



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

Titulación :

INGENIERO DE TELECOMUNICACIÓN

Título del proyecto:

“DESARROLLO Y ESTUDIO DE SENSORES
ELECTROQUÍMICOS”

Iván Santamaría Alonso

Tutores. Dr. Francisco Javier Arregui San Martín

Dr. Carlos Ruiz Zamarreño

Pamplona, 29 de Enero de 2.010

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2.- TÉCNICAS DE MEDICIÓN POR VOLTAMETRÍA.....	4
2.1.- Introducción.....	5
2.2.- Definición de sensor.....	6
2.3.- Biosensores.....	6
2.3.1.- Biosensores ópticos.....	7
2.3.2.- Biosensores calorimétricos.....	8
2.3.3.- Biosensores piezo-eléctricos.....	8
2.4.- Biosensores electroquímicos.....	10
2.4.1.- Biosensores conductimétricos.....	10
2.4.2.- Biosensores potenciométricos.....	12
2.4.3.- Biosensores amperométricos/voltamétricos.....	16
2.5.- Los Electroodos.....	25
2.6.- Modificación de los electrodos.....	26
2.7.- Electroodos de enzimas.....	27
2.8.- Inmovilización de los receptores biológicos.....	28
2.9.- Materiales para la construcción de Biosensores Electroquímicos.....	29
2.10.- Instrumental necesario para las técnicas de Voltametría.....	30
2.11.- Tabla/Resumen.....	32
2.12.- Aplicaciones.....	36
3.-. MONTAJES EXPERIMENTALES Y MATERIALES.....	37
3.1.-. Materiales químicos.....	38
3.1.1.- Trichlorotris(Pyridine)-Iridium(III).....	38
3.1.2.- Carbonato de potasio.....	39
3.1.3.- Ácido nítrico.....	39
3.1.4.- Ácido succínico.....	40
3.2.- Instrumentación electroquímica.....	41
3.2.1.- Bipotenciostato portátil μ STAT 200.....	41
3.2.2.- Electroodos serigrafiados de carbono.....	41
3.2.3.- Electroodos serigrafiados de oro.....	42
3.2.4.- Celda de flujo para electroodos serigrafiados.....	42
3.2.5.- Conector DRP-DSC.....	43
3.2.6.- Conector DRP-CAC.....	43
3.2.7.- Prácticas de laboratorio.....	44
3.3.- Oxímetro Crison.....	45
3.4.- Montajes para realizar la calibración.....	46
3.4.1.- Máquina de gases.....	47
3.4.2.- Vasos comunicantes.....	48
3.5.- Material de ordenador.....	49
3.5.1.- Software de Dropsens.....	49
3.5.2.- Programa de mínimos cuadrados.....	49

3.6.- Material de laboratorio.....	50
3.6.1.- pH-metro.....	50
3.6.2.- Generador de funciones y cables de cocodrilo.....	50
3.6.3.- Agitador/Calentador e imanes.....	51
3.6.4.- Jeringuillas, pipetas y vasos de matraz.....	51
3.7.- Esquema de medida 1.....	52
3.8.- Esquema de medida 2.....	53
4.- FABRICACIÓN DE LOS SENSORES.....	54
4.1.- Búsqueda de un objetivo.....	55
4.2.- Electrodeposición de iridio sobre electrodos serigrafiados de oro utilizando ácido nítrico (ELECTRODEPOSICIÓN 1).....	60
4.2.1.- Datos Electrodeposición 1.....	61
4.3.- Electrodo desnudo.....	66
4.4.- Electrodeposición de iridio sobre electrodos serigrafiados de oro utilizando ácido succínico (ELECTRODEPOSICIÓN 2).....	68
4.4.1.- Datos Electrodeposición 2.....	68
5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	75
5.1.- Electrodeposición 1.....	76
5.1.1.- Electrodeposición 1. Calibración 1.....	76
5.1.2.- Electrodeposición 1. Calibración 2.....	80
5.1.3.- Electrodeposición 1. Calibración 3.....	83
5.2.- Electrodo desnudo.....	84
5.2.1.- Electrodo desnudo. Calibración 1.....	84
5.2.2.- Electrodo desnudo. Vasos comunicantes. Calibración 1.....	88
5.2.3.- Electrodo desnudo. Vasos comunicantes. Calibración 2.....	92
5.2.4.- Electrodo desnudo. Gota de agua sin celda.....	94
5.2.5.- Electrodo desnudo. Celda de flujo. Prueba 1.....	99
5.2.6.- Electrodo desnudo. Celda de flujo. Prueba 1.73mg/l.....	102
5.2.7.- Electrodo desnudo. Celda de flujo. Prueba 2.65mg/l.....	113
5.2.8.- Electrodo desnudo. Celda de flujo. Prueba 3.66mg/l.....	120
5.3.- Electrodeposición 2.....	130
5.3.1.- Electrodo E. Prueba 3.42mg/l.....	130
5.3.2.- Electrodo A. Pruebas 0.89, 2.21, 2.30, 2.35 mg/l.....	135
5.3.3.- Electrodo E. Calibración 1.....	153
5.3.4.- Electrodeposición 2. Calibración Electrodo 1.....	164
5.3.5.- Electrodeposición 2. Calibración Electrodo 2.....	172
5.4.- Prueba de retorno.....	181
6.- CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....	184
6.1.- Conclusiones.....	184
6.2.- Líneas futuras.....	188

7.-. GLOSARIO Y BIBLIOGRAFÍA.....	189
8.-. PRESUPUESTO.....	195
ANEXO:	
PRÁCTICAS.....	200

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Hoy en día, es un hecho comprobado la abundancia del uso de sistemas electrónicos que sirven para medir infinidad de magnitudes físicas, químicas, meteorológicas...

Los sensores se han convertido en el camino más eficiente para que el usuario logre obtener las medidas que busca. Un sensor es un dispositivo sensible que utiliza un fenómeno físico o químico dependiente de la naturaleza y el valor de la magnitud físico-química a medir, lo cual permite la transducción del estímulo a una señal utilizada directa o indirectamente como medida. Las variables de instrumentación dependen del tipo concreto de sensor y puede tratarse de la temperatura, la intensidad luminosa, la distancia, la aceleración, el pH, la humedad, etc.

La gente desconoce el poder de estos dispositivos y la infinidad de áreas que pueden llegar a cubrir. Conforme la tecnología y la ciencia han ido avanzando se han podido conseguir aplicaciones cada vez más complejas que hacen que la vida de las personas resulte más cómoda y sencilla. Es muy posible que pocos sepan de la utilización de la fibra óptica para alcanzar el número de vehículos que transitan un puente o del uso de una tela que se coloca sobre la piel para diagnosticar las enfermedades que un ser humano padece. La rapidez con la que avanzan estos dispositivos es impresionante, reduciendo su tamaño cuando la dificultad de su fin aumenta. Como ejemplo, se puede apreciar un sensor incluido en la tecnología de GPS que cuenta con un sensor del tamaño de una moneda de 1 Euro y que sirve para controlar las aplicaciones del movimiento en 3D. (www.actualidadgps.com)



Figura 1. Sensor para aplicaciones de movimiento 3D.

En la actualidad, los sensores electroquímicos se están convirtiendo en los líderes del mercado. Han logrado superar todas las dificultades y desventajas y se les caracteriza como rápidos, fáciles de manejar y de bajo coste. Gracias a estas cualidades, métodos como la espectrometría o el análisis de flujo están pasando a un segundo plano cuando la prisa apremia, y se necesita un análisis rápido, fácil y exacto. Están basados en el hecho de que durante un proceso de bio-interacción, las especies electroquímicas tales como los electrones son consumidos o generados produciendo una señal electroquímica que a su vez puede ser medida por un detector electroquímico.

Dentro de los electroquímicos, destacan los sensores Voltamétricos/Amperométricos, cuyo funcionamiento reside en aplicar una diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, que da como resultado una corriente que puede ser monitorizada continuamente. Gracias a las gráficas que se obtienen a través de software donde se enfrentan corriente-voltaje, la cantidad de información que se puede analizar es de gran ayuda, con especial importancia en los picos de oxidación y reducción de las sustancias colocadas sobre los electrodos. Está ampliamente demostrado que la utilización de esta potente técnica permite detectar el componente sometido a examen al igual que su concentración con un mayor o menor grado de error.

Muchas son las aplicaciones en las que tienen cabida estos últimos, entre las que destacan la monitorización, control y medida química en sectores como la agricultura, comida y bebida, productos farmacéuticos, drogas o incluso sustancias presentes en el organismo de los seres vivos.

Como una primera muestra, el paracetamol es un analgésico muy popular, que constituye una alternativa para pacientes alérgicos al ácido acetilsalicílico. Sin embargo, dosis altas pueden ocasionar la acumulación de metabolitos tóxicos y dar lugar a problemas en el hígado y fallos renales. De ahí el interés de la industria farmacéutica, que gracias a la Voltametría cuenta con distintos métodos de determinación de esta sustancia en preparados farmacéuticos.

Un segundo ejemplo da cuenta de su aplicación en la medicina. El ácido úrico es el producto principal del metabolismo de las purinas en el hombre, y como tal se elimina en la orina. Toda alimentación rica en proteínas aumenta el ácido úrico urinario en relación con el valor calórico de la dieta. La excreción también se eleva en pacientes con leucemia o neumonía. Otras enfermedades como la gota se manifiestan con un aumento del ácido úrico en la sangre. Y gracias a estos métodos electroquímicos basados en la oxidación del ácido úrico se puede detectar fácilmente, ayudando a los expertos en medicina a dar un diagnóstico claro y rápido.

En este proyecto se ha tratado de analizar a fondo todo lo que rodea a la Voltametría, conocer todos los entresijos que guardan estas técnicas electroquímicas utilizadas para hacer sensores rápidos y de bajo coste, que tan de moda se están poniendo. Y una vez dominado el tema, el paso a la práctica consistía en la construcción de un sensor de oxígeno disuelto a través de la voltametría y los electrodos serigrafados. Muchas han sido las pruebas realizadas y medidas adoptadas para lograr este fin, que nunca había sido obtenido con los materiales que yo he utilizado, oro e Iridio.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE MEDICIÓN POR VOLTAMETRÍA

2.- TÉCNICAS DE MEDICIÓN

POR

VOLTAMETRÍA.

2.1 INTRODUCCIÓN.

A lo largo de estas dos últimas décadas, la sociedad ha sido testigo de la gran cantidad de actividad que existe en el área de los sensores, especialmente en el campo de los biosensores. Los biosensores se definen como pequeños dispositivos empleados en el reconocimiento de las propiedades de sustancias moleculares bioquímicas a través de un análisis selectivo. El proceso que éstos siguen está formado por tres etapas principales que siguen el siguiente orden: reconocimiento del analito, transducción de la señal y lectura de salida.

Muchas son las aplicaciones en las que tienen cabida estos dispositivos, entre las que destacan la monitorización, control y medida química en sectores como la agricultura, comida y bebida, productos farmacéuticos, drogas o incluso sustancias presentes en el organismo de los seres vivos.

Cuatro son las características principales de las que se sujeta el éxito de los biosensores, ya que éstos cuentan entre sus ventajas con una alta especialidad, la portabilidad, su velocidad y su bajo coste.

Existe un creciente uso entre los biosensores de las técnicas electroquímicas: Potenciometría, Voltametría y Conductimetría.

Una de estas tres técnicas que hasta el momento no resulta muy conocida, pero con la que se están logrando unos grandes avances y resultados es la Voltametría. Ésta tiene como base medir los cambios en la corriente en el electrodo de trabajo debido a la oxidación directa de los productos de una reacción bioquímica.

Esto es simplemente una introducción, porque para poder entender y controlar bien todo lo que rodea a este entorno, hay que tener en cuenta varios factores importantes, que se irán describiendo poco a poco con detalle en el presente informe.

Éste comienza definiendo qué es un sensor y pasando a continuación a centrarse en todos los tipos de biosensores, centrándose con especial interés en los electroquímicos, que incluyen los sensores conductimétricos, los potenciométricos y los voltamétricos.

En éstos últimos (principal motivo de nuestro trabajo), se comentan los diferentes métodos de aplicación que se pueden llevar a cabo y los distintos aspectos que se pueden variar para conseguir un mejor final del experimento, haciendo un especial hincapié en los electrodos, parte más importante del sistema de análisis.

Por último, el informe también cuenta con información acerca de los materiales que se necesitan para la construcción de los biosensores electroquímicos a la par que el instrumental básico para aplicar la técnica de la Voltametría. Unas cuantas aplicaciones sorprendentes son nombradas en la última página de este trabajo.

2.2 Definición de sensor.

Un sensor es un dispositivo capaz de transformar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, en magnitudes eléctricas. Se trata pues de una herramienta formada por células sensibles que detecta variaciones en la magnitud particular que queremos examinar y las convierte en señales útiles para un sistema de medida o control. Las variables de instrumentación dependen del tipo concreto de sensor y puede tratarse de la temperatura, la intensidad luminosa, la distancia, la aceleración, el pH, la humedad, etc.

El sensor está siempre en contacto con la variable a medir o a controlar. La señal que nos entrega el sensor no sólo sirve para medir la variable, sino también para convertirla mediante circuitos electrónicos en una señal estándar para tener una relación lineal con los cambios de la variable sensada dentro de un rango(span), para fines de control de dicha variable en un proceso.

Desde hace varios años la tecnología de los sensores ha tomado gran importancia en la química analítica y en algunos otros campos de la investigación y desarrollo.

Como muestra de ello, se nombra a continuación una novedosa aplicación de estos dispositivos. Científicos europeos trabajan en el desarrollo de una tela que, dicen, será capaz de monitorizar la salud de quienes la usen. El proyecto denominado “Biotex: fibras textiles biosensibles para el control de la salud” consiste en la incorporación de sensores ópticos y electroquímicos en piezas de ropa y corre a cargo de la Unión Europea. De esta forma se podrá controlar continuamente los fluidos corporales, sangre, sudor y orina, tanto de personas convalecientes como de otras que padezcan enfermedades crónicas o atletas que se hayan lesionado. Aquí se puede apreciar una imagen del trabajo de estos científicos.(BBC, 2007; Brian Eggins, 1996)



Figura 2.1. “Biotex”: Imagen de la fibra textil junto a los sensores ópticos y electroquímicos.

2.3 Biosensores.

Los biosensores son dispositivos compuestos de un analito y una interfaz selectiva en estrecha proximidad o integrada con un transductor, que retransmite una interacción entre el analito y la superficie, ya sea directamente o a través de un

mediador. Éstos se basan en el acoplamiento directo de un compuesto biológicamente activo e inmovilizado con un transductor de la señal y un amplificador electrónico.

La interfaz selectiva es una sustancia bioactiva como una enzima, un anticuerpo, un microorganismo... Éstos son capaces de reconocer el analito específico y regular además la especialidad y la sensibilidad del dispositivo.

La función principal de un transductor es convertir el cambio físico-químico en el material biológicamente activo resultante de la interacción con el analito, en una señal de salida, que posteriormente podrá ser procesada.

Las grandes ventajas con las que cuenta un biosensor son su bajo coste y su rapidez y facilidad a la hora de ser empleados.

La figura 2 muestra una configuración general de un biosensor. (Wikipedia, Internet)

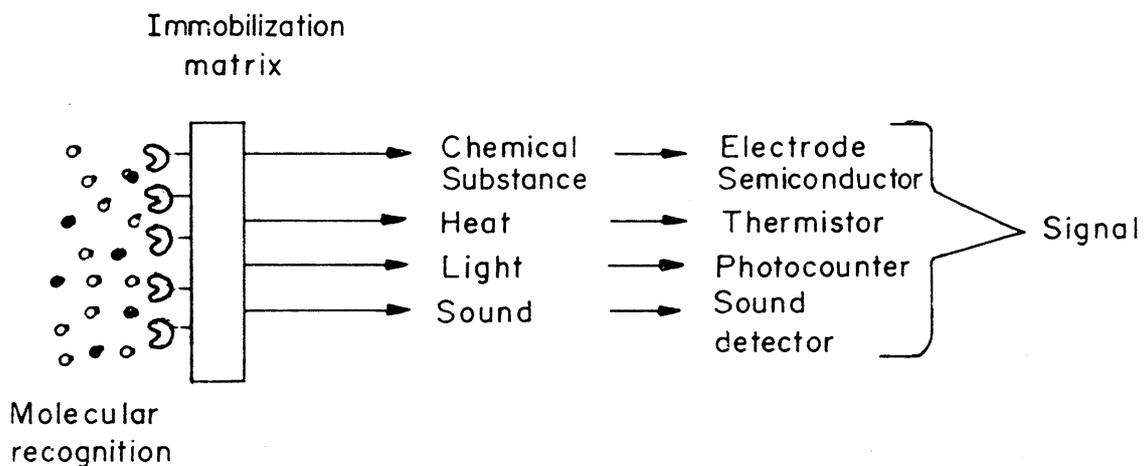


Figura 2.2. Esquema de un biosensor.

En función del tipo de transductor utilizado, los biosensores se han dividido en las siguientes categorías:

2.3.1 BIOSENSORES ÓPTICOS (Optical Biosensors)

Están basados en la medida de la luz absorbida o emitida como consecuencia de una reacción bioquímica. En este tipo de biosensores, las ondas de la luz son guiadas a través de fibra óptica hasta un detector adecuado. Éstos dispositivos pueden ser empleados para medir pH, O₂ ó CO₂.(Chaubey & Malhotra, 2002)

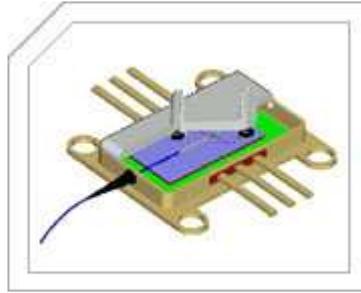


Figura 2.3. *Imagen de un biosensor óptico.*

2.3.2 BIOSENSORES CALORIMÉTRICOS (Calorimetric Biosensors)

Detectan un analito, sobre la base de la evolución de calor debido a la reacción bioquímica del analito con una enzima. Recientemente, circuitos integrados sensibles a la temperatura han sido modificados con enzimas. Diferentes sustratos, enzimas, vitaminas y antígenos se han determinado mediante este tipo de biosensores.

Se ha observado que la mayoría del calor producido en la reacción enzimática se pierde en torno a la disolución sin ser detectado por el termistor, lo que provoca la disminución de la sensibilidad del biosensor. (Chaubey & Malhotra, 2002)

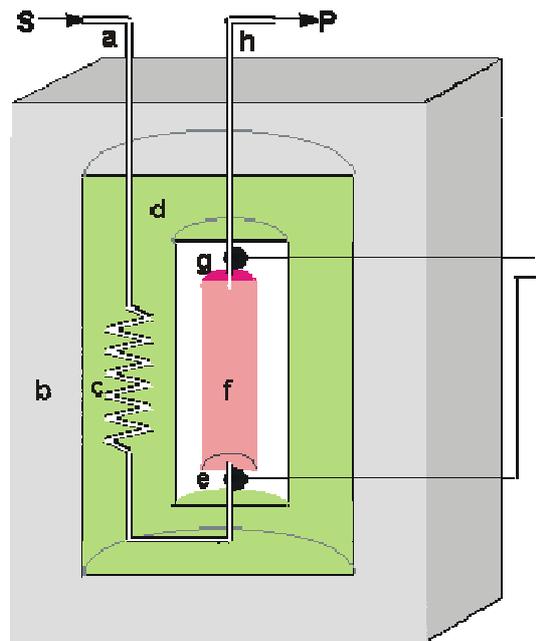


Figura 2.4. *Imagen de un biosensor calorimétrico.*

2.3.3 PIEZOELECTRIC BIOSENSORS

En el efecto Piezo-Eléctrico la energía pasa de eléctrica a mecánica, y viceversa. Fue descubierto en el siglo XIX, por los hermanos Curie. Su principio está basado en la fuerza o presión aplicada a una sustancia compuesta por cristales polarizados. Al ejercer presión sobre el cristal, éste se deforma produciendo una descarga eléctrica. Esto significa que en los micrófonos piezo-eléctricos, la presión acústica se transforma en voltaje.

El efecto Piezo-Eléctrico es conmutativo y también funciona en forma opuesta contraria a su dirección original. Esto quiere decir que al aplicar una descarga eléctrica a un

crystal polarizado, el cristal se deforma produciendo un movimiento que genera presión acústica. La estructura de un cristal polarizado puede apreciarse en la siguiente figura.

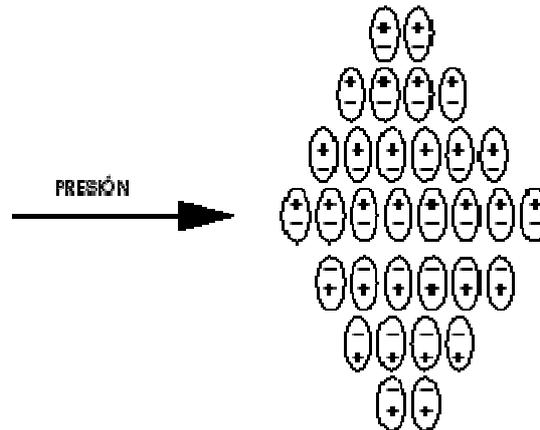


Figura 2.5. Estructura de un cristal polarizado.

Son empleados para la medida de amoníaco, óxido nítrico, monóxido de carbono, hidrógeno, metano y ciertos compuestos organofosforados.

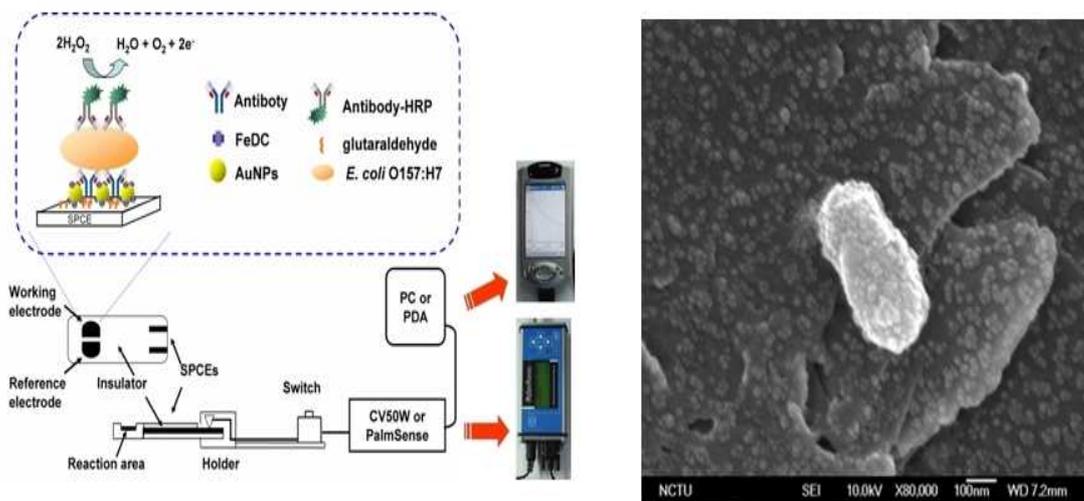


Figura 2.6. Sistema para un "piezoelectric biosensor".

Todos los biosensores nombrados hasta ahora sufren varios inconvenientes. Por ejemplo, en el caso de los ópticos, a pesar de ser muy sensibles, no pueden ser usados en "turbid media". Los biosensores térmicos no pueden ser utilizados con sistemas en los que exista un cambio de calor muy pequeño. Además, no son fáciles de manejar. (Chaubey & Malhotra, 2002)

2.4 BIOSENSORES ELECTROQUÍMICOS (Electrochemical Biosensors)

Se han convertido en el tipo de biosensores más utilizados del mercado. Han logrado superar todas las dificultades y desventajas; es más, se les caracteriza como rápidos, fáciles de manejar y de bajo coste.

Están basados en el hecho de que durante un proceso de bio-interacción, las especies electroquímicas tales como los electrones son consumidos o generados produciendo una señal electroquímica que a su vez puede ser medida por un detector electroquímico.

Dependiendo de la propiedad electroquímica para ser medidos por un sistema detector, los biosensores electroquímicos pueden subdividirse a su vez en *conductometric*, *potentiometric* and *amperométrico (voltammetric)* biosensores.

- Los instrumentos potenciométricos miden potencial (voltaje).
- Los instrumentos voltamétricos miden corriente.
- Los instrumentos conductométricos miden conductancia.

Las tres técnicas que se acaban de nombrar son muy importantes en los campos de detectores después de separaciones cromatográficas y de biosensores. Éstas normalmente llevan consigo el uso de electrodos que son sumergidos en células electroquímicas. Todas estas células suelen contener dos electrodos: el primero de ellos se denomina el electrodo de trabajo y el segundo de ellos es el electrodo de referencia. También existen dos tipos de células electroquímicas. En primer lugar, tenemos las voltaicas (galvánicas), que producen energía procedente de una reacción química. Y en segundo lugar están las electrolíticas (voltamétricas), que requieren el uso de energía. En las células voltaicas, una reacción química espontánea produce electricidad. Estas células son importantes en potenciometría. En las células electrolíticas, la energía eléctrica es usada para forzar una reacción química que tiene lugar en voltametría.

2.4.1 CONDUCTOMETRIC BIOSENSORS.

Los instrumentos conductimétricos usan electrodos para medir la corriente total de iones en una disolución. La conductimetría mide la resistencia entre los electrodos según la ley de Ohm, y la inversa de la resistencia es la conductancia. La conductividad es la conductancia teniendo en cuenta la sección transversal y la longitud entre los electrodos.

En la detección de la conductividad no tienen lugar reacciones de oxidación ni reducción.

La conductimetría depende de una serie de factores:

- la superficie de los electrodos.
- la forma de los electrodos.
- la posición relativa de los electrodos.

- el tipo de disolución.
- las concentraciones de las disoluciones.
- la temperatura.

Por tanto, las condiciones a la hora de llevar a cabo experimentos para medir la conductividad tienen que ser controladas. Existen dos técnicas para medir la conductividad: el uso de electrodos en contacto donde dicho contacto puede tener lugar entre dos o cuatro electrodos, y el uso de electrodos que no estén en contacto físicamente. (Gillian McMahon, 2007)

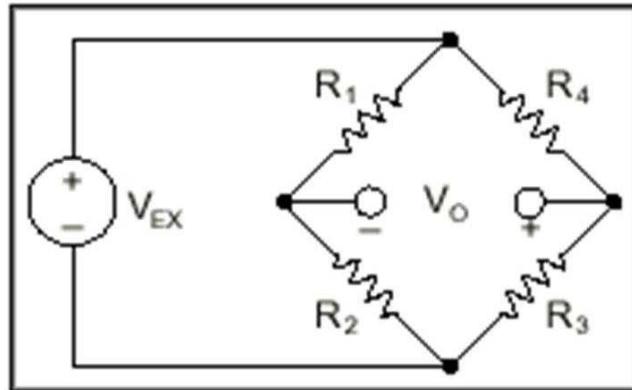


Figura 2.7. Esquema de un puente para medir la conductividad, el puente Wheatstone.

La conductividad es fácil de medir. Es directamente proporcional a la concentración de iones en la disolución. Fijándose en la figura 6, la resistencia R2 está ajustada para el balance del puente, y una constante de la célula es usada para convertir la conductancia en conductividad. Esta conductividad varía según la carga del ión, la movilidad del ión y del grado de disociación de los iones, lo cual causa problemas. Además, esta técnica no tiene selectividad. Puede ser utilizada en situaciones controladas, pero realmente necesita tener selectividad superpuesta por medio de una membrana o revestimiento.

La medida de la conductancia está asociada a una corriente alterna. Y esto puede ser extendido al variar la frecuencia de la corriente alterna. Con todo ellos se mide la admitancia, que cuenta tanto con la parte real (conductancia) y la parte imaginaria (susceptancia).

→ Hay muchas aplicaciones en el campo de este tipo de biosensores. Por ejemplo, en una aplicación médica, un sensor conductométrico ha sido empleado para determinar niveles de amoníaco en la respiración humana. En el análisis del medio ambiente, otro de estos sensores ha sido desarrollado para la detección de ozono. (Brian Eggins, 1996)

2.4.2 POTENTIOMETRIC BIOSENSORS.

La potenciometría está basada en la medida del potencial en el electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia en una célula voltaica a corriente cero. Si una pieza de metal es situada en una disolución de electrolitos, existe una separación de carga entre el metal y la disolución. Esto fija lo que se puede llamar potencial. Pero esta magnitud no puede ser medida directamente, y requiere la combinación de dos electrodo-disolución de electrolitos como la anterior. Cada una recibe el nombre de media-célula (half-cell) mientras que el sistema completo resulta en una célula electroquímica. (Wikipedia, Internet)

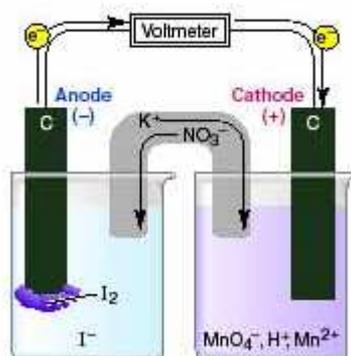


Figura 2.8. *Dos medias células con electrodos combinadas, formando una célula completa.*

Las dos medias-células deben estar conectadas internamente por medio de un puente o membrana conductores. De ese modo, los dos electrodos están conectados externamente a través de un potencial medido por un dispositivo. De esta forma el circuito está cerrado y el valor del potencial puede ser medido. Este valor es la diferencia entre los electrodos de las dos medias-células. El valor de esta magnitud depende de varios factores:

- la naturaleza de los electrodos.
- la naturaleza y la concentración de las disoluciones en las que se hayan inmersos los electrodos.
- el potencial de unión de la membrana ó del puente.

En las células voltaicas, como ya se ha mencionado antes, una reacción química espontánea de reducción ocurre debido a que un reactivo es oxidado (pierde electrones) en el ánodo y otro reactivo es reducido (gana electrones) en el cátodo. Los reactivos no están físicamente en contacto uno con otro, pero los electrones son forzados a fluir a través de un circuito externo, de manera que el potencial puede ser medido a lo largo de este camino por un voltímetro o un dispositivo similar a éste.

Todo esto se puede entender mejor si se observa la figura siguiente, que corresponde a un caso particular denominado “The Daniel cell”, que será explicado más adelante con mayor detalle.

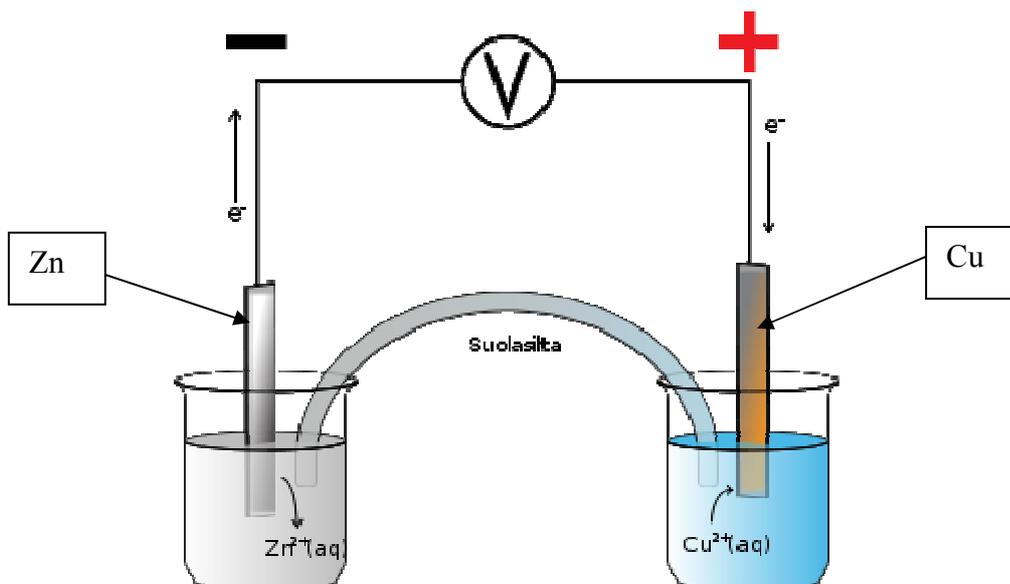


Figura 2.9. “The Daniel cell” system.

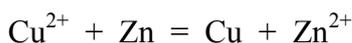
Por lo tanto, la técnica de la potenciometría requiere un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un instrumento que permita medir el potencial. La disolución debe estar en contacto directo con el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia puede ser además colocado en la disolución directamente o puede ser puesto en contacto con la disolución a través de un puente de sal. El potencial medido puede ser relacionado con la concentración de las especies que están siendo examinadas en lo que se llama potenciometría directa.

Para entender mejor el comportamiento de este sistema, se va a explicar a fondo la práctica de la célula de Daniel, más conocida como “The Daniel cell”. Se trata de electrodos de cobre y zinc sumergidos en disoluciones de sulfatos de cobre(II) y zinc(II) con una “olla” porosa para el puente.

Considerando cada media-célula, se pueden escribir las siguientes reacciones:



A continuación se sustituye la segunda de estas ecuaciones en la primera, obteniéndose lo que sigue, que corresponde con la reacción de la célula completa:

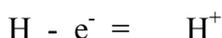


La energía de Gibbs libre para esta reacción es negativa, lo que indica que la reacción se llevará a cabo espontáneamente en la dirección indicada. La energía libre de Gibbs está relacionada con el valor del potencial medido para la célula completa de la siguiente manera:

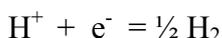
$$\Delta G = -nFE$$

donde n es el número de electrones transferidos (en este caso 2), F es la constante de Faraday = 96.487 C mol⁻¹ y E es el valor del potencial medido para la célula. Además, se deduce fácilmente que si ΔG es negativo, E será positivo.

Si pudiéramos encontrar ΔG₁ y ΔG₂ (Energía libre de Gibbs de las células 1 y 2, respectivamente), podríamos encontrar E₁ y E₂ separadamente. No es posible llevar a cabo una separación simple; sin embargo, se le puede dar otro enfoque. Considerando el primer elemento de la tabla periódica, el Hidrógeno, que aunque no es un metal, puede ser oxidado hasta convertirse en H⁺:



que comúnmente se escribe como :

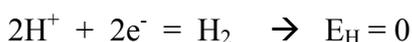
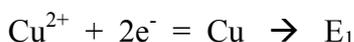


ΔG para esta reacción es definida como cero para el estado estándar ([H⁺]=1_M, presión relativa del H₂ = 1atm y T=298K). El potencial del electrodo en el estado estándar para el Hidrógeno es por tanto

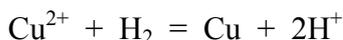
(□ hace referencia al estado estándar)

$$E_{\text{H}^+ | \text{H}_2}^{\square} = 0$$

Se puede combinar fácilmente una media-célula que cuente con un electrodo de hidrógeno con otra media-célula que contenga otro metal como electrodo. Y siguiendo con la práctica de Daniell:



Sustituyendo de nuevo la segunda de estas ecuaciones en la primera:

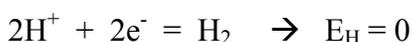
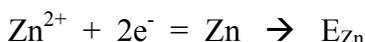


Por lo tanto, el valor del potencial para la célula podrá obtenerse al hacer

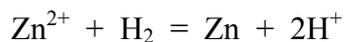
$$E_{\text{cell}} = E_1 - E_{\text{H}}$$

Tras conocer el valor de E_{cell} y ya sabido que E_H=0, se puede afirmar que E_{Cu}[□] = + 0,34V

De la misma manera, para la otra media-célula de la práctica de Daniell, con el electrodo de zinc, se tiene que:



Sustituyendo de nuevo la segunda de esta ecuaciones en la primera:



De lo que se vuelve a extraer que $E_{\text{cell}} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{H}}$

Tras conocer de nuevo el valor de E_{cell} y con $E_{\text{H}}=0$, se puede afirmar que $E_{\text{Zn}} = -0,76\text{V}$

Finalmente, combinando los valores de potencial para las dos medias-células de cobre y zinc, se obtiene el valor del potencial para la célula de Daniell:

$$E_{\text{cell}} = +0,34 - (-0,76) = 1,10\text{V}.$$

(Brian Eggins, 1996)

→ La técnica de la Potenciometría es muy empleada para una gran cantidad de aplicaciones pero su principal utilidad es la de medir el pH y los iones de metales como el estaño, el plomo, la plata y el níquel, así como otros muchos analitos como sustancias “tensioactivas”. Las muestras utilizadas pueden ser obtenidas de fuentes como aguas superficiales como lagos y arroyos, aguas subterráneas, lluvia, aceite y comida.

