

PLATAFORMAS DE ARRANJOS DE MICROELETRODOS PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Paulo Cesar de Abreu – pcd.abreu@yahoo.com.br

Jairo José Pedrotti (Orientador) – jairojpedrotti@gmail.com

RESUMO

Quando se trata de microeletrodos destinados para aplicações eletroquímicas e fabricados a partir de circuito integrados, há uma lacuna de trabalhos que visam na fabricação das plataformas. O presente trabalho revisa os processos de fabricação de arranjos de microeletrodos a partir de circuitos integrados descritos na literatura, com foco na fabricação e aplicação das plataformas para estes arranjos de microeletrodos, permitindo uma fácil integração e utilização destes circuitos integrados, economizando assim tempo no desenvolvimento de futuras pesquisas nesta área. Também foram demonstradas aplicações das plataformas para uma célula de análise por injeção em fluxo (BIA) desenvolvida por impressão 3D, apresentando uma frequência analítica de 620 determinações / hora e alta sensibilidade.

Palavras-chave: Microeletrodos. Arranjos. Sensores eletroquímicos.

MICROELECTRODES ARRAYS PLATFORMS FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

When it comes to microelectrodes intended for electrochemical applications and manufactured from integrated circuits, there is a lack of work aimed at manufacturing the platforms. The present work reviews the manufacturing processes of microelectrode arrays from integrated circuits described in the literature, with a focus on the manufacture and application of platforms for these microelectrode arrays, allowing an easy integration and use of these integrated circuits, thus saving time in the development of future research in this area. Applications of the platforms for a flow injection analysis cell (BIA) developed by 3D printing were also demonstrated, presenting an analytical frequency of 620 determinations/hour and high sensitivity.

Keywords: Microelectrodes. Arrays. Electrochemical sensors.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existem uma vasta gama de sensores para aplicações eletroquímicas disponíveis no mercado. Um dos sensores mais comuns utilizados são os eletrodos impressos de tamanho convencional. Algumas de suas vantagens são o baixo custo, são descartáveis e apresentam facilidade

de uso, no entanto, a disponibilidade destes sensores com área ativa da ordem de micrometros ainda é escassa. Em soluções estacionárias, eletrodos de tamanho convencional demandam maior tempo de resposta na célula eletroquímica e uso de um sistema potenciostático mais complexo em comparação com microeletrodos.

Microeletrodos (MEs) produzidos a partir do corte transversal de circuitos integrados produzem um arranjo de microeletrodos com baixo custo, tamanho reduzido (NASCIMENTO, et al; 1997) e facilidade de uso desde que adaptados sobre uma plataforma, características semelhantes aos eletrodos impressos, porém apresentando também as vantagens da utilização de microeletrodos.

Microeletrodos são eletrodos que possuem dimensões em micrometros em uma de suas áreas ativas, podendo ser fabricados de diversos materiais e possuir as mais diversas formas (COSME, et al; 2019). Sua fabricação pode ser de forma individual ou na forma de arranjos (*arrays*) ou conjuntos de microeletrodos, e a diferença de denominação arranjo ou conjunto dependerá do controle (arranjo = ordenado) ou não (conjunto = aleatório) da distância entre os microeletrodos. A importância na utilização de microeletrodos teve um grande crescimento a partir de 1990, onde houve um grande aumento na quantidade de artigos publicados desde então, isto foi devido ao aparecimento de novas estratégias de fabricação. (PAIXÃO, et al; 2009)

Os microeletrodos possuem inúmeras aplicações devido a seu tamanho reduzido e várias vantagens devido à redução da superfície ativa do eletrodo, como menor consumo de amostras e de reagentes, menores valores de capacitâncias apresentando tempos de respostas mais rápidos a uma dada variação, baixíssimos valores de correntes monitorados podendo ser desprezíveis as quedas de tensões por perdas ôhmicas, podendo até ser omitido a utilização de um eletrodo auxiliar para a condução da corrente, razão sinal/ruído reduzida em condições de estado estacionário quando se comparado com eletrodos de tamanhos convencionais entre outras vantagens (ŠTULÍK et al.; 2000).

Apesar das inúmeras vantagens de se utilizar microeletrodos em relação aos macroeletrodos, um dos problemas está relacionado as baixas correntes que serão monitoradas, as vezes estando na casa de fA (femto ampere), porém ao se trabalhar com arranjos de microeletrodos estas correntes podem ser mais altas quando forem usados múltiplos microeletrodos para um mesmo sinal (FABER, et al; 2000), outro problema é o alto custo de aquisição de arranjos de microeletrodos. Para contornar isto, uma solução barata é a utilização de circuitos integrados como alternativa à fabricação destes arranjos de microeletrodos (NASCIMENTO, et al; 1997), (FABER, et al; 2000), (PACHECO, et al; 2011), (COSME, et al; 2019), (HIGINO, 2020), oferecendo-se alta sensibilidade e baixo custo de fabricação, além de reduzir a quantidade de lixo eletrônico quando estes forem recondicionados a partir de outros circuitos eletrônicos ou utilizados componentes obsoletos de mercado diminuindo-se o impacto ambiental que os descartes deles causariam.

Em trabalhos anteriores como NASCIMENTO, et al. (1997), FABER, et al. (2000), COSME, et al. (2019), o foco das pesquisas esteve em desenvolver um método de fabricação destes arranjos de microeletrodos a partir da reutilização de circuitos integrados e também sua viabilidade de aplicação. Em um dos trabalhos (COSME, et al; 2019) os terminais do circuito integrado foram unidos na sua construção para facilitar o processo, mas isto impossibilitou o acesso individual dos microeletrodos. Já nos outros trabalhos o acesso aos terminais foi realizado de forma individual, porém o método empregado de soldar fio a fio em cada um dos terminais demanda um certo tempo e habilidade para a sua construção, além da ausência de conectores que facilitariam o acesso aos pinos individualmente ou a possibilidade de haver um interfaceamento mais rápido entre múltiplos arranjos de microeletrodos. Outros trabalhos, utilizaram para a construção da rede de microeletrodos um encapsulamento de circuito integrado em SMD (do inglês, *surface mounted device*) miniaturizando ainda mais estes sensores de baixo custo, além da adição de outros materiais à superfície dos microeletrodos como platina (PACHECO, et al; 2011), e óxido de grafeno reduzido combinado com nanopartículas de ouro (HIGINO, 2020). Somente no trabalho apresentado pela HIGINO (2020) que foi construído uma plataforma para o arranjo de microeletrodos, porém o foco do trabalho não estava voltado neste desenvolvimento.

O presente trabalho tem como objetivo a construção de plataformas de arranjos de microeletrodos, produzidos a partir do corte transversal de circuitos impressos, para aplicações eletroquímicas como por exemplo a amperometria ou a voltametria. Para tanto utilizou-se materiais de baixo custo e que tenha uma construção simplificada garantindo-se também o acesso individual a cada um dos microeletrodos a partir dos terminais do encapsulamento do circuito integrado e de conectores que permitam um interfaceamento mais dinâmico do processo, podendo-se rapidamente efetuar a troca dos arranjos de microeletrodos. Também serão descritos os métodos de fabricação de arranjos de microeletrodos utilizando-se o corte transversal de circuitos integrados como alternativa aos sensores comerciais (Figura 1).

Figura 1 – (Esquerda) Exemplos de arranjos de microeletrodos comerciais da marca Multi Channel System. (Direita) Exemplo de eletrodo impresso comercial da marca DropSens.



Fontes: Website da Multi Channel System¹ e Website da DropSens²

¹ Disponível em: <<https://www.multichannelsystems.com/products/microelectrode-arrays>> Acesso em maio de 2021.

² Disponível em: <https://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html> Acesso em dezembro de 2021.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MICROELETRODO

Quando a área superficial de um eletrodo de trabalho plano começa a ser reduzida progressivamente, chega a um ponto que o seu comportamento começa a se diferenciar de um eletrodo plano de dimensões infinitas. Neste caso estas diferenças são causadas devido as condições existentes no transporte de massa da região do bulk em direção a superfície do eletrodo, que agora também devem ser considerados o comportamento do transporte nas bordas da superfície do eletrodo. Estas diferenças impactam em várias características que tornam os microeletrodos vantajosos em análises eletroquímicas devido a diminuição da queda de tensão por perdas ôhmicas, redução do tempo para alcançar o estado estacionário, aumento da densidade de corrente superficial e aumento da razão sinal-ruído. O desenvolvimento dos microeletrodos começaram a partir da década de 1980 com os avanços da microeletrônica e nas instrumentações capazes então de realizar medições de pequenos valores de corrente com maior precisão e na fabricação reprodutível por processos litográficos. (ŠTULÍK, et al; 2000).

