyendo 78,4 mg en 10 mL de agua destilada. Por otro lado se ha diluido 26,4 mg de persulfato de potasio en 20 mL de agua destilada (B).

Para preparar la solución madre de trabajo (radical cromógeno ABTS²⁺) el reactivo A y el reactivo B se mezclaron a partes iguales y la mezcla se dejó reaccionar durante 12 h, en condiciones de seguridad y a temperatura ambiente. La solución madre solo se puede utilizar en las 4 h siguientes.

De la solución madre se preparó una solución diluida de ABTS para la cual se tomó 1 mL de solución madre de ABTS y se diluyó con 60 mL de etanol al 96%. Esta solución debería tener una lectura a 734 nm de 1.1 ± 0.02 , se utiliza como blanco el metanol. La solución diluida se conservó en un frasco ámbar.

Para la cuantificación de la capacidad antioxidante se tomaron 150 μ L de la muestra (capacidad hidrofílica o lipofílica) y se adicionaron 2850 μ L de la solución de ABTS diluida. A la vez se corrió un blanco con 150 μ L de metanol o diclorometano (capacidad antioxidante lipofílica o hidrofílica respectivamente).