2.4.3 AMPEROMETRIC/VOLTAMMETRIC BIOSENSORS.

Este tercer tipo de biosensores electroquímicos miden los cambios de la corriente en el electrodo de trabajo debido a la oxidación directa de los productos de una reacción bioquímica. Las técnicas amperométricas dependen linealmente de la concentración de la sustancia a analizar y proporcionan un rango dinámico normal y una respuesta a errores en la medida de la corriente. Los sensores electroquímicos tienen su base en la transferencia de electrones.

Los sensores voltamétricos pueden estar basados en sistemas directos o indirectos. Los indirectos explotan los detectores convencionales para medir el sustrato metabólico o el producto de un material biológico. La amperometría directa conlleva una reacción de reducción, existiendo una íntima relación entre biología y electroquímica.

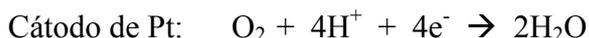
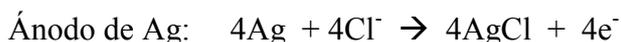
Los sensores amperométricos son conocidos de sobra por ser fiables, baratos y altamente sensibles para aplicaciones clínicas, medioambientales e industriales.

- Funcionamiento de los biosensores amperométricos.

La clave reside en la producción de una corriente cuando un potencial es aplicado entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo.

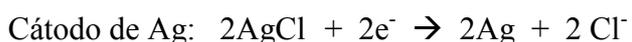
Pero para ver todo esto mejor, el ejemplo que viene a continuación puede ser de gran ayuda para entender todos los entresijos. Vamos a utilizar esta técnica para medir la concentración de O_2 y el producto H_2O_2 .

Estos biosensores son muy dependientes de la concentración ambiental de O_2 . El biosensor amperométrico más simple está basado en el electrodo desarrollado por Clark. Su sistema consistía en un cátodo de platino (donde el oxígeno se reduce, gana electrones) y un electrodo de referencia de plata o cloruro de plata. Cuando un potencial de $-0,6V$ es aplicado al electrodo de Pt, se produce una corriente proporcional a la concentración de oxígeno. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



En este caso, la tasa de reducción del O_2 depende de la tasa de difusión del oxígeno desde la disolución, que a su vez depende del gradiente de concentración y de la concentración de oxígeno.

En el caso de H_2O_2 , y al aplicar un potencial de $0,68V$ en el electrodo de Pt, las reacciones que tienen lugar son las que siguen a continuación:



Esta primera generación de biosensores es dependiente de la concentración de oxígeno disuelto en la solución.

Con el fin de superar estos problemas, el concepto del uso de aceptantes de electrones artificiales desembocó en la segunda generación de biosensores, los cuales eran capaces de evitar la reducción del oxígeno. En estos biosensores, las sustancias con potenciales de conversión inferiores a los potenciales del electrodo contribuyen a la señal electroquímica total. Por lo tanto, es esencial aplicar al electrodo un potencial tan bajo como sea posible. Se tomó la decisión de utilizar aceptantes de electrones con el fin de que las enzimas pudieran donar electrones. Éstos fueron comúnmente llamados **mediadores**. Este enfoque desemboca en la reducción de interferencias electroquímicas y en el desarrollo de los llamados “mediated biosensors”.(Chaubey & Malhotra, 2002)

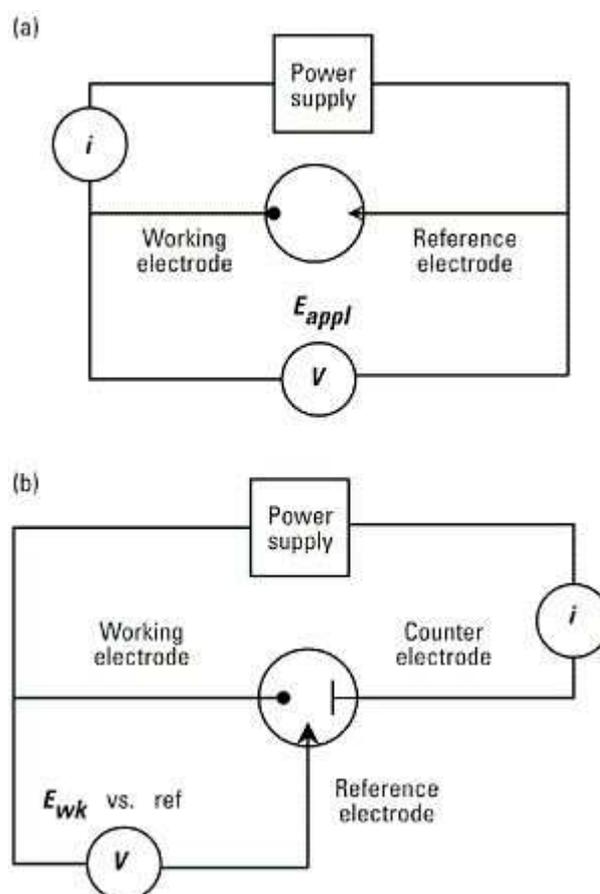


Figura 2.10. a) Instrumento para voltimetría con dos electrodos en la célula.
 b) Instrumento para voltimetría con tres electrodos en la célula.

La corriente de la célula es monitorizada continuamente. A partir de ella se representa en un gráfico dicha corriente frente al potencial aplicado entre los dos electrodos participantes, en lo que se denomina voltamograma (voltammogram). Esta técnica recibe el nombre de “*linear sweep voltammetry*”. A continuación, en la figura 10, se muestra un voltamograma típico.

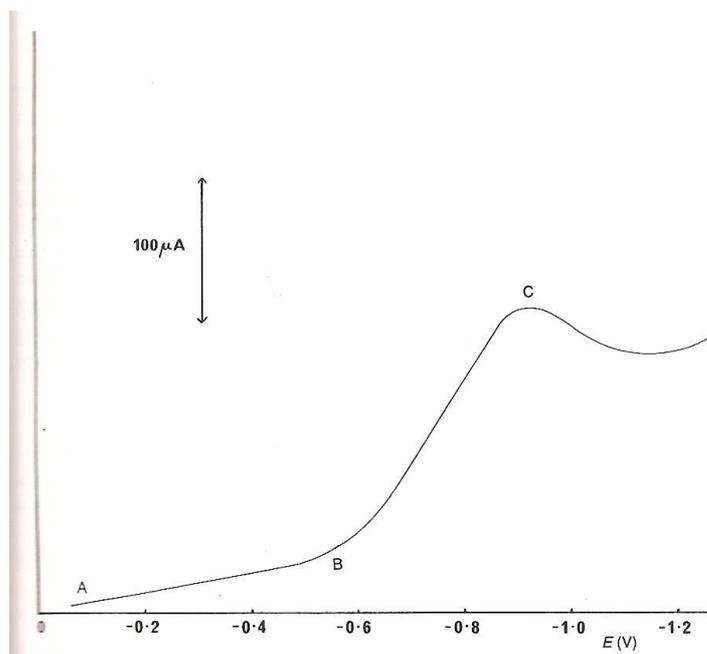
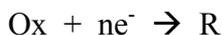


Figura 2.11. Voltamograma tras realizar un barrido lineal.

En el comienzo (punto A) la corriente es muy pequeña. Entre los puntos A y B, ésta crece muy lentamente debido a la corriente residual (procedente de las impurezas) y a la doble capa de carga. En ocasiones recibe el nombre de corriente “background”. En el punto B, el potencial se aproxima al potencial de reducción del oxígeno. Al seguir aumentando el potencial, los electrones se transfieren desde el electrodo hasta el oxígeno a una tasa que crece de acuerdo a la reacción:



El crecimiento de la tasa de reducción produce el incremento de la corriente de la célula. Ésta corriente es la suma de una corriente catódica (i_c) y una corriente anódica (i_a):

$$i_{\text{net}} = i_c + i_a$$

Las fórmulas correspondientes a cada una de las componentes son las siguientes:

$$i_c = nFAk_f^0 C_{\text{Ox}} \exp[-\alpha nF(E - E_{\text{eq}})/RT]$$

$$i_a = nFAk_b^0 C_{\text{R}} \exp[(1-\alpha)nF(E - E_{\text{eq}})/RT]$$

Cuando E (el potencial aplicado) crece, i_c aumenta e i_a disminuye, causando el crecimiento observado en la corriente en el voltamograma. Esta subida no se prolonga indefinidamente, ya que está limitado por el hecho de que la concentración de oxígeno se agota por el proceso de reducción y la corriente está limitada por la disminución de la tasa de difusión de oxígeno fresco procedente de la disolución. Esto da lugar a un pico en la corriente señalado en el punto C.

El valor límite de la corriente viene dado por la primera ley de Fick's para la difusión:

Flujo de material para la superficie del electrodo = $dN / dt = D (dC/dx)$

$$i_d = nFAD(dC/dx)$$

La conclusión más importante de este análisis es que el valor del pico de la corriente en el voltamograma es directamente proporcional a la concentración de oxígeno. Este es el resultado más importante que se ha de utilizar para llevar a cabo el análisis.

El potencial al cual se tiene el pico, E_p , está relacionado con la reducción del potencial para la pareja Ox/R a través de la ecuación

$$E_p = E^0 + 0,56/n$$

(Brian Eggins, 1996)

- Ciclo de Voltametría (Cyclic Voltammetry).

Se trata de una característica muy importante de esta técnica, que se va a describir a través de un ejemplo real, el cuál consiste en el “Uso de la voltimetría para la detección en vivo de aminas biogénicas y sustancias relacionadas en el fluido extracelular en el cerebro de una rata”.

Dentro de este estudio neuroquímico se ilustra el ciclo de un voltamograma de $1\mu\text{M}$ de dopamina medido con un microelectrodo de fibra de carbono. La gráfica resultante es la mostrada a continuación: (Kawagoe, Zimmerman, & Wightman, 1993)

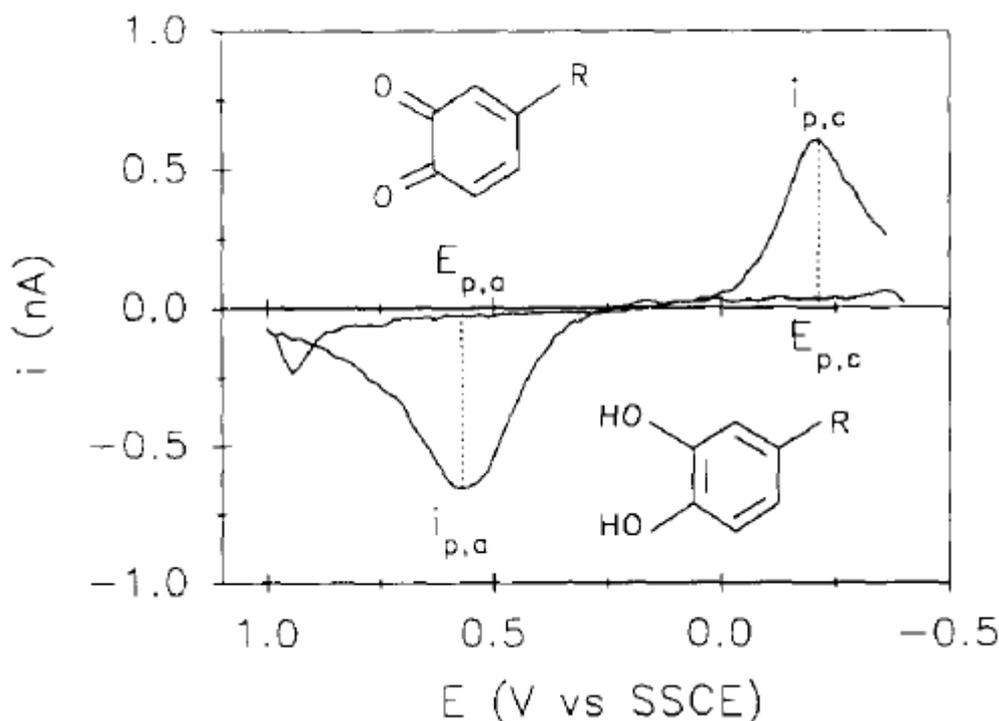


Figura 2.12. “Cyclic voltammogram” de $1\mu\text{M}$ de dopamina examinado con un electrodo de fibra de carbono en el cerebro de una rata.

Durante el proceso anódico (en el que se produce oxidación, se pierden electrones), la corriente comienza a crecer a partir del valor de 250mV, punto en el cual el electrodo tiene suficiente poder oxidante para la oxidación de la dopamina. La corriente continúa creciendo (en este caso hacia valores más negativos) conforme aumenta el potencial, alcanzando el valor máximo en los 600mV, cuando la velocidad de reacción del electrodo excede a la velocidad a la cual las moléculas pueden difundirse a éste. Si el electrodo se mantendría a este mismo potencial, la corriente decaería hasta el valor que se puede ver en la gráfica.

Durante el proceso catódico, la corriente crece mientras que la dopamina generada durante el proceso anódico es reducida (gana electrones) en el electrodo. El pico de corriente se alcanza en el potencial de -200mV y decae hacia cero, en cuyo punto la dopamina adyacente al electrodo ha sido consumida. La cantidad total de dopamina reducida es menor que la dopamina oxidada a causa de las pérdidas de difusión.

Varias características del ciclo de un voltamograma han sido usadas para obtener información sobre la naturaleza química de la sustancia detectada. La localización de los picos en el eje del potencial ($E_{p,a}$ y $E_{p,c}$) es útil para la identificación del compuesto examinado. En muchos casos, el punto medio entre estos dos valores denominado E^0 es una cantidad termodinámica muy importante. Aunque ésta no proporcione una identificación absoluta, ya que muchos compuestos presentan el mismo E^0 , sí que permite eliminar un gran número de moléculas de ser examinadas.

El ratio entre el pico de corriente catódica ($i_{p,c}$) y el pico de corriente anódica ($i_{p,a}$) proporciona además información concerniente a la identidad de la sustancia detectada. Por ejemplo, el producto de la oxidación del ascorbato, una sustancia presente en $200\mu\text{M}$ en el fluido extracelular del cerebro, es químicamente inestable, y su ciclo voltamétrico no presenta corriente en el proceso inverso. La magnitud de $i_{p,a}$ proporciona información de la concentración de la especie detectada.

La corriente procedente de ciclos repetitivos puede ser muestreada para obtener la dependencia tiempo-composición de la sustancia en cuestión. Una regla de oro dice que el intervalo entre los ciclos voltamétricos es usualmente 10 veces la duración de una exploración del voltaje para permitir así que la capa de difusión se relaje y alcance su estado inicial.

Los límites de detección en el ciclo de un voltamograma derivan de una interferencia entre la corriente de interés procedente de procesos de Faraday y otra corriente residual. Ésta última está compuesta de al menos dos componentes: una doble capa de capacidad asociada con la capa de iones que forma la interfaz disolución-electrodo y la oxidación y reducción superficial de las especies. La corriente residual, a causa de su asociación con procesos superficiales, crece linealmente con la tasa de barrido, mientras que la corriente de Faraday (derivada de la oxidación y reducción de las especies en la disolución) crece con la raíz cuadrada de la tasa de barrido a causa de su asociación con la difusión.

La relación entre la corriente de interés y la corriente residual sugiere tasas de barrido muy pequeñas para ser empleadas para unos óptimos límites de detección. Sin embargo, esto no es aconsejable cuando tenemos que monitorear cambios rápidos en la concentración de la sustancia en particular.

Una consideración más a tener en cuenta es la longitud de la capa de difusión que se extiende en la superficie del electrodo. La razón fundamental son los posibles efectos tóxicos de la dopamina en los tejidos cerebrales, lo que hace deseable minimizar la cantidad de dopamina generada y reducir la distancia en la que se mueve ésta dentro del cerebro. (Kawagoe et al., 1993)

→ Cronoamperometría (Chronoamperometry).

Existe una técnica muy cercana a la Amperometría que muestra claramente el control de la difusión; su nombre es Cronoamperometría. En lugar de realizar un barrido sobre el potencial, éste es llevado a cabo a través de una onda cuadrada. De este modo, la corriente pasa a ser una función dependiente del tiempo. Ésta decae a causa de la desintegración de la capa de difusión. La solución más simple para la ecuación de difusión refleja que la caída es proporcional a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo, como aparece en la ecuación de Cottrell: (Brian Eggins, 1996)

$$i_d = (nFADC_{ox}) / (\pi^{1/2} t^{1/2})$$

El siguiente gráfico muestra la relación corriente-tiempo:()

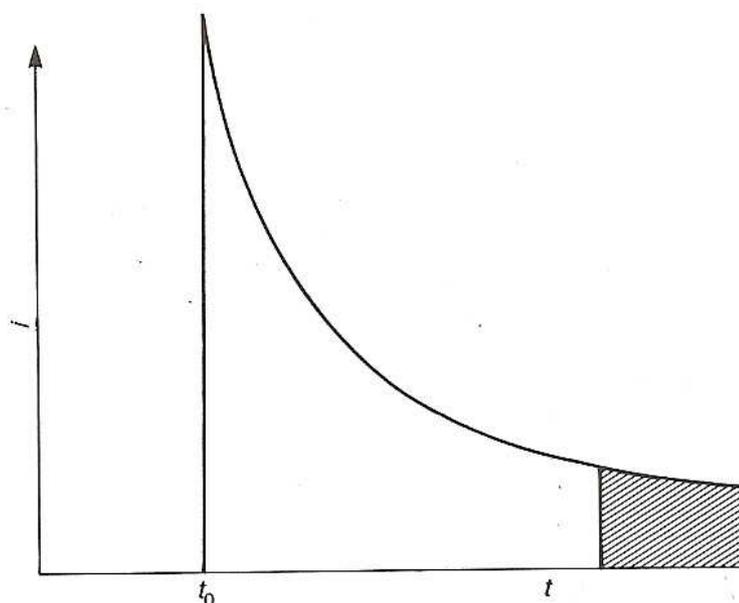


Figura 2.13. *Relación corriente-tiempo asociada a un determinado potencial para un proceso de reducción.*

Cuando utilizamos la cronoamperometría para experimentos en vivo, los valores de los potenciales empleados en la onda cuadrada suelen tener aproximadamente unos 200mV de diferencia con los valores en los que encontramos los picos de corriente en los procesos anódico y catódico de un ciclo voltamétrico normal.

Siguiendo con el ejemplo de la dopamina comenzado anteriormente, se puede ver en la siguiente figura la corriente cronoamperométrica durante el proceso de su oxidación:

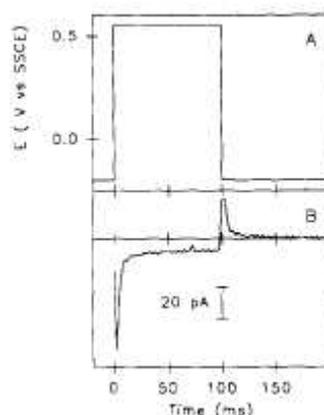


Figura 2.14. A) Onda cuadrada empleada en cronoamperometría.
 B) Corriente de salida en función del tiempo.

Durante el lado positivo, la corriente es debida a la oxidación de la dopamina, mientras que la corriente en el lado opuesto se debe a la reducción de la misma generada durante el paso inicial. Al principio de cada proceso coge forma de punta, que luego se relaja hasta llegar al valor de cero. La dependencia de la corriente con el tiempo es función del proceso de difusión que ocurre a causa de la reducción de las especies electroactivas en la superficie de los electrodos a través de la electrólisis.

Una ventaja de la cronoamperometría sobre el ciclo voltamétrico es que la corriente en el intervalo entero de un paso del potencial es proporcional a la concentración de las especies electrolizadas. Además, se pueden medir más datos y se mejora la relación señal a ruido.

La principal desventaja es que no se puede descifrar el origen de la corriente. Algunas sustancias electrolizadas así como la corriente residual contribuyen a la corriente total observada. Como la corriente residual decae exponencialmente con el tiempo y la corriente de Faraday cae con la raíz cuadrada del tiempo, las medidas de la corriente se suelen realizar al final de cada pulso del potencial.

Al igual que pasaba con el ciclo voltamétrico, las medidas se pueden repetir para obtener buenas respuestas temporales de concentración. El ratio entre las corrientes de oxidación y reducción obtenido a través de esta técnica puede ser empleado para la identificación de la sustancia detectada de nuevo.

Sin embargo, aunque esta técnica se ha utilizado en alguna que otra aplicación, algunas dependencias con la concentración o efectos de mezclas, han hecho que no haya gozado al final de un gran éxito. (Kawagoe et al., 1993)

- Pulso Diferencial de Voltametría (Differential Pulse Voltammetry)

Esta técnica fue originalmente desarrollada para proporcionar una alta discriminación frente a la corriente residual. Se trata de una mezcla de las dos técnicas anteriores, el Ciclo de Voltametría y la Cronoamperometría. Entre las diferentes técnicas aplicables en Voltametría, ésta es de especial interés debido a la ventaja de una gran sensibilidad y resolución (con unos límites de detección hasta 5nM). La sensibilidad se obtiene a expensas del tiempo de resolución. El potencial aplicado consiste en una rampa sobre la que se superponen pulsos de pequeña amplitud. La tasa de barrido es muy lenta, lo cual mantiene a la corriente residual en un valor bajo.

La corriente es muestreada directamente antes de cada pulso y este valor es sustraído de la corriente medida al final del pulso. Además, la corriente es dada en forma diferencial, y los picos para cada especie electroquizada son mucho más puntiagudos que los encontrados en la técnica del ciclo de voltametría. Esta ventaja hace que las especies que son electroquizadas a potenciales similares puedan ser resueltas más fácilmente.

Todo esto puede ser observado de manera más sencilla en la figura siguiente, en la que cabe destacar que dE es la altura del pulso diferencial y dt es el tiempo que transcurre entre las medidas de la corriente:

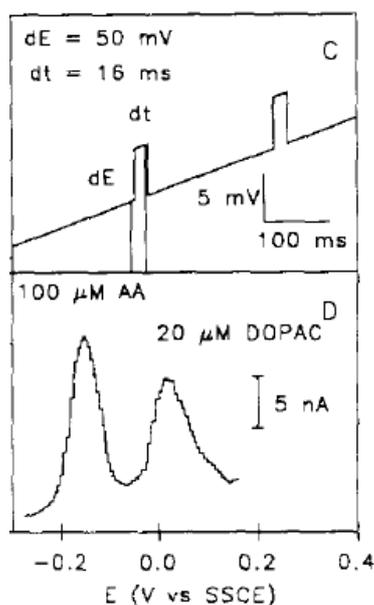


Figura 2.15. A) Forma del potencial empleado en Pulse Voltammetry.
 B) Corriente de salida en función del tiempo.

Gran culpa de la buena sensibilidad de este método proviene de la modificación de la superficie del electrodo, pero este tema será tratado con más detalle posteriormente. (Kawagoe et al., 1993)

Muy relacionado con este tema se encuentra situado el proyecto de una “lengua electrónica”. En dicha investigación, se han empleado dos tipos de pulsos de voltametría, correspondientes a gran y pequeña amplitud respectivamente.

En el caso de gran amplitud (LAPV), el electrodo se encuentra a un potencial base, donde ocurren las reacciones químicas. Después de un periodo de espera fijado, el potencial es llevado hasta un valor final. Una corriente fluye entonces al electrodo, inicialmente intensa cuando se forma una doble capa de carga de Helmholtz y una sustancia cercana a la superficie del electrodo se reduce o se oxida. La corriente decae exponencialmente mientras se carga la doble capa y se consumen las sustancias electroactivas. El tamaño y la forma de la respuesta transitoria reflejan los coeficientes de concentración y difusión de los compuestos electroactivos y cargados en la disolución. Cuando el potencial del electrodo regresa a su valor inicial, las mismas reacciones tienen lugar pero en sentido opuesto. La onda de excitación consiste en una sucesión de pulsos en los que cambia gradualmente la amplitud. La corriente de respuesta puede ser medida durante el primer paso, después de regresar a la condición inicial, o en ambos casos. La corriente instantánea de Faraday en el electrodo está relacionada con la concentración en la superficie y la velocidad de transferencia de carga, y exponencialmente con la diferencia del potencial del electrodo entre su valores inicial y final.

En el caso de pequeña amplitud (SAPV), se aplica un voltaje en continua sobre el electrodo al que se superponen pulsos de pequeña amplitud. Esto causará un cambio en la concentración de las sustancias electroactivas en la superficie. Los pequeños cambios en el potencial del electrodo resultarán en pequeñas perturbaciones en la superficie de excitación. La corriente es muestreada dos veces, una justo antes de aplicar el pulso, y otro al final del pulso, y la diferencia entre ambas se obtiene a la salida. Esta medida diferencial proporciona un pico a la salida. (Winquist, Wide, & Lundström, 1997)

2.5 Los Electroodos.

Una parte muy importante para la técnica de la Amperometría reside en los electrodos. Aspectos como las condiciones de su superficie, la colocación de las sustancias en ellos o los materiales con los que están contruidos son determinantes para la finalidad de la medida que se desea hacer.

En el caso de los experimentos en vivo, una gran variedad de materiales pueden ser usados para fabricar los electrodos. Los de fibra de carbono suelen ser usados debido a su resistencia al ser expuestos a tejidos biológicos y son atractivos debido también a su pequeño tamaño.

El electrodo “graphpoxy” está basado en carbón pero al ser mucho más amplio que los electrodos de fibra de carbón, no ha llegado a ser muy nombrado y utilizado.

Una fabricación adecuada del electrodo es esencial para minimizar las corrientes residuales. Para construir un electrodo de fibra de carbón, una de estas fibras es insertada en un microfilamento de vidrio. El capilar es entonces colocado en una micropipeta extractora y empujado con una punta afilada. La tira de los capilares se recorta con un bisturí hasta un diámetro algo más grande que el de la fibra y las puntas se colocan en una mezcla (“epoxy”). El epoxy es calentado hasta aproximadamente 80°C y el 14% del endurecedor es añadido. A continuación los electrodos son sumergidos en esta mezcla el tiempo suficiente para permitir al epoxy entrar en la tira del capilar. En este punto la fibra de carbón sobresale del vidrio para dar un área activa con la geometría de un cilindro. Se logra obtener una superficie elíptica puliendo el electrodo con una micropipeta con forma de rueda y un ángulo de 25-45°. El último

paso es hacer la conexión eléctrica con la fibra; para ello el grafito coloidal es inyectado dentro del capilar con una aguja y un alambre es insertado en el capilar.

A continuación se puede apreciar el proceso de la fabricación en el siguiente esquema:

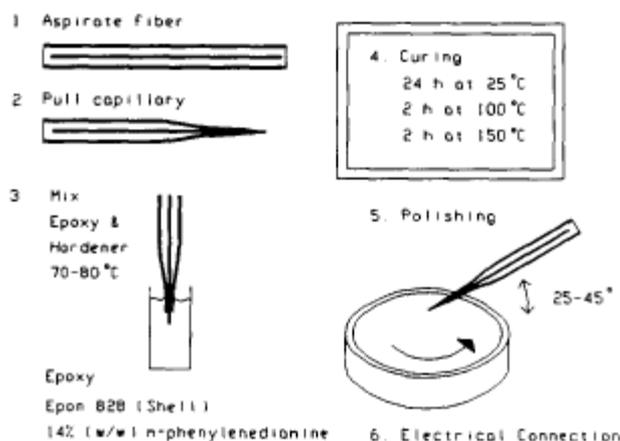


Figura 2.16. Fabricación de un electrodo de fibra de carbono.

En cuanto a los electrodos de referencia, los más usados en los experimentos en vivo son los correspondientes a Ag/AgCl y a materiales relacionados con el Sodio.

→ La calibración del electrodo proporciona un camino para relacionar la corriente y la concentración de las especies detectadas y para determinar la respuesta temporal del electrodo. La calibración antes de un experimento se realiza para determinar si el electrodo tiene una sensibilidad y un tiempo de respuesta adecuados. Con todas las técnicas en vivo, la cuestión que se plantea es la validez del uso de curvas de calibración. Las técnicas rápidas presentan menos problemas en este sentido.

→ La principal limitación en la aplicación de la voltimetría en los experimentos en vivo reside en la resolución química. Las sustancias que son electrolizadas con potenciales similares dan unas respuestas muy parecidas. La selectividad puede ser mejorada por la modificación de la superficie del electrodo. No obstante, se recomienda realizar repetir el proceso para asegurarse bien de la identidad de la sustancia detectada. Como ya se ha dicho, estas técnicas pueden proporcionar formas y posiciones en ondas voltamétricas que sean la firma del componente a examinar. Sin embargo, siempre conviene utilizar otros métodos químicos de análisis. Así se puede combinar la técnica de voltimetría con técnicas de microdiálisis u otros enfoques como una inyección local de enzimas (Kawagoe et al., 1993).

2.6 Modificación de los Electrodo.

El enfoque más exitoso para mejorar la selectividad de las técnicas voltamétricas es aquel que incluye la modificación de las superficies del electrodo. Para que la electroquímica de Faraday tenga lugar, la molécula de interés debe ser capaz de entrar en contacto con la superficie del electrodo. Durante la aproximación a la superficie, la

molécula interactuará con las sustancias químicas que están sobre el electrodo. Además, la manipulación de la superficie puede provocar efectos en la electroquímica observada. En 1.980 se mostró que la respuesta de las fibras de carbono podía ser modificada a través de la oxidación de la superficie cilíndrica, empleando la técnica del ciclo de voltametría en el rango de 0-3V. Tras aplicar este tratamiento, los voltamogramas se mostraban formas más particulares y los picos eran más puntiagudos. Con esto también se consiguió mejorar la selectividad de los electrodos.

Otro enfoque para mejorar la selectividad consiste en cubrir el electrodo con una resina que permite el intercambio de iones. Este es el caso de los electrodos revestidos con membranas de intercambio iónico.

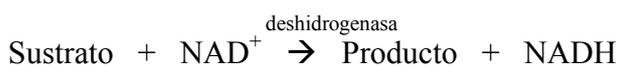
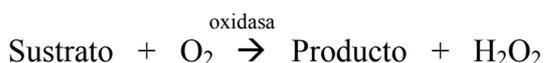
Una ventaja significativa de la electroquímica empleada en los experimentos en vivo es la posibilidad de medir procesos transitorios en tiempo real. Sin embargo, la velocidad de la respuesta del electrodo está determinada por el estado de la superficie del electrodo. A la vez que estos tratamientos sobre la superficie mejoran la sensibilidad y la selectividad, también incrementan el tiempo de respuesta a los cambios en la concentración de las sustancias. Con estos tratamientos electroquímicos se consiguen electrodos con tiempos de respuesta que van desde los segundos a los minutos, lo cual podría no ser muy adecuado para eventos que cambian muy rápidamente.

(Kawagoe et al., 1993)

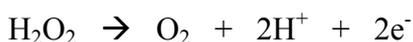
2.7 Electrodos de Enzimas (Enzyme Electrodes).

Un electrodo de enzimas consiste en una delgada capa de encimas sujeta en la cercana proximidad a la superficie activa del transductor, un electrodo de referencia adecuado y un circuito para medir mediante potenciometría o voltametría. La enzima es elegida para catalizar una reacción que genera un producto o consume un reactivo que puede ser monitorizado amperométricamente.

En relación con las pruebas amperométricas, un ejemplo clarificador es el asociado a las enzimas oxidasa y deshidrogenasa que generan fácilmente peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y NADH respectivamente:



El H₂O₂ o el NADH pueden ser detectados colocando el electrodo de trabajo a un potencial moderado (+0.5 - +0.8V) enfrentándose a un electrodo de referencia de Ag/AgCl para producir una señal de corriente que aumenta con la concentración de sustrato:



(Wang, 1999)

El potencial de operación depende del material del electrodo de trabajo. La selección del transductor del electrodo de trabajo está fuertemente relacionada con su reactividad hacia los productos del H₂O₂ y el NADH, así como de la corriente de fondo, de las reacciones que tienen lugar, de las propiedades mecánicas y del coste. Los materiales más utilizados teniendo en cuenta todas estas consideraciones son el platino, el oro, el carbón y el carbón metalizado.

Al mismo tiempo que las medidas son transportadas, el electrodo de enzimas está inmerso en el analito para ser detectado y en ese momento el dato de potencial o corriente es leído. Se observa una relación logarítmica en la técnica de la Amperometría mientras que el comportamiento es lineal en el caso de la Voltametría.

Estos electrodos han gozado de un gran éxito comercial. Logran combinar la especificidad de las enzimas para reconocer el analito correspondiente, convirtiendo la señal procedente de una reacción biocatalítica en una señal de corriente. La pareja que forman las enzimas y los electrodos amperométricos permite la rápida, fácil y detección directa de varios metabolitos y drogas terapéuticas en fluidos biológicos en conexión.

2.8 Inmovilización de los Receptores Biológicos.

La efectiva inmovilización de la entidad biológica sobre la superficie del transductor es la clave para el éxito de la operación de los biosensores electroquímicos. El objetivo de este importante paso es proporcionar un medio para la colocación de la sustancia, lo que asegura la afinidad y estabilidad durante periodos prolongados de tiempo, además de provocar un contacto íntimo entre el analito y la superficie del electrodo. Los receptores biológicos, como las enzimas, anticuerpos, células o tejidos, que presentan una alta actividad biológica, pueden ser inmovilizados en la superficie del transductor usando diferentes procedimientos. Los más empleados son los siguientes:

1) “Atrapamiento” detrás de una membrana

Una disolución de enzimas, una suspensión de células o un fragmento de tejido, son simplemente confinados por la membrana permeable de un analito como una película delgada que cubre al detector electroquímico.

2) “Atrapamiento” de los receptores biológicos dentro de una matriz de polímeros, tales como *polyacrylonitrile*, *agar gel*, *polyurethane(PU)* or *poly(vinyl-alcohol)(PVAL)* membranes.

3) “Atrapamiento” de los receptores biológicos montados sobre monocapas (SAMs) o membranas de lípidos de doble capa(BLMs).

4) Unión covalente de los receptores sobre membranas o superficies activadas por medio de grupos bifuncionales o espaciadores, tales como *glutaraldehyde*, *carbodiimide*, *SAMs* o *avidin-biotin silanization*.

5) Modificación del material del electrodo completo.

Por un lado, estas técnicas proporcionan una interfaz muy efectiva. Sin embargo, algunos de estos procedimientos son tediosos, resultan en una estabilidad muy pobre y requieren reactivos muy caros y disolventes nada atractivos. Actualmente se están estudiando nuevas técnicas de inmovilización y materiales altamente sensibles para mejorar las capacidades analíticas de los biosensores, y para encontrar los cambios ocurridos como consecuencia de las muestras clínicas y medioambientales(Thévenot, Toth, Durst, & Wilson, 2001).

2.9 MATERIALES PARA LA CONSTRUCCIÓN DE

BIOSENSORES ELECTROQUÍMICOS.

A la hora de diseñar un nuevo biosensor, la primera cuestión a resolver es qué parámetro se quiere detectar con este nuevo dispositivo. Los hechos hasta ahora son capaces de medir concentraciones de carbohidratos, proteínas, aminoácidos y metabolitos en sangre y otro tipo de fluidos corporales y tejidos.

Los materiales usados en los biosensores electroquímicos son clasificados en las siguientes categorías:

A) MATERIALES PARA EL ELECTRODO Y SOPORTE DEL SUSTRATO.

Los metales y el carbón son comúnmente usados para sistemas de electrodos y de soporte de sustratos. El platino, el oro, la plata y el acero inoxidable son muy utilizados por sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas.

Más recientemente, un número de nuevos materiales mezclados han aparecido para la preparación de electrodos. Cada material mantiene sus propiedades originales, a la vez que proporcionan a la mezcla unas propiedades químicas, mecánicas y físicas que difieren de la de los materiales considerándolos individualmente.

Polímeros electroconductivos orgánicos han sido usados para preparar electrodos o para proporcionar un sustrato para la inmovilización de elementos biológicos simultáneamente.

B) MATERIALES USADOS PARA LA INMOVILIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS BIOLÓGICOS.

La mayoría de los materiales usados tradicionalmente para esta finalidad son agentes multifuncionales como *glutaraldehyde* y *hexamethyl diisocyanate*, que forman enlaces cruzados entre especies biocatalíticas, o proteínas.