Como já foi explicado, o fator determinante do comportamento do eletrodo é dado pelo transporte de massa entre a solução e a superfície do eletrodo. A região onde ocorre o fluxo difusional é chamada de camada de difusão. A espessura da camada de difusão para um plano semi-infinito é definida pela equação: $\delta = \text{Raiz}(\pi Dt)$, onde 'D' é o coeficiente de difusão e 't' é o tempo. A espessura da camada de difusão pode ser calculada para um eletrodo esférico ou um eletrodo planar em uma superfície isolante, as fórmulas para outras geometrias são aproximações que diferem na dependência das suposições iniciais. Se a geometria do eletrodo planar for aproximada para dimensões infinitamente grandes então o fluxo em toda a sua superfície é perpendicular ao plano e uniforme, entretanto o fluxo não é uniforme para outras geometrias devido ao efeito de borda.

Considerando-se um eletrodo convexo em uma superfície plana isolante com a dimensão de $2r$, onde 'r' é o raio do disco, dois casos limites podem ser deduzidos:

Para $\delta \ll r$, a contribuição da difusão linear é predominante, e a difusão radial causada pelo efeito de borda é desconsiderada. O modelo pode ser aproximado ao eletrodo plano de superfície infinita.

Para $\delta \gg r$, a difusão radial causada pelo efeito de borda é predominante, e o fluxo difusional em direção ao eletrodo é constante com o tempo, porém não homogêneo em toda a sua superfície, diminuindo conforme aproxima da borda do eletrodo. Em um tempo suficientemente curto, qualquer eletrodo plano independentemente do seu tamanho se comporta como um eletrodo plano de superfície infinitamente grande. Com o aumento do tempo o comportamento do eletrodo muda gradualmente em direção ao segundo caso, até alcançar o estado estacionário. (ŠTULÍK, et al; 2000).

2.2 ARRANJO DE MICROELETRODOS

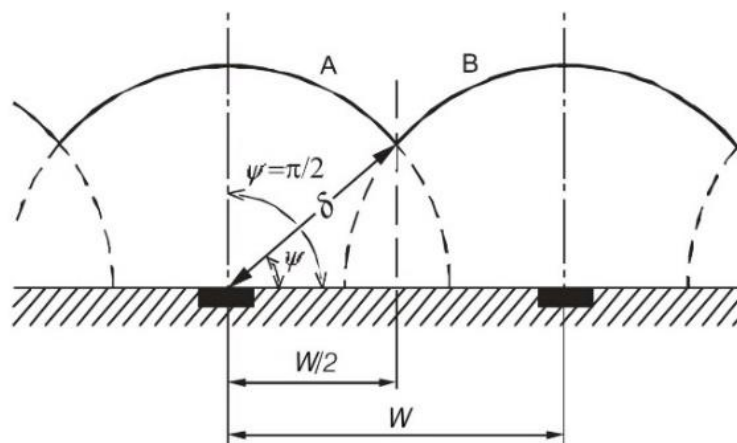
Três casos principais podem ser distinguidos ao considerar o fluxo difusional em direção a um arranjo de microeletrodos (HUANGXIAN, et al; 1992 apud ŠTULÍK, et al; 2000), (TOMČÍK, et al; 1998 apud ŠTULÍK, et al; 2000):

a) Para $\delta < W / 2$, então a espessura da camada de difusão (δ) é menor que a metade da distância entre os microeletrodos ($W / 2$), conseqüentemente não há sobreposição entre as camadas de difusão. A corrente total do arranjo é igual à soma das correntes que passam por cada um dos eletrodos quando são operados de forma independentes, sendo esta a melhor condição para a fabricação dos arranjos.

b) Para $\delta > W / 2$, então a espessura da camada de difusão (δ) é maior que a metade da distância entre os microeletrodos ($W / 2$), conseqüentemente há uma sobreposição parcial entre as camadas de difusão. Na Figura 2 as camadas A e B se sobrepõem parcialmente, o ângulo ψ representa o grau de sobreposição. A corrente total do arranjo é menor que à soma das correntes que passam por cada um dos eletrodos quando são operados de forma independentes.

c) Para $\delta \gg W / 2$, então a espessura da camada de difusão (δ) é muito maior que a metade da distância entre os microeletrodos ($W / 2$), conseqüentemente há uma sobreposição total entre as camadas de difusão e o arranjo de microeletrodos se comporta como um eletrodo único com área superficial igual à soma das áreas dos microeletrodos, o grau de sobreposição (ψ) para este caso é igual a 90° ($\pi / 2$). Nessas condições, a corrente é proporcional à área superficial da matriz, enquanto o ruído é proporcional apenas à área dos superficial dos eletrodos, neste caso a relação sinal-ruído é muito melhorada em relação a um eletrodo único. (ŠTULÍK, et al; 2000)

Figura 2 – Camada de difusão sobreposta em microeletrodos bem espaçados.

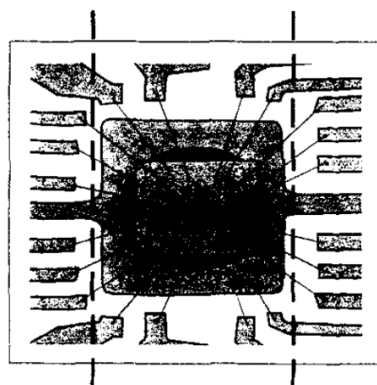


Fonte: ŠTULÍK, et al. (2000)

2.3 FABRICAÇÃO DE ARRANJOS DE MICROELETRODOS A PARTIR DE CIRCUITOS INTEGRADOS

O emprego de circuitos integrados excedentes, obsoletos, danificados (desde que os terminais e os fio que interligam os terminais ao semicondutor interno não estejam danificados) ou mesmo circuitos integrados novos que sejam de baixo custo podem ser utilizados na fabricação de arranjos de microeletrodos. Nos dias atuais lidamos com uma quantidade grande de produtos ao nosso redor que contém circuitos integrados, neste ponto a utilização ou reutilização destes circuitos para a fabricação de arranjos de microeletrodos torna-se algo viável, dada a alta disponibilidade destes no mercado tornando-se uma excelente escolha, visto também que a reutilização destes circuitos integrados diminui a quantidade que poderiam ir parar no lixo. Na grande maioria dos circuitos integrados, os terminais externos estão conectados individualmente ao semicondutor interno por meio de fios de ouro ou de cobre com diâmetros médios de 25 μm , também podem ser utilizados outros materiais nos fios, como o alumínio, mas normalmente ele é utilizado para aplicações de potências maiores, apresentando também formatos diferentes como o de laminas. Estes fios de ouro ou de cobre de dimensões micrométricos são soldados por meio de um processo conhecido como *wire bonding*, cujo uma das extremidades do fio é soldado a parte interna da grade estampada de cobre que compõem os terminais externos do circuito integrado, o fio então é arqueado acima do plano da grade e soldado em um dos pontos no semicondutor interno, estes fios são encapsulados hermeticamente para formar o circuito integrado utilizando-se resinas poliméricas ou cerâmicas. A disposição interna dos fios pode ser revelada por meio de imageamento por raios X (Figura 3) sem que haja a necessidade da remoção do encapsulamento, no qual comprometeria a integridade dos fios. (NASCIMENTO, et al. 1997)

Figura 3 – Fotografias ampliadas de raios X do circuito integrado SD74LS373E, as linhas mais finas são os microfios de ouro.



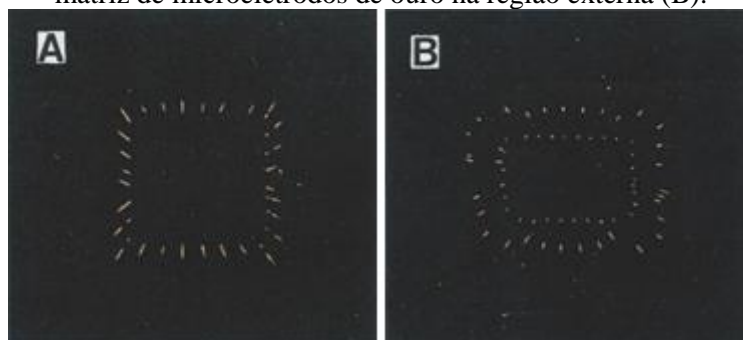
Fonte: NASCIMENTO, et al. (1997)

Um dos primeiros relatos da utilização de circuitos integrados para a fabricação de arranjos de microeletrodos foi descrito por NASCIMENTO, et al. (1997). O processo descrito consiste no desbaste da face superior do encapsulamento do circuito integrado até aparecerem as seções

transversais da maioria dos fios de ouro ou de cobre (que estão envoltos na matriz polimérica) deixando-os expostos, como na outra extremidade eles ainda estão conectados aos terminais do encapsulamento, é possível estabelecer um contato elétrico nestes terminais acessando assim os microeletrodos, permitindo que sejam utilizados de forma individual ou em grupos na forma de arranjos. O processo de desbaste inicia com a utilização de uma lixa de malha #120 ou uma ferramenta motorizada com uma pedra de esmeril fina, depois é realizado um desbaste mais fino com uma lixa de malha #600 deixando os fios visíveis e finalmente a superfície é polida com pasta de alumina de 3 μ m seguida de 0,05 μ m misturadas com água e embebidas em uma almofada de feltro, finalizando com enxágue em água deionizada e banho ultrassônico. A conexão dos fios externos aos terminais foi feita tanto pela técnica de *wire wrap* quanto por soldagem, ambas com bons resultados. A fim de evitar o contato dos terminais com soluções, foi aplicada uma camada de resina epóxi ou cianacrílica.