Los polímeros conductivos orgánicos proporcionan ventajas, incluyendo la formación de un ambiente apropiado para la inmovilización de enzimas en el electrodo y para su interacción con los conductores metálicos y de carbón. Además, la comunicación eléctrica entre el centro de reducción y la superficie del electrodo es más eficiente.

C) MATERIALES PARA LA MEMBRANA Y BIOCMPATIBILIDAD.

Los biosensores son usualmente cubiertos con una fina membrana que tiene varias funciones, incluida la de control de difusión, reducción de interferencias y protección mecánica durante la prueba de medida. Polímeros como PVC, *polyethylene*, *polymethacrylate* y *polyurethane* son comúnmente usados para la preparación de estas membranas debido a sus adecuadas propiedades físicas y químicas. Los biosensores con membranas de polímeros han sido aplicados con éxito en muchos campos como la monitorización de la producción de comida y la contaminación del medio ambiente.

D) ELEMENTOS BIOLÓGICOS.

Mejoras en el diseño de la interfaz han hecho dirigirse hacia la incorporación de moléculas activas, incluyendo enzimas como *glucose oxidase* y *lactate oxidase*, mediadores como *Ferrocene* y sus derivados, cofactores basados en *nicotinamide adenine dinucleotide*, catalizadores, anticuerpos y antígenos (Zhang, Wright, & Yang, 2000).

2.10 INSTRUMENTAL NECESARIO PARA LA TÉCNICA DE LA VOLTIMETRÍA.

El diagrama de bloques que refleja el instrumental necesario para la Voltimetría es el siguiente:

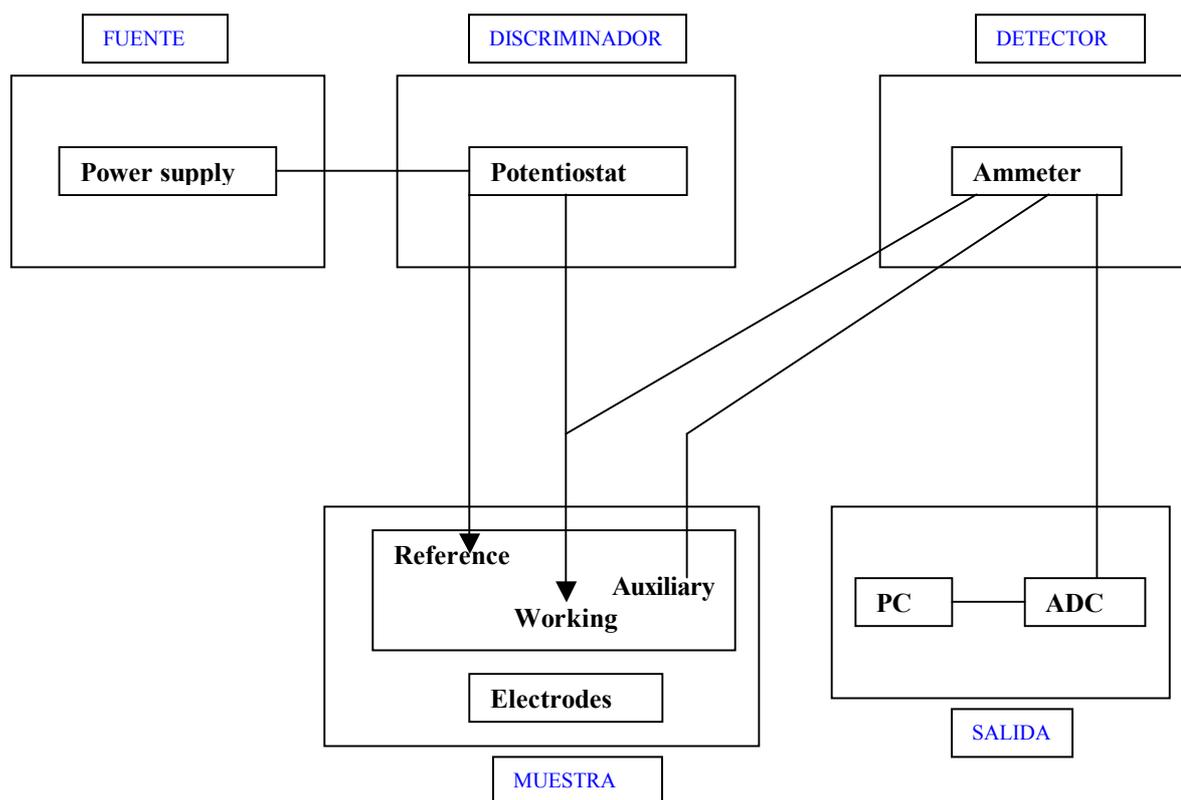


Figura 2.17. Esquema básico para la técnica de la Voltimetría.

(Gillian McMahon, 2007)

Describiendo un poco más a fondo cada uno de los bloques:

* **FUENTE**

La fuente en todo este sistema es la fuente de alimentación.

* **DISCRIMINADOR**

El potencioestado en combinación con los electrodos de trabajo y de referencia forman la parte discriminadora del instrumental.

El potencioestado proporciona y controla el voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia de acuerdo a un programa voltaje-tiempo preseleccionado e incluye un circuito de control y un convertor corriente-voltaje. El potencial aplicado al electrodo de trabajo es barrido linealmente o presentado en pulsos con el tiempo. La

tasa de exploración del potencial suele estar entre 0,0001 y 1000 V/s. Durante el experimento, se llega a un cierto potencial en el que el analito se oxidará o se reducirá.



Figura 2.18. Bipotencioestato.



Figura 2.19. Electrodo de carbono.

* **MUESTRAS**

La celda electroquímica en voltametría tiene tres electrodos: el de trabajo, el de referencia y el auxiliar. La muestra es colocada en esta celda voltamétrica, el voltaje es aplicado y la corriente resultante medida.

* **DETECTOR**

El potencioestato está conectado al electrodo auxiliar para medir la corriente entre éste y el electrodo de trabajo. Aparecen flujos de corriente significativos entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

* **SALIDA**

La señal es transformada a una forma útil y procesada en el PC.

2.11 TABLA/RESUMEN.

BIOSENSORES	BASE	CARACTERÍSTICAS/ DEPENDENCIA	APLICACIONES
ÓPTICOS	Medida de luz absorbida o emitida en una reacción bioquímica.	Las ondas de la Luzón guiadas con fibra óptica hasta un detector adecuado.	Medida de pH, O ₂ y CO ₂ .
CALORIMÉTRICOS	Detectan un analito, observando la evolución de calor producido en la reacción analito-enzima.	La mayor parte del calor de la reacción enzimática se pierde en torno a la disolución sin ser detectado por el termistor, lo que disminuye la sensibilidad del biosensor.	Determinación de diferentes sustratos, enzimas, vitaminas y antígenos.
PIEZOELÉCTRICOS	Consiste en la aparición de una polarización eléctrica en un material al deformarse bajo la acción de un esfuerzo.	Es un efecto reversible. La propiedad piezoeléctrica está relacionada con la estructura cristalina.	Medida de amoniaco, óxido nitroso, monóxido de carbono, hidrógeno, metano y ciertos compuestos organofosforados.
ELECTROQUÍMICOS	Basados en el hecho de que durante un proceso de bio-interacción, las especies electroquímicas son consumidas o generadas, produciendo una señal electroquímica que puede ser medida por un detector electroquímico.	Son rápidos, fáciles de manejar y de bajo coste. Se clasifican en tres grupos en función de la propiedad electroquímica para ser medidos por un detector.	

<p>a) conductimétricos</p>	<p>Usan electrodos para medir la corriente total de iones en una disolución. Y miden la resistencia entre los electrodos según la ley de Ohm, y su inversa es la conductancia. La conductividad es la conductancia teniendo en cuenta la sección transversal y la longitud entre los electrodos.</p>	<p>En la detección de la conductividad no tienen lugar reacciones de oxidación ni reducción. La conductimetría depende de la superficie de los electrodos, la forma de los electrodos, la posición relativa de los electrodos, el tipo de disolución, las concentraciones de las disoluciones y la temperatura.</p>	<p>Gran cantidad de aplicaciones. En medicina, para determinar niveles de amoniaco en la respiración humana. En el medio ambiente, para la detección de ozono.</p>
<p>b) potenciométricos</p>	<p>Basada en la medida del potencial en el electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia en una célula voltaica a corriente cero.</p>	<p>Depende de la naturaleza de los electrodos, la naturaleza y la concentración de las disoluciones en las que se hayan inmersos los electrodos y el potencial de unión de la membrana ó del puente.</p>	<p>Medida de pH y los iones de metales como estaño, plomo, plata y níquel, así como otros analitos como sustancias tensoactivas. Las muestras utilizadas pueden obtenerse de lagos, arroyos, aguas subterráneas, lluvia, aceite o comida.</p>
<p>c) amperométricos/ voltamétricos</p>	<p>Miden los cambios en la corriente en el electrodo de trabajo debido a la oxidación directa de los productos de una reacción bioquímica. Tienen su base en la transferencia de electrones.</p>	<p>Estas técnicas dependen linealmente de la concentración de la sustancia a analizar. Destacan por ser fiables, baratos y altamente sensibles.</p>	<p>Aplicaciones clínicas, medioambientales e industriales.</p>

Dentro de la técnica voltamétrica se encuentran diversas variantes:

VARIANTE	FUNCIONAMIENTO Y CLAVES	ASPECTOS IMPORTANTES
<p>Linear sweep voltammetry</p>	<p>Su clave reside en la producción de una corriente cuando se aplica un potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia.</p> <p>La corriente de la célula es monitorizada, y a partir de ella se construye un gráfico llamado voltamograma, en el que se enfrenta dicha corriente frente al potencial aplicado entre los dos electrodos.</p>	<p>El valor del pico de la corriente en el voltamograma es directamente proporcional a la concentración de oxígeno.</p>
<p>Ciclo de Voltametría</p>	<p>Se distingues dos procesos.</p> <p>Durante el proceso anódico(oxidación, pérdida de electrones) la corriente crece conforme crece el potencial, hasta que la velocidad de reacción del electrodo excede a la velocidad a la cual las moléculas pueden difundirse a éste.</p> <p>Posteriormente conforme aumenta el potencial, la corriente decrece hasta el valor original.</p> <p>En el proceso catódico, la corriente crece mientras la sustancia generada en el proceso anódico es reducida(gana electrones) en el electrodo. Se vuelve a alcanzar un pico similar al del caso anterior, que decrece hasta cero cuando la sustancia generada desaparece por completo.</p>	<p>La cantidad de sustancia reducida es menor que la oxidada debido a las pérdidas de difusión.</p> <p>La localización de los picos en el eje del potencial($E_{p,a}$ y $E_{p,c}$) es útil para la identificación del compuesto.</p> <p>El punto medio entre ambos, E^0, también es una cantidad termodinámica importante, aunque no proporciona identificación absoluta, pero permite descartar muchas de ellas.</p> <p>El ratio entre los picos de corriente proporciona información de la identidad de la sustancia.</p> <p>El intervalo entre ciclos voltamétricos debe ser 10 veces la duración de una exploración de voltaje para que la capa de difusión se relaje.</p>

<p>CRONOAMPEROMETRÍA</p>	<p>Muy cerca de la Amperometría, muestra claramente el control de la difusión. Presenta el potencial a través de una onda cuadrada en lugar de realizar un barrido sobre éste. Así que la corriente pasa a ser una función dependiente del tiempo. Ésta decae a causa de la desintegración de la capa de difusión.</p> <p>Los valores empleados suelen tener unos 200mV de diferencia con los valores en los que encontramos los picos de corriente en un ciclo voltamétrico normal.</p>	<p>Durante el flanco de subida, la corriente es debida a la oxidación de la sustancia, mientras que la corriente en el lado opuesto se debe a la reducción de la misma generada en el proceso opuesto. La forma que adopta la corriente es de punta, que posteriormente se relaja hasta llegar al valor de cero.</p> <p>Una ventaja frente al ciclo de voltametría es que la corriente es proporcional a la concentración de las sustancias electrolizadas. Se pueden medir más datos y se mejora la SNR. La principal desventaja es que no se puede descifrar el origen de la corriente. NO ha gozado de mucho éxito.</p>
<p>PULSO DIFERENCIAL DE VOLTAMETRÍA</p>	<p>Para proporcionar una alta discriminación de la corriente de Faraday frente a la corriente residual. Alta sensibilidad y resolución. El potencial aplicado consiste en una rampa sobre la que se superponen pulsos de pequeña amplitud. Tasa de barrido muy lenta, lo que hace que la corriente residual tenga un valor muy bajo. La corriente es dada en forma diferencial y los picos son muchos más puntiagudos.</p>	<p>Debido a la forma más puntiaguda de los picos, las especies que son electrolizadas a potenciales similares pueden ser resueltas más fácilmente.</p> <p>Gran parte de la alta sensibilidad de este método proviene de la modificación de la superficie del electrodo.</p>

2.12 APLICACIONES.

Hasta ahora se han visto las aplicaciones más inmediatas y comunes del uso de estas tres técnicas electroquímicas que son la Potenciometría, la Conductimetría y la Voltametría. Pero para poder ver y conocer el verdadero potencial de estos procedimientos, se van a presentar unos usos un poco menos oídos pero más espectaculares, que logran captar verdaderamente la atención:

* **“Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring”.**

La Amperometría se utiliza para determinar medicamentos y drogas en el ámbito de la medicina. Es utilizada en análisis biomédicos y farmacéuticos. Estos dispositivos prometen grandes avances en el cuidado de la salud y en las industrias farmacéuticas.(Wang, 1999)

* **“Principles of voltammetry and microelectrode surface states”.**

Aquí se puede encontrar toda la información asociada al proceso que se lleva a cabo para poder determinar todas las sustancias que se pueden encontrar en el fluido extracelular del cerebro de una rata. En este artículo se desmiga todo lo que conlleva la voltimetría aplicada sobre todo en el campo de los experimentos en vivo. Se encuentran las distintas subtécnicas, mejoras que se pueden llevar a cabo, consejos...(Kawagoe et al., 1993)

* **“An Electronic tongue based on voltammetry”.**

En un principio existía un gran interés en una nariz electrónica que acabó desembocando en este proyecto: una lengua electrónica. Este dispositivo, que está basado de nuevo en la voltametría, es capaz de reconocer diferentes tipos de zumos de frutas, bebidas y leche. Los resultados han sido comprobados y a la vista queda, que en el futuro estas tendencias nos pueden abrir muchas puertas.(Winquist et al., 1997)

* **“Voltammetric measurement of arsenic in natural Waters”.**

En este artículo se puede ver la aplicación también que esta técnica tiene dentro de la Naturaleza y cómo puede ser de gran ayuda para la mejora del medio-ambiente. Como el propio título indica, queda claro que de nuevo la voltimetría es la herramienta utilizada para que a través de sus medidas y características pueda encontrar arsénico en el agua, en caso de que haya.(Feeney & Kounaves, 2002)

- Y como no, bien es sabido que los biosensores poseen cada día un mayor auge, pues sólo hace falta acercarse a la literatura, donde éstos son utilizados para hacer etiquetas inteligentes que sirven para determinar el estado de los alimentos; también pueden recoger la respiración humana e indicar a continuación la cantidad de monóxido de carbono que poseen nuestros pulmones o incluso si tenemos alguna enfermedad; y no hay que olvidarse de la aplicación que aparecía al principio de este informe, donde con una combinación de distintos tipos de sensores y cogiendo como muestras fluidos corporales, se podía llegar a conocer si la persona examinada sufría algún tipo de enfermedad.

Queda claro que el campo de los biosensores es un herramienta muy potente!!!!

CAPÍTULO 3

MONTAJES EXPERIMENTALES Y MATERIALES

3.- MONTAJES EXPERIMENTALES.

En el presente capítulo se citarán los materiales empleados para la fabricación de los sensores y para la posterior realización de medidas con ellos.

3.1 MATERIALES QUÍMICOS UTILIZADOS.

Aquí tienen cabida todos los materiales utilizados para llevar a cabo la electrodeposición del Iridio sobre los electrodos serigrafiados de oro.

3.1.1 TRICHLOROTRIS(PYRIDINE)-IRIDIUM(III).

Se trata del material clave para la deposición. Su fórmula es $C_{15}H_{15}Cl_3Ir_3$. Tiene un peso molecular de 535,88 gramos/mol. Su precio también es muy elevado, rondando los 400 Euros por tan sólo dos gramos de esta sustancia.

En cuanto al Iridio en sí, es un metal de transición, duro, frágil, pesado y de color blanco plateado. (Wikipedia, Internet)



Figura 3.1. Imagen de un fragmento de iridio.

Puede soportar altas temperaturas. Es un elemento poco abundante y se encuentra en la naturaleza en aleaciones con platino y osmio. Es el elemento más resistente a la corrosión. No es atacado por los ácidos, ni siquiera por el agua regia. Para disolverlo se emplea ácido clorhídrico, HCl. Es difícil de trabajar, ya que es duro y quebradizo.

Como aplicaciones se emplea aleado con el platino para catalizadores de célula combustible de amoníaco, para material de laboratorio, en electrodos comerciales y alambres de resistencias o como catalizador.

3.1.2 CARBONATO DE POTASIO: K_2CO_3 .

El carbonato de potasio es una sal blanca soluble en agua que forma soluciones alcalinas fuertes. Se fabrica de forma comercial a partir de la reacción entre el dióxido de carbono y el hidróxido potásico obtenido por electrólisis del cloruro potásico. Se usa normalmente para la fabricación de jabón y vidrio y es el componente principal de la potasa cáustica tal como se encuentra en la naturaleza. (Wikipedia, Internet)



Figura 3.2. Imagen de un gramo de Carbonato de Potasio.

Su fórmula es K_2CO_3 y cuenta con un peso molecular de 138,2 gramos/mol. Su función principal dentro de la electrodeposición era la de su adición a la disolución de iridio y ácido hasta lograr alcanzar un pH de aproximadamente 10,3.

3.1.3 ÁCIDO NÍTRICO: HNO_3 .

Se trata de un líquido corrosivo, tóxico, que puede ocasionar graves quemaduras. Se obtiene mezclando pentóxido de dinitrógeno o anhídrido nítrico y agua. A nivel industrial, se fabrica mediante la síntesis del amoníaco y oxígeno. Se utiliza comúnmente como un reactivo de laboratorio, se utiliza para fabricar explosivos como la nitroglicerina o para construir fertilizantes.

Su fórmula es HNO_3 y cuenta con un peso molecular de 63,012 gramos/mol. Su fórmula estructural presenta el siguiente aspecto: (Wikipedia, Internet)

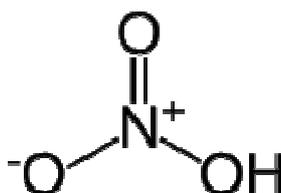


Figura 3.3 Estructura química del Ácido Nítrico.

Su función principal en la deposición era la unión física entre el iridio y el oro. Pero a la vista de su estructura, donde sólo se aprecia un grupo OH, el primer intento de electrodeposición con este ácido fue fallido, dando lugar a valores muy pequeños de corriente al ejecutar las respectivas pruebas de voltametría.

3.1.4 ÁCIDO SUCCÍNICO.

Este ácido se encuentra sobre todo en los músculos, en hongos y en el ámbar y otras resinas, de donde se extrae por destilación. Se obtiene por hidrogenación del ácido málico, y en la industria se sintetiza a partir del acetileno y del formaldehído. También puede ser encontrado en la fermentación del vino.

Se utiliza en la fabricación de lacas, colorantes, en perfumería y en medicina.

Su fórmula química es $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) y cuenta con un peso molecular de 160,17gramos/mol.

Su estructura química presenta el siguiente aspecto: (Wikipedia, Internet)

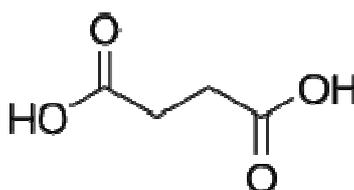


Figura 3.4 Estructura química del Ácido Succínico.

Tras el fracaso en el primer intento debido al uso del ácido nítrico, se utilizó éste en la segunda electrodeposición, ya que presentaba una estructura muy similar al ácido oxálico demandado en el artículo. Los grupos OH presentes en los extremos son los encargados de realizar una unión fuerte entre el Iridio y el oro del electrodo. Y como se pudo comprobar más tarde con las pertinentes pruebas de voltametría, en esta análisis los valores de corriente eran muy elevados, reflejando una deposición efectiva y correcta.

3.2 INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Una gran importancia de la práctica de este proyecto reside en la utilización de los materiales de esta empresa de Oviedo, muy afin a las técnicas de Voltametría. Los materiales que se adquirieron para los diversos experimentos y pruebas fueron:

3.2.1 BIPOTENCIOSTATO portátil μ STAT 200.

Presenta las principales técnicas electroquímicas utilizadas con biosensores: Amperometría y Amperometría de Pulsos, Voltamperometría y Voltametría Cíclica, Voltamperometría Diferencial de Pulso y Voltamperometría de Onda Cuadrada. Se alimenta a través de un puerto USB y es ideal para su uso en laboratorios de docencia y en la realización de análisis descentralizados o de campo. (www.dropsens.com)



Figura 3.5 Bipotenciostato μ STAT de la empresa Dropsens.

3.2.2 ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE CARBONO.

El electrodo de trabajo y el auxiliar son de carbono mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos. El electrodo de trabajo es circular y presenta un diámetro de 4mm. Óptimos para trabajar con volúmenes de 50 μ l. (www.dropsens.com)



Figura 3.6. Electrodo serigrafado de carbón de la empresa Dropsens.

3.2.3 ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE ORO.

El electrodo de trabajo y el auxiliar son de oro mientras que el electrodo de referencia es de plata, al igual que los contactos eléctricos. El electrodo de trabajo es circular y presenta un diámetro de 4mm. Óptimos para trabajar con volúmenes de 50µl. (www.dropsens.com)



Figura 3.7. *Electrodos serigrafiados de oro.*

3.2.4 CELDA DE FLUJO PARA ELECTRODOS SERIGRAFIADOS.

Está hecha de metacrilato totalmente transparente, con un novedoso sistema de apertura-cierre y de fácil sustitución de los electrodos serigrafiados. Es una celda de tipo “wall-jet” diseñada para su aplicación en sistemas de Análisis por Inyección de Flujo. Aunque mi objetivo fundamental de su uso ha sido el preservar las condiciones de vacío a la hora de ocurrir las reacciones. (www.dropsens.com)

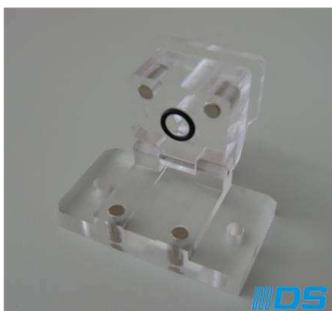


Figura 3.8. *Celda de flujo de la empresa Dropsens.*

3.2.5 CONECTOR DRP-DSC.

Actúa como interfase entre los electrodos serigrafiados y cualquier tipo de potencióstato presente en el laboratorio. (www.dropsens.com)



Figura 3.9. Conector DRP-DSC de la empresa Dropsens.

3.2.6 CONECTOR DRP-CAC.

Se trata de un cable flexible de 1 metro de largo. (www.dropsens.com)



Figura 3.10. Conector DRP-CAC de la empresa Dropsens.

3.2.7 PRÁCTICAS DE LABORATORIO.

- 1: Ácido ascórbico en zumo.
- 2: Ácido úrico en orina.
- 3: Paracetamol en fármacos.
- 4: Cobre en agua de grifo.

Se trata de guiones de prácticas de laboratorio, especialmente diseñados para cursos de Química Analítica. Además de dos modelos de guiones, uno para el profesor y otro para el alumno, se proporcionan los electrodos serigrafados necesarios para el desarrollo completo del experimento, así como el analito de interés. (www.dropsens.com)



Figura 3.11. Guiones de prácticas de la empresa Dropsens.

3.3 OXÍMETRO CRISON.

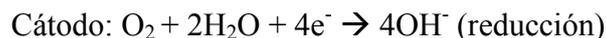
Ha sido una parte clava en el intento de realización del sensor. Cada medida de oxígeno disuelto en agua era previamente medida gracias a él. Y posteriormente, con el dato ya conocido, se pasaba a realizar la calibración o la prueba voltamétrica correspondiente. Presenta el siguiente aspecto:



Figura 3.12. Imagen del oxímetro de la marca Crison.

Las claves para su correcto uso y su funcionamiento se resumen en lo siguiente:

- Mínimo 4cm de inmersión. Como mínimo, hasta donde están colocados los sensores de temperatura.
- Máximo: 6cm de inmersión.
- Es necesario revolver la muestra. El electrodo de OD consume oxígeno de la disolución que va a ser medida. Sin embargo, si la muestra se revuelve demasiado, se puede absorber oxígeno de la atmósfera, dando valores más elevados que el valor real.
- Su funcionamiento se basa en el sistema de Clark: consiste en una celda con dos electrodos, una membrana permeable y un electrolito. El electrodo del ánodo está hecho de plata. El electrodo del cátodo está hecho de un metal noble, generalmente platino. El electrolito, que contiene KCl, debería unir el ánodo y el cátodo. El oxígeno se difunde por la membrana hacia el interior del electrodo, donde ocurren las siguientes reacciones:



Y estas reacciones son las causantes de que se produzca corriente.

- Proporciona medidas precisas en un tiempo inferior a 2 minutos.
- La medida de OD requiere la renovación de la muestra en contacto con la membrana.

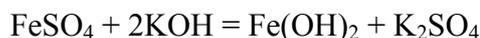
3.4 MONTAJES PARA REALIZAR LA CALIBRACIÓN.

Para realizar la calibración del sensor de oxígeno disuelto en agua, seguida de su correspondiente calibración, existían varios métodos posibles. Ellos eran los siguientes:

- 1) 2 puntos de calibración.
 - solución nula de OD(0%) → solución de sulfito de sodio con un poco de cloruro de cobalto.
 - Solución correspondiente al punto de 100% de aire saturado.
- 2) Varias soluciones con diferentes concentraciones de O₂ disuelto:
 - 0% de O₂ ó 0mg/l de O₂ → Con N₂ puro.
 - 10% de O₂ + 90% de N₂ ó 4,1mg/l de O₂
 - Aire → 21% de O₂ ó 8,7mg/l de O₂
- 3) Utilizar un rango completo de concentraciones de O₂, 0-100%, a una temperatura fija de 20°C. Para conseguir las distintas concentraciones de O₂, se mezclan los flujos de N₂ y O₂.
- 4) Muy parecida a la 1. Con dos puntos de calibración.
 - Concentración del 0% → N₂ purgado.
 - Concentración del 100% → Con agua del mar ó agua dulce.

Se mantiene la temperatura constante. Y para coger puntos de concentración intermedios, a la disolución del 100% se le va añadiendo argón o nitrógeno.

- 5) Se obtienen muestras de agua con diferentes concentraciones de oxígeno disuelto al burbujear oxígeno, aire y helio lentamente en agua destilada, a temperatura ambiente durante 45 minutos. Las concentraciones restantes, mezclando flujo de O₂ y N₂.
- 6) Añadiendo agentes químicos. Para rangos pequeños de concentración de oxígeno disuelto.



- 7) Añadiendo agua a una disolución cuya concentración inicial de O₂ disuelto es nula.

De todas ellas, las técnicas 6 y 7 nos sorprendieron por su originalidad y exclusividad. Pero a la hora de elegir de acuerdo a nuestras posibilidades, la elección fue la denominada técnica del burbujeo mezclando O₂ y N₂ en distintos rangos para alcanzar diversas y concentraciones, y la última de ellas, consistente en la adición de agua saturada a una disolución inicialmente con concentración de OD nula.

3.4.1 MÁQUINA DE GASES.

Para la técnica del burbujeo, el laboratorio contaba con nuestra llamada “máquina de gases”. Ésta consiste en una serie de bombonas que contienen Nitrógeno, Oxígeno, Anhídrido Carbónico y Óxido Nitroso. Cada sustancia tiene su conducto para circular, acabando unidos todos ellos en una válvula que se encarga de realizar la mezcla demandada por el usuario a través de un software en el ordenador. La salida de la válvula se dirige a través de otro conducto que permite ser sumergido en la disolución a examinar. Todo el sistema presenta el siguiente aspecto:



Figura 3.13. Imagen del sistema conjunto de la máquina de gases.



Figura 3.14. Bombonas que almacenan los gases.



Figura 3.15. Conductos y válvula de mezcla por donde circulan los gases.

3.4.2 VASOS COMUNICANTES:

Para aplicar la segunda técnica de calibración, y poder conseguir una adición lenta de agua deionizada sobre una disolución de concentración inicial de OD nula, se optó por utilizar el conocido sistema de los vasos comunicantes. Para ello se utilizaron dos recipientes de plástico separados por una altura de unos 50cm y comunicados a través de un cable de riego, previamente purgado con agua destilada. Al abrir la válvula que cierra el circuito, y debido a la presión, el agua comienza a caer desde el recipiente colocado en la altura superior que contiene agua saturada al vaso inferior, que contiene una disolución de agua con concentración de OD inicialmente nula. Conforme se va llenando éste último, se van consiguiendo puntos de calibración de concentración ascendente. Este es el sistema utilizado:



Figura 3.16. *Imagen del sistema de los vasos comunicantes.*

Cabe destacar que el montaje fue pensado y realizado por mí, sin adquirir el sistema de ninguna empresa ni tienda.

3.5 MATERIAL DE ORDENADOR.

Con mayor o menor importancia, el ordenador también ha estado presente en este proyecto. A través del software, se ha podido realizar numerosas pruebas y conseguir los fines que se estaban buscando.

3.5.1 SOFTWARE DE DROPSSENS.

Gracias a éste se ha podido realizar todo tipo de pruebas de Voltametría, como ciclos de Voltametría, Amperometría, Pulsos diferenciales, barridos lineales o Voltamperometría. Además el programa proporciona todo tipo de datos, tanto numéricos como en forma de gráficas, al mismo tiempo que se está realizando el examen electroquímico.

3.5.2 PROGRAMA DE MÍNIMOS CUADRADOS.

En esta ocasión fue Internet el que proporcionó un programa escrito en el lenguaje de Matlab. Y gracias a él, y previamente establecidas parejas corriente-concentración, se podía obtener una ecuación y una curva ajustadas para la calibración, según la aproximación elegida: logarítmica, polinómica, lineal...

3.6 MATERIAL DE LABORATORIO.

Y por último, hacer una lista de todo el material de laboratorio que se ha ido utilizando a lo largo de la realización de mi proyecto, que aunque no lo parece, ha sido de gran ayuda.

3.6.1 pH-METRO.

Empleado para comprobar la el pH de las disoluciones empleadas. Especial importancia en las electrodeposiciones, donde el pH marcado tiene una relevancia elevada.



Figura 3.17. Imagen del pH-métro usado en el laboratorio.

3.6.2 GENERADOR DE FUNCIONES Y CABLES DE COCODRILO.

Empleado también durante las electrodeposiciones. Con ellos se lograban aplicar los 300 pulsos rectangulares que seguían a las 50 primeras ondas triangulares, y reforzar así la unión entre el Iridio y el oro.



Figura 3.18. Imagen del conjunto del generador de funciones con los cables de cocodrilo.

3.6.3 AGITADOR/CALENTADOR E IMANES.

Importante a la hora de lograr una gran disolubilidad en las mezclas. Además, estos dispositivos cuentan también con la posibilidad de calentar la muestra y lograr la temperatura deseada.



Figura 3.19. *Imagen de varios dispositivos agitadores/calentadores.*

3.6.4 JERINGUILLAS, PIPETAS Y VASOS DE MATRAZ.

Instrumentos muy comunes en cualquier laboratorio que se precie. De todos ellos, cuenta con especial importancia el caso de las jeringas, que han ayudado a introducir la muestra en el sistema de flujo de la celda.



Figura 3.20. *Imagen de una pipeta de 50µl acompañada de recambios.*



Figura 3.21. Imagen de dos jeringuilla con sus correspondientes agujas, para 5 y 1ml respectivamente.

3.7. ESQUEMA DEL SISTEMA DE MEDIDA 1.

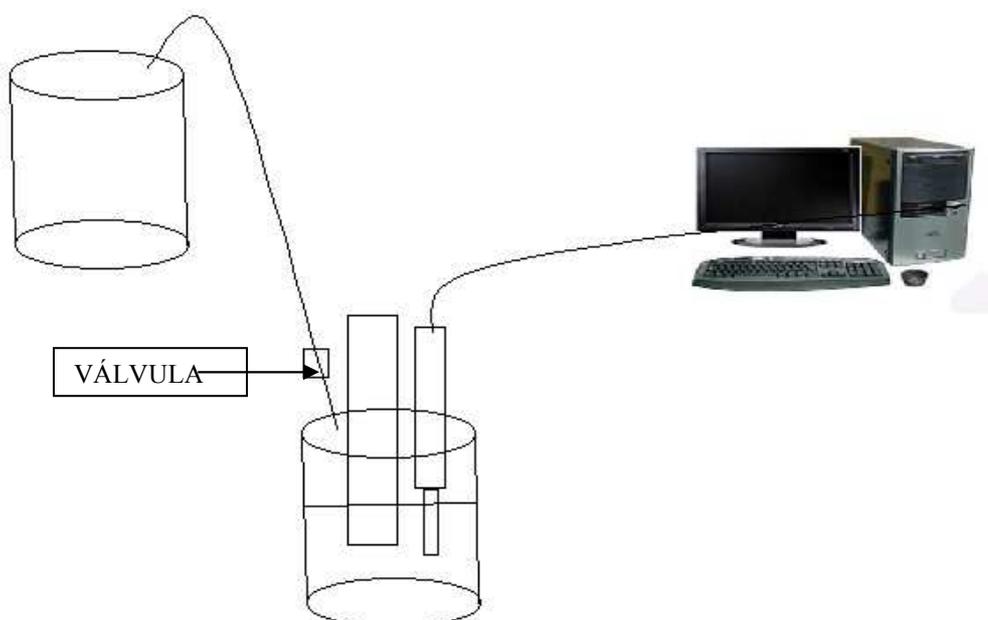


Figura 3.22. Esquema del primer sistema de medida utilizado, sumergiendo el electrodo directamente en la disolución de agua.

En el primer sistema de medida, el electrodo estaba directamente sumergido en la disolución de agua, donde la concentración de oxígeno disuelto aumentaba según se añadía agua procedente del recipiente superior, con mayor concentración. El recipiente inferior contaba con concentración inicial de oxígeno disuelto nula. A través del conector CAC que comunicaba el electrodo con el ordenador, se realizaban las pruebas correspondientes de Voltametría, obteniendo los distintos valores y gráficas.

3.8. ESQUEMA DEL SISTEMA DE MEDIDA 2.

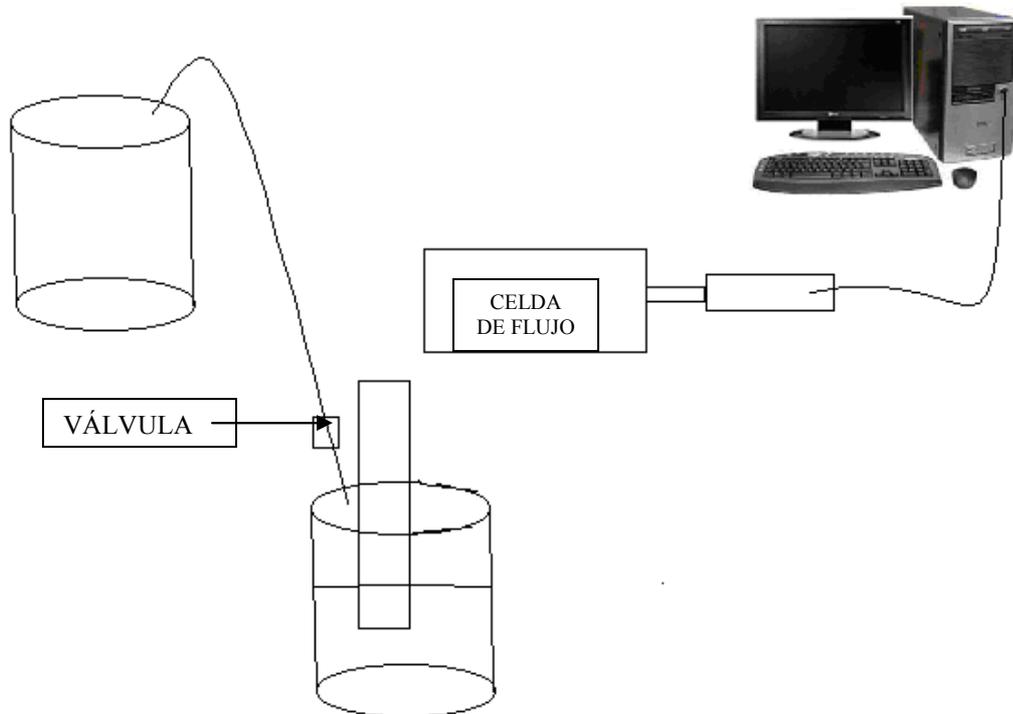


Figura 3.23. Esquema del segundo sistema utilizado, esta vez con la celda de flujo.