Outras variações do método foram citadas pelo mesmo grupo de pesquisadores no artigo AUGELLI, et al. (1997), conforme descrito a seguir. O primeiro desbaste é feito com uma lixa de malha #120 ou com uma pedra de esmeril fina até que os fios de ouro fiquem expostos (Figura 4A), o processo continua com uma lixa de malha #320 até o rompimento de todos os fios de ouro, o processo se repete até que os fios de ouro da parte externa (que estão arqueados aos terminais do circuito integrado) apresentem uma superfície elíptica. O acabamento final é feito com uma lixa de malha #1000 seguido de polimento com pastas de alumina de 0,3 e 0,05 μ m (Figura 4B). Para o processo de armazenamento após uso, a superfície foi polida por 10 segundos com lixa de malha #1000 seguido por 2 min de banho de ultrassom e secagem com fluxo de ar.

Figura 4 – Fotografias ampliadas dos microfios de ouro antes de sua ruptura (A) e depois, formando uma matriz de microeletrodos de ouro na região externa (B).

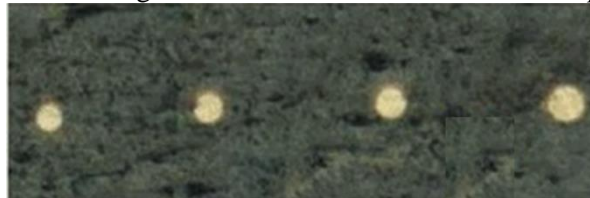


Fonte: AUGELLI, et al. (1997)

Um melhoramento ao processo descrito por NASCIMENTO, et al. (1997) foi publicado no trabalho do FABER, et al. (2000) conforme descrito a seguir. Para o desbaste foram empregadas lixas de malhas de #220, #400 e #600 até o aparecimento dos microdiscos de fios de ouro (Figura 5). Entre uma etapa e outra de desbaste, o circuito integrado foi lavado com água corrente e em banho de ultrassom por 5 min para a eliminação de resíduos ou incrustações do material de polimento, após isto a superfície do circuito integrado era inspecionada por microscopia óptica. O processo de

polimento utilizou pasta de alumina diluídas de diferentes granulometrias (2, 1, < 0,3 μ m) repetindo-se o mesmo processo de lavagem e inspeção visual. O polimento foi finalizado com duas passadas de alumina de 0,05 μ m com orientações de 90° cada. Entre um e outro conjunto de medidas os arranjos de microeletrodos eram polidos com alumina de 0,05 μ m e limpos com banho de ultrassom durante 15 minutos em HNO₃ 20% (v/v) e posteriormente em água ultrapura.

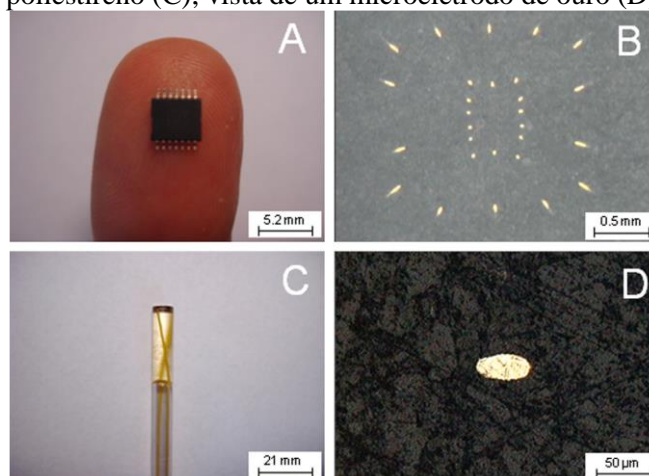
Figura 5 – Exposição da seção transversal dos fios de ouro que ligam o semiconductor aos terminais internos do encapsulamento do circuito integrado. Estes estão envoltos na resina epóxi do encapsulamento.



Fonte: FABER, et al. (2000)

Em trabalhos mais recentes foram utilizados circuitos integrados com encapsulamentos do tipo SMD. O processo descrito por PACHECO, et al. (2011) consiste no desbaste da parte superior do encapsulamento em SMD (Figura 6A) até que os fios de ouro ficassem expostos, em seguida foi desbastado com uma lixa de malha #600 até a ruptura dos fios e a formação dos microdiscos (Figura 6B). O processo de polimento com alumina só foi realizado após a soldagem dos fios nos terminais e o encapsulamento do circuito integrado com resina epóxi dentro de um tubo de poliestireno (Figura 6C) com diâmetro interno de 8,3mm e a face superior do circuito integrado voltada para a extremidade do tubo. Após a cura da resina, os microeletrodos foram polidos com alumina de diferentes tamanhos de grãos (1, 0,3 e 0,05 μ m), e lavados em ultrassom durante 1 minuto em solução de HNO₃ a 10% e em seguida em água ultrapura.

Figura 6 – Circuito integrado em SMD usado para obter microeletrodos de ouro (A); microdiscos externos de ouro usados como microeletrodos (B); montagem dos arranjos de microeletrodos de ouro em um tubo de poliestireno (C); vista de um microeletrodo de ouro (D).

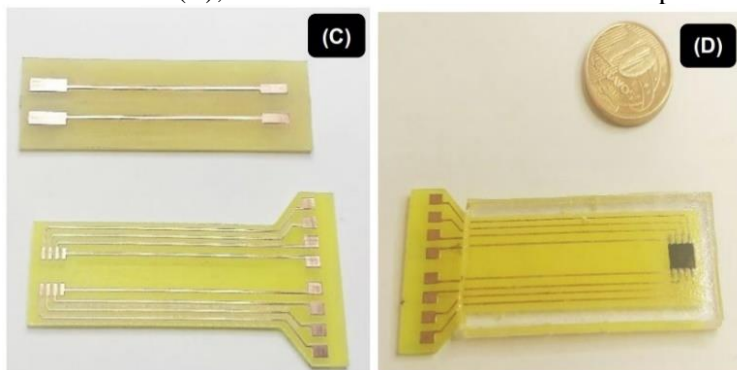


Fonte: PACHECO, et al. (2011)

No trabalho da HIGINO, (2020) foi feito um melhoramento no processo do PACHECO, et al; (2011), utilizando-se lixas mais finas de malhas entre #800 a #2500 para o desbaste e ruptura dos fios,

e o tamanho dos grãos para o polimento final também foi reduzido entre 0,5 e 0,03 μm . Neste trabalho também foi desenvolvido uma plataforma para o circuito integrado (Figura 7).

Figura 7 – Plataformas com acesso coletivo a cada um dos lados do circuito integrado e acesso individual a cada um dos terminais (C); Plataforma finalizada com a resina epóxi curada (D).

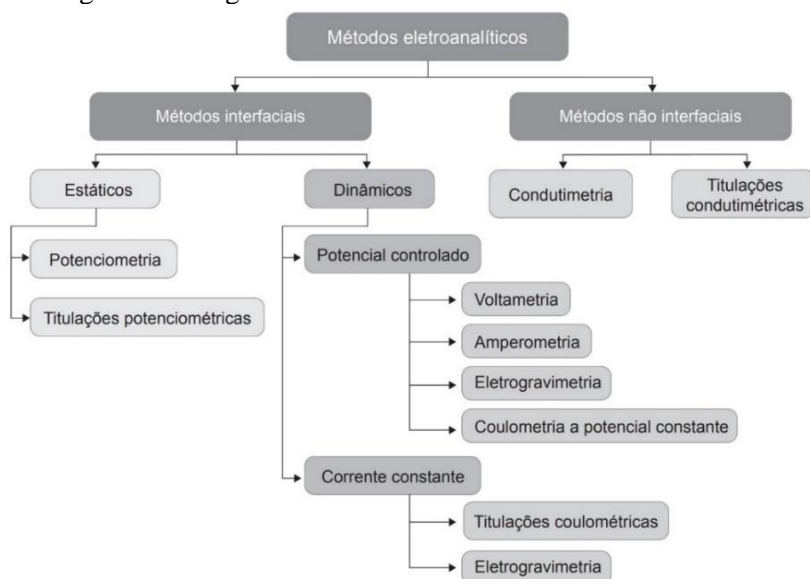


Fonte: HIGINO, (2020)

2.4 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Os métodos eletroanalíticos (Figura 8) consistem em um conjunto de técnicas de análises baseadas nas propriedades elétricas do analito da amostra avaliada. Essas propriedades podem envolver corrente, resistência, tensão e carga elétrica. (MATOS, 2015).