En este segundo montaje, que es el que se utilizó posteriormente y con el que se obtuvieron medidas mucho más coherentes, la estructura es la misma, sólo que el electrodo no se sumerge directamente en el recipiente inferior, sino que se extrae una muestra de éste a través de una jeringuilla, y se introduce en el sistema de flujo de la celda. Y de nuevo, el electrodo está conectado al ordenador a través del conector CAC.

CAPÍTULO 4

FABRICACIÓN DE LOS SENSORES

4.- FABRICACIÓN DE LOS SENSORES.

4.1 BÚSQUEDA DE UN OBJETIVO.

A la vista del potencial de los sensores electroquímicos, y en concreto de la técnica de la Voltametría, se decidió buscar un fin exclusivo y original, que nadie hubiera hecho ni trabajado sobre él. Ahí empezaba mi nueva ocupación, buscar algún material novedoso y accesible en nuestro laboratorio, que consiguiera realizar un sensor nuevo.

Muchos fueron los materiales candidatos en la elección, pero las exigencias eran ante todo que fuera poco frecuente, que estuviera en nuestras instalaciones y por qué no, que no resultara excesivamente caro.

Tras un consenso, la lista de posibles elecciones fue la siguiente, acompañada de sus funciones más importantes:

COMPONENTE	FUNCIÓN/CARACTERÍSTICAS
Methyl violet	Indicador de pH y tintes. Coloración de textiles, pinturas y tintas de impresión.
Thymol blue	Indicador de pH.
Methyl amarillo	Indicador de pH. Se usó como aditivo alimentario, pero luego se descubrió su toxicidad.
Methyl orange	Indicador de pH.
Bromocresol green	Indicador de pH. Seguimiento de colorante para ADN. Indicador de proteínas de transporte.
Methyl red	Indicador de pH. Colorante. Identificador de bacterias.
Chlorophenol red	Indicador de pH.
Bromothymol blue	Indicador de ácidos y bases. Se utiliza en la gestión del pH de piscinas y tanques de peces.
Phenol red	Indicador de pH. Muy utilizado en biología celular.
Cresol purple	De muy poca importancia.
Phenolphthalein	Laxante. Puede producir cáncer. Pruebas de sangre → Prueba de Kastle-Meyer. Indicador de pH. Desaparición de tintas o de tinte de pelo.
Thymolphthalein	Indicador de pH. Desaparición de tinta.
Alizarin amarillo	De poca importancia.

Indigo carmine	Indicador de pH. Indicador redox.
PANI (polyaniline)	Polímero conductor. Alta conductividad eléctrica. Peso ligero. Bajo coste. Utilizado en los sensores de vapor químico.
Prussian Blue	Muy empleado en pintura y planos. Tinción de telas. Rectificación de motores, para el control del asentado de la válvula en la tapa.
Polypyrrole	Aplicaciones médicas. Verificar los niveles de litio en la sangre para pacientes con trastorno bipolar.
Horseradish Peroxidase	Aplicaciones de biología molecular. Capacidad de amplificar una señal débil y aumentar la detección de una molécula objetivo. Se utiliza a menudo en conjugados para determinar la presencia de una diana molecular.
Rutenio	Catalizador en algunas aleaciones de platino. Aumenta la resistencia a la corrosión al añadirlo a algunos compuestos como el titanio. Algunos compuestos organometálicos de rutenio tienen actividad antitumoral.
Iridio	Duro. Frágil. Pesado. De color blanco plateado. Se emplea en aleaciones de alta resistencia que pueden soportar altas temperaturas. Es el elemento más resistente a la corrosión. Agente endurecedor del platino. Difícil de trabajar por ser duro y quebradizo. Utilizado en electrodos comerciales y alambres de resistencias. También en joyería fina.

Tras una deliberación costosa, el metal que más nos convenía y que podía ofrecernos una novedad poco frecuente fue el Iridio. Escasos eran los campos en los que éste había sido utilizado y no eran muchos los artículos científicos que lo nombraban en su texto, seguramente debido a su elevado precio en el mercado.

Ahora tocaba buscar una aplicación realizable. De nuevo, otra búsqueda exhaustiva en bases de datos e Internet. Aparecían cosas aproximadas, pero ninguna de ellas hablaba acerca de realizar un sensor que detectara gases. Pero, tras mucho pensar, se creyó que este destino sí que era posible, y nos lanzamos en su busca. Y nuestro objetivo quedó fijado en desarrollar un SENSOR DE OXÍGENO DISUELTO EN AGUA.

La base de éste sería, como no, los electrodos serigrafados obtenidos de la empresa Dropsens. El electrodo desnudo no es el ejemplo más adecuado para obtener un sensor de garantías, así que había que buscar un elemento sobre el que depositar el Iridio, y obtener así un sensor más eficaz. Así que se recurrió como siempre a Scopus, donde se encontró que los materiales más afines al Iridio eran el oro y el platino para detectar sobre todo Óxido Nítrico. Era perfecto, porque la empresa de Oviedo tenía entre sus productos electrodos serigrafados de oro y de platino. El primer paso estaba solucionado.

El siguiente escalón estaba en saber cómo depositar el Iridio sobre el electrodo de oro, en este caso. Dos artículos fueron los elegidos. Las recetas, las siguientes:

ELECTRODEPOSICIÓN DE IRIDO SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO Y POSTERIOR OXIDACIÓN DEL IRIDIO DEPOSITADO.

Los pasos son los siguientes:

- 1) Se prepara una disolución saturada de tricloruro de iridio (IrCl_3) en 0,2mmol/litro de cloruro de potasio y 0,1mol/litro de ácido clorhídrico.
- 2) Electrodo de trabajo: platino.
Electrodo de referencia: plata.
Electrodo auxiliar: platino.
- 3) La solución saturada de IrCl_3 se precalienta a 40°C.
- 4) La disolución obtenida se utiliza para deposiciones potencioestáticas a -250mV de iridio metálico durante diferentes tiempos.
- 5) Finalmente, el electrodo modificado se somete a ciclos consecutivos entre -250mV y 1.425mV en la solución saturada con iridio.

(Maria Eliana Mendez, Jairo Marquez y Richard Briceño, 2008)

ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE IRIDIO SOBRE ELECTRODOS DE ORO O PLATINO.

El óxido de Iridio es electrodepositado proveniente de una disolución acuosa de 4mM de IrCl_4 en 40mM de ácido oxálico y 340mM de K_2CO_3 .

Los pasos son los siguientes:

- 1) Disolución del IrCl_4 4mM en 40mM de ácido oxálico.
- 2) Adición lenta de 340mM de K_2CO_3 a la disolución anterior hasta conseguir un pH de aproximadamente 10,3.
- 3) Dejar reposar la disolución 48 horas antes de comenzar la electrodeposición.
- 4) Preparar una celda de 2/3 electrodos: electrodo de trabajo oro o platino.
electrodo de referencia plata.
- 5) Aplicar una combinación de potencial cíclico con una onda triangular seguida de pulsos rectangulares. Repetir el ciclo de ondas triangulares unas 50 veces entre unos potenciales límite de 0V y 0,55V entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia a una velocidad de 50mV/s seguido inmediatamente de unos 1.600 pulsos con los mismos límites de potencial. El tiempo de separación entre cada pulso es de unos 0,5segundos.

(Chiaki Terashima, Tata N. Rao, Bulusu V. Sarada, Nicolae Spataru, Akira Fujishima, 2003)

A la vista de ambos, se creyó que el segundo de ellos, ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE IRIDIO SOBRE ELECTRODOS DE ORO O PLATINO, era más completo y fructífero para mis aspiraciones finales. Así que se optó por seguir sus pasos.

La medición de oxígeno disuelto en agua tiene una gran relevancia en campos como la agricultura, las ciencias ambientales o incluso la medicina. La contaminación de las aguas subterráneas provocada por metales pesados es un problema importante que concierne al Medioambiente. De ahí la importancia de poder detectar si los niveles de oxígeno en el agua son suficientes para poder llevar a cabo un arreglo de manera rápida y precisa. Técnicas basadas en los espectros como la absorción atómica(AA) u otras basadas en procesos de flujo requieren la toma de muestras que son enviadas a los laboratorios para su examen posterior. Además el instrumental utilizado es caro y el personal encargado del análisis debe ser experto en la materia, lo cual implica una gran labor y un gran consumo de tiempo. Todo esto da un reflejo de la necesidad de un método que permita llevar a cabo la detección de una manera más ágil y ligera. Y ahí es donde entra en juego la Voltametría. De este modo el análisis se lleva a cabo más rápido y lo más importante, con una sensibilidad mucho mayor.

Los sensores de oxígeno disuelto miden la cantidad media de oxígeno disuelto que hay presente en un líquido, generalmente agua. En medicina, pueden reflejar el porcentaje de hemoglobina que en la corriente sanguínea ocupa el oxígeno.

La cantidad de oxígeno disuelto en el agua es una indicación de la calidad del agua y ayuda a llevar a cabo un control de las aguas residuales y de su proceso de fermentación.

El sensor de oxígeno disuelto en agua va a estar basado en dos componentes fundamentales, los electrodos serigrafados y las técnicas de voltametría. Gracias al software se aplica una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, lo que provoca una reacción entre la sustancia añadida y el electrodo de trabajo, que da como resultado una corriente que se recoge en una gráfica denominada Voltamograma, que enfrenta corriente frente a tensión. Hay varias técnicas de voltametría y en función de la finalidad que se quiera conseguir se aplicará una u otra. Los procesos de oxidación y reducción de la sustancia que se quiere detectar darán lugar a una forma característica del voltamograma, con unos picos situados en unos potenciales concretos y unos valores determinados. También es sabido, que, a priori y por norma general, a mayor concentración de la sustancia examinada, mayores son los valores de corriente.

Por otro lado, todo es mejorable, y se piensa que el añadir determinadas sustancias al electrodo desnudo a través de electrodeposiciones mejorará la sensibilidad de éste y el proceso de detección.

Como ya se ha comentado arriba, muchas son las ventajas que proporcionan estas técnicas, destacando su facilidad, su rapidez y su gran sensibilidad. En cuanto a los posibles problemas, la exactitud del sensor. Las sustancias que acompañan a la principal en cuestión actúan como interferencias, y según cuáles sean estas interferencias se obtendrá un mayor o menor error en el valor concreto de la concentración. Además, el oxígeno disuelto en agua es una sustancia que reacciona muy fácilmente en contacto con la atmósfera, lo que puede alterar también los resultados reales.

Los sensores de oxígeno disuelto en agua que se intentaron fabricar estaban pensados para funcionar bien en un rango de concentración entre 0 y 13,5 mg/l respectivamente, aunque gracias a la utilización de una aproximación a través de mínimos cuadrados, la calibración del sensor se puede extender hasta cualquier valor.

4.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE IRIDIO SOBRE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE ORO UTILIZANDO ÁCIDO NÍTRICO (ELECTRODEPOSICIÓN 1).

Para intentar fabricar el sensor se tuvo que superar una gran cantidad de contratiempos. Después de haber tomado todas las decisiones pertinentes y elegido los materiales y sistemas necesarios, se empezó por llevar a cabo la electrodeposición de Iridio sobre los electrodos serigrafiados de oro de la empresa Dropsens. Y todo ello siguiendo los pasos del artículo escogido. De esta manera se intentaría ver posteriormente la diferencia de resultados entre el electrodo desnudo y el electrodo depositado. (Wikipedia, Internet)



Figura 4.1 Placa representativa del metal Iridio.

El primer impedimento surgió cuando se vio que en el laboratorio no se disponía exactamente ni de IrCl_4 ni de ácido oxálico. El primer componente no fue un problema, ya que el laboratorio contaba con Trichlorotris(pyridine)-Iridium(III), material muy similar al solicitado por el artículo. Sin embargo, el segundo de ellos, fue sustituido por Ácido Nítrico, y como se podrá ver posteriormente, no fue una buena elección. Tras una consulta con un compañero, se decidió que el ácido sería necesario para ajustar el pH de la mezcla y se empleó el ya nombrado. Fue una decisión errónea. (Wikipedia, Internet)

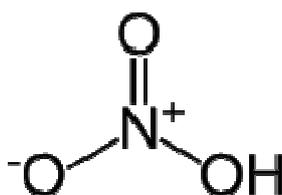


Figura 4.2. Estructura del Ácido Nítrico.

Como se puede observar, en los extremos del ácido sólo existe un grupo OH, que son los encargados de realizar la unión entre el oro y el iridio. Por lo tanto, se puede imaginar que la deposición no daría buenos resultados.

Al emplear materiales distintos, se decidió realizar diversas pruebas para determinar el número óptimo de pulsos rectangulares. Las pruebas consistían en aplicar un ciclo de voltametría entre -0.8V y 0.6V al añadir una gota de buffer de $\text{pH}=7.3$ sobre los electrodos recién depositados. En el apartado siguiente de esta memoria se podrán contemplar todos los resultados obtenidos, pero por ahora habrá que decir que tras los 50 ciclos de voltametría, el número de pulsos rectangulares elegido fue de 300.

4.2.1 ELECTRODEPOSICIÓN 1.

- DATOS:

- 50 Ondas triangulares + 200 pulsos rectangulares.

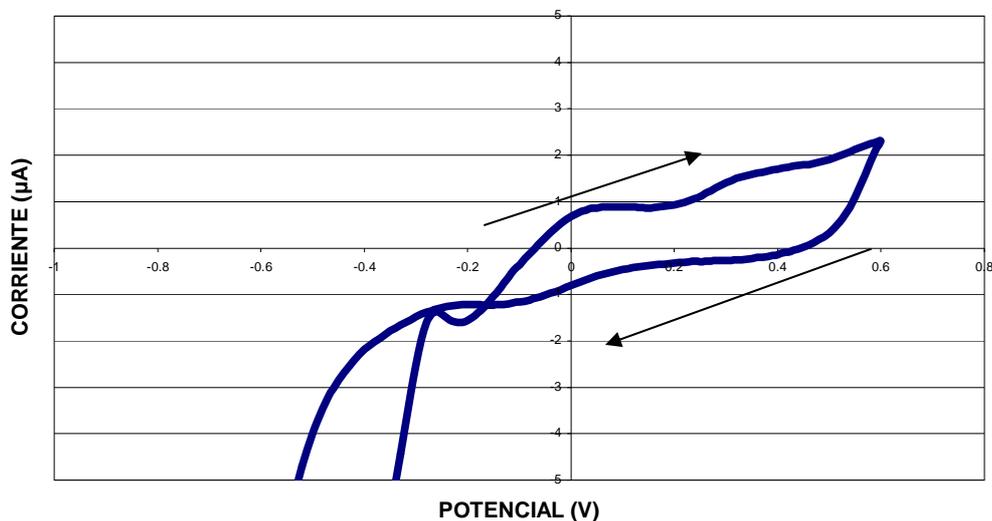


Figura 4.3 Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo depositado con 50 ondas triangulares y 200 pulsos rectangulares.

- 50 Ondas triangulares + 300 pulsos rectangulares.

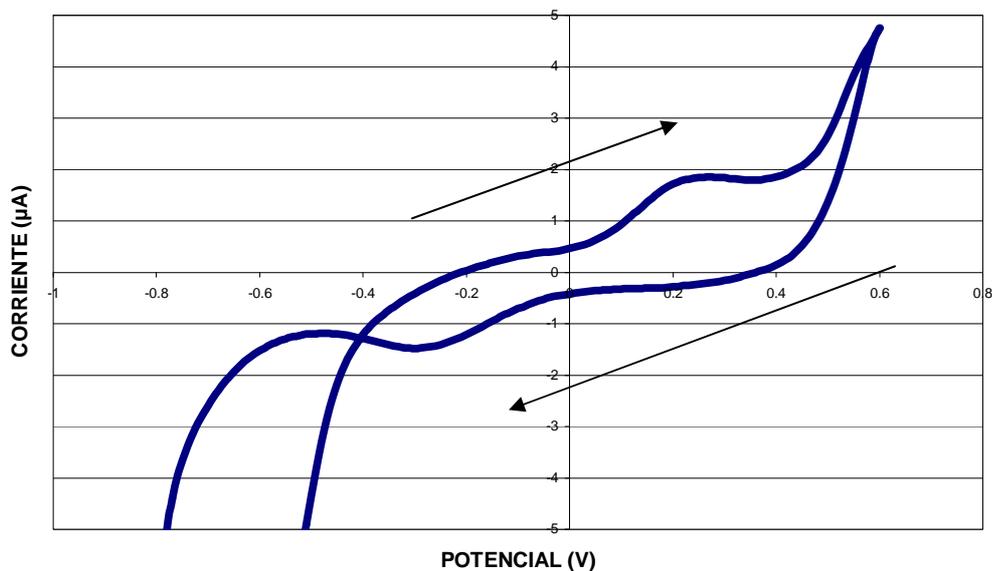


Figura 4.4. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- 50 Ondas triangulares + 350 pulsos rectangulares.

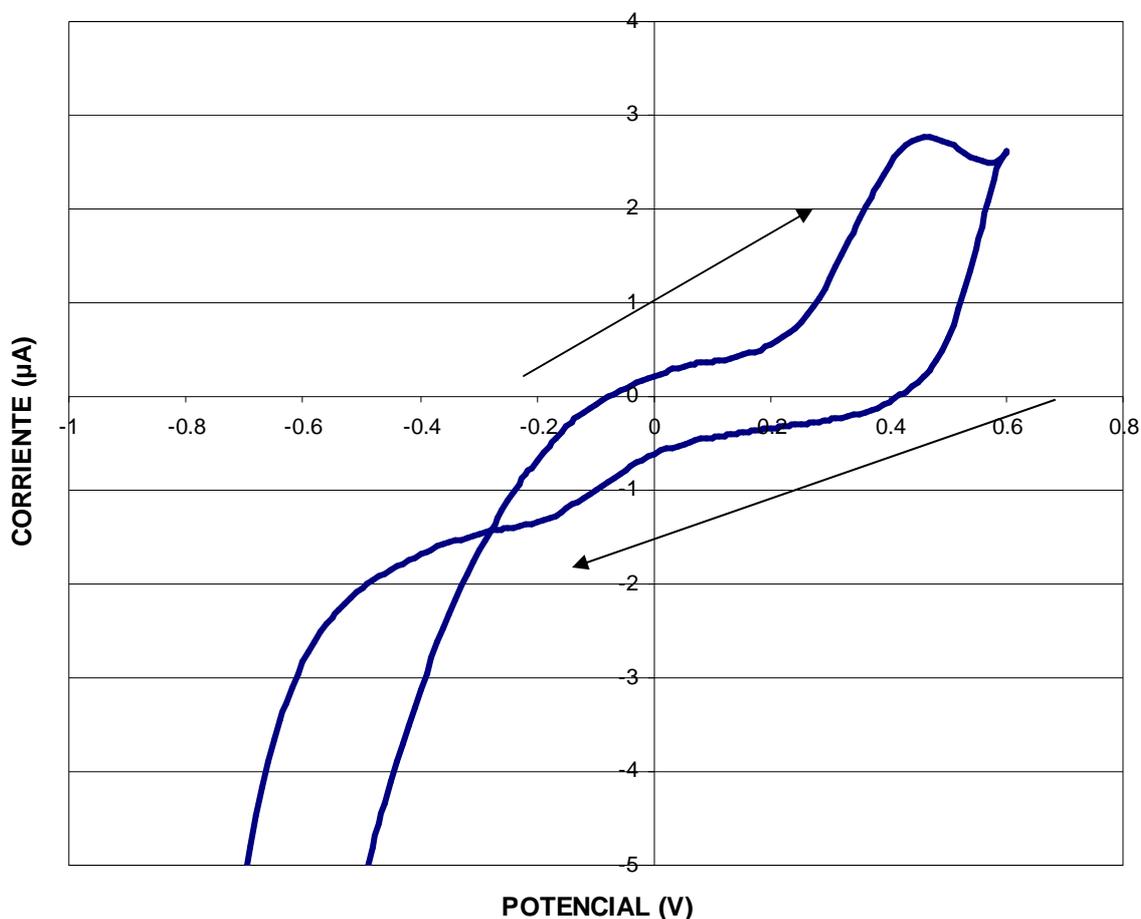


Figura 4.5. *Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo depositado con 50 ondas triangulares y 350 pulsos rectangulares.*

Este es el primer paso que hay que llevar a cabo tras la electrodeposición. Consiste en añadir sobre el electrodo modificado una gota de buffer de $pH=7.3$ y aplicar entonces un ciclo de voltametría entre $-0.8V$ y $0.6V$. Según el artículo escogido para la deposición, el número óptimo de pulsos rectangulares era de 1.600. Pero al haber empleado algún que otro componente distinto al indicado, se decidió hacer la misma prueba para varios números de pulsos como 200, 300, 350, 400, 800, 1.200 ó 1.600 entre otros. El resultado fue que el mayor valor de corriente correspondía a la combinación de 50 ondas triangulares seguidas de 300 pulsos rectangulares. Así que a partir de aquí, ese electrodo fue el elegido para llevar a cabo la calibración y validación del sensor.

Al observar los valores tan pequeños en las tres gráficas anteriores, se quiso ir más allá e intentar ver si el microscopio podía ayudar algo más. Se intentó buscar ciertas imágenes que demostraran que el electrodo de oro había sido en verdad depositado por el iridio. Estos fueron los resultados.

- Electrodo desnudo. Aumento 40.

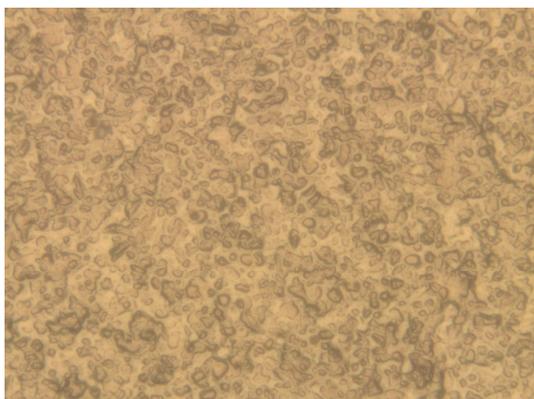


Figura 4.6 Imagen al microscopio de un electrodo desnudo de oro con aumento 40.

– Electrodo desnudo. Aumento 100.

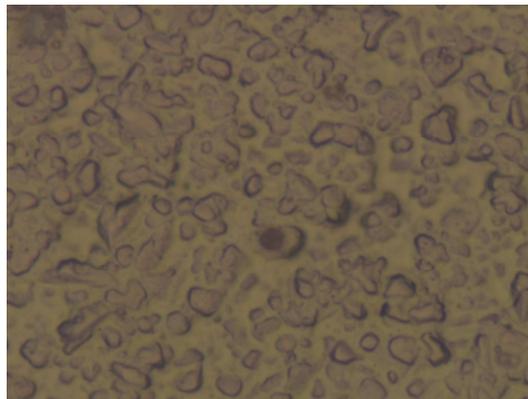


Figura 4.7 Imagen al microscopio de un electrodo desnudo de oro con aumento 100.

- 400 pulsos. Aumento 40.

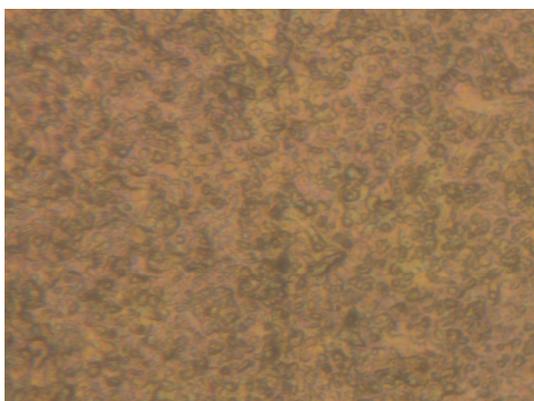


Figura 4.8 Imagen al microscopio de un electrodo de oro depositado con 400 pulsos
 □ectangulares con aumento de 40.

– 400 pulsos. Aumento 100.

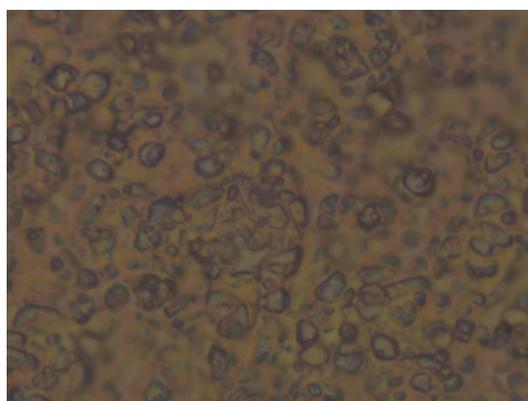


Figura 4.9 Imagen al microscopio de un electrodo de oro depositado con 400 pulsos
 □ectangulares con aumento de 100.

- 300 pulsos. Aumento 40.

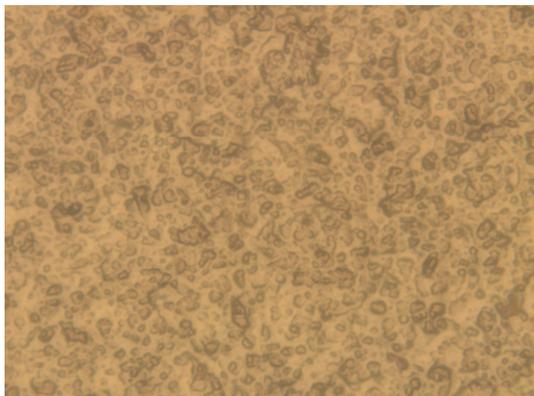


Figura 4.10 Imagen al microscopio de un electrodo de oro depositado con 300 pulsos rectangulares con aumento 40.

- 300 pulsos. Aumento 100.

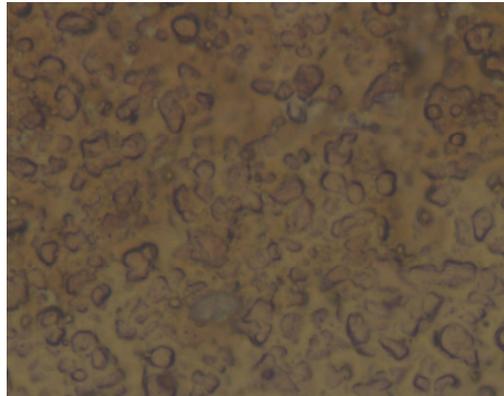


Figura 4.11 Imagen al microscopio de un electrodo de oro depositado con 300 pulsos rectangulares con aumento 100.

A la vista de las imágenes, parece obvio que no se podía afirmar con seguridad que el iridio se había depositado de manera correcta sobre el oro, ya que la diferencia entre los tres casos mostrados era muy pequeña. Sí que parece que la fotografía se vuelve más oscura al añadir pulsos rectangulares respecto al electrodo desnudo, pero es que esto podría haber sido producto de alguna porquería incluso.

De todos modos, repetir que se utilizó la combinación de 50 ondas triangulares seguidas de 300 pulsos rectangulares para intentar conseguir el sensor de oxígeno disuelto.

El paso a la acción verdadera consistió en realizar la calibración con el electrodo depositado. Para llevar a cabo una calibración se preparan muestras de diversas concentraciones intentando abarcar el mayor rango posible. A continuación, para cada una de esas concentraciones, conocidas previamente gracias al oxímetro de la marca Crison, se aplica una determinada prueba de Voltametría, en este caso un ciclo comprendido entre $-1V$ y $1V$. Tras observar las formas de corriente correspondientes, se instala un punto de referencia que servirá para todas las concentraciones, y se apunta el valor asociado de corriente. Una vez obtenidas todas las parejas corriente-concentración, se utiliza un programa redactado en el lenguaje de Matlab que me permite tener diversas aproximaciones matemáticas según la opción elegida. Gracias a éste se puede obtener tanto la ecuación ajustada como una gráfica con la curva aproximada. A partir de estas dos herramientas, y conociendo primeramente el valor de la corriente en el punto de referencia antes fijado, se puede intentar calcular el valor de la concentración de la muestra aleatoria despejando la incógnita de la ecuación. Este valor es sabido de antemano gracias al oxímetro de Crison. Este último paso es lo que se conoce como la validación del sensor fabricado.

Tres fueron las calibraciones llevadas a cabo con el electrodo depositado mediante 50 ondas triangulares aplicadas a través del software de Dropsens seguidas de 300 pulsos rectangulares procedentes del generador de funciones. En esta primera electrodeposición, y para cada una de las muestras de cada calibración, el ciclo de Voltametría entre $-1V$ y $1V$ se realizaba introduciendo el electrodo directamente en la disolución en cuestión. Tras la finalización de cada calibración, y con la ecuación y la gráfica en la mano, se pasó a hacer las pertinentes validaciones. Pero estas comprobaciones no dieron los resultados esperados, ya que ninguna de ellas logró demostrarme que el sensor que había intentado obtener funcionaba. De ahí el ir pasando de una calibración a la siguiente, intentando abarcar nuevos puntos y obtener nuevas curvas que permitieran llegar al fin deseado.

4.3 ELECTRODO DESNUDO.

Tras los primeros resultados negativos, se decidió empezar por algo más sencillo, un electrodo de oro desnudo sin depositar nada sobre él. De nuevo, los mismos pasos. Muestras aleatorias de concentración conocida gracias al oxímetro sirvieron para realizar la calibración. Igual que en la Electrodeposición 1, las pruebas de Voltametría se realizaron sumergiendo el electrodo en la disolución y sin poner atención en las condiciones de vacío o la recirculación de la disolución. Al hacer la validación, se volvió a encontrar con un resultado no positivo, ya que el sensor no proporcionaba valores aproximados a las concentraciones que se intentaban detectar. (www.dropsens.com)

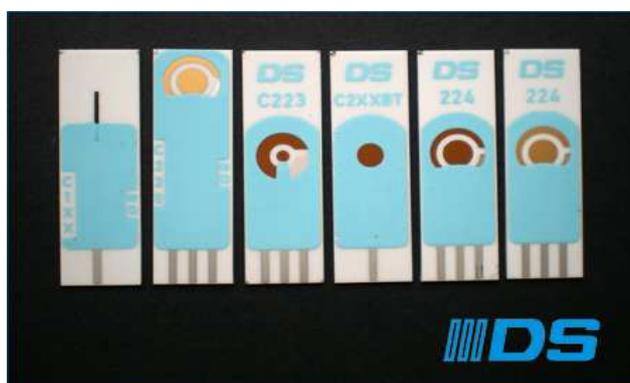


Figura 4.12 Imagen de electrodos desnudos personalizados de la empresa Dropsens.

Tras este segundo fracaso, se intentó buscar soluciones y adoptar nuevas medidas que ayudaran a conseguir el final esperado. En primer lugar, había que solucionar lo concerniente a las condiciones de vacío. El oxígeno debía estar lo menos posible en contacto con la atmósfera para no alterar las reacciones que se producían y por lo tanto, también las corrientes derivadas de ellas. Por otro lado, tras investigar un poco, se descubrió que para medir correctamente las concentraciones de las muestras que se usan para la calibración, era necesario revolver y renovar la muestra, ya que el electrodo que contiene el oxímetro consume oxígeno de la disolución que va a ser medida.

Además, hasta ahora, para ir coleccionando muestras con concentraciones diferentes, se había empleado el método del burbujeo, basado en burbujear las disoluciones de agua con diferentes mezclas de oxígeno y nitrógeno. Pero a partir de aquí, se decidió emplear un nuevo método, consistente en ir añadiendo agua a una disolución cuya concentración inicial de oxígeno disuelto era nula. Para ello se diseñó un sistema de vasos comunicantes que permitía hacer el trasvase de agua.

Con todo este nuevo sistema se realizaron dos nuevas calibraciones en busca del sensor perseguido. Como anteriormente, se realizaron las pruebas de Voltametría sumergiendo el electrodo directamente en un tapper que actuaba de vaso comunicante para cada muestra. Tras el fracaso de la primera de ellas al realizar la validación, se pasó a la segunda que de nuevo deparó resultados negativos.

Ya se habían tomado medidas y cambiado muchos aspectos que anteriormente se realizaban mal. Sin embargo, algo se seguía haciendo erróneamente, y había que tratar de averiguar de qué se trataba.

Había que seguir manteniendo todos los aspectos que se habían mejorado y añadir alguna solución definitiva. Así que se decidió cambiar una cosa muy importante, la forma de realizar las pruebas de Voltametría. En un comienzo, para llevar a cabo las prácticas de Dropsens, se depositaba una gota de unos 50 μ l justo encima del área formada por los electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia. Pero más adelante, en plena búsqueda del sensor, para hacer las calibraciones, se sumergía el electrodo dentro de la disolución completamente al aplicar el ciclo de voltametría. Este cambio hizo pensar que las condiciones no son las mismas si el volumen es variante, además de darse cuenta de que nuestras limitaciones en cuanto al vacío no eran suficientes: se necesitaba una celda de flujo. Para asegurarse de esta última afirmación, se realizó una primera prueba que consistió en intentar llevar a cabo una calibración depositando una gota procedente de cada muestra sobre el electrodo, sin celda de flujo y, por lo tanto, sin estar al vacío. Los voltamogramas obtenidos fueron incoherentes totalmente, con valores no correlados ni formas análogas.

El siguiente paso fue obtener la celda de flujo de la empresa Dropsens y observar la evolución de los resultados realizando pruebas repetitivas con la misma concentración y con retraso de tiempo. Con todo ello se pudo observar que gracias a esta celda las formas se repetían y los valores eran más o menos similares. Todo cobraba una nueva perspectiva mejor, así que se decidió realizar una nueva electrodeposición y volver a hacer nuevas calibraciones.

4.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE IRIDIO SOBRE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE ORO UTILIZANDO ÁCIDO SUCCÍNICO (ELECTRODEPOSICIÓN 2).

Siguiendo los pasos del artículo escogido en la electrodeposición 1, pero variando algunos aspectos. Tras consultar con un químico, se decidió cambiar el ácido nítrico por el ácido succínico, muy similar en estructura al ácido oxálico. (Wikipedia, Internet)

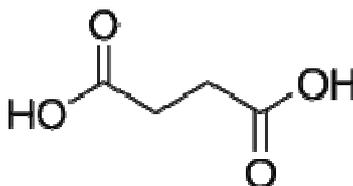


Figura 4.13. Estructura del ácido succínico.

En esta ocasión, y como se puede observar, esta estructura es mucho más afina a que la unión sea más productiva. Los extremos son similares a los del ácido oxálico, con dos grupos OH que permiten la unión de forma efectiva. La única diferencia radica en que en su centro cuenta con un Carbono más, cosa que no influye en nuestra finalidad.

Con todo ello, se depositaron seis electrodos, nombrados de la letra A a la F para poder distinguirlos. Para comprobar si la electrodeposición había sido correcta, se volvió a aplicar un ciclo de Voltametría entre $-0.6V$ y $0.8V$ añadiendo a cada electrodo una gota de buffer de $pH=7.3$. Los resultados obtenidos fueron muy convincentes, con voltamogramas que presentaban formas características con los picos de oxidación y reducción, y con valores muy elevados, unas 25 veces mayores que en la primera electrodeposición.