Figura 8 – Diagrama dos diferentes métodos eletroanalíticos.



Fonte: MATOS, 2015.

2.5 VOLTAMETRIA, VOLTAMETRIA CÍCLICA E AMPERIOMETRIA

A voltametria se refere a um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais são obtidas informações do analito medindo-se a corrente em uma célula eletroquímica como função do potencial aplicado. (SKOOG, et al; 2014)

O potencial é aplicado entre um eletrodo de referência (RE) e um eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo de referência tem como função servir de um referencial conhecido de potencial constante

durante as reações de oxidação ou redução, já o eletrodo de trabalho sob condições que promovam a polarização tem a função de reduzir ou oxidar as espécies presentes no eletrólito.

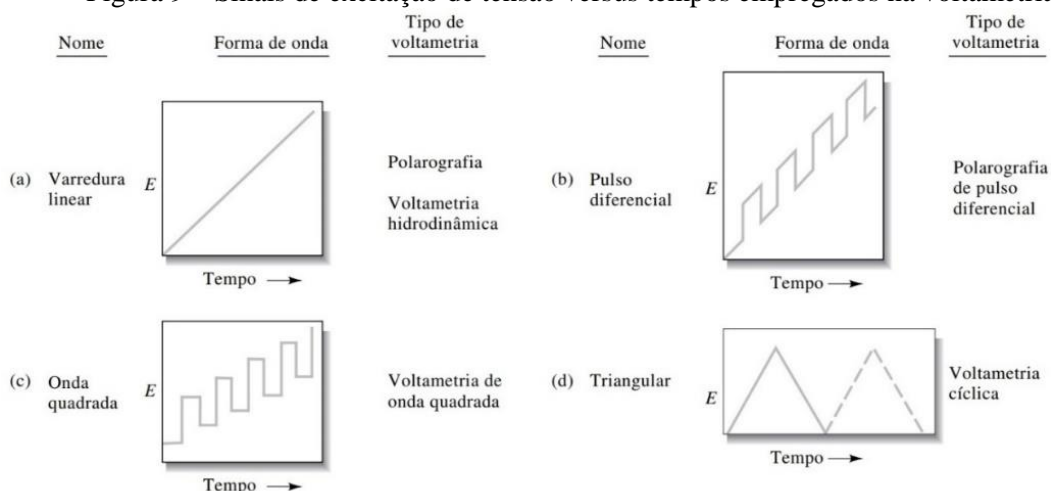
Em análises que são realizadas com um potencial fixo entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, são chamadas de amperometria. Na amperometria o sinal de corrente é proporcional à concentração do analito presente.

Em análises que são realizados com a variação de um potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, são chamadas de voltametria. As formas de ondas de excitação mais comuns utilizadas na voltametria são mostradas na Figura 9. O sinal de excitação clássico é a varredura linear mostrada na Figura 9A, no qual o potencial aplicado à célula é linear em função do tempo. Duas formas de onda de excitação do tipo pulso são mostrados na Figura 9B e 9C. Quando a variação do potencial aplicado é cíclica no tempo, como uma onda triangular (Figura 9D), senoidal ou outra, a técnica é chamada de voltametria cíclica. (SKOOG, et al; 2014)

Nestas técnicas para aumentar a polarização, os eletrodos de trabalho têm áreas superficiais reduzidas com apenas milímetros quadrados ou até na casa de micrômetros quadrados ou menores. A voltametria é amplamente utilizada para estudos fundamentais de processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons nas superfícies de eletrodos modificados quimicamente. (SKOOG, et al; 2014)

Na voltametria, a corrente desenvolvida em uma célula eletroquímica é medida sob condições de polarização completa (quando a tensão necessária para a polarização do eletrodo excede daquela prevista pela equação de Nernst para que a oxidação ou a redução ocorram). (SKOOG, et al; 2014)

Figura 9 – Sinais de excitação de tensão versus tempos empregados na voltametria.



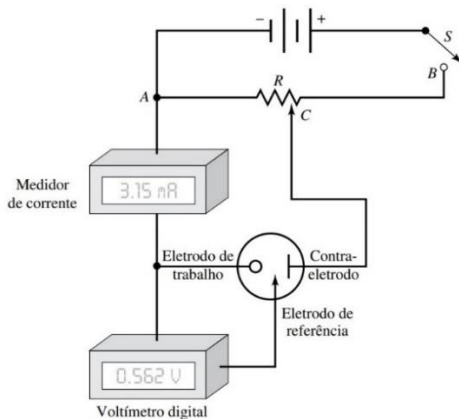
Fonte: (SKOOG, et al; 2014).

A fim de obter valores mais precisos de tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, a corrente desenvolvida entre eles influencia nas medidas de tensão gerando erros, para corrigir isto é adicionado um terceiro eletrodo chamado de contra eletrodo (CE) ou eletrodo auxiliar, a sua superfície é suficientemente grande a fim de diminuir a resistência e construído de um material

inerte como por exemplo fio de platina. A corrente desenvolvida agora entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é reduzida ao ponto que as perdas de tensão devido à passagem de corrente são desconsideradas, a corrente desenvolvida no circuito é monitorada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

Um esquema de uma célula simplificada é mostrado na Figura 10, é constituída de três eletrodos (WE, CE, RE) imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de um eletrólito não reativo chamado eletrólito de suporte. Uma fonte de tensão variável (constituída de uma fonte de tensão fixa, neste caso uma bateria, e um resistor variável) é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, até que a tensão medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é alcançada ao valor previamente definido. É medido então o valor de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo para o valor de tensão estabelecido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Figura 10 – Componentes de um sistema simples de um potenciostato manual utilizado no desenvolvimento de medidas voltamétricas de varredura linear (voltametria).



Fonte: (SKOOG, et al; 2014).

2.7 ENCAPSULAMENTOS DE CIRCUITOS INTEGRADOS

Um encapsulamento de um circuito integrado é o invólucro que envolve o chip do semicondutor no qual o dispositivo ou circuito integrado é formado. Existem uma grande variedade de formatos de encapsulamentos disponíveis de mercado (Figura 11), eles podem conter apenas um único chip ou múltiplos chips como no *System In Package* (SIP), no qual vários chips formam um único circuito integrado (Figura 12). As funções básicas dos encapsulamentos são:

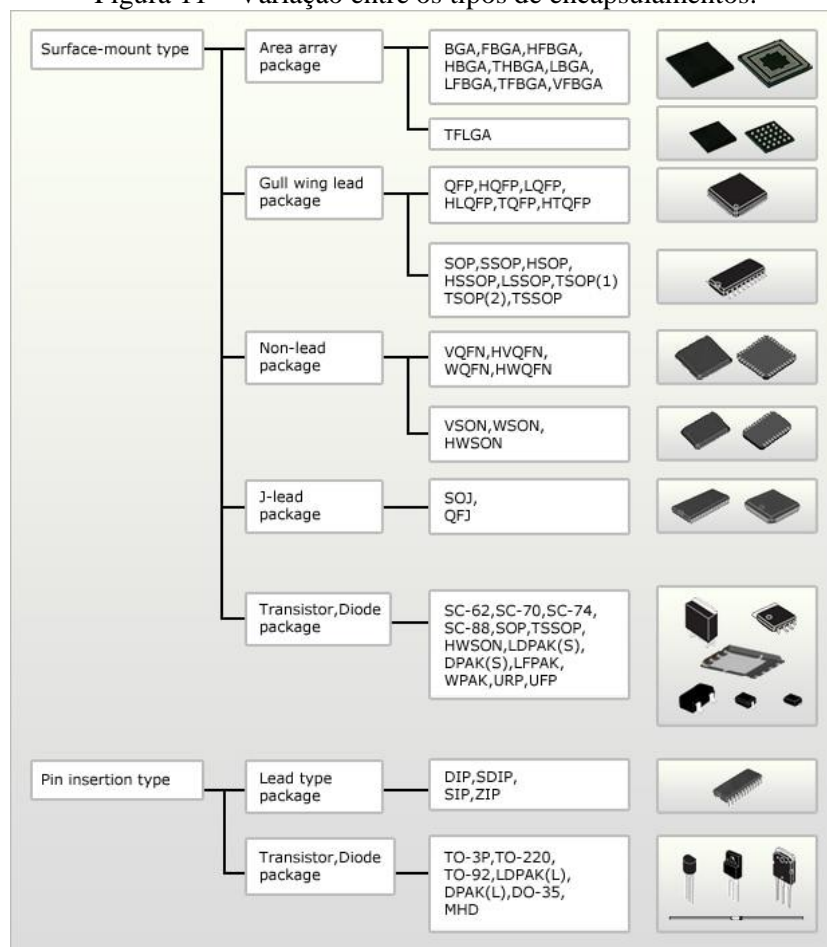
- Proteger contra umidade, substâncias químicas, poeira, luz, e estresse mecânico;
- Prover uma melhor conectividade elétrica com as placas de circuito impresso. Devido aos materiais presentes nos terminais internos dos chips dos semicondutores não serem apropriados para receberem diretamente solda, como também a grande diferença existente entre os tamanhos dos terminais internos dos chips dos semicondutores para os tamanhos dos *pads* (área da placa destinada a receber o terminal do circuito integrado) das placas de circuito impresso;

- Ajudar na dissipação de calor, pois durante o uso ocorre o aquecimento do semiconductor devido as perdas internas, e caso forem excedidos os valores limites de temperatura ele poderá apresentar mal funcionamento ou ocorrer a sua queima. O encapsulamento serve como um caminho de dissipação do calor do semiconductor para o ambiente;

- Melhorar o manuseio, pois os tamanhos dos encapsulamentos permitem uma manipulação mais fácil durante a montagem das placas de circuitos. (PACKING, c2021)

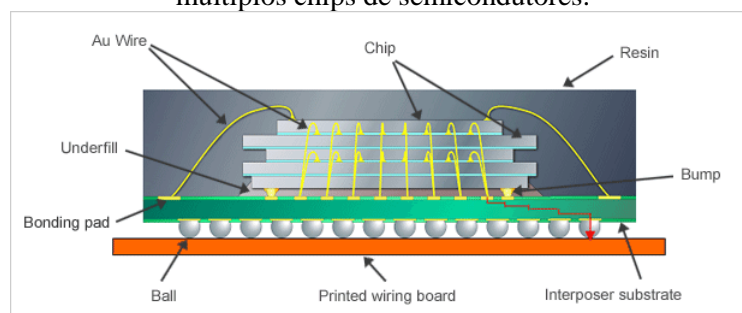
Os materiais empregados na construção dos encapsulamentos variam desde materiais cerâmicos, polímeros, resinas epóxis e vidro.

Figura 11 – Variação entre os tipos de encapsulamentos.



Fonte: PACKING, c2021.

Figura 12 – System In Package (SIP), sendo demonstrado o empilhamento e a interconexão entre os múltiplos chips de semicondutores.



Fonte: PACKING, c2021.

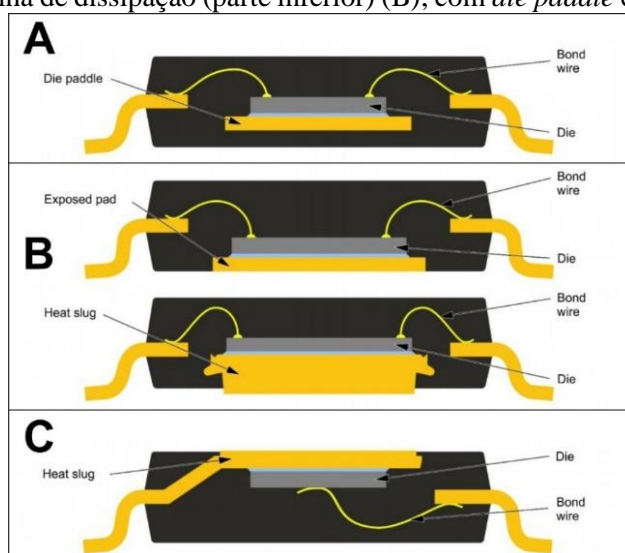
2.8 WIRE BONDING

Wire bonding é o processo utilizado nas conexões entre os terminais de um semicondutor e os terminais internos do encapsulamento do circuito integrado, podendo também ser usado para realizar as ligações entre semicondutores dentro de um mesmo encapsulamento. Os fios normalmente possuem diâmetro que variam desde 15 µm até algumas centenas de micrometros, podendo apresentar formatos de fios redondos ou fios chatos (retangulares). Os materiais mais utilizados são, ouro, cobre, alumínio e prata, sendo que para dispositivos de potência onde é exigido a condução de correntes elevadas são preferidos condutores de alumínio.

Durante o processo de *wire bonding*, após a soldagem eutética da primeira extremidade do fio ao chip do semicondutor, o fio é arqueado acima do circuito deixando-se uma folga, o fio então é movido até sua posição final onde é realizada a segunda soldagem, após este processo o segmento restante de fio é cortado, restando no circuito integrado a conexão criada (ZELOOF, 2019).

Na Figura 12 são demonstrados alguns fios do processo de *wire bonding* que foram utilizados para realizar a conexão entre os chips de semicondutores e também entre os chips e os terminais do encapsulamento do circuito integrado. Na Figura 13 são demonstrados os padrões comuns de orientação dos semicondutores e também dos fios de *wire bonding*.

Figura 13 – Esquema mostrando a configuração interna de um encapsulamento com terminais *gullwing* (asa de gaivota). Sem o *die paddle* (suporte da pastilha do semicondutor) exposto (A); com *die paddle* exposto (parte inferior), e com pastilha de dissipação (parte inferior) (B); com *die paddle* exposto na parte superior (C).



Fonte: INFINEON, 2020.

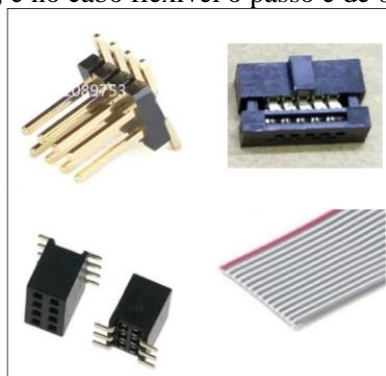
3 METODOLOGIA

Inicialmente foi realizado uma ampla pesquisa entre os grandes fabricantes de circuitos integrados comerciais (Analog Devices, Infineon, Maxim, Microchip, NXP, On Semi, Renesas, Texas Instruments, Vishay etc) para escolher o encapsulamento mais comum de mercado, que apresente uma pinagem do encapsulamento com passo entre os pinos no qual seja possível a

realização da solda manualmente e que tenham 20 terminais. Com base nestas características foram escolhidos os seguintes padrões de encapsulamentos: SOIC-20, SOP-20, SSOP-20 e TSSOP-20, sendo que os padrões SOIC-20 e SOP-20 tem medidas muito próximas, o mesmo ocorre com os padrões SSOP-20 e TSSOP-20, conseqüentemente foram desenvolvidos dois layouts de plataformas, um para cada um destes grupos. Inicialmente também estava previsto o desenvolvimento utilizando encapsulamentos menores, porém estes iriam dificultar os processos manuais de montagem e de solda.

Para o tipo de conector havia sido inicialmente proposto um conector de borda (*edge conector*), os mesmos que são encontrados em cartuchos de vídeo games, onde os terminais são impressos na borda da placa e a conexão é feita inserindo a placa no conector de borda. Porém neste tipo de conector para conectores com passos pequenos entre os terminais são menos comuns de serem encontrados no mercado, sobrando menos opções disponíveis, além que para este tipo de conector pode ser necessário fabricar uma placa dupla face (dependendo da quantidade de terminais utilizados, passo entre os terminais e largura da plataforma) aumentando um pouco os custos de produção da placa e inviabilizando o processo quando esta for fabricado por processos caseiros, devido à necessidade de existirem vias nas placas para realizar a conexão entre as duas faces. Também foram analisados conectores que são atualmente utilizados nas câmeras dos aparelhos celulares, pois estes conectores têm dimensões bem reduzidas e grande densidade de contatos. Porém ao analisar os *datasheets* (folhas de dados) de alguns fabricantes verificou-se que a vida útil da maioria destes conectores é bem reduzida não alcançando 100 inserções. Foram analisados então conectores *pin headers* (barra de pinos), que são os conectores mais fáceis de serem encontrados de mercado, porém o menor passo encontrado mais facilmente foi de 1,27mm, limitando assim o tamanho mínimo da placa em 12,7mm em uma das suas dimensões para uma placa que utilizará um conector de 20 terminais sendo composto de duas fileiras com 10 terminais. Os conectores macho e fêmea de 20 terminais tem passo de 1,27mm e os cabos flexíveis tem passo de 0,635mm, foram adquiridos na internet no site AliExpress (Figura 14).

Figura 14 – Tipo de conectores adquiridos para utilizar nas placas das plataformas, passo dos conectores de 1,27mm, e no cabo flexível o passo é de 0,635mm.