4.4.1 ELECTRODEPOSICIÓN 2. DATOS.

Tras haber superado muchos obstáculos y resultados negativos, gracias a la celda de flujo y a las pruebas realizadas las perspectivas eran ahora mucho mejores. Así que el siguiente paso consistió, tras ver que con el electrodo desnudo los valores no eran coherentes y el sensor no podía llegar a buen fin, realizar una segunda electrodeposición de Iridio sobre oro. Como ya se ha comentado, en esta ocasión, en lugar del ácido oxálico destinado en el artículo científico, se utilizó ácido succínico, de características muy similares al demandado. En la primera electrodeposición se había utilizado ácido Nítrico, que no había hecho que la deposición fuera óptima. Pero de ésta se aprovechó un dato crítico basándose en los resultados que se habían obtenido. El número de pulsos rectangulares óptimo era de 300. Así que siguiendo la receta, se electrodepositaron 6 electrodos, nombrados desde la letra A hasta la letra F, para poder diferenciarlos. Para poder visualizar que el proceso en esta ocasión había sido eficiente, se volvió a aplicar un ciclo de Voltametría con límites $-0,6V$ y $0,8V$ respectivamente. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- ELECTRODO A.

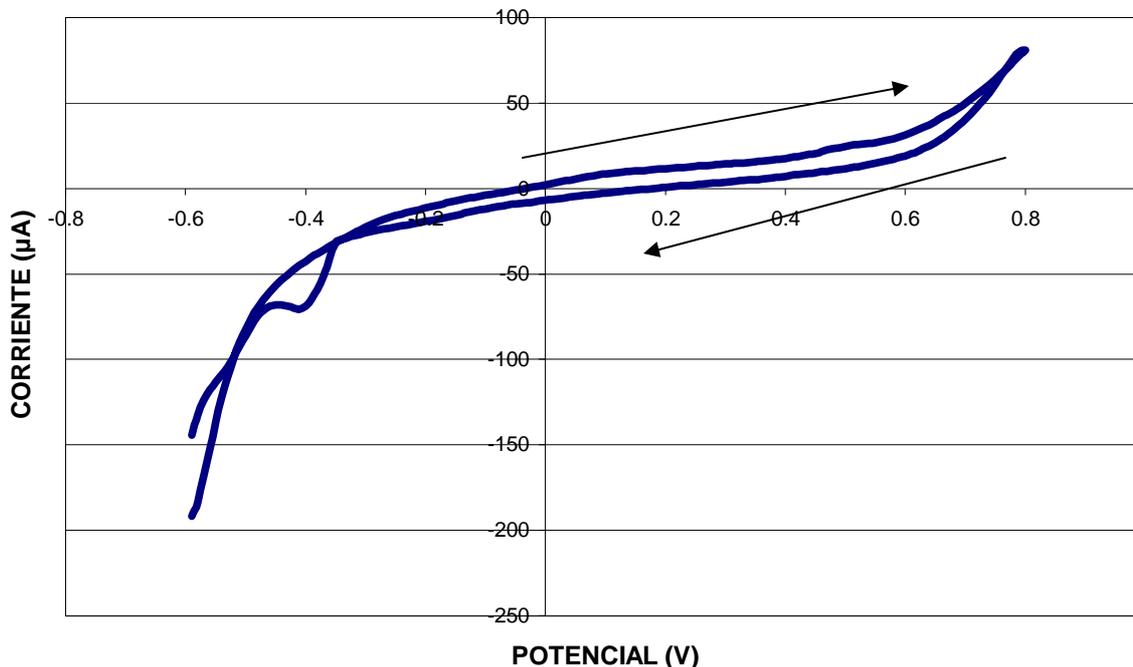


Figura 4.14. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo A depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- ELECTRODO B.

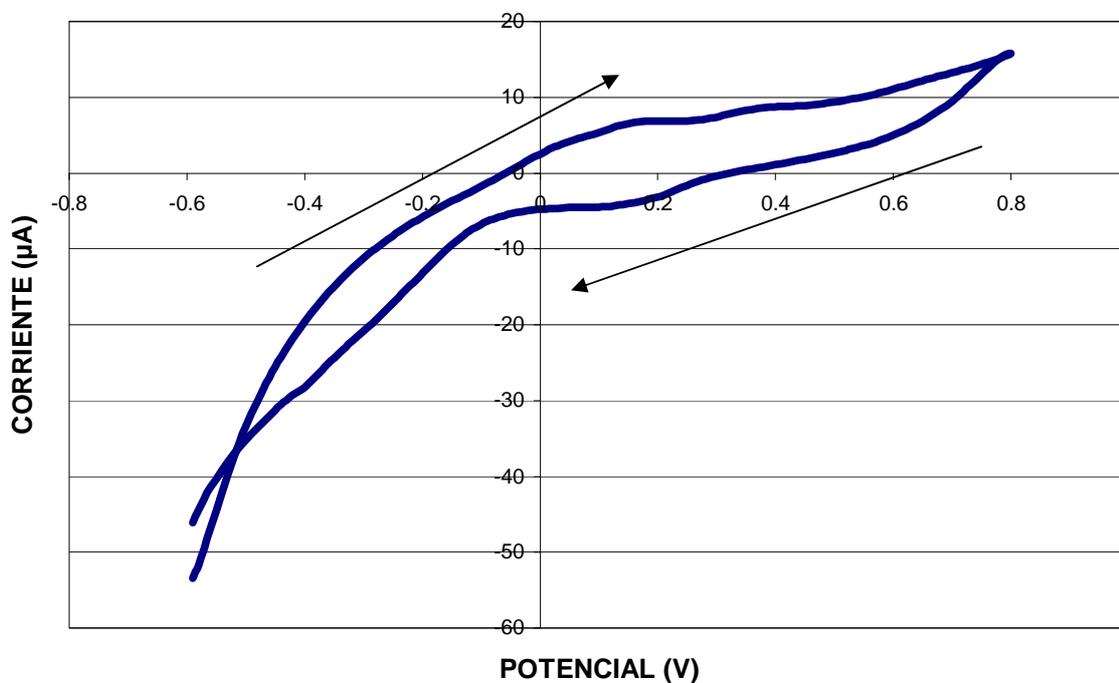


Figura 4.15. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo B depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- ELECTRODO C.

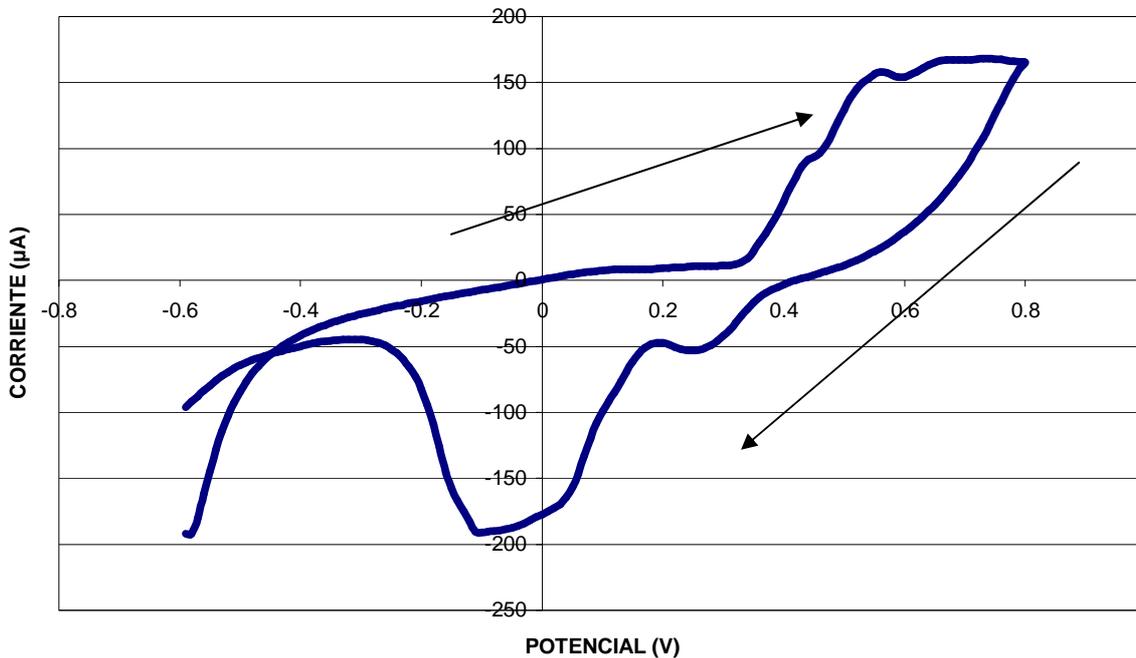


Figura 4.16. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo C depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- ELECTRODO D.

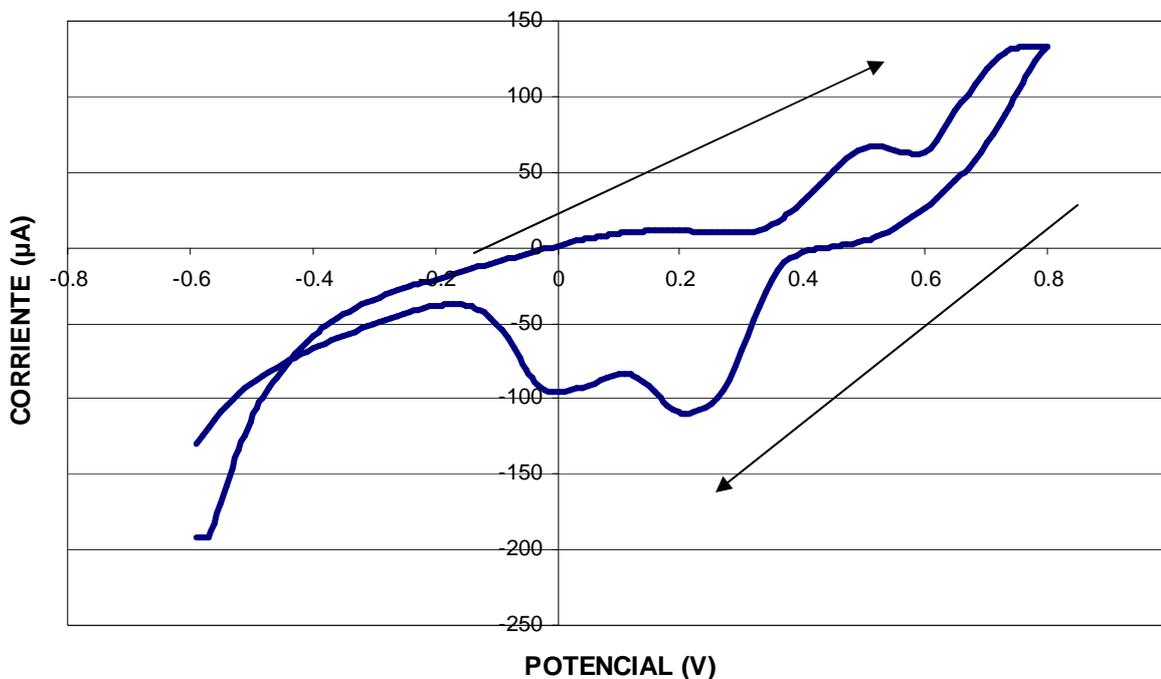


Figura 4.17. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo D depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- ELECTRODO E.

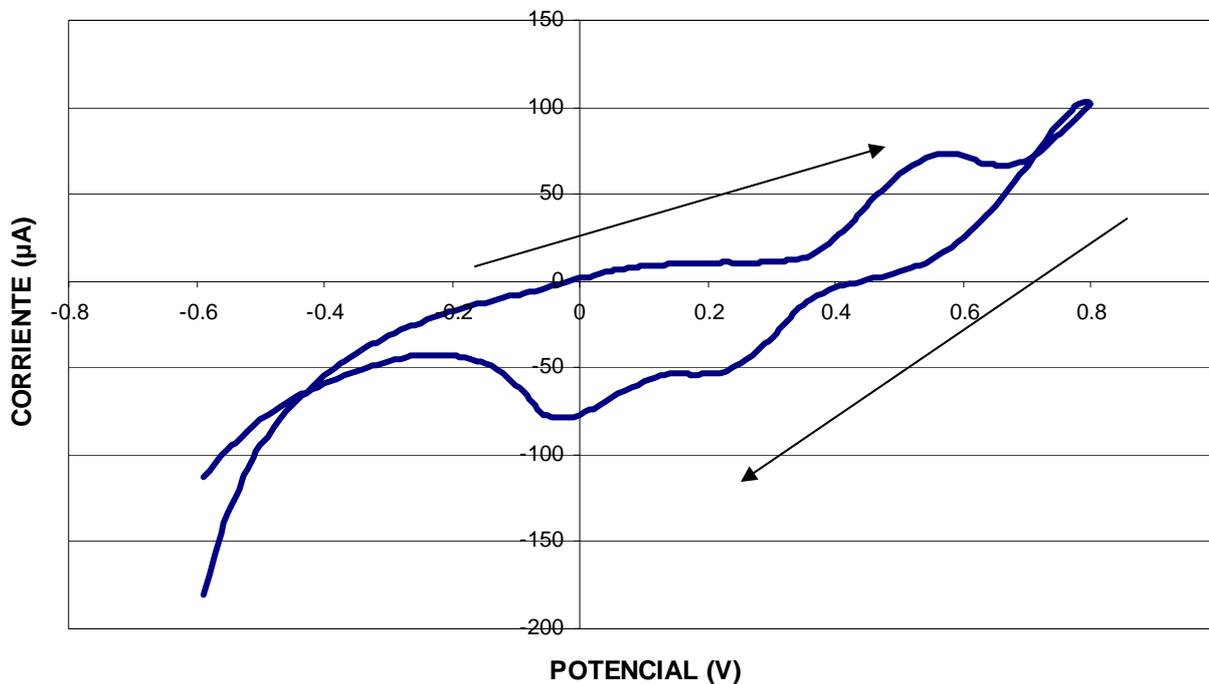


Figura 4.18. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo E depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- ELECTRODO F.

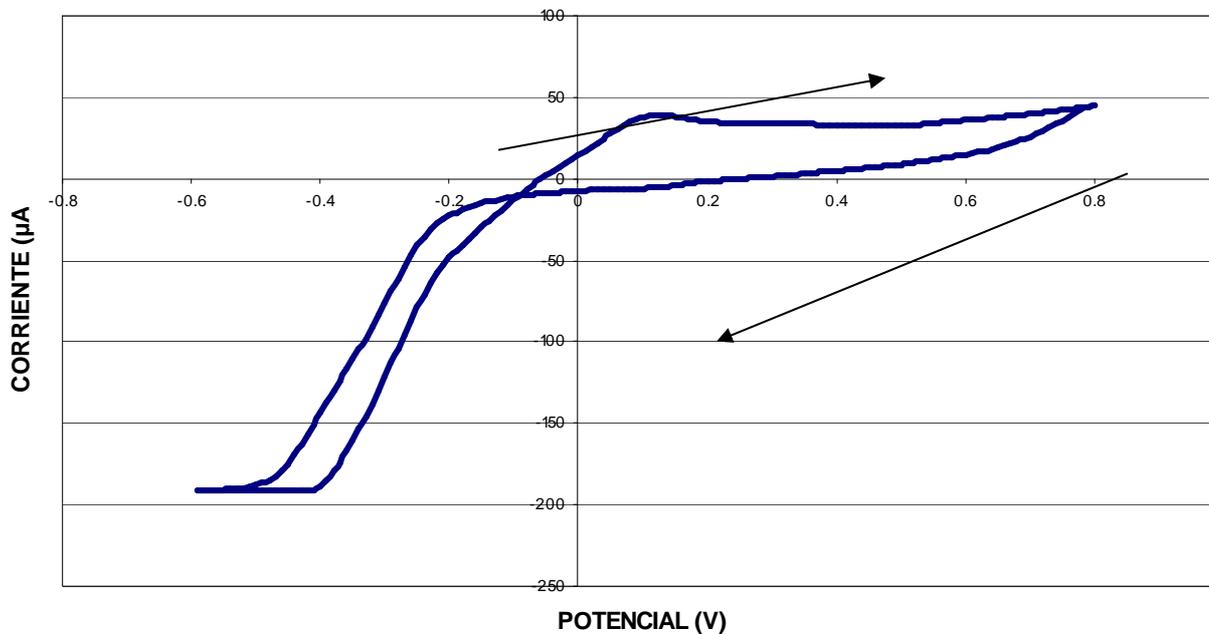


Figura 4.19. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo F depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

Aunque existen diferencias entre unos electrodos y otros, algunas de ellas bastante grandes, todos los valores que muestran las gráficas son inmensamente mayores que en los datos de la primera electrodeposición, donde el máximo valor rondaba los 5µA. Esto hizo pensar que en esta ocasión la electrodeposición sí que había sido eficaz, y que verdaderamente el iridio estaba sobre el oro. Merecen ser destacados los electrodos C, D y E, que reflejan valores de entre 100 y 150µA en sus picos más altos.

Para seguir poco a poco con el proceso, en esta ocasión se comenzó por realizar pruebas con diversos electrodos depositados manteniendo la misma concentración en la misma muestra. Con esto se pudo observar que utilizando la celda de flujo los resultados eran repetitivos, manteniendo la misma forma y conservando los mismos valores prácticamente.

Así que como todo parecía ir en la dirección adecuada, se decidió buscar una nueva calibración y constatarla con una validación. El electrodo E fue el elegido. A través de los vasos comunicantes y aumentando la concentración en pequeñas escalas, se obtuvo una ecuación que reflejaba una aproximación logarítmica. Al contrario de lo que se podía esperar, a mayor concentración los puntos característicos que se tomaron como referencia descendían en valor. La ecuación que se obtuvo fue la siguiente:

$Y = 20,2857 - 11,3171 \cdot \ln X$ donde Y representa la corriente y X la concentración de oxígeno disuelto. El coeficiente de correlación fue $r = 0,960512$.

En cuanto a la validación del sensor, se tomó una muestra de una concentración de 5,40-5,60 mg/l de oxígeno disuelto aproximadamente. El punto característico cuando se realizó la prueba de voltametría, en torno a 0V, reflejó un valor de $Y = 0,5$, que equivalía a una concentración de $X = 5,70\text{mg/l}$. Parecía que todo había salido genial, el sensor estaba cada vez más cerca.

A la semana siguiente, al cabo de tres días, se quiso volver a realizar una nueva validación, pero en este caso, todo salió mal. Las pruebas de voltametría no tenían que ver nada con las pasadas, y los valores que proporcionaban eran insignificamente bajos, dando lugar a concentraciones mucho más elevadas que las reales. Con el afán de arreglar esto, se decidió hacer la calibración de nuevo tomando otro punto de referencia, 1V. Al realizar la validación del sensor se vio que los resultados eran aun peores que en el punto de 0V.

Esto nos hizo pensar, y se llegó a la creencia de que estos electrodos podían tener una vida útil corta, y se decidió electrodepositar tres nuevos electrodos y realizar de nuevo todo el proceso, calibración y validación. En esta ocasión los electrodos fueron nombrados con números, 1 y 2 respectivamente.

Al añadirles una gota de buffer pH=7.3 los valores fueron similares a los electrodos anteriormente depositados.

- ELECTRODO 1.

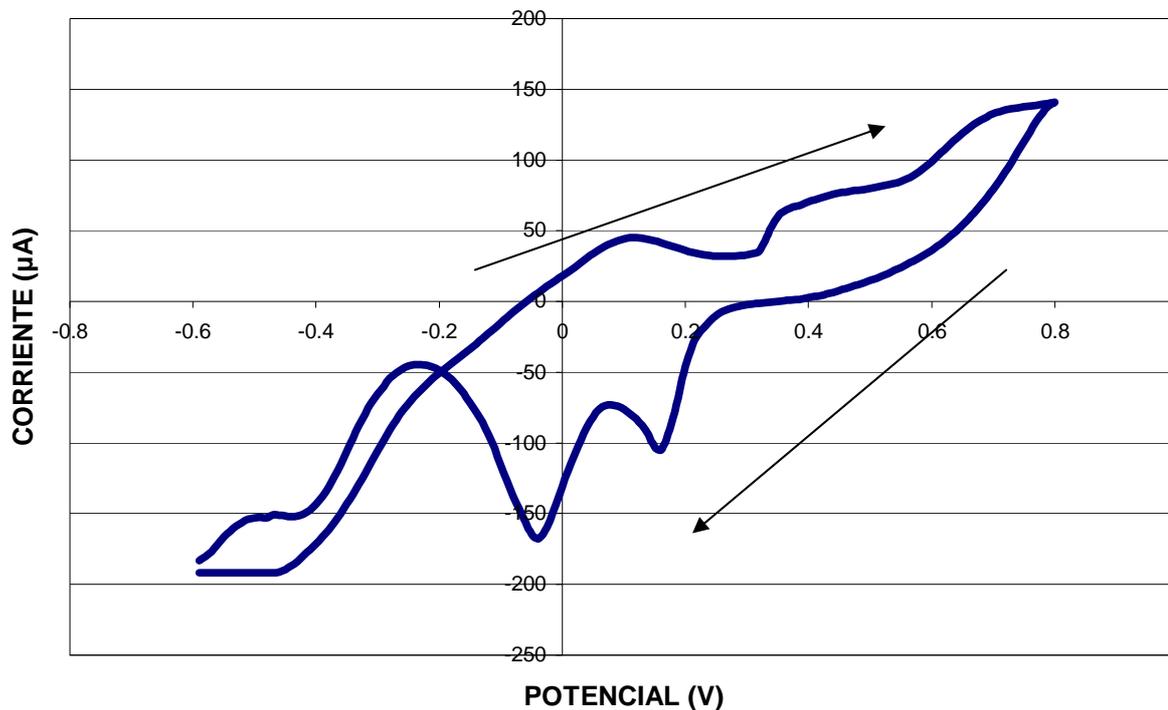


Figura 4.20. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo 1 depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- ELECTRODO 2.

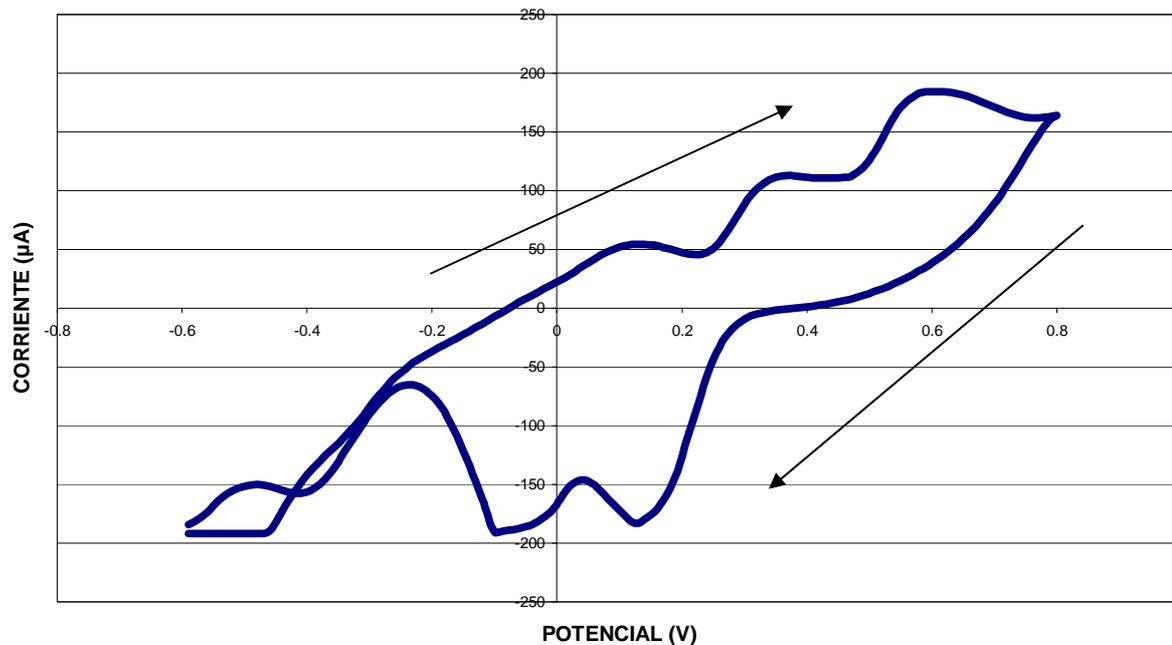


Figura 4.21. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo 2 depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

- ELECTRODO 3.

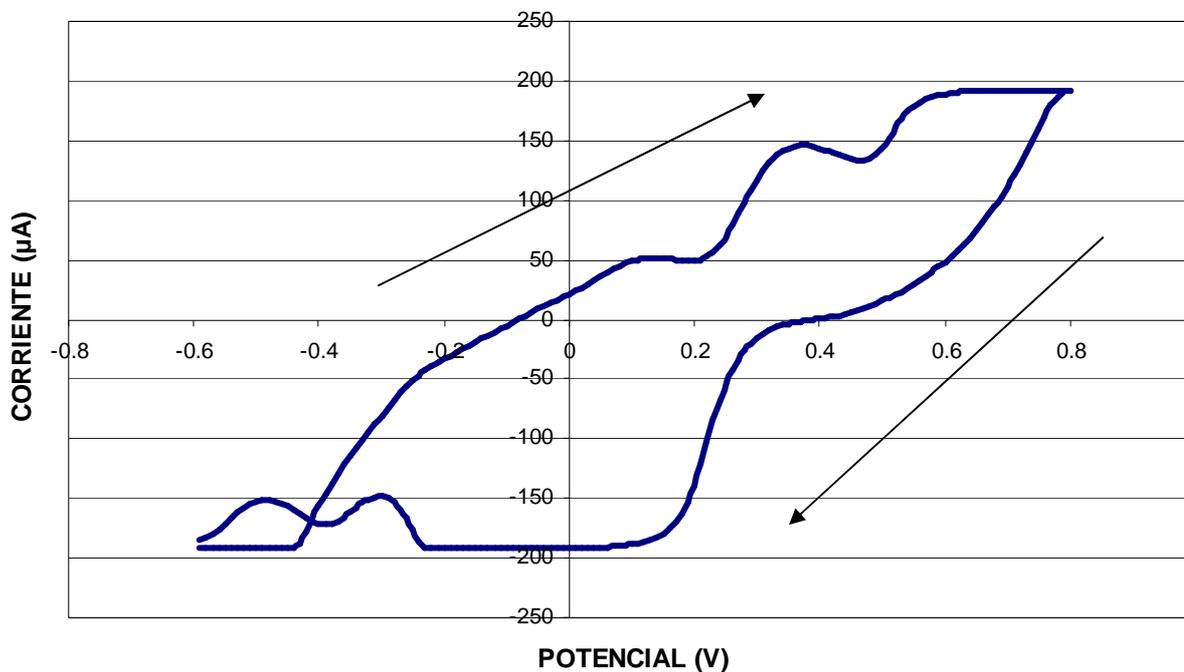


Figura 4.22. Ciclo de Voltametría entre $-0,6$ y $0,8V$ al aplicar una gota de Buffer $pH=7.3$ sobre el electrodo 3 depositado con 50 ondas triangulares y 300 pulsos rectangulares.

Así que se pasó a realizar la calibración de ambos sensores simultáneamente, con los mismos valores de concentración. Las ecuaciones obtenidas fueron distintas, pero ambos casos coincidieron a la hora de ver que de nuevo los sensores no funcionaban, dando otra vez valores muy superiores a las concentraciones reales examinadas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.-. RESULTADOS

EXPERIMENTALES.

En el apartado anterior se ha procedido a explicar detalladamente todo el proceso llevado a cabo para intentar conseguir la CALIBRACIÓN de un sensor de oxígeno disuelto. Sin embargo, y a pesar de todo el esfuerzo invertido, no se fue capaz de obtener un resultado positivo. Pero todo el trabajo realizado tuvo como resultado una gran cantidad de contenido, datos y gráficas que aportan una gran cantidad de CALIBRACIÓN. Se seguirá el mismo orden que en el esquema de trabajo.

5.1. ELECTRODEPOSICIÓN 1.

5.1.1. ELECTRODEPOSICIÓN 1.CALIBRACIÓN 1.

Utilizando la técnica del burbujeo, distintas mezclas de Nitrógeno y Oxígeno.

- 0,50mg/l.

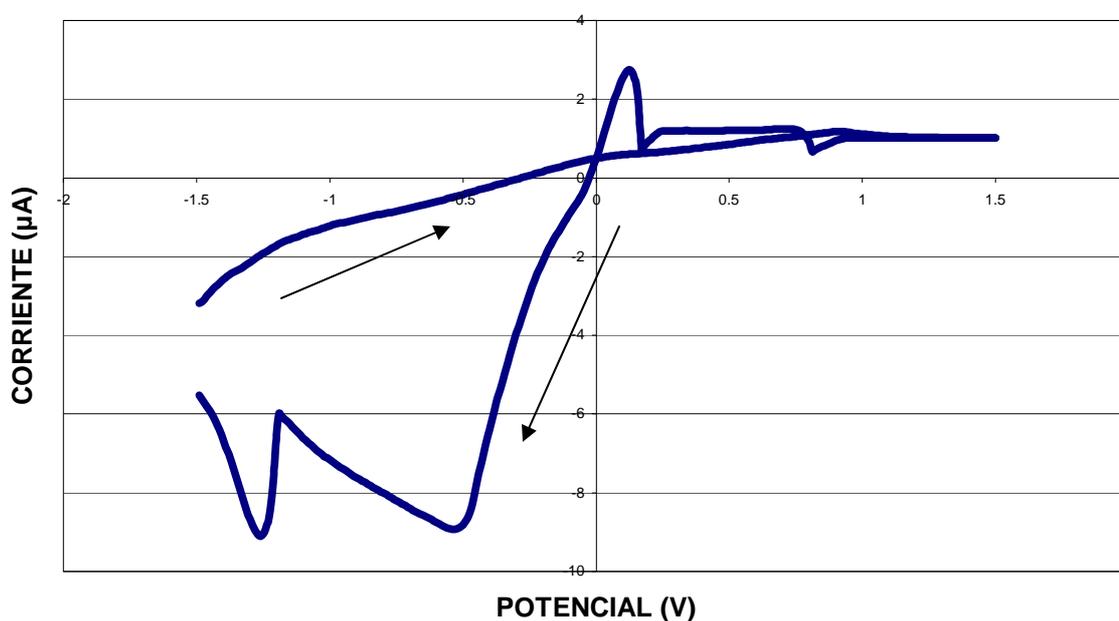


Figura 5.1. Ciclo de Voltametría entre $-1,5$ y $1,5V$ aplicado a una muestra de $0,50\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 de la Electrodeposición 1.

- 0,54mg/l.

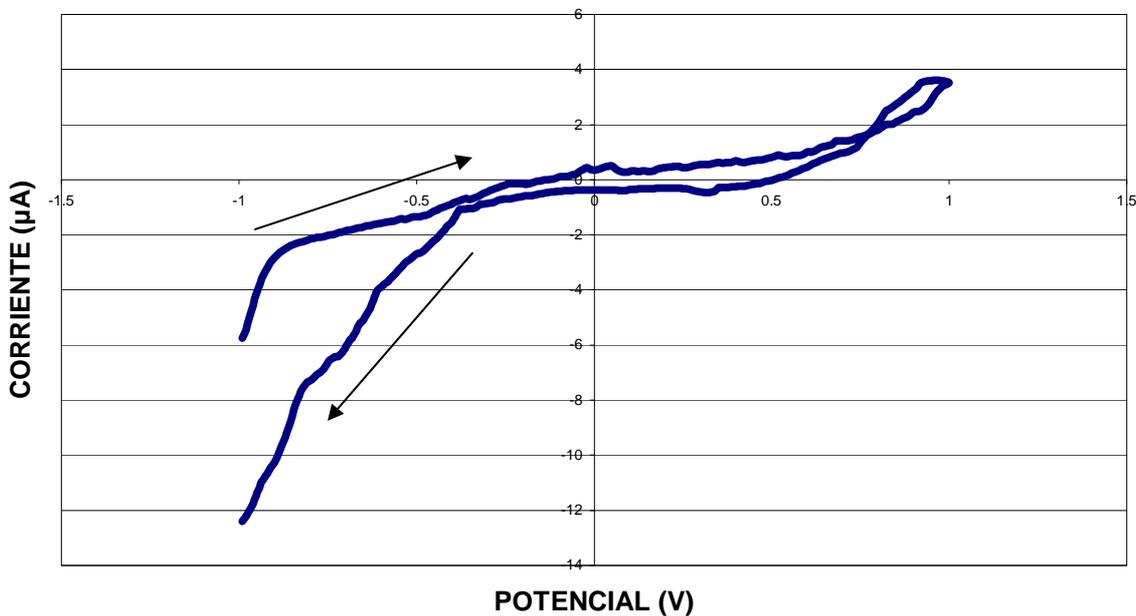


Figura 5.2. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $0,54\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 de la Electrodeposición 1.

- 12,91mg/l.

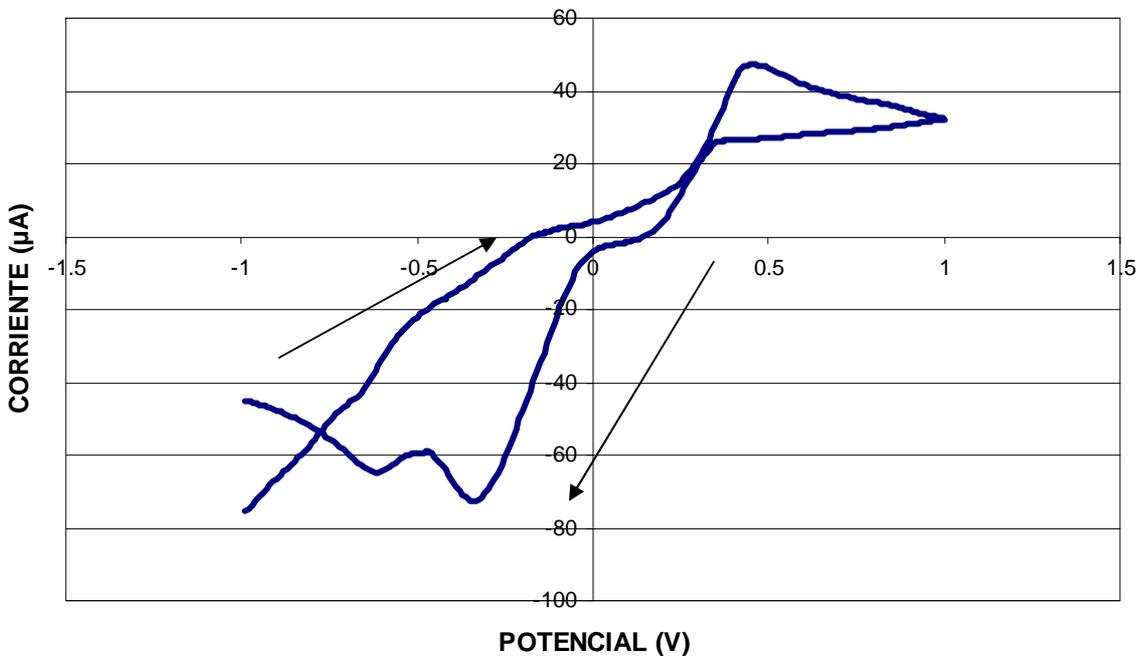


Figura 5.3. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $12,91\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 de la Electrodeposición 1.

- 13,04mg/l.

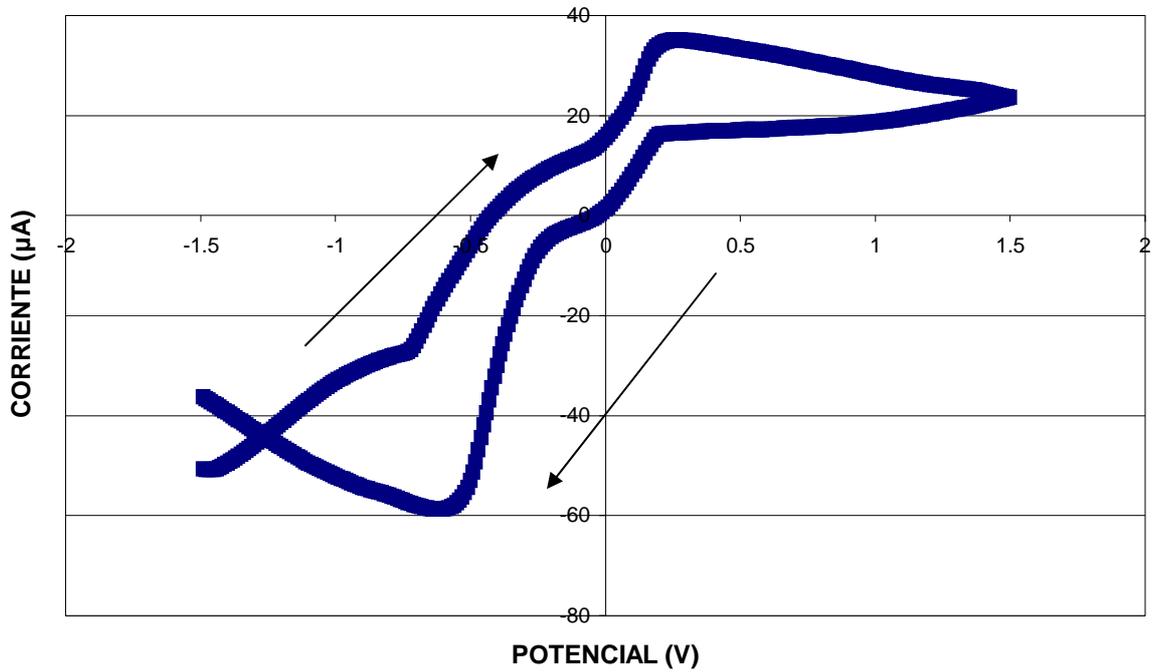


Figura 5.4. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $13,04\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 de la Electrodeposición 1.