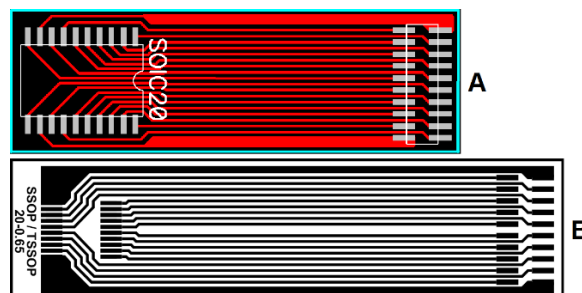


Fonte: Próprio Autor

O material para a confecção das placas que formarão as plataformas foi escolhido a fibra de vidro (FR-4) devido as características que o material apresenta como baixa absorção de água, alta resistência à flexão, calor e umidade e boa disponibilidade no mercado. Foram adquiridas algumas placas de circuito impresso com dimensões de 100 x 150mm, espessura de 1,6mm, simples face e material de fibra de vidro (FR-4).

Os *layouts* das placas foram desenvolvidos utilizando o software P-CAD 2006. Os *layouts* desenvolvidos (Figura 15) utilizam apenas uma face da placa (simples face) e o espaçamento mínimo entre as trilhas ficou com 180 μ m e a largura mínima das trilhas ficou com 300 μ m. A primeira placa desenvolvida para os circuitos integrados SOIC-20 e SOP-20 tinham dimensões externas de 15 x 40mm, a segunda placa desenvolvida para os circuitos integrados SSOP-20 e TSSOP-20 tinham dimensões externas de 15 x 60mm, para facilitar a manipulação com a células (BIA e FIA) disponíveis no laboratório. Os desenhos dos layouts foram copiados para produzir matrizes com 6 placas ou mais, o negativo espelhado da matriz foi impresso para produzir o fotolito que será utilizado para fabricar as placas das plataformas. O motivo de espelhar as imagens é que a face onde está impressa a máscara na transparência fique voltada para a placa no momento de sua fabricação, diminuindo-se possíveis vazamentos de luz no processo de exposição devido à distância menor entre a máscara do fotolito e o filme fotossensível.

Figura 15 – Layout da placa para circuitos integrados SOIC-20 e SOP-20 (A) SSOP-20 e TSSOP-20 (B).



Fonte: Próprio Autor

A placa virgem de circuito impresso foi primeiramente lixada com a utilização de uma palha de aço até que a sua superfície estivesse brilhante por inteiro, em seguida foi limpa em água corrente e seca com papel toalha. Uma das películas protetoras do filme seco fotossensível (*dry film*, marca Kolon) foi removida e o filme seco foi laminado na face cobreada da placa a 130°C por 2 vezes, utilizando uma plastificadora comum de escritório. A placa laminada foi colocada contra o fotolito, observando-se que o lado impresso do fotolito estava voltado para o filme seco, e exposta em uma mesa de luz contendo lâmpadas UV. O tempo para este processo dada as configurações da mesa de luz foi de aproximadamente de 2 minutos. Com a placa já exposta, a outra película protetora do filme seco foi removida e colocado a placa imersa em uma solução alcalina contendo carbonato de sódio na proporção de 1:20 m/m. Para ajudar na revelação da placa foi utilizado um pincel fazendo

movimentos suaves sobre o filme seco. Após este processo, a placa foi lavada em água corrente e colocada dentro de um recipiente contendo uma solução de cloreto de ferro (III) anidro 1:2,6 m/m até o aparecimento de todas as trilhas (Figura 16A). A placa foi novamente lavada em água e imersa em uma solução contendo hidróxido de sódio 1:100 m/m, até que o filme seco se desprendesse totalmente da placa. Após esta etapa, a placa foi novamente lavada em água, seca com papel toalha, cortada utilizando um arco de serra, removido as rebarbas utilizando um moto esmeril ou lima, lavada novamente e seca, e por fim aplicado um verniz protetor incolor (*conformal coating*) Isotec do fabricante Implastec. A aplicação do verniz visa evitar a oxidação das trilhas de cobre, sem comprometer a soldagem dos componentes.

Com a placa finalizada foram soldados os conectores (Figura 16B) e os circuitos integrados já previamente desbastados conforme descrito no trabalho do NASCIMENTO, et al. (1997), utilizando uma estação de solda, modelo Hakko 936, com ponta fina e solda de liga estanho chumbo 63/37.

Figura 16 – Protótipo das placas para circuitos integrados SOIC-20 e SOP-20 ainda com o filme seco presente (A); Protótipo da placa para circuitos integrados SSOP-20 e TSSOP-20 apenas com o conector soldado.



Fonte: Próprio Autor

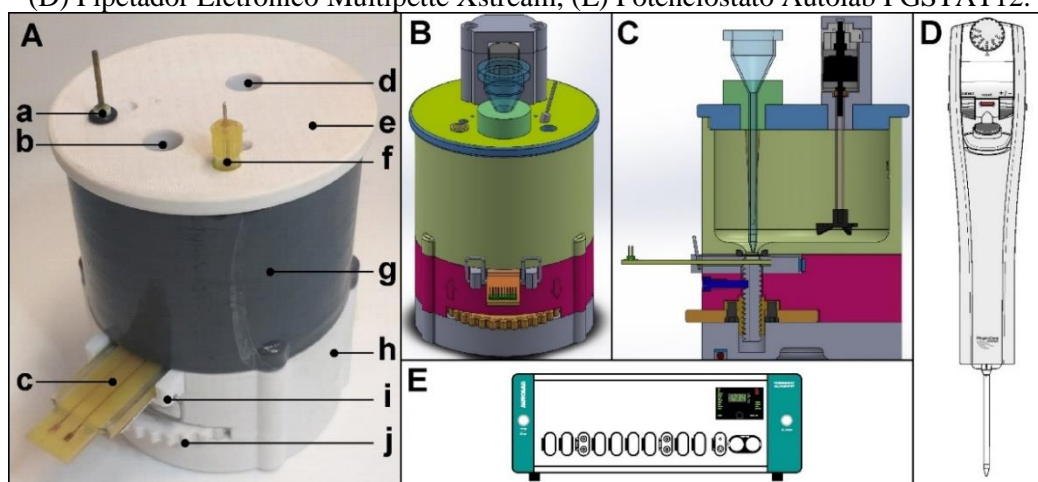
Para a confecção das plataformas foram então adquiridas resinas epóxis transparentes de alta viscosidade modelo 2001 com catalisador modelo 3154 do fabricante Redelease. Foi feito um pequeno molde utilizando uma chapa fina de plástico para a confecção das plataformas e aplicado silicone em spray sobre o molde para conseguir desmoldar após a cura da resina. A resina foi levemente aquecida para diminuir a sua viscosidade, adicionado então o catalisador e moldado junto com a placa. Durante este processo a orientação da placa estava inclinada, fazendo com que as bolhas caso fossem formadas não acumulassem na região do circuito integrado. Após a cura completa da resina (~6 horas após aplicação) a superfície dos eletrodos foi polida e lavada conforme mencionado em trabalho anterior (HIGINO, 2020).

Para a realização das análises eletroquímicas, a plataforma de arranjos de microeletrodos foi montado em uma célula de análise por injeção em batelada (BIA) feita em impressão 3D (Figura 17A).

A célula é constituída de: uma base, um copo onde são colocados a quantidade de 100 mL do eletrólito; uma tampa onde são fixados o contra eletrodo (CE), o eletrodo de referência (RE), o motor do agitador para melhorar o retorno do sinal à linha base após a injeção de uma amostra, e o limitador da ponteira do pipetador eletrônico que serve para guiar a ponta da ponteira para o centro do arranjo de microeletrodos, como também manter uma distância conhecida entre a ponteira e o arranjo de microeletrodos; uma guia para a plataforma para ajudar na centralização do arranjo de microeletrodos; e um disco de ajuste para fixar a plataforma de arranjos de microeletrodos contra um *o-ring* de silicone que faz a vedação entre a plataforma e o copo contendo o eletrólito.

Para o pipetador eletrônico foi utilizado o modelo Multipette Xstream do fabricante Eppendorf (Figura 17D), o contra eletrodo (CE) é um fio de platina envolvido em um tarugo de teflon, o eletrodo de referência (RE) de Ag/AgCl é baseado no trabalho descrito por PEDROTTI, et al. (1996) e os arranjos de microeletrodos como o eletrodo de trabalho (WE). Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com potenciostato Autolab modelo PGSTAT12 Metrohm (Figura 17E).

Figura 17 – (A) Componentes da célula de análise por injeção em batelada: (a) contra eletrodo, (b) encaixe do limitador da ponteira do pipetador eletrônico, (c) plataforma de arranjos de microeletrodos, (d) encaixe do motor do agitador, (e) tampa, (f) eletrodo de referência, (g) copo, (h) base, (i) guia da plataforma, (j) ajuste da plataforma; (B) Vista frontal do projeto da célula em 3D; (C) Vista em corte do projeto da célula em 3D; (D) Pipetador Eletrônico Multipette Xstream; (E) Potenciostato Autolab PGSTAT12.



Fontes: (A, B e C) Próprio Autor; (D) Manual Multipette Xstream³; (E) Manual NOVA 2.1⁴

Em análises de voltametria cíclica, a curva I x E gerada pela plataforma de arranjos de microeletrodos foi comparada com eletrodos de tamanho convencional obtidas em meio de H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e intervalo de varredura entre 0,00 a 1,80V. As medidas amperométricas foram realizadas com sistema [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ para avaliar o comportamento linear da curva de calibração obtida a partir de soluções de diferentes concentrações e também para avaliar o perfil de resposta dos microeletrodos em três diferentes arranjos de microeletrodos.

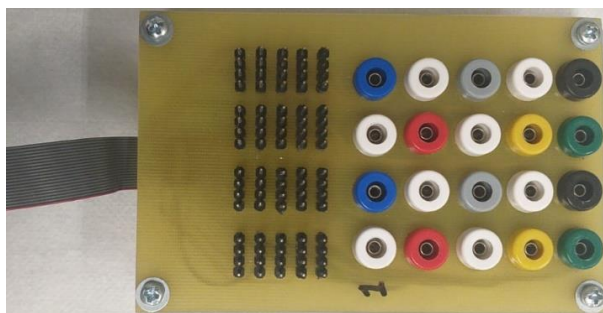
³ Disponível em: <<https://www.pipette.com/Manuals/Xstream.pdf>> Acesso em novembro de 2021.

⁴ Disponível em: <https://mmrc.caltech.edu/AutoLab/Manuals/NOVA_2.1_User_Manual.pdf> Acesso em dez. 2021.

Para a obtenção da curva de calibração foram preparados 5 balões volumétricos de 25 mL cada com as concentrações: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mmol L⁻¹ da solução de ferricianeto de potássio, K₃[Fe(CN)₆] em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹. A quantidade de eletrólito utilizado na célula foi de 100 ml de KCl 0,10 mol L⁻¹. Para as injeções das alíquotas com o pipetador automático foi escolhida a ponteira de 200 µL. A agitação do eletrólito durante as medidas amperométricas foi assegurada com auxílio de um pequeno motor alimentado com uma bateria de 9V. O valor do potencial dos eletrodos de trabalho foi mantido em -0,10 V vs Ag/AgCl. Este valor de potencial corresponde a região de corrente limite do voltamograma obtido na redução do [Fe(CN)₆]³⁻ a [Fe(CN)₆]⁴⁻ sobre arranjo de 20 microeletrodos de ouro em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹. A distância estabelecida entre a ponteira do pipetador eletrônico e o arranjo de microeletrodos estava entre 1,3mm. A velocidade de injeção das alíquotas de amostras foi de 53,6 µL s⁻¹.

Para facilitar o agrupamento dos microeletrodos construiu-se um dispositivo que conecta a plataforma de arranjos de microeletrodos ao potenciostato. Para tanto, a placa com conectores dispõe de barras de pinos para o agrupamento dos microeletrodos através de fios *jumpers* além de bornes para o acesso a cada um dos microsensors (Figura 18).

Figura 18 – Dispositivo criado para o acesso individual dos microeletrodos ao potenciostato.



Fonte: Próprio Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as plataformas de testes que foram produzidas, apenas foram testados os *layouts* das plataformas anteriores onde o acesso aos terminais do circuito integrado ocorre em dois grupos (Figura 19).

Figura 19 – Design anterior da plataforma utilizada nos ensaios (A); detalhe mostrando os microfios de cobre para a plataforma com o circuito integrado de 14 vias (B).

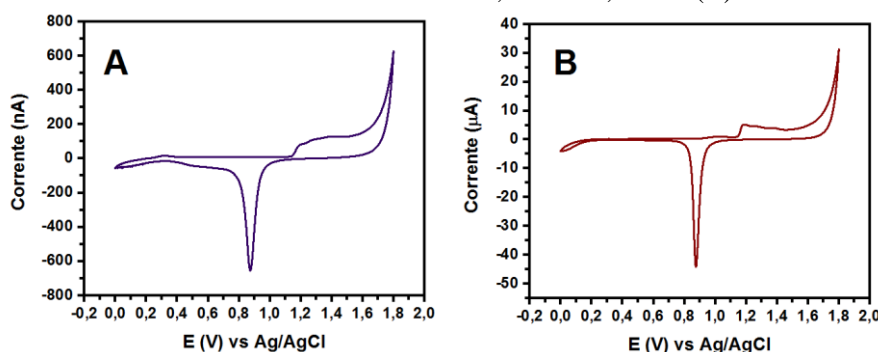


Fonte: Próprio Autor

Os voltamogramas cíclicos em meio de H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ foram realizados para a caracterização do material dos microeletrodos e também foram realizados em um eletrodo comercial

de ouro para comparação dos resultados. A quantidade de eletrólito utilizado na célula foi de 100 ml de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, os dois voltamogramas obtidos na Figura 20 apresentaram o mesmo padrão de comportamento de tensão entre os arranjos de microeletrodos e o eletrodo comercial de tamanho convencional, confirmando assim que o material dos microeletrodos são de ouro. Nota-se também um baixo consumo de corrente para a realização dos ensaios com os arranjos de microeletrodos, na ordem de 50 vezes menor que em eletrodos comerciais de tamanhos convencionas, característicos dos microeletrodos.

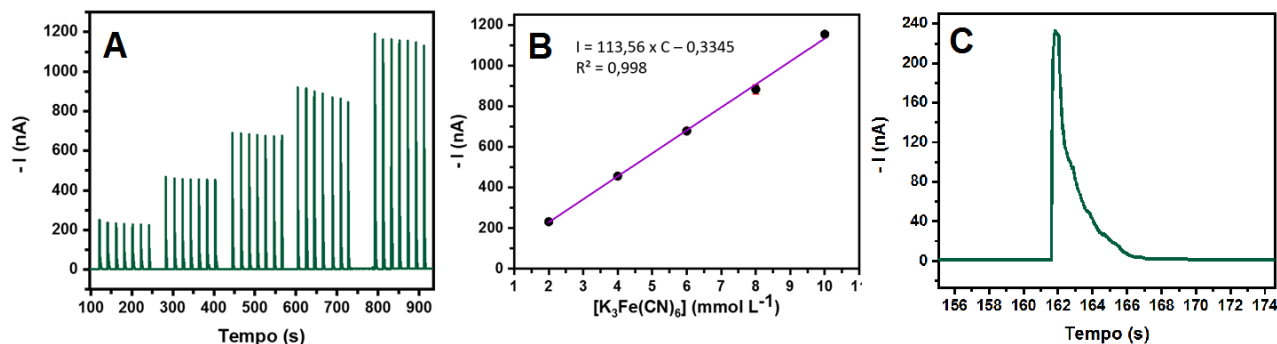
Figura 20 – Voltamogramas cíclicos obtidos com arranjos de microeletrodos de ouro em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e com eletrodo comercial de tamanho convencional, área = $2,0 \text{ mm}^2$ (B). Varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

As medidas amperométricas foram obtidas a partir de 7 injeções sucessivas de volumes de 25 μL para cada concentração (Figura 21), com intervalos entre as injeções de 20 segundos a fim de garantir que o sinal de corrente voltasse completamente a linha base após cada injeção. A curva de calibração obtida resultou em um coeficiente de determinação (R^2) de 0,998. Sendo que o limite de detecção (LoD) ficou em $30,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o limite de quantificação (LoQ) ficou em $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. Com os resultados obtidos, a utilização da técnica de amperometria em uma célula BIA com as plataformas de arranjos de microeletrodos, demonstraram ser extremamente eficazes em análises para baixas concentrações de analítos.

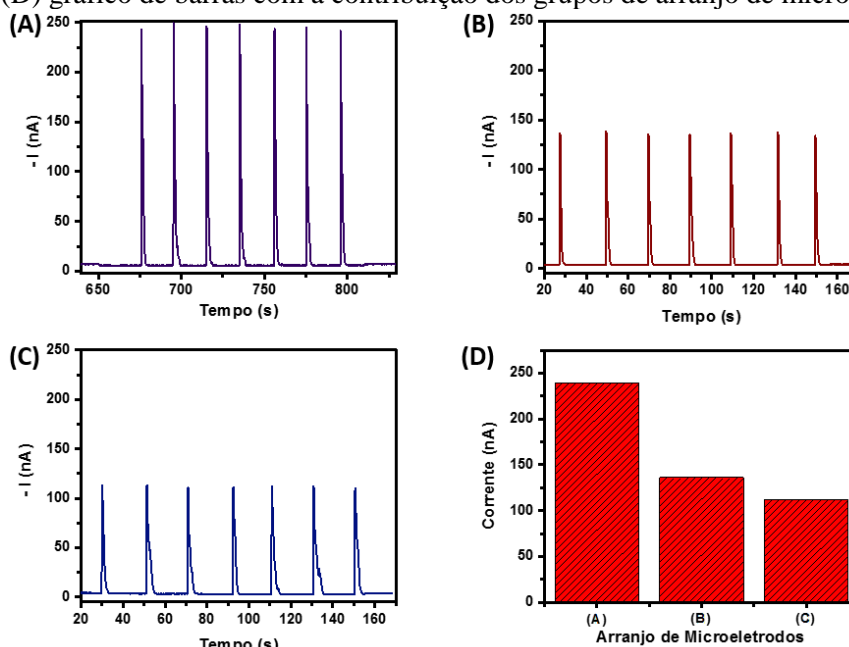
Figura 21 – (A) Gráfico de corrente dos arranjos dos microeletrodos de ouro mostrando os sinais resultantes das sete injeções sucessivas com concentrações variando entre 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e $10,0 \text{ mmol}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; (B) curva de calibração obtida; (C) curva resultante da injeção de uma alíquota de concentração de $2,0 \text{ mmol}$.