- 13,13mg/l.

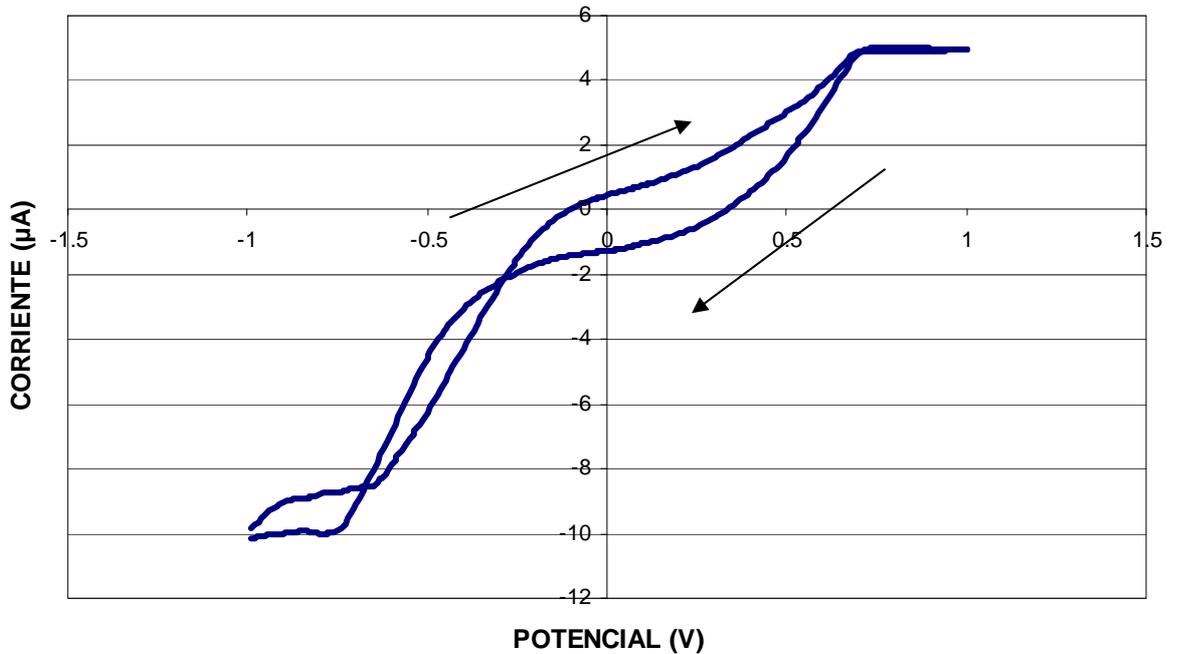


Figura 5.5. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $13,13\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 de la Electrodeposición 1.

Al ir observando las sucesivas gráficas, se puede observar que los dibujos no presentan formas correladas, y cuando parece que lo hacen, el potencial del pico de oxidación se desplaza en el eje de las X. Además tampoco existe mucha coherencia en los valores, pues cuando se supone que el valor de la corriente debería seguir creciendo o manteniéndose, pega un bajón muy considerable que hace inviable intentar hacer la calibración. Por ejemplo, en el caso de la concentración de 13,13mg/l, prácticamente no existe pico de oxidación y cuando el valor debería de ser próximo a los 40 μ A, desciende hasta los 5 μ A.

5.1.2. ELECTRODEPOSICIÓN 1.CALIBRACIÓN 2.

Utilizando la técnica del burbujeo, distintas mezclas de Nitrógeno y Oxígeno.

- 3,65mg/l.

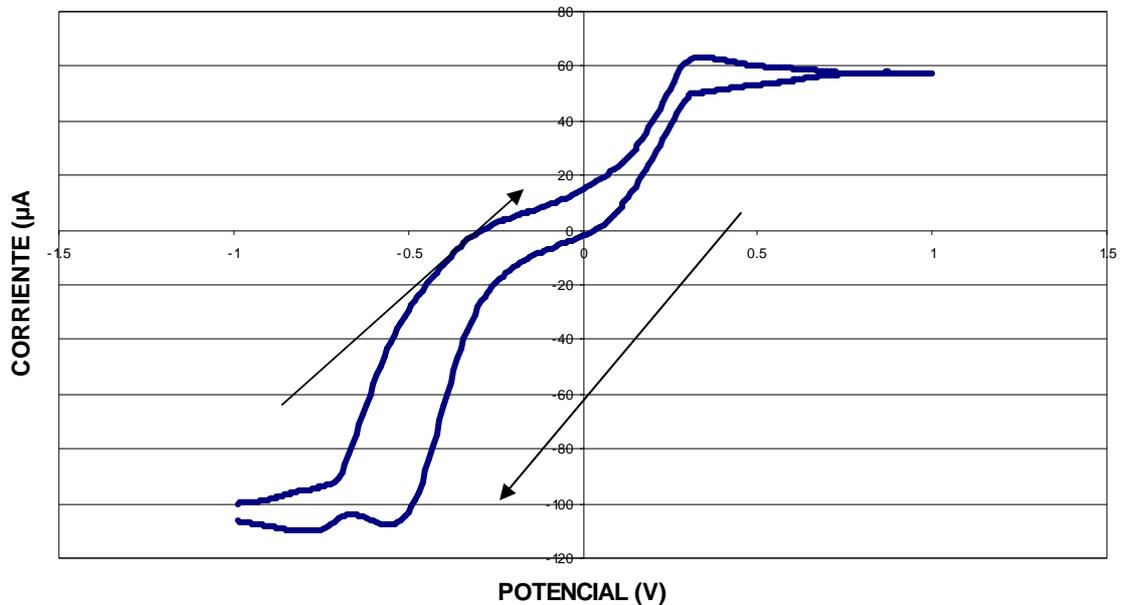


Figura 5.6. Ciclo de Voltametría entre -1 y 1V aplicado a una muestra de 3,65mg/l de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 de la Electrodeposición 1.

- 6,45 mg/l.

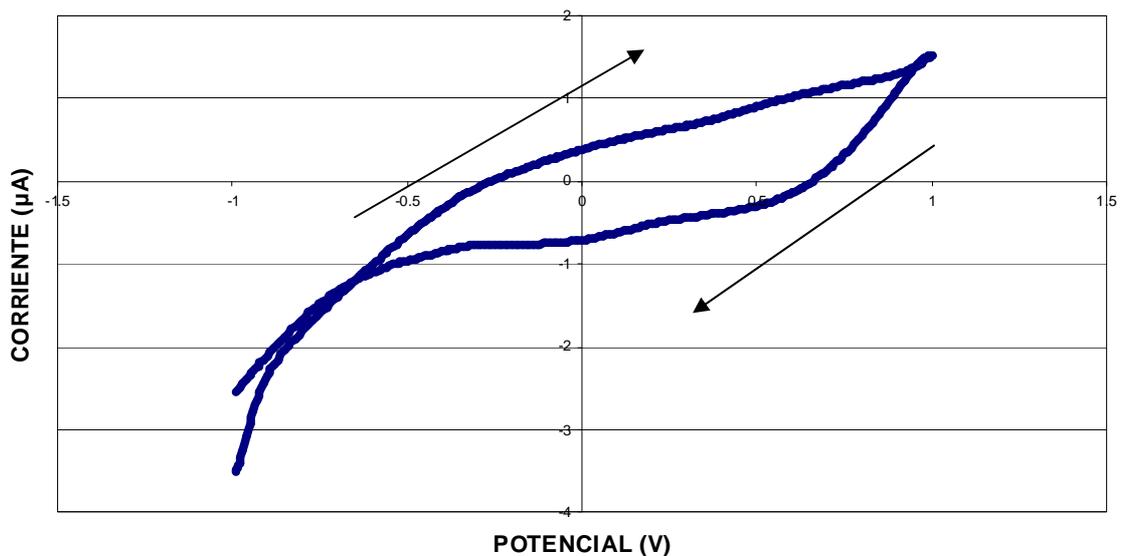


Figura 5.7. Ciclo de Voltametría entre -1 y 1V aplicado a una muestra de 6,45mg/l de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 de la Electrodeposición 1.

- 13,53mg/l.

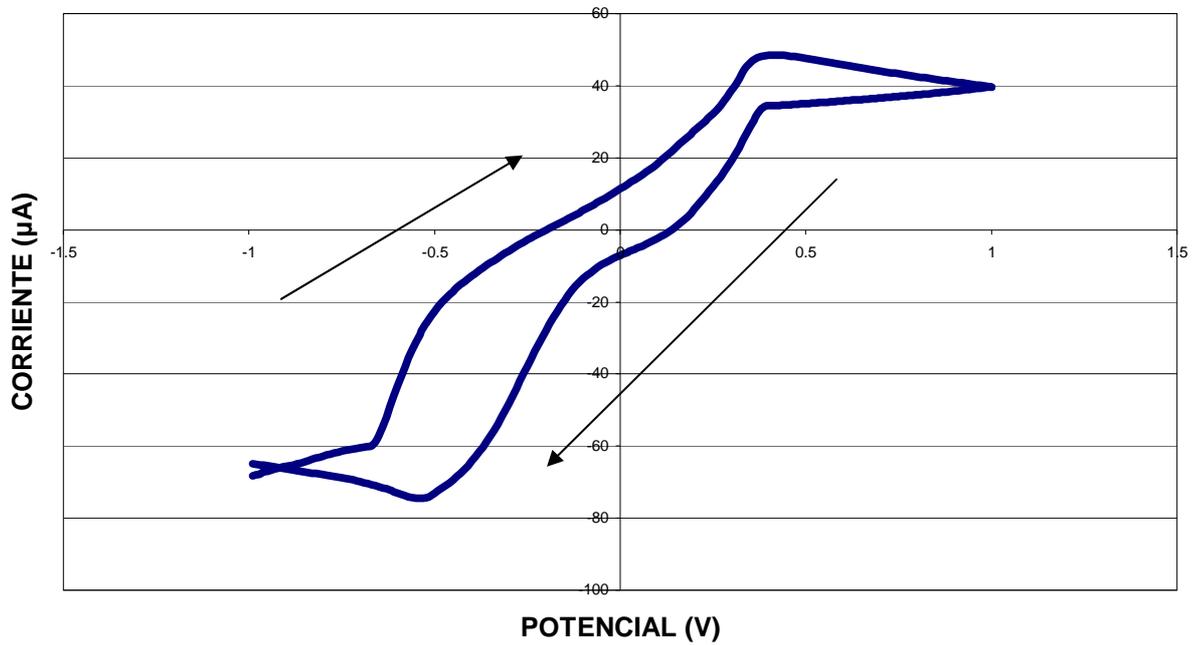


Figura 5.8. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $13,53\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 de la Electrodeposición 1.

- 13,55mg/l.

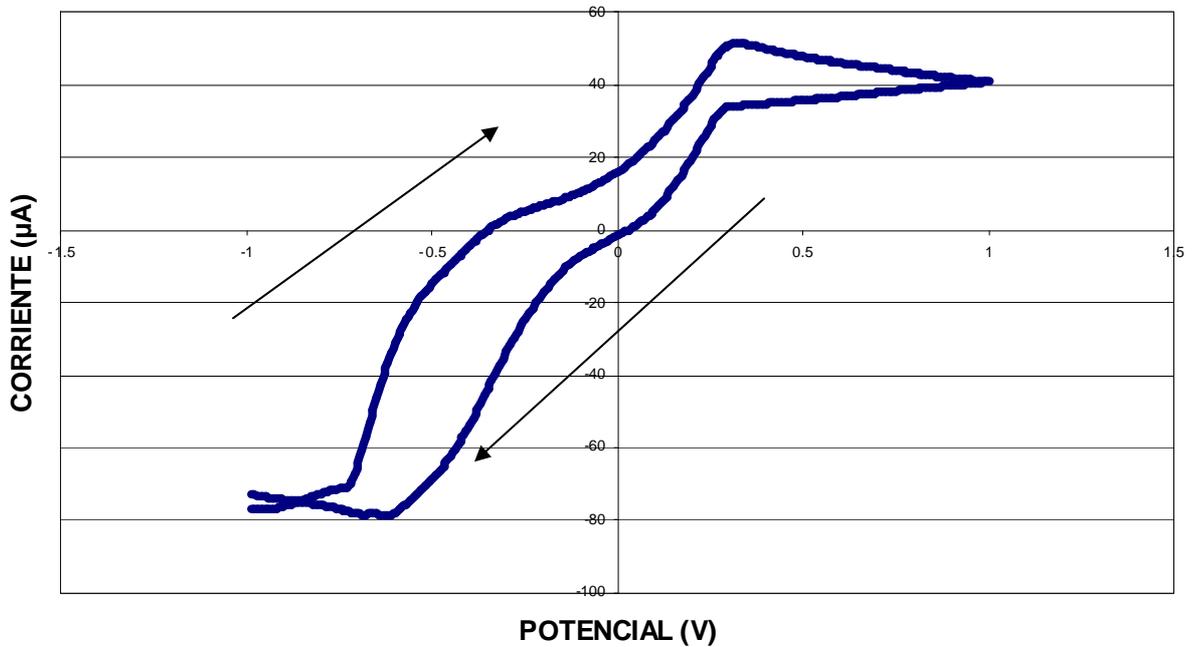


Figura 5.9. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $13,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 de la Electrodeposición 1.

- 13,87mg/l.

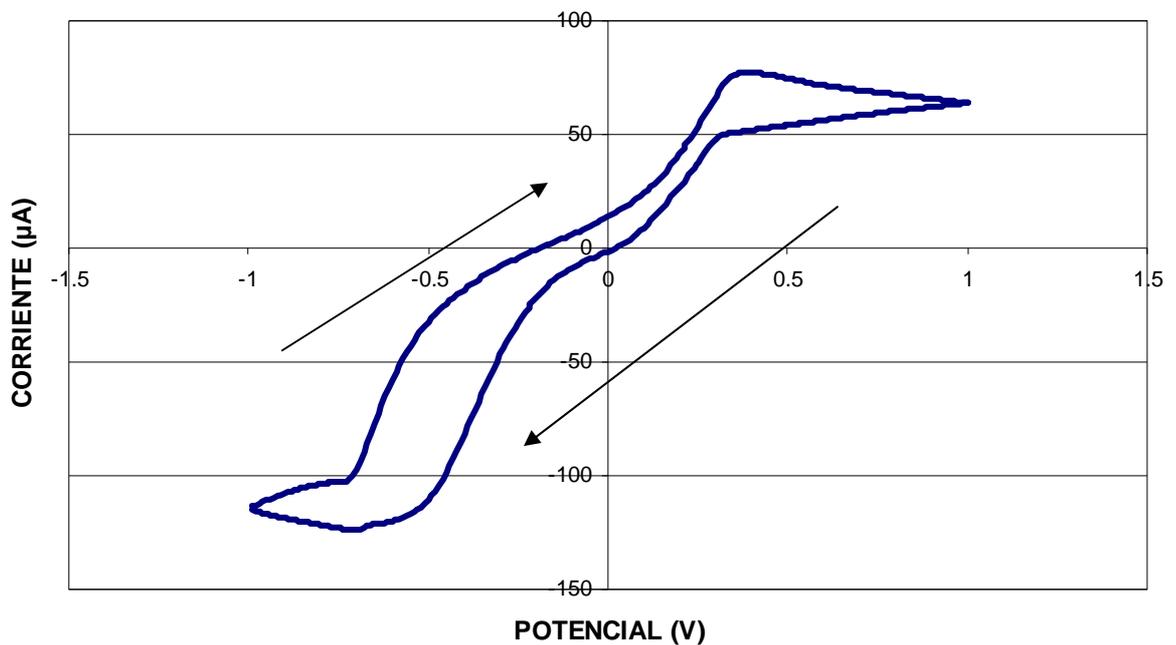


Figura 5.10. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $13,87\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 de la Electrodeposición 1.

De nuevo, y observando las gráficas se puede apreciar la incoherencia existente entre concentración y corriente a la hora de realizar la calibración. Para la concentración de $3,65\text{mg/l}$ aparece un pico de unos $60\mu\text{A}$ en el proceso de oxidación. Cuando la concentración sube hasta $6,45\text{mg/l}$ el pico es casi inexistente, en torno a $2\mu\text{A}$. Y por último, en torno a los 13mg/l , la corriente vuelve a subir hasta los $50\mu\text{A}$ aproximadamente. Con estas subidas y bajadas sin explicación ninguna, el sensor no podía realizarse, ya que la calibración no tenía sentido alguno.

5.1.3. ELECTRODEPOSICIÓN 1.CALIBRACIÓN 3.

Utilizando la técnica del burbujeo, distintas mezclas de Nitrógeno y Oxígeno.

En este caso, y tras observar los puntos de referencia y establecer las parejas corriente-concentración, sí que se pudo llevar a cabo la calibración. Se utilizó un programa de mínimos cuadrados en el lenguaje Matlab para obtener la siguiente aproximación polinomial de grado 2.

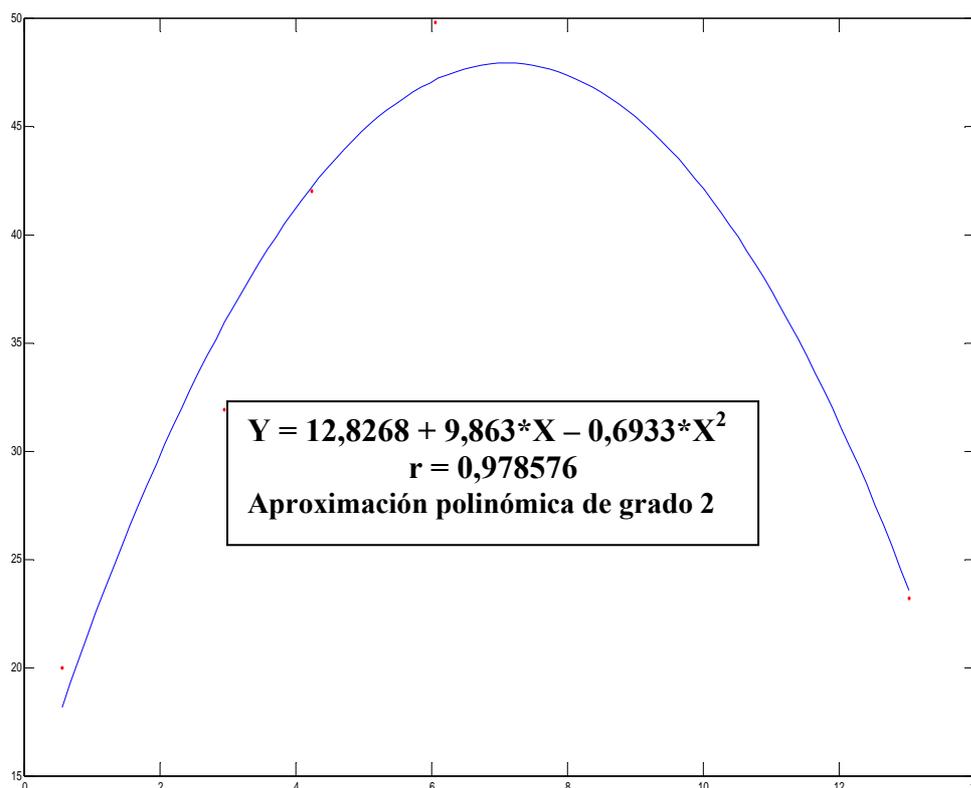


Figura 5.11. Aproximación polinomial de grado 2 correspondiente a la calibración 3 de la Electrodeposición 1.

Curva ajustada: $+ 12.8268 X^0 + 9.86345 X^1 - 0.69331 X^2$
Coeficiente de correlación: $r = 0.978576$

Ahora tocaba constatar si la calibración era correcta y daba lugar a un patrón fiable sobre el que basar mi sensor de oxígeno disuelto.

Se tomaron varias muestras aleatorias, con concentración previamente conocida gracias al oxímetro de Crison. Al aplicar un ciclo de Voltametría entre $-1V$ y $1V$ a todas ellas y anotar el valor de la corriente en el punto de referencia, se resolvió la ecuación antes obtenida para despejar el valor de la X, de la concentración. Pero ninguna de ellas dio un valor ni siquiera aproximado. La calibración era, por tanto, errónea.

5.2. ELECTRODO DESNUDO.

5.2.1. ELECTRODO DESNUDO. CALIBRACIÓN 1.

Utilizando la técnica del burbujeo, distintas mezclas de Nitrógeno y Oxígeno.

- 3,57mg/l.

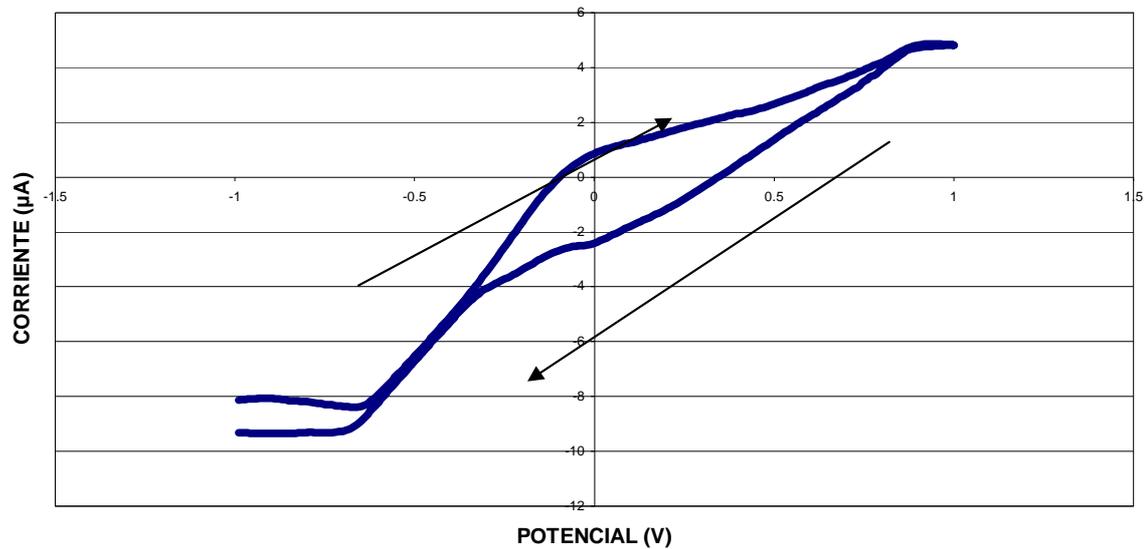


Figura 5.12. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $3,57\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del electrodo desnudo de oro.

- 3,63mg/l.

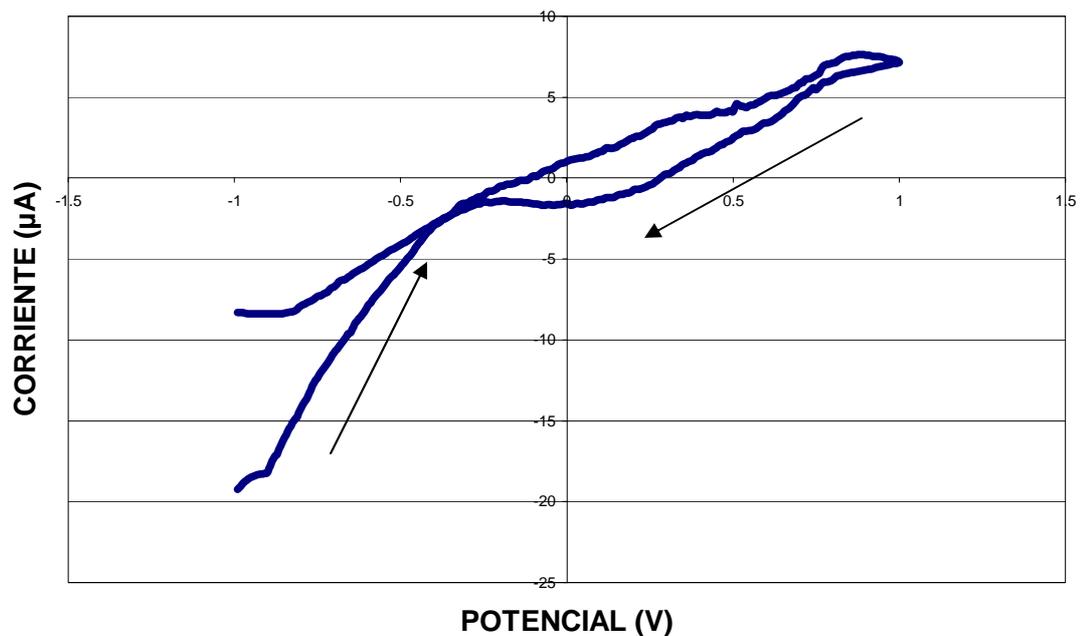


Figura 5.13. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $3,63\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del electrodo desnudo de oro.

- 13,33mg/l.

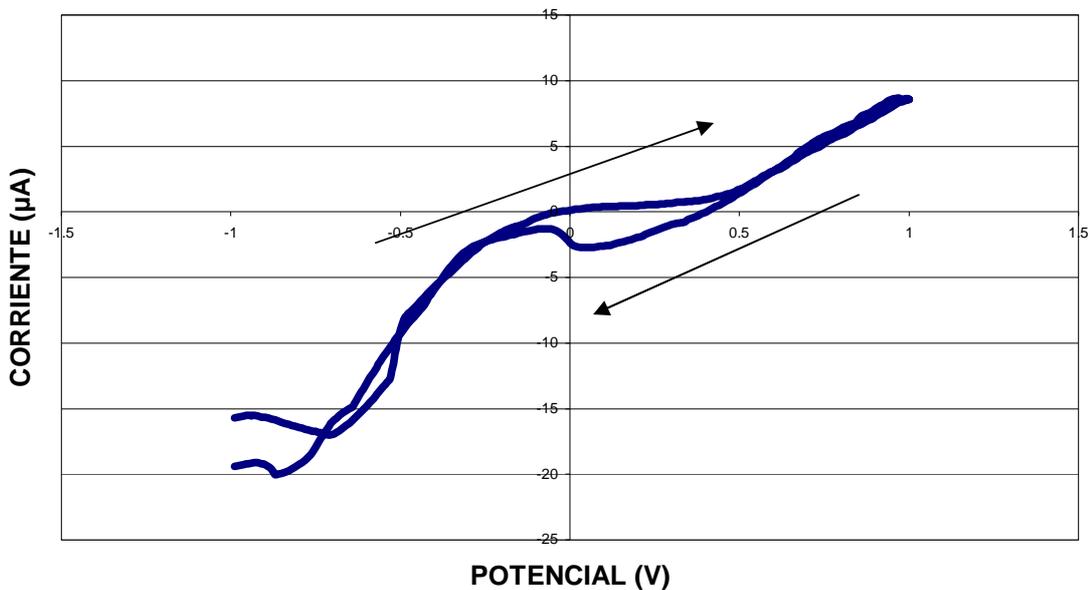


Figura 5.14. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $13,33\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del electrodo desnudo de oro.

- 13,63mg/l.

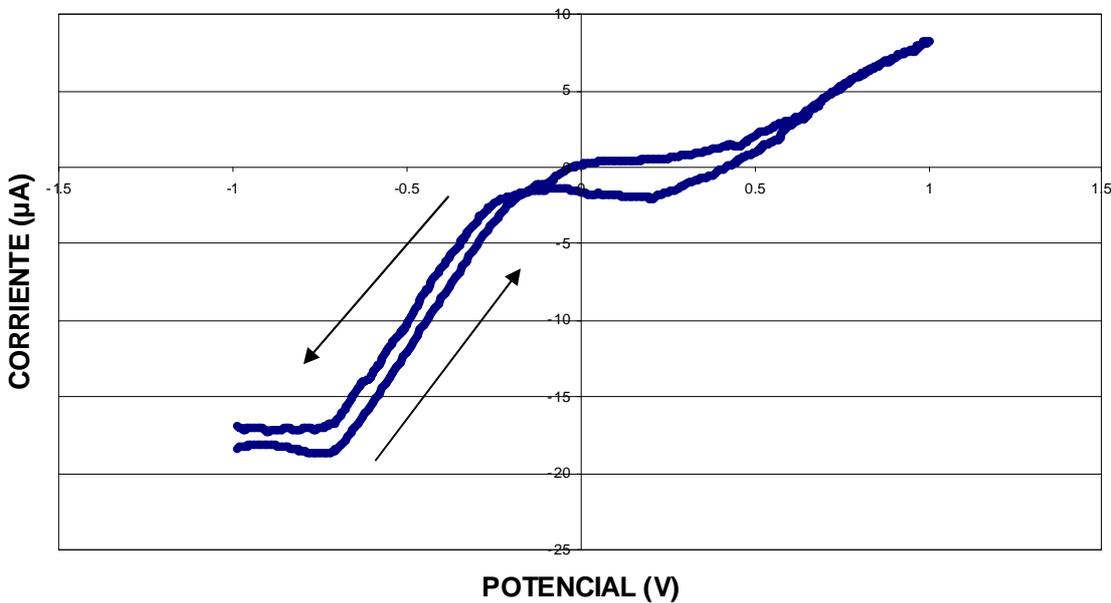


Figura 5.15. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $13,63\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del electrodo desnudo de oro.

- 14,28mg/l.

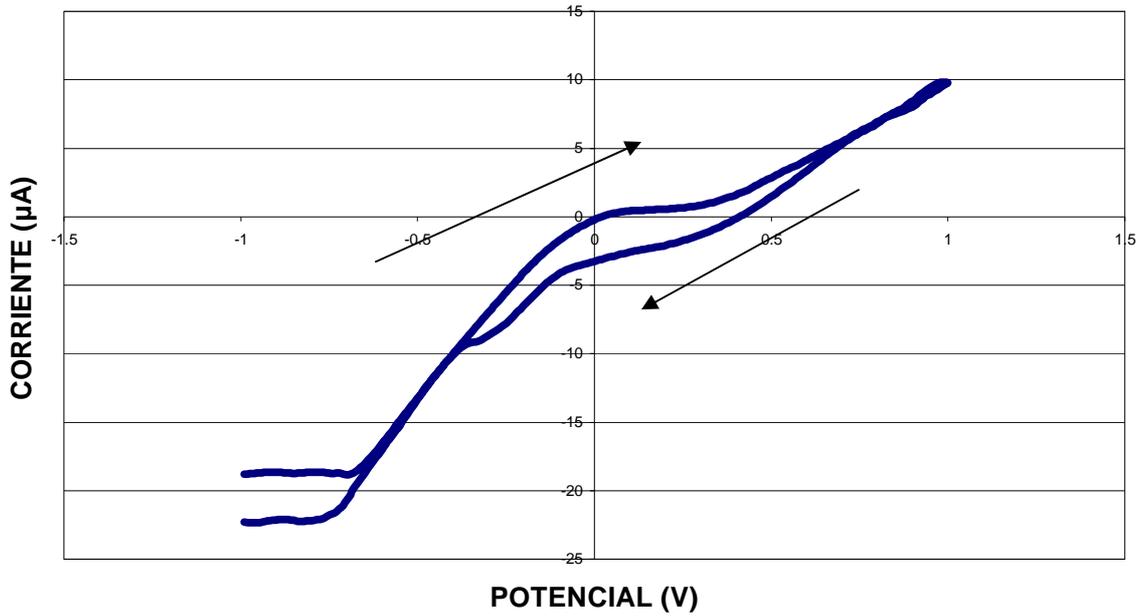


Figura 5.16. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $14,28\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del electrodo desnudo de oro.

- 14,34mg/l.

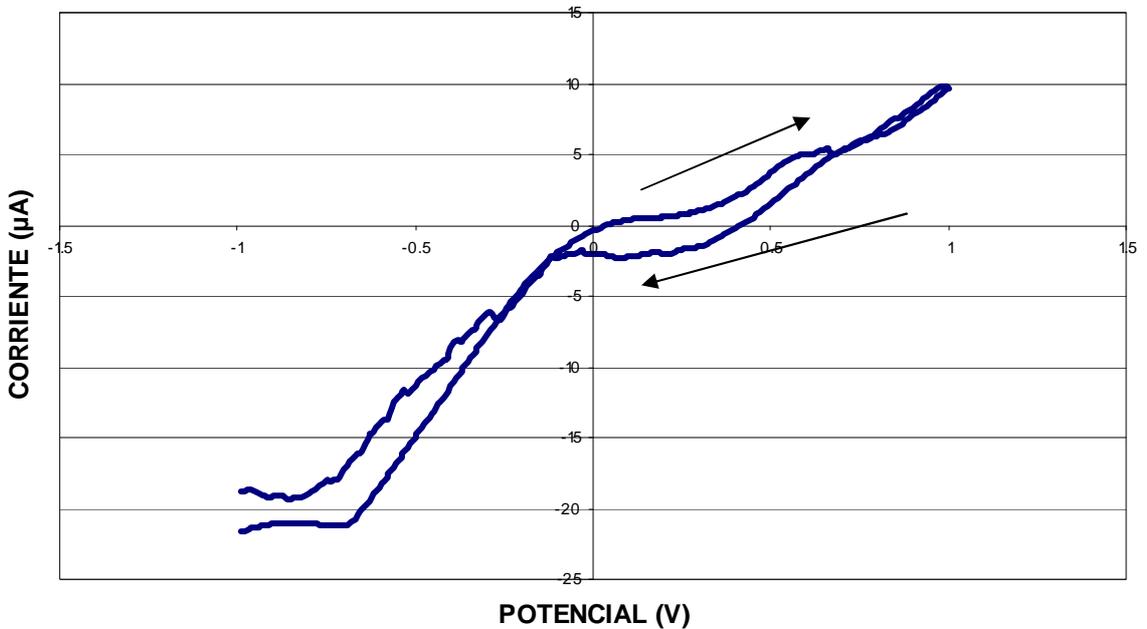


Figura 5.17. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $14,34\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del electrodo desnudo de oro.

En este caso se decidió empezar por algo más sencillo, el electrodo de oro desnudo, desprovisto de Iridio. Se comenzó por realizar una calibración con varias muestras de agua, con concentraciones aleatorias de oxígeno. A priori, y antes de ejecutar el programa de mínimos cuadrados, la perspectiva era buena. Se puede apreciar que a mayor de concentración de oxígeno disuelto mayor era el pico de corriente en el punto de referencia de 1V. Además, las formas de las curvas eran bastante similares en todos los casos. La calibración obtenida en este caso fue la siguiente, con curva y ecuación ajustadas:

Curva ajustada: $+ 10.0923 X^0 - 1.51382 X^1 + 0.103464 X^2$
Coeficiente de correlacion: $r = 0.900589$

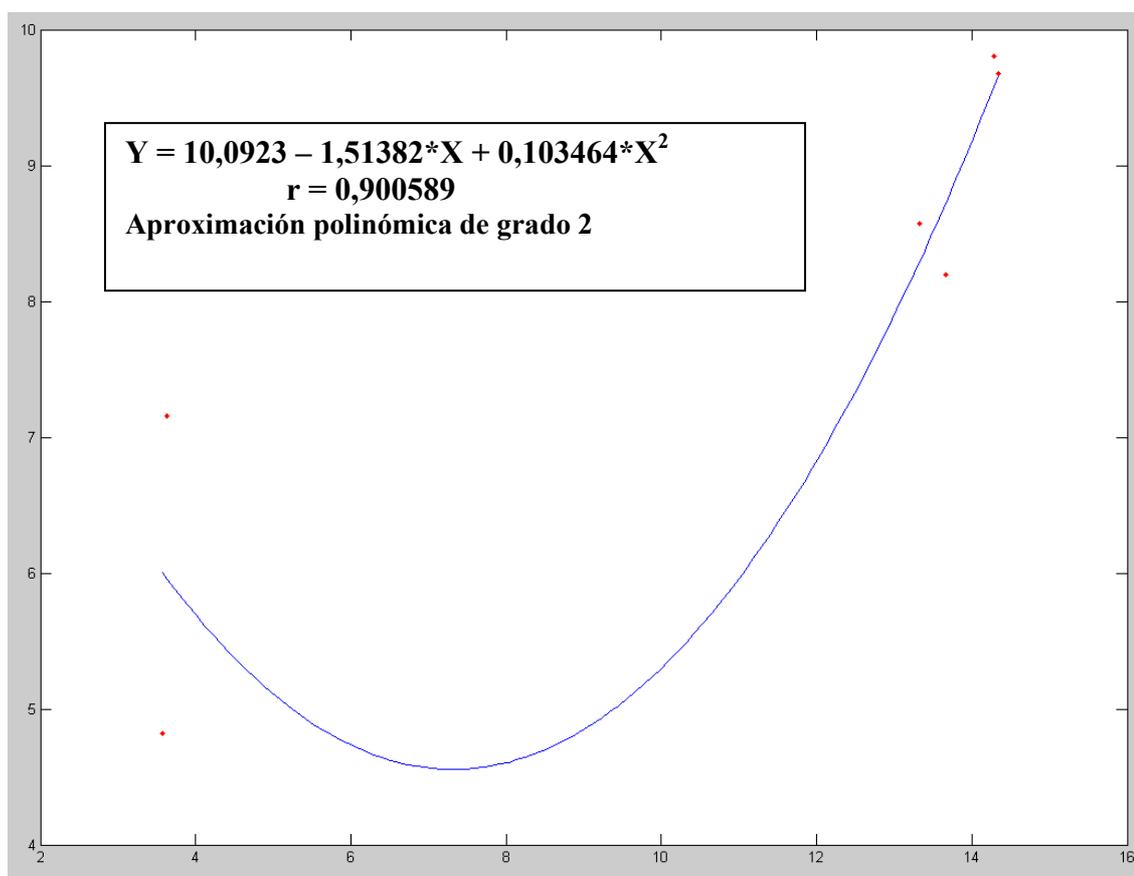


Figura 5.18. Aproximación polinomial de grado 2 correspondiente a la calibración sobre el electrodo desnudo.

Al realizar la validación con varias pruebas, se pudo ver de nuevo que el sensor de oxígeno disuelto no era válido, ya que los valores que proporcionaba no se aproximaban a los datos reales de las muestras utilizadas.

Tras un nuevo resultado negativo, se decidió emplear otra técnica de las posibles candidatas para la calibración. Este método consiste en añadir sobre una disolución de agua con concentración de oxígeno disuelta nula pequeñas cantidades de agua con una mayor concentración. Así se van obteniendo puntos progresivamente ascendentes para alcanzar una curva y una ecuación ya ajustadas. Y para realizar estos pequeños trasvases de agua se decidió emplear la técnica de los Vasos Comunicantes.

Dos fueron las pruebas que se intentaron llevar a cabo con todo este proceso:

5.2.2. ELECTRODO DESNUDO. VASOS COMUNICANTES. CALIBRACIÓN 1.

- 1,26mg/l.

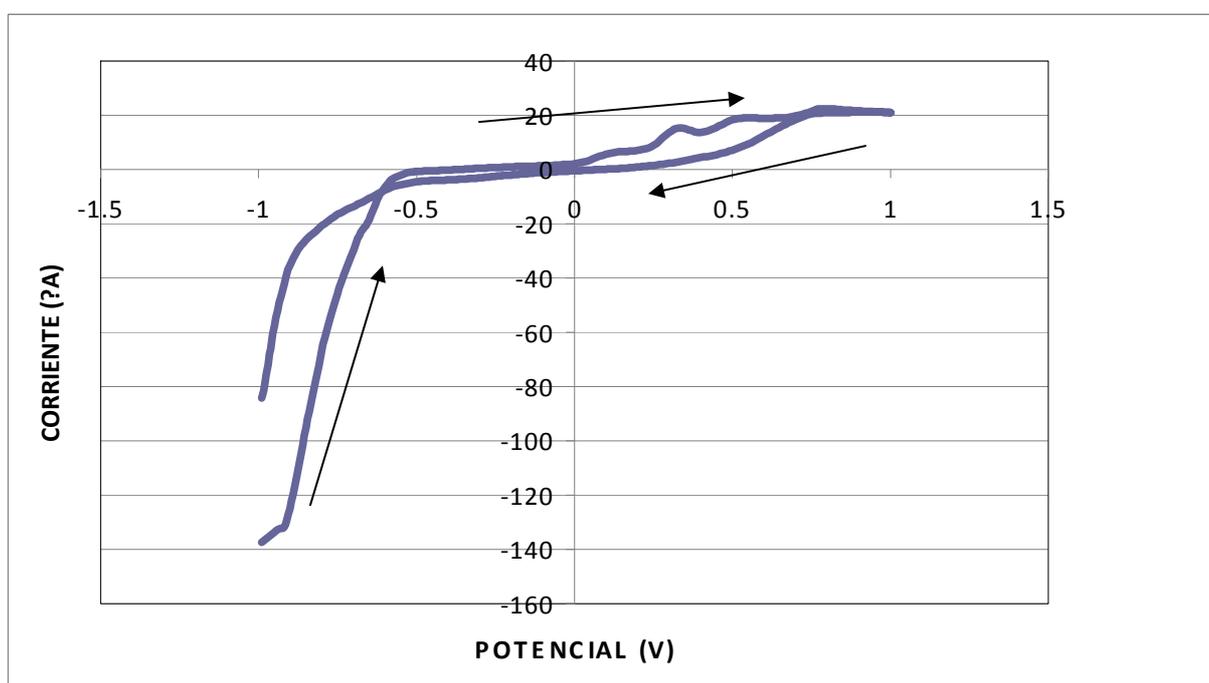


Figura 5.19. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $1,26\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

- 1,27mg/l.

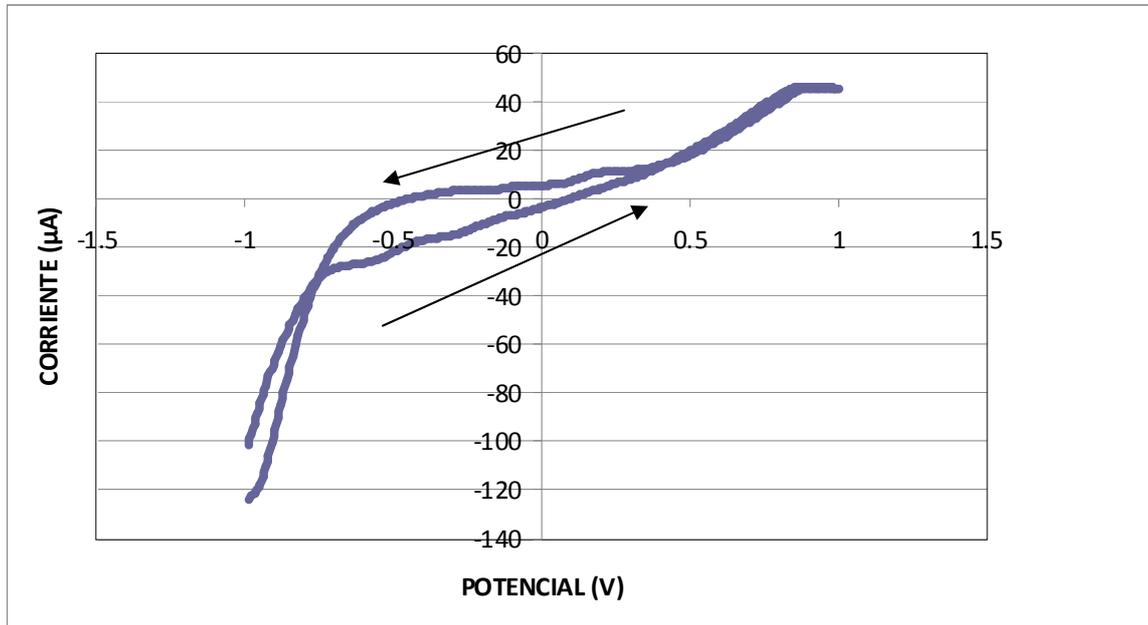


Figura 5.20. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $1,27\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2,25mg/l.

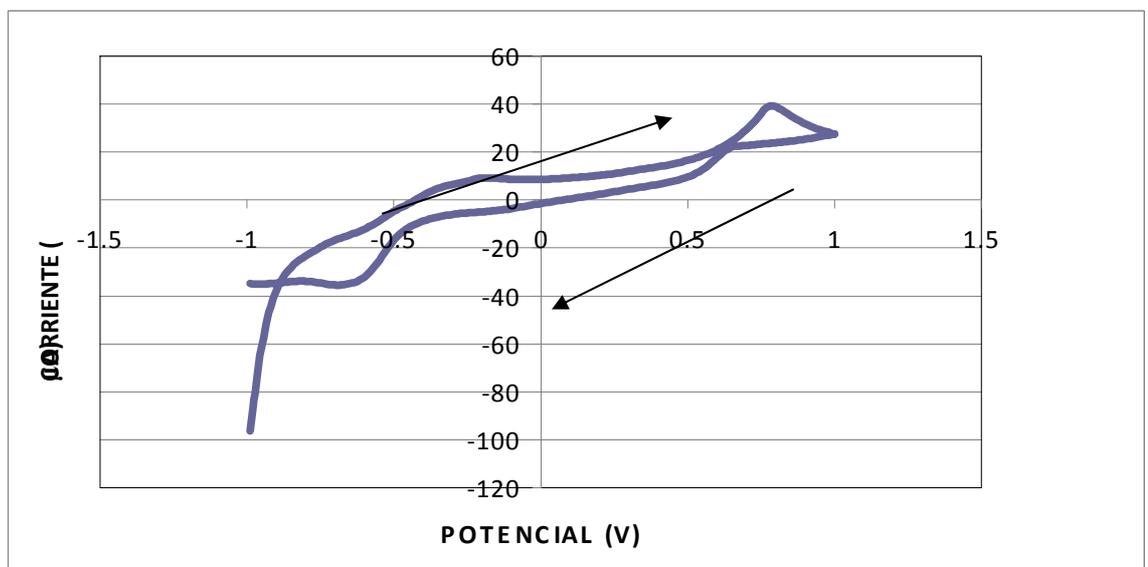


Figura 5.21. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $2,25\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2,33mg/l.

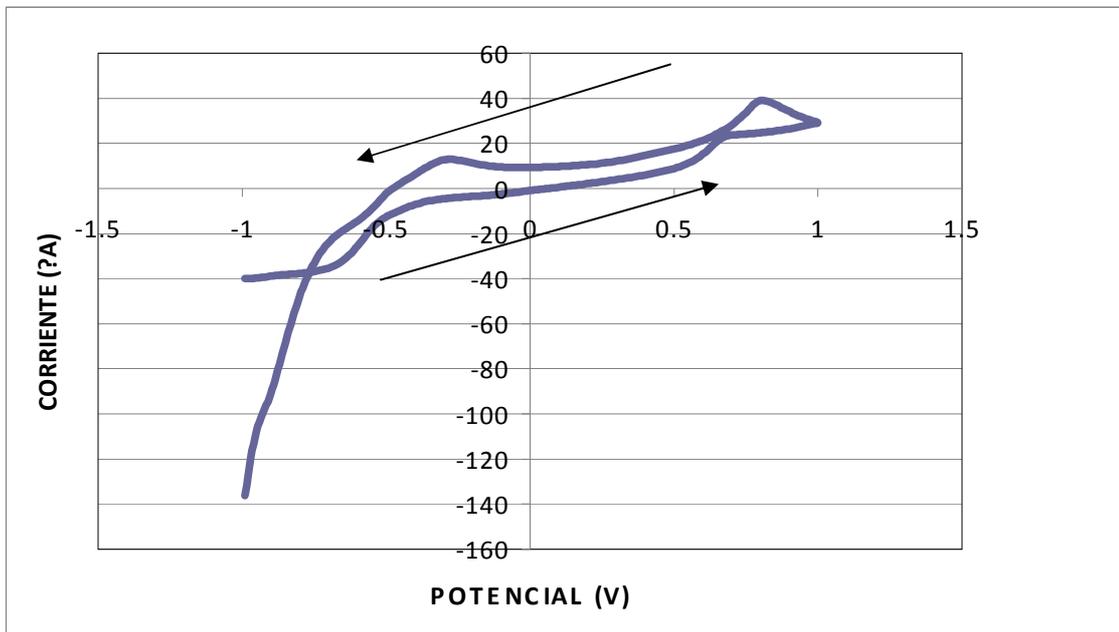


Figura 5.22. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $2,33\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2,42mg/l.

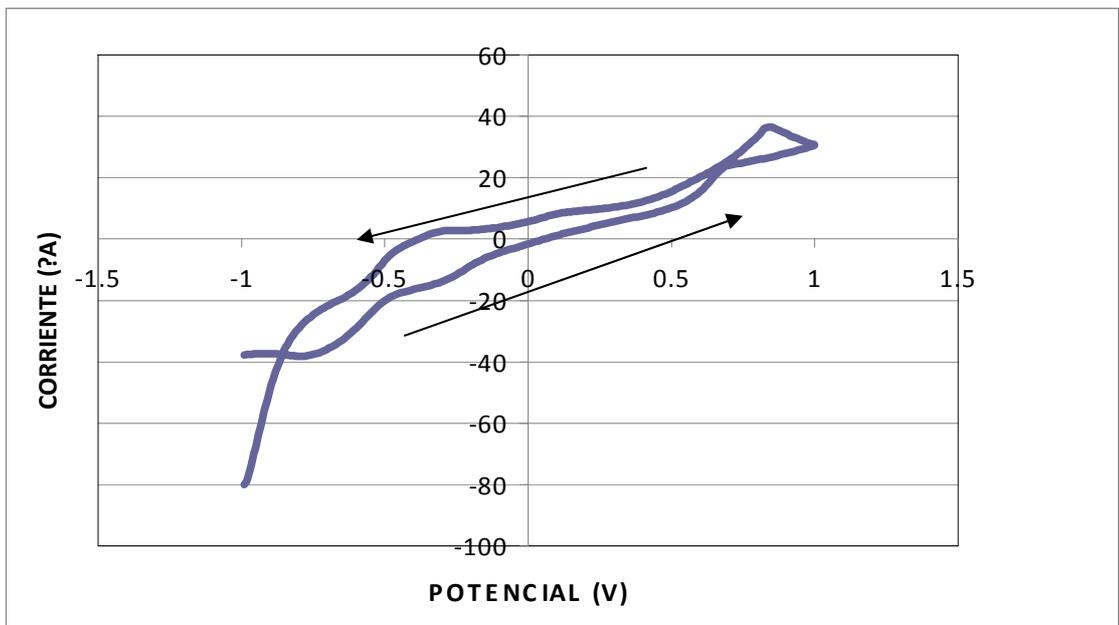


Figura 5.23. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $2,42\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 1 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

En esta ocasión, para cada concentración se realizaron dos pruebas de voltametría.

Y a la vista de todas ellas, varias son las incoherencias que se pudieron destacar. En primer lugar, y para la concentración de 1,26-1,27mg/l, sus dos ciclos muestran formas diferentes y una diferencia de valor entorno a unos 20 μ A. Y las otras tres pruebas de voltametría, en torno a unos 2,30mg/l de oxígeno disuelto, a pesar de presentar una forma similar y un valor análogo en torno a los 40 μ A, éste era inferior a los 50 μ A de la concentración 1,27mg/l. Y la teoría dice que a mayor concentración de la sustancia a detectar se debería obtener un mayor valor de corriente. Por lo tanto, no parecía muy lógico intentar realizar una calibración, que a la postre volvería a dar un resultado negativo.

5.2.3. ELECTRODO DESNUDO. VASOS COMUNICANTES. CALIBRACIÓN 2.

Pero creyendo en la funcionalidad y en la sencillez de esta técnica se decidió volver a intentar lo probado en la calibración anterior. Así que al día siguiente, y utilizando un nuevo electrodo serigrafado de oro y la técnica de los vasos comunicantes, se repetió el mismo proceso introduciendo una mayor cantidad de puntos.

- 1,58mg/l.(VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

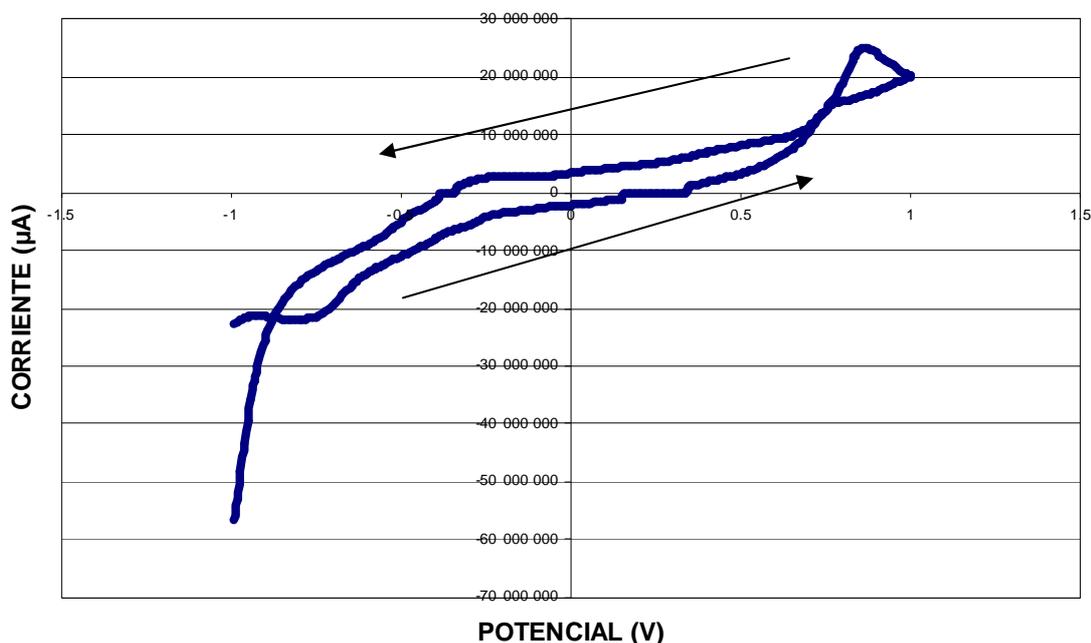


Figura 5.24. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $1,58\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

- 1,60mg/l. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

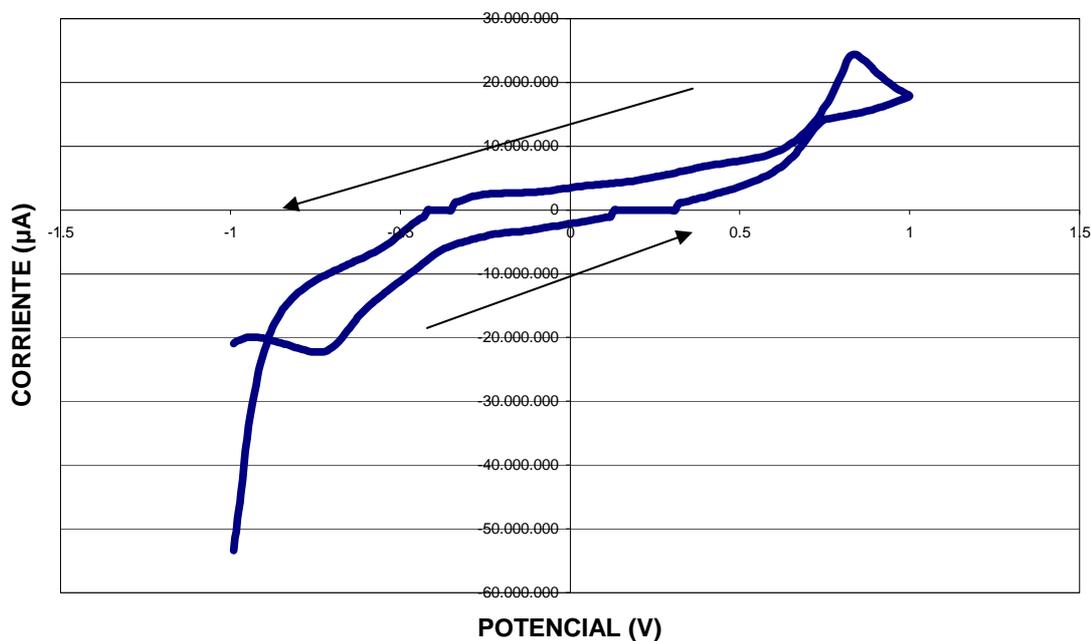


Figura 5.25. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $1,60\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

- $2,28\text{mg/l}$. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

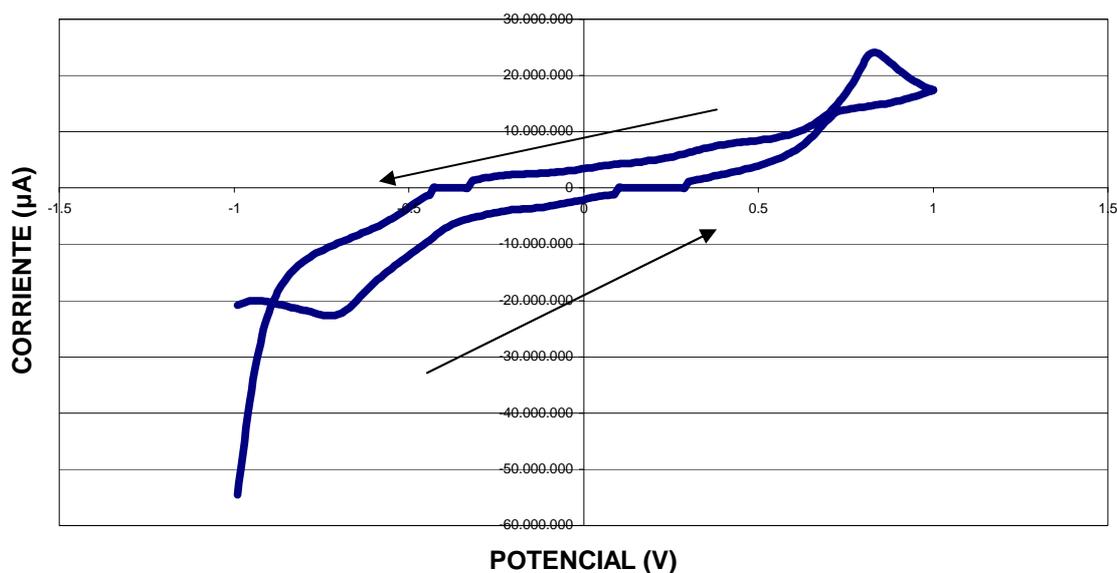


Figura 5.26. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $2,28\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la calibración 2 del método de los vasos comunicantes sobre el electrodo desnudo de oro.

Tras esta nueva incoherencia, se llegó a la conclusión de que lo he hecho hasta ahora no era lo correcto. No se podían realizar las pruebas de Voltametría sumergiendo directamente el electrodo en la disolución de agua. Al igual que en las pruebas proporcionadas por la empresa Dropsens, se debía aplicar una gota sobre el electrodo de trabajo y el de referencia para realizar la prueba correspondiente. Y todo ello porque el volumen de la sustancia a detectar es fundamental a la hora de tener igualdad de condiciones para realizar una calibración y validación justas.

Además, otro aspecto importante a corregir era las condiciones de vacío. Tanto el oxígeno como el nitrógeno presentes en el agua reaccionan muy fácilmente en contacto con la atmósfera, lo que altera el transcurso normal de las reacciones, y por lo tanto, los resultados finales obtenidos. Así que se decidió demostrar esto último realizando diversas pruebas depositando una gota de agua sobre el electrodo desnudo con diferentes concentraciones y ver así que sin las correctas condiciones de vacío el sensor seguiría sin salir.

5.2.4. ELECTRODO DESNUDO. GOTA DE AGUA SIN CELDA.

- 1,51mg/l. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

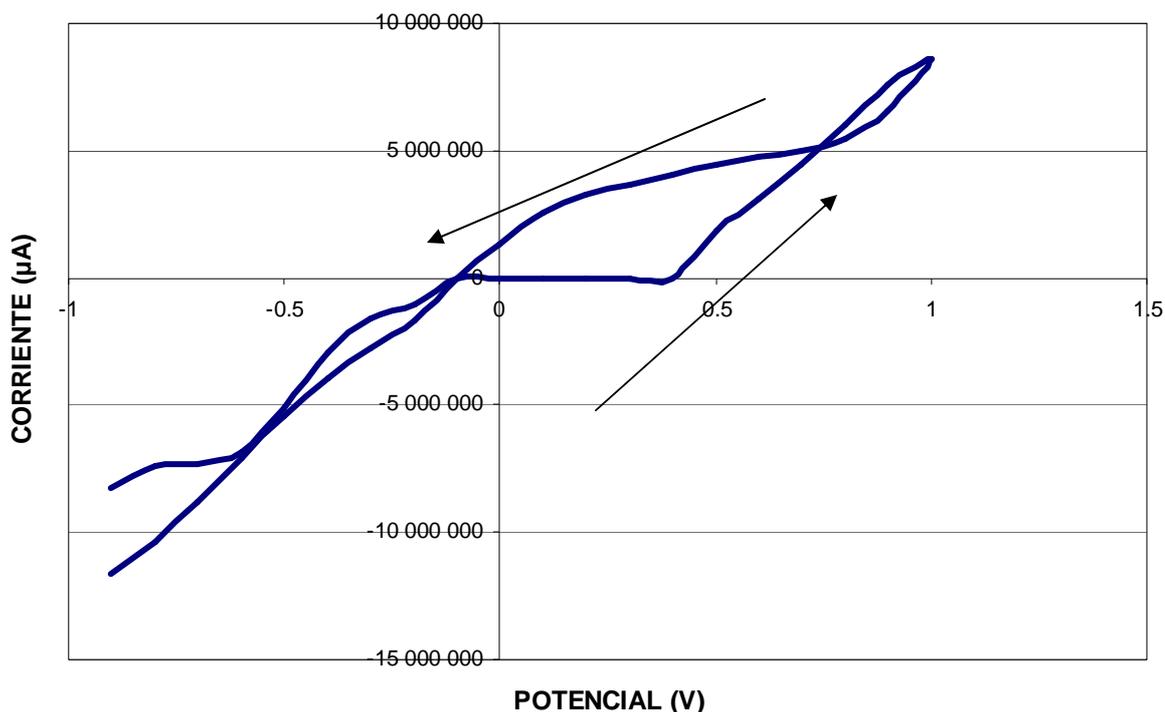


Figura 5.27. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $1,51\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba de añadir una gota sobre el electrodo desnudo de oro, sin sumergir éste en la disolución examinada.

- 2,36mg/l. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

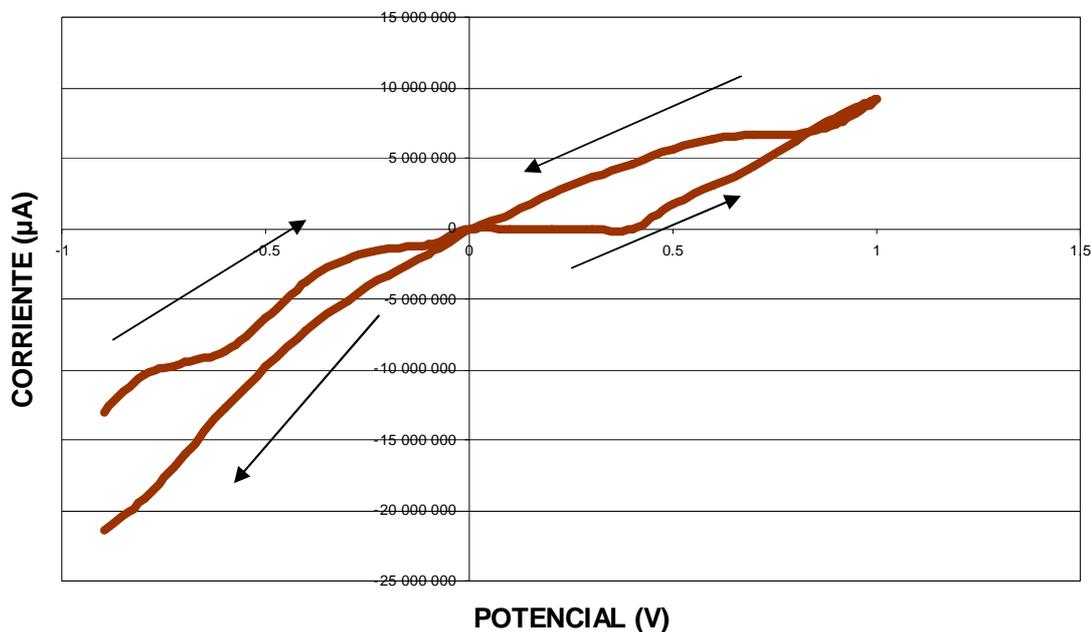


Figura 5.28. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $2,36\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba de añadir una gota sobre el electrodo desnudo de oro, sin sumergir éste en la disolución examinada.

- $2,78\text{mg/l}$. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

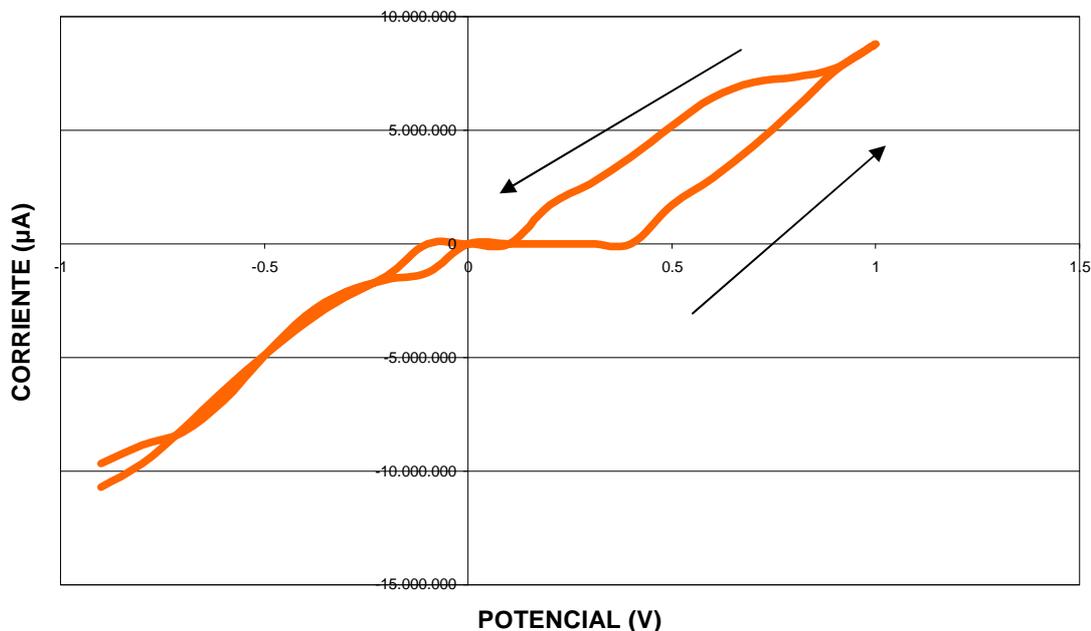


Figura 5.29. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $2,78\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba de añadir una gota sobre el electrodo desnudo de oro, sin sumergir éste en la disolución examinada.

- 2,80mg/l. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

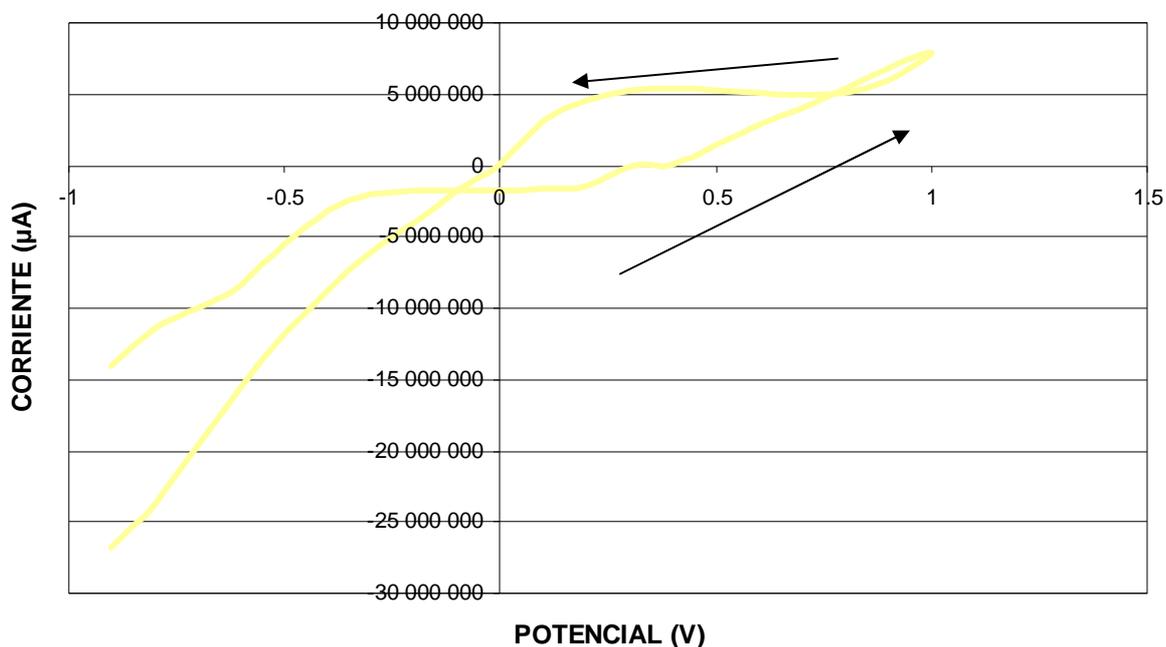


Figura 5.30. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $2,80\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba de añadir una gota sobre el electrodo desnudo de oro, sin sumergir éste en la disolución examinada.

- $3,03\text{mg/l}$. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

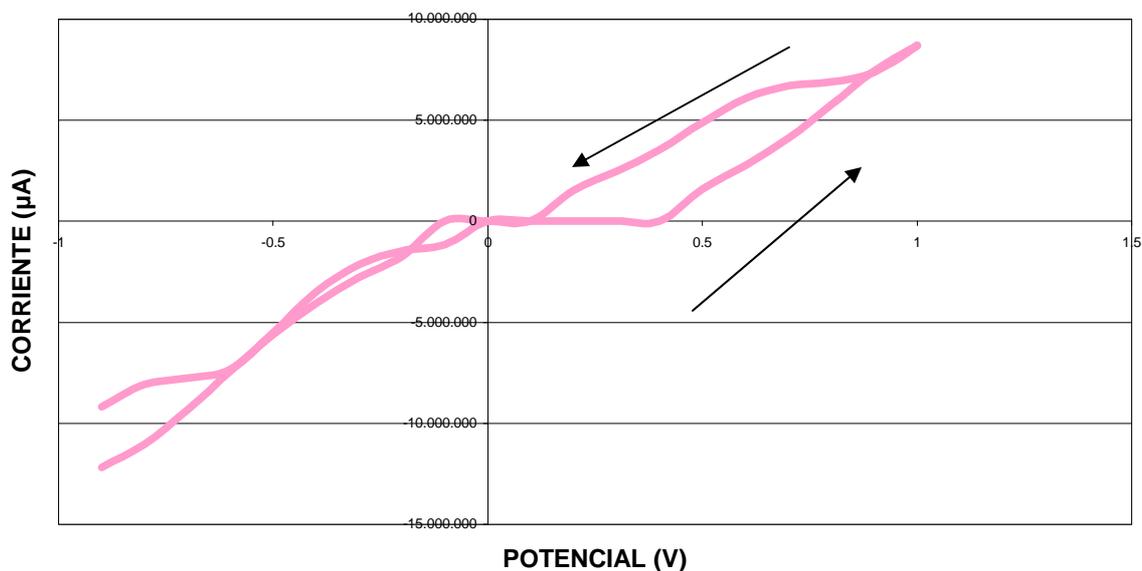


Figura 5.31. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $3,03\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba de añadir una gota sobre el electrodo desnudo de oro, sin sumergir éste en la disolución examinada.