Fonte: Próprio Autor

Com a solução de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, foram realizadas novas injeções sucessivas, mas agora o eletrodo de trabalho era composto por apenas metade dos arranjos dos microeletrodos. O sinal médio resultante foi de $136,3 \text{ nA}$ para 10 MEs da esquerda e $112,0 \text{ nA}$ para 10 MEs da direita, mostrando que uma proporcionalidade dada a quantidade de microeletrodos utilizados. A variação da corrente resultante entre os arranjos de microeletrodos quando testados separadamente, pode ter sido proveniente da diferença da área superficial total destes microeletrodos e também da ocorrência de sobreposição entre as camadas de difusão. Isto poderia explicar porque a soma das correntes entre os arranjos separados ($10 \text{ MEs} + 10 \text{ MEs} = 248,3 \text{ nA}$) foi levemente maior que a corrente do arranjo completo obtido durante a curva de calibração ($20 \text{ MEs} = 239,5 \text{ nA}$).

Figura 22 - Sinal resultante utilizando a análise amperométrica por BIA com a solução de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (A) Todo o arranjo; (B) arranjo do lado esquerdo; (C) arranjo do lado direito; (D) gráfico de barras com a contribuição dos grupos de arranjo de microeletrodos.



Fonte: Próprio Autor

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos ensaios realizados as plataformas demonstraram excelentes resultados para aplicações eletroquímicas, como no caso de análise por BIA, cujo a frequência analítica é bem alta resultando em análises a cada 5 segundos. Do mesmo modo que vários fabricantes de eletrodos impressos mantém um padrão dimensional para uma dada linha, isto seria possível para as plataformas, padronizando não só o dimensional das plataformas como também as células impressas em 3D, aumentando a quantidade disponível de dispositivos para análises eletroquímicas e facilitando também o acesso a estes dispositivos.

Em todos os trabalhos anteriores o modo de verificação do arranjo de microeletrodos após o processo de desbaste do circuito integrado ocorreu por meio de inspeção visual, com o auxílio de uma lupa ou um microscópio ótico. Isto demanda um certo tempo nesta tarefa devido o processo ocorrer

de forma interativa sendo necessário repeti-la após cada etapa de desbaste, poderia ser pensado em uma melhoria deste processo em que a verificação da superfície formada poderia ser por meio da passagem de corrente em uma solução, validando assim não só a formação dos microeletrodos mas também as características elétricas de cada um deles e falhas que viessem a ocorrer no encapsulamento com resina epóxi. Porém, para tornar viável este processo, a solda do circuito integrado deveria ser realizada antes do desbaste e deveria ter um dispositivo que realizasse estas medições pino a pino de forma automatizada.

Outras considerações que não foram feitas neste trabalho são outros métodos atualmente existente para o desbaste do encapsulamento do circuito integrado, como no caso da utilização de lasers. Por outro lado, o sistema de preparação dos microeletrodos deixaria de ser de baixo custo, pois demandaria instrumentação especial e operadores especializados.

REFERÊNCIAS

AUGELLI, M. A.; NASCIMENTO, V. B.; PEDROTTI, J. J.; GUTZ, I. G. R.; ANGNES, L. **Flow-through cell based on an array of gold microelectrodes obtained from modified integrated circuit chips**. *Analyst*, v. 122, n. 8, pp. 843-847, 1997. DOI: 10.1039/a701519d.

COSME, F. H. S.; SILVA, L. M. G.; QUEIROZ, J. L. A.; MELO, J. F.; CASTRO, P. S. **Reutilização de microchips para fabricação de sensores eletroquímica miniaturizados: aplicação na detecção de chumbo em amostras de urina**. In: 59º Congresso Brasileiro de Química, 2019, João Pessoa. Anais do 59º Congresso Brasileiro de Química, n. 1188, 2019, ISBN 978-85-85905-25-5. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2019/trabalhos/4/1188-27528.html>>. Acesso em: 24 Maio 2021.

FABER, M.; FERTONANI, F. L.; YAMANAKA, H.; BENEDETTI, A. V. **Microeletrodos: III. arranjos de microeletrodos, construção e caracterização**. *Eclética Química* [online], v. 25, pp. 171-195, 2000, ISSN 1678-4618. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-46702000000100015>>. Acesso em: 24 Maio 2021.

HIGINO, G. S. **Desenvolvimento e aplicação de arranjos de nanossensores baseados em óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro para determinação eletroquímica de hidrazina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2020.

HUANGXIAN, J.; HONGYUAN, Chen; HONG, Gao. **Investigation on microelectrodes: Part XVI. Study of the shielding effect at a microband-array electrode**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 341, n. 1-2, 1992, pp. 35-46. ISSN 1572-6657. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80473-H.

INFINEON Technologies AG. **Recommendations for Board Assembly of Infineon Packages with Dual Row Gullwing Leads**. Revision 5.0, Edition 2020-11-12, 2020. Disponível em: <https://www.infineon.com/dgdl/Infineon-Board_Assembly_Recommendations-Gullwing-Package-v05_00-EN.pdf?fileId=5546d46275b79adb0175b7da356300e6>. Acesso em: 26 Maio 2021

MATOS, S. P. **Técnicas de análise química: métodos clássicos e instrumentais**. 1a. ed. São Paulo: Érica, 2015. ISBN 978-85-365-3135-9.

NASCIMENTO, V. B.; AUGELLI, M. A.; PEDROTTI, J. J.; GUTZ, I. G. R.; ANGNES, L. **Arrays of gold microelectrodes made from split integrated circuit chips**. *Electroanalysis*, New York, v. 9, n. 4, pp. 335-339, 1997. DOI: 10.1002/elan.1140090415.

PACHECO, B. D.; VALÉRIO, J.; ANGNES, L.; PEDROTTI, J. J. **Fast Batch injection analysis of H₂O₂ using an array of Pt-modified gold microelectrodes obtained from split electronic chips**. *Analytica Chimica Acta*, v. 24, p. 53-58, 2011

PEDROTTI, J.J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R.; **Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions**. *Electroanalysis*, v. 8, n. 7, pp. 673-675, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>>. Acessado em: 02/12/2021

PACKING Functions. Renesas, c2021. Disponível em: <<https://www.renesas.com/us/en/support/technical-resources/packaging/packaging-functions>>. Acesso em: 26 Maio 2021.

PAIXÃO, T. R. L. C. e BERTOTTI, M. **Métodos para fabricação de microeletrodos visando a detecção em microambientes**. *Química Nova* [online]. 2009, v. 32, n. 5, pp. 1306-1314. ISSN 1678-7064. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500037>>. Acesso em: 24 Maio 2021.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução técnica Robson Mendes Matos, 9a. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. Título original: *Fundamentals of chemistry*.

ŠTULÍK, K.; AMATORE, C.; HOLUB, K.; MAREČEK, W.; KUTNER, W. **Microelectrodes. Definitions, Characterization, And Applications**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 8, pp. 1483-1492, 2000. DOI: 10.1351/pac200072081483. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1351/pac200072081483>>. Acesso em: 26 Maio 2021

TOMČÍK, P.; JURSA, S.; BUSTIN, D.; TVAROŽEK. **Microelectrode Arrays with Interacting Diffusion Layers: Voltammetric Applications**. *Chemické listy*, v. 92 n. 8, 1998, pp. 626-632. Disponível em: <<http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2677>>. Acesso em: 26 Maio 2021

ZELOOF, S. **Wire Bonding Basics - Manual Wedge Bonding ICs**. [S.L.: s.n], 2019. 1 vídeo, (13 min). Publicado pelo canal Sam Zeloof. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=mvZ1dJuvenw>>. Acesso em: 12 Março 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, ao meu professor e orientador Jairo José Pedrotti, aos demais professores, aos técnicos dos laboratórios de química do Mackenzie, aos meus amigos e principalmente aos dois outros grupos (Gabriel Diogo de Sá Gonçalves, Lucas Costa de Moura e Gabriel Fontenele do Nascimento), também orientados pelo Jairo José Pedrotti, que participaram em conjunto no desenvolvimento e nos testes da célula e das plataformas de microeletrodos.