- 3,06mg/l. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

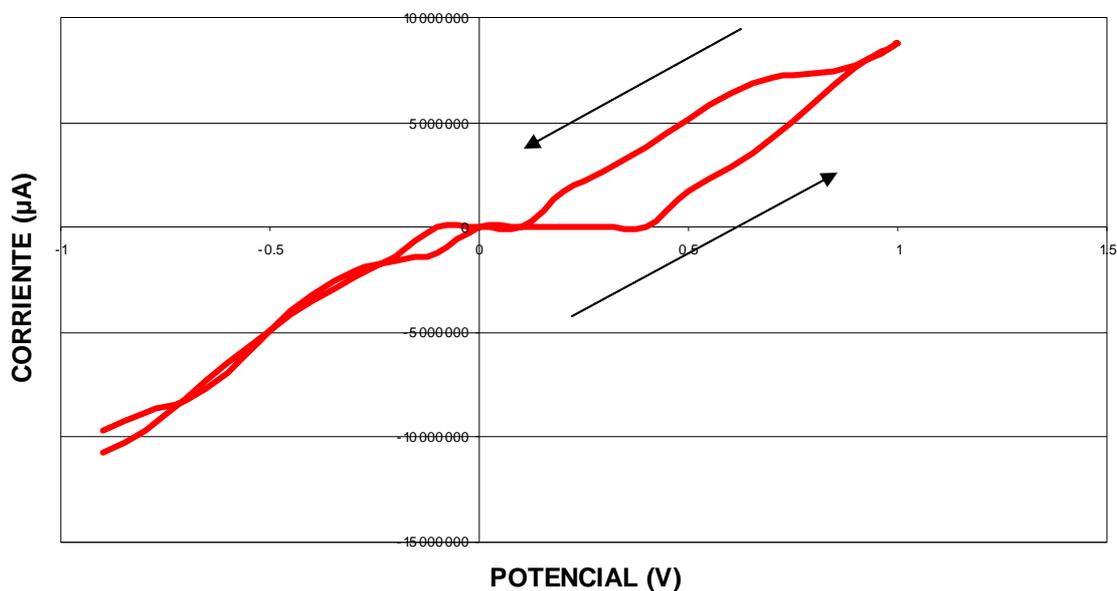


Figura 5.32. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $3,06\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba de añadir una gota sobre el electrodo desnudo de oro, sin sumergir éste en la disolución examinada.

- COMPARACIÓN ENTRE TODAS. (VALORES DEL EJE Y MULTIPLICADOS POR 10^6)

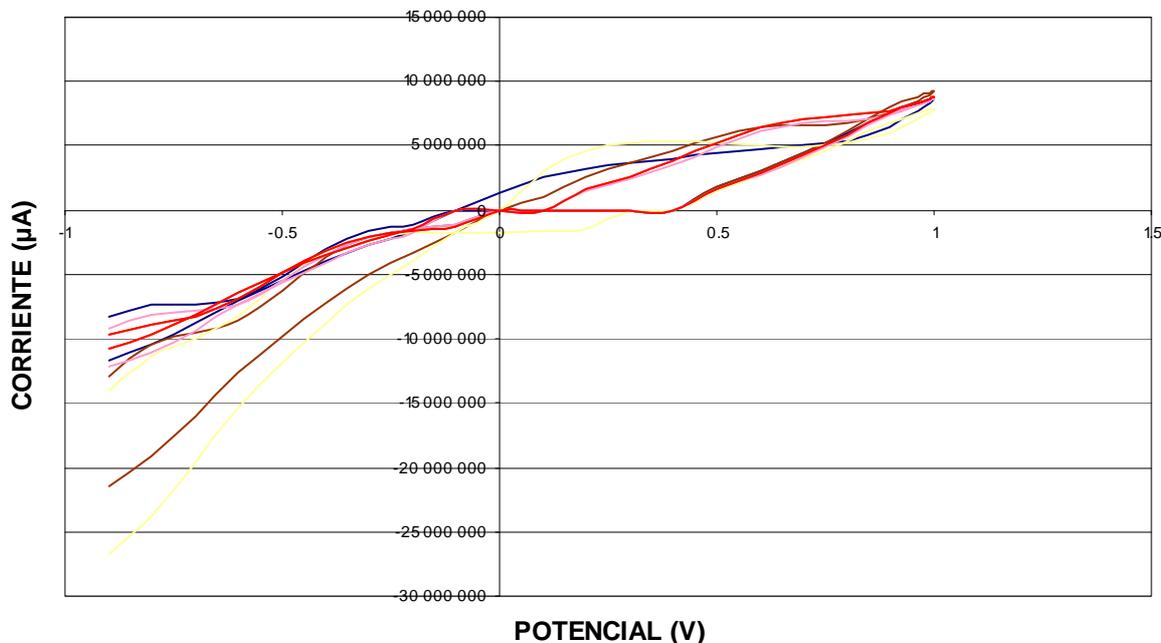


Figura 5.33. Comparación de las cinco curvas anteriores, correspondientes a la prueba completa de añadir una gota de agua sobre el electrodo desnudo de oro.

Leyenda del gráfico:

azul → 1,51mg/l.
marrón → 2,36mg/l.
naranja → 2,78mg/l.
amarillo → 2,80mg/l.
rosa → 3,03mg/l.
rojo → 3,06mg/l.

A la vista de este último gráfico, se puede observar que al aplicar una gota sobre el electrodo en vez de sumergir éste directamente sobre la disolución, las formas de las pruebas de Voltametría son más análogas unas a otras, aunque el hecho de que los valores de sus picos sean de nuevo incoherentes y no guarden relación alguna, puso de manifiesto la necesidad de una CELDA DE FLUJO, que permitiera llevar a cabo las reacciones al vacío y sin entrar en contacto con la atmósfera, de manera que los resultados finales fueran fiables.

5.2.5. ELECTRODO DESNUDO. CELDA DE FLUJO. PRUEBA 1.

Tras recibir la celda desde Oviedo, el primer paso fue montar todo el sistema de flujo para comenzar su uso. De esta manera, las reacciones se producirían sin que el oxígeno entrase en contacto con la atmósfera, además de permitir depositar una gota sobre el electrodo a través de una jeringuilla sin tener que sumergir éste directamente en la disolución.

Con todo preparado, se decidió empezar por realizar unas pruebas sin ninguna intención de llegar a una calibración. Simplemente se quería ver si gracias a la celda se mantenía la coherencia en las formas y en los valores de las curvas obtenidas.

- 4,56mg/l.

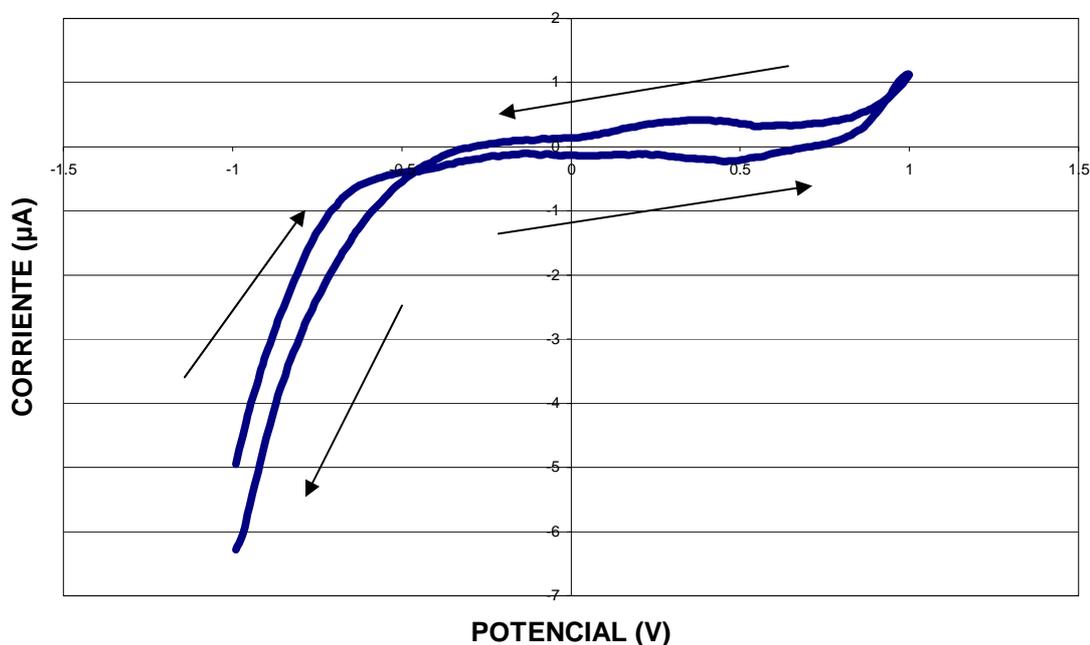


Figura 5.34. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $4,56\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba 1 con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 4,88mg/l.

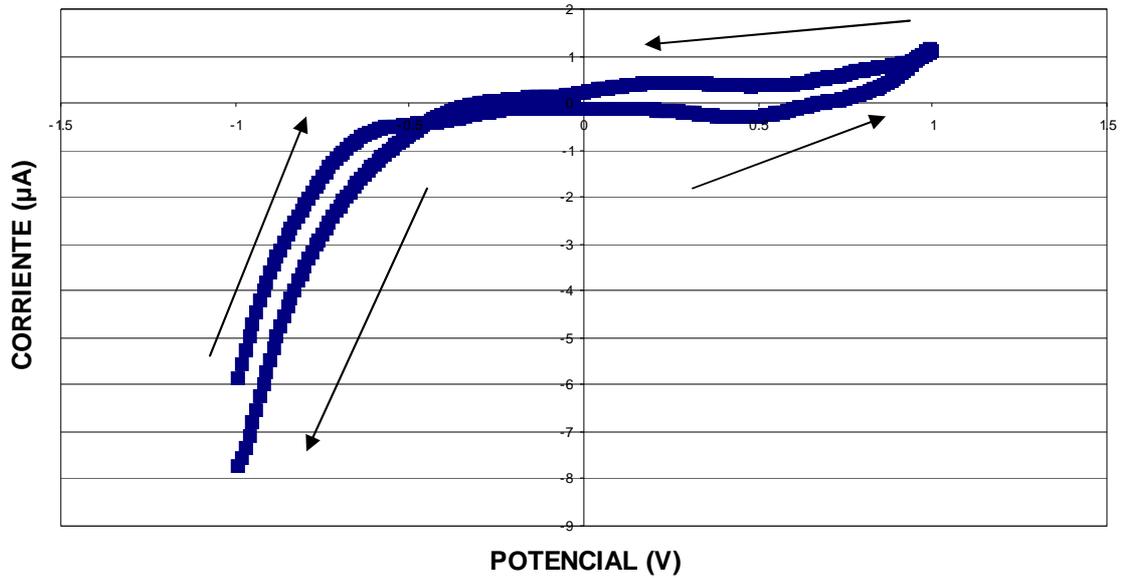


Figura 5.35. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $4,88\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba 1 con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro. μ

- 5,14mg/l.

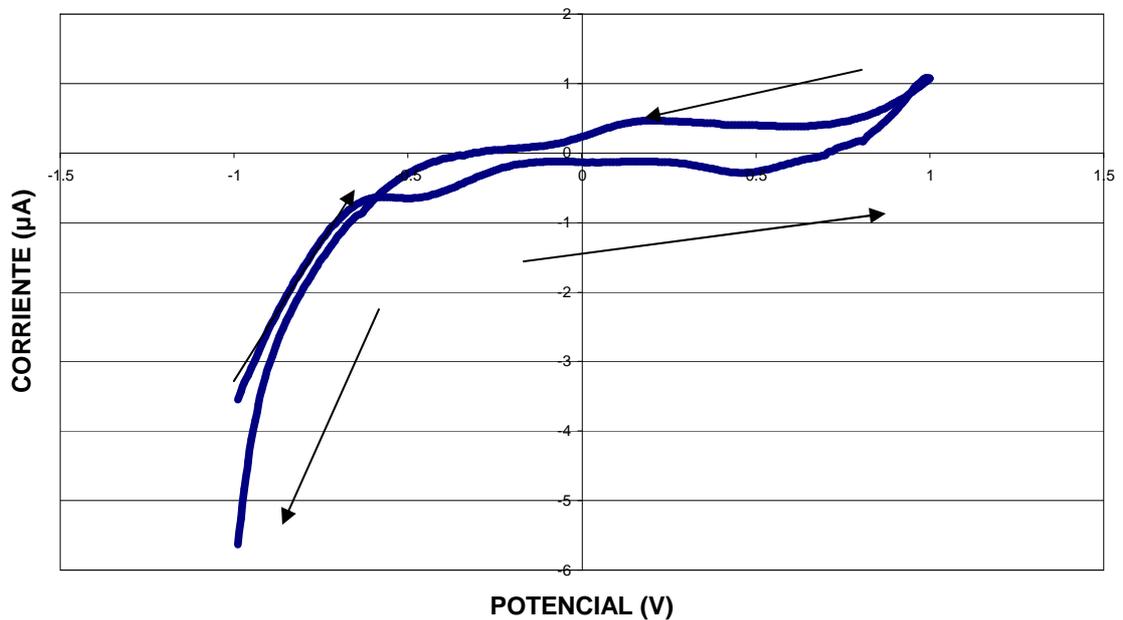


Figura 5.36. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $5,14\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba 1 con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 5,22mg/l.

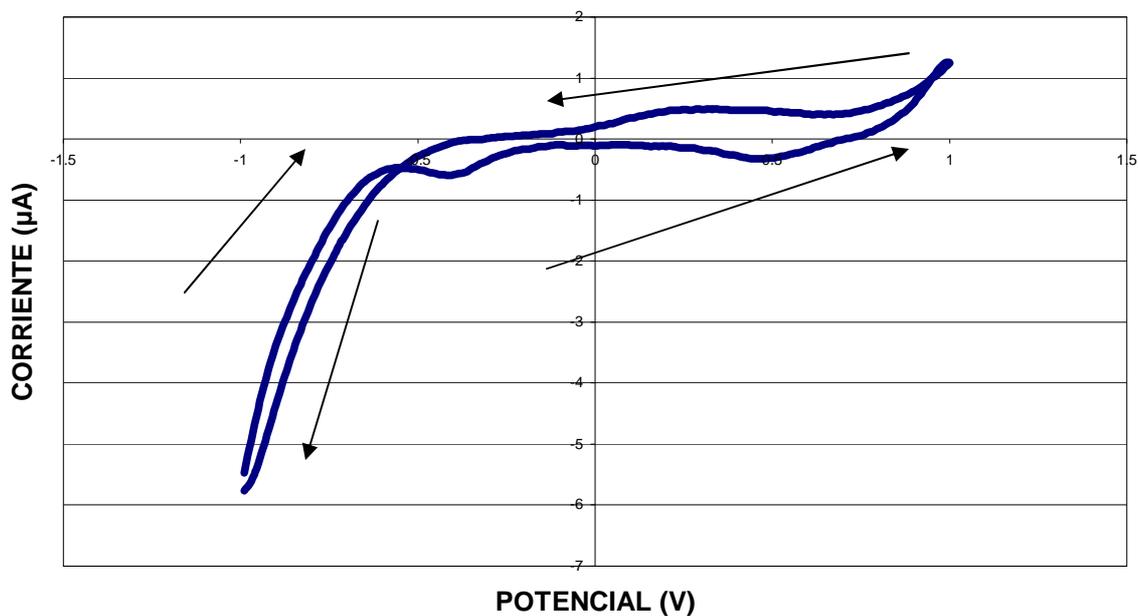


Figura 5.37. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a una muestra de $5,22\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente a la prueba 1 con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

Prácticamente los cuatro casos examinados a través de la voltametría presentan la misma concentración, y sus resultados guardan formas análogas y valores muy aproximados entre sí. Por lo tanto, tras un primer contacto, todo parecía reflejar que la celda de flujo había sido un acierto, y que ésta podría llevar a alcanzar el sensor de oxígeno que se estaba buscando.

5.2.6. ELECTRODO DESNUDO. CELDA DE FLUJO. PRUEBA 1,73mg/l.

Tras una perspectiva positiva después de realizar la primera prueba con la celda de flujo, el siguiente paso consistía en aplicar la misma prueba de voltametría para la misma muestra durante varias veces, y repetir dicho proceso pasado un tiempo con otra gota de la misma muestra, y observar así las diferencias que apareciesen. La primera concentración elegida fue la de 1,73mg/l de oxígeno disuelto en agua.

- 0.

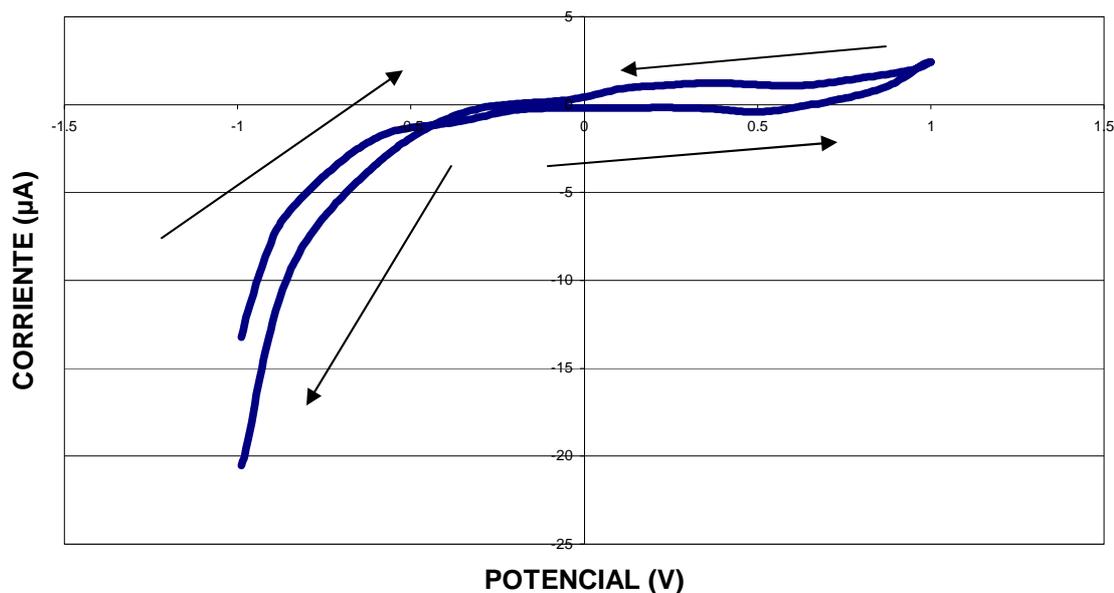


Figura 5.38. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 1.

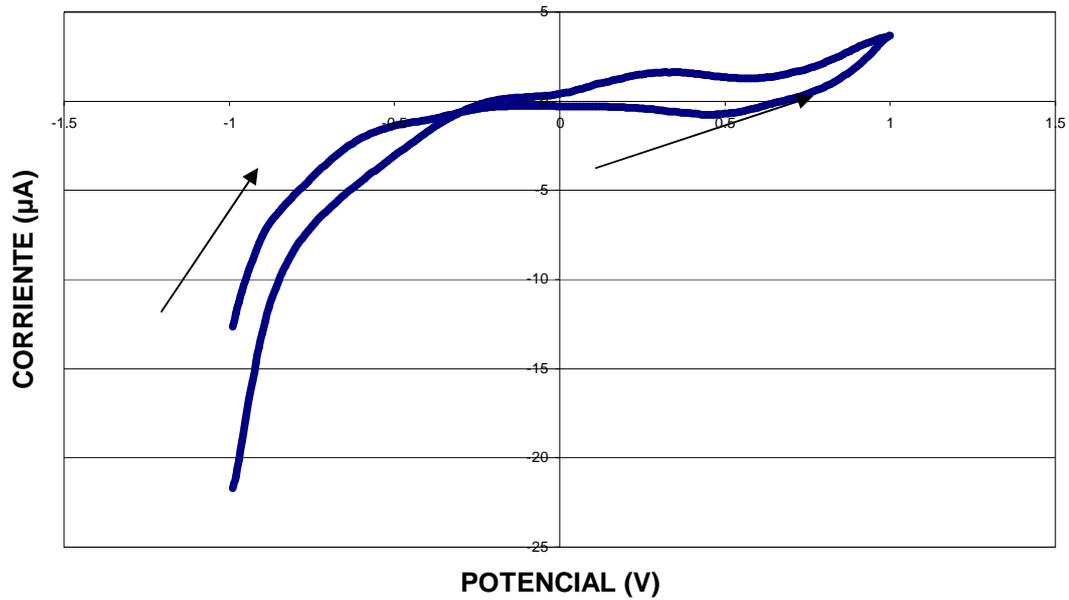


Figura 5.39. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2.

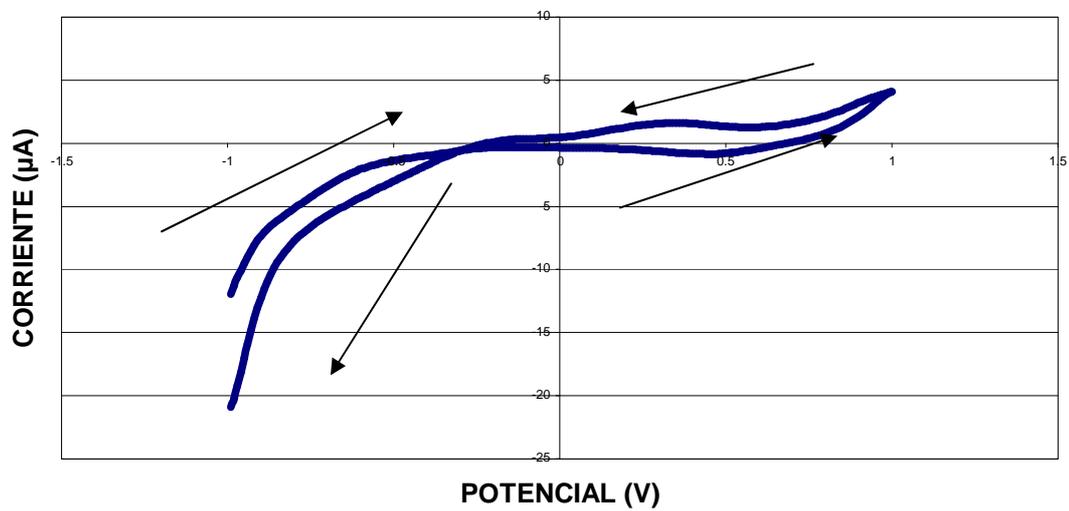


Figura 5.40. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 3.

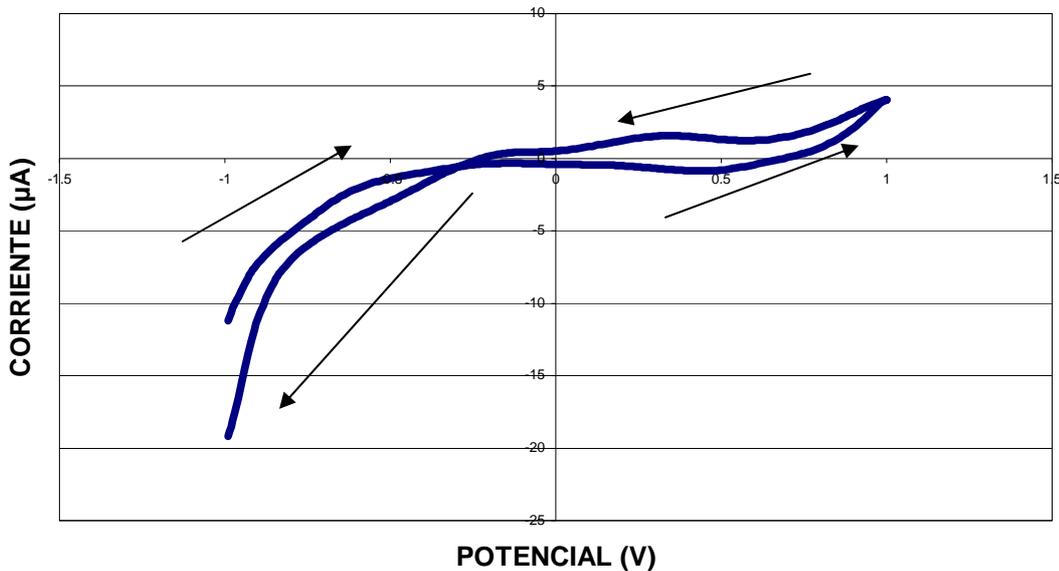


Figura 5.41. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 4.

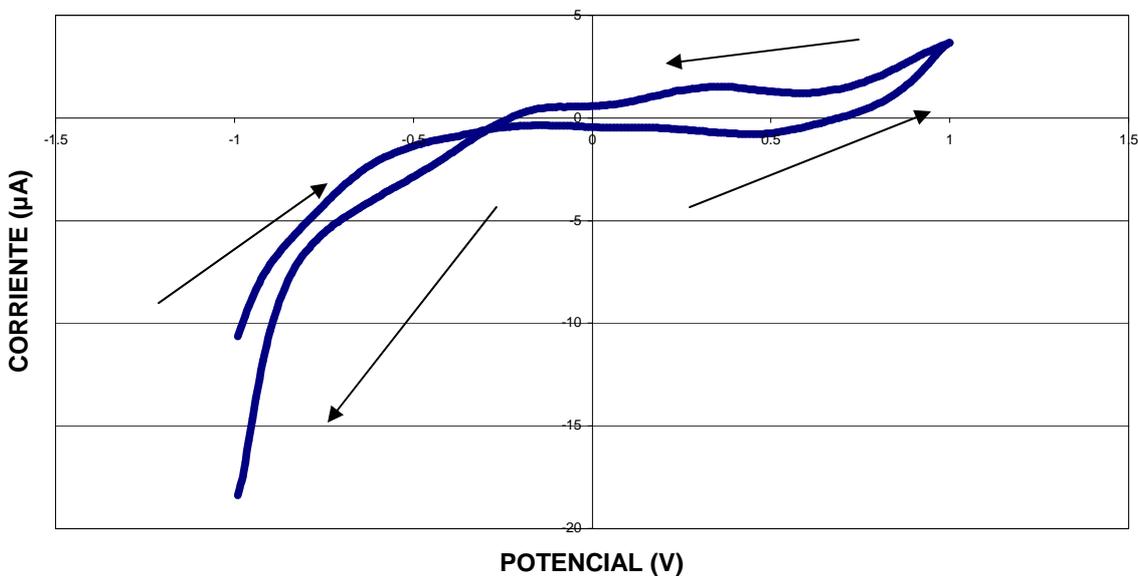


Figura 5.42. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 5.

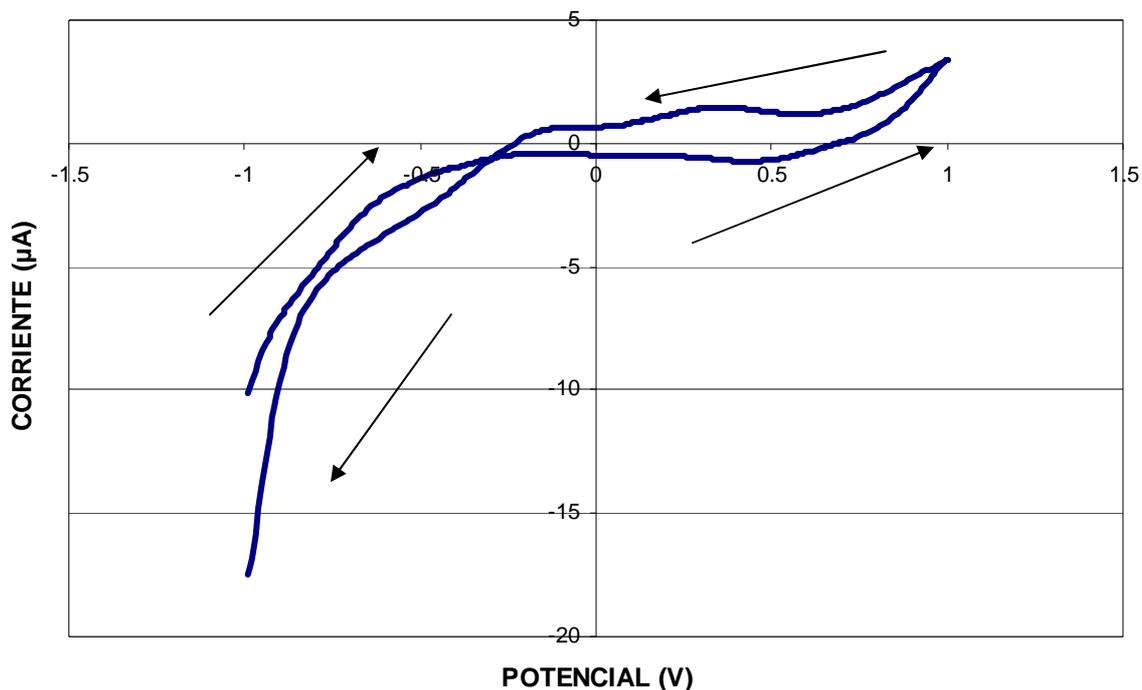


Figura 5.43. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 6.

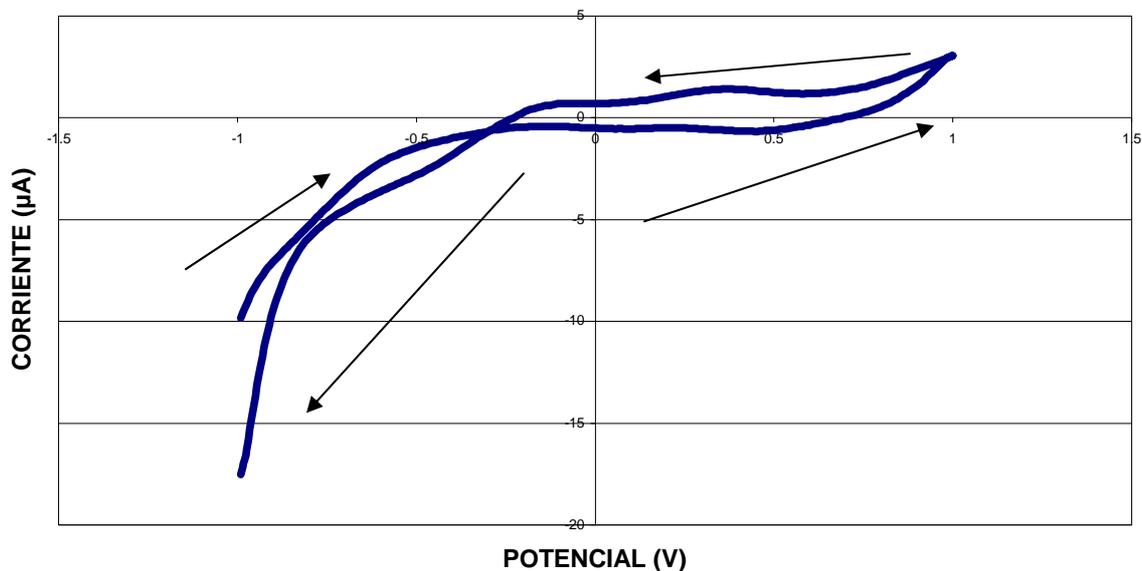


Figura 5.44. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 7.

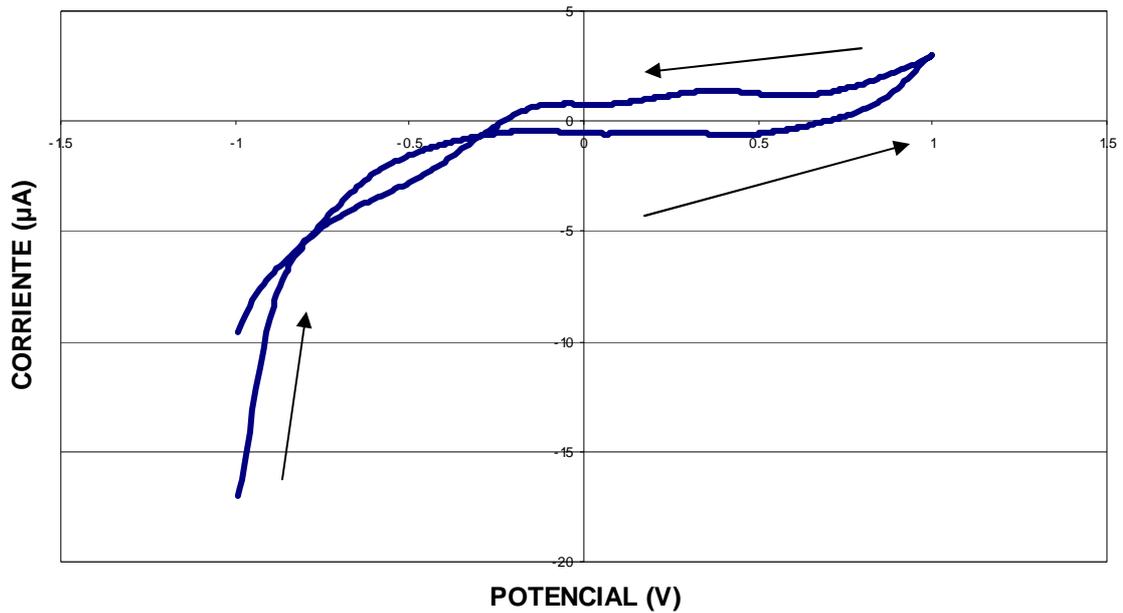


Figura 5.45. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 8.

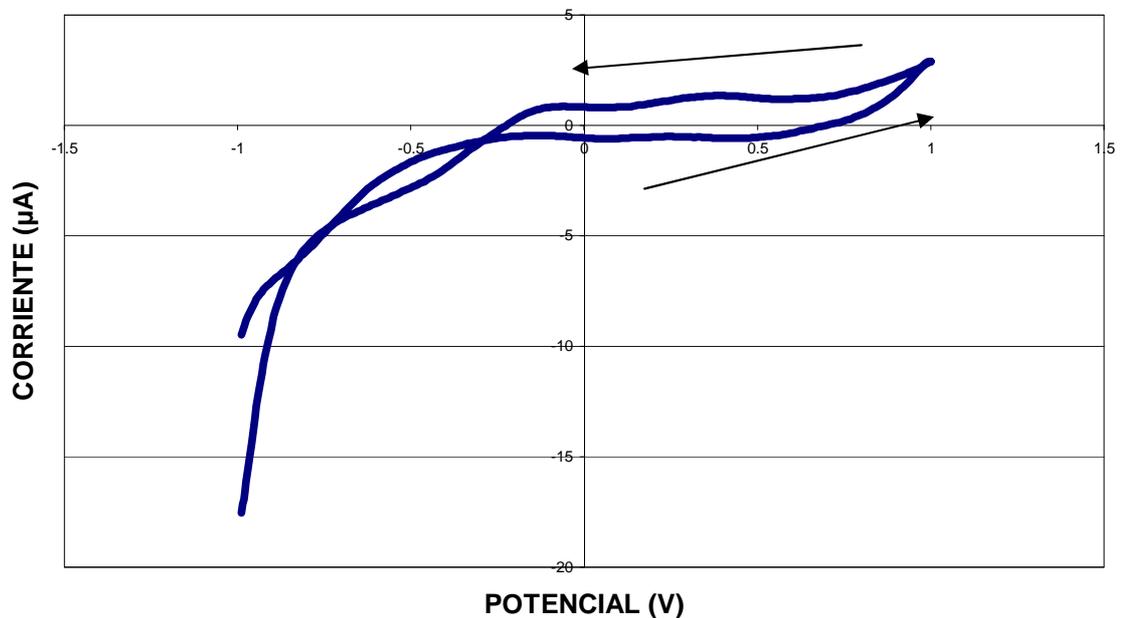


Figura 5.46. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 8 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

Como se puede observar, la repetitividad de la prueba cuando se utiliza la celda de flujo ofrece una igualdad en los resultados, manteniendo la misma forma y el mismo valor en el pico de 1V. Como reflejo, la siguiente gráfica superponiendo todas las curvas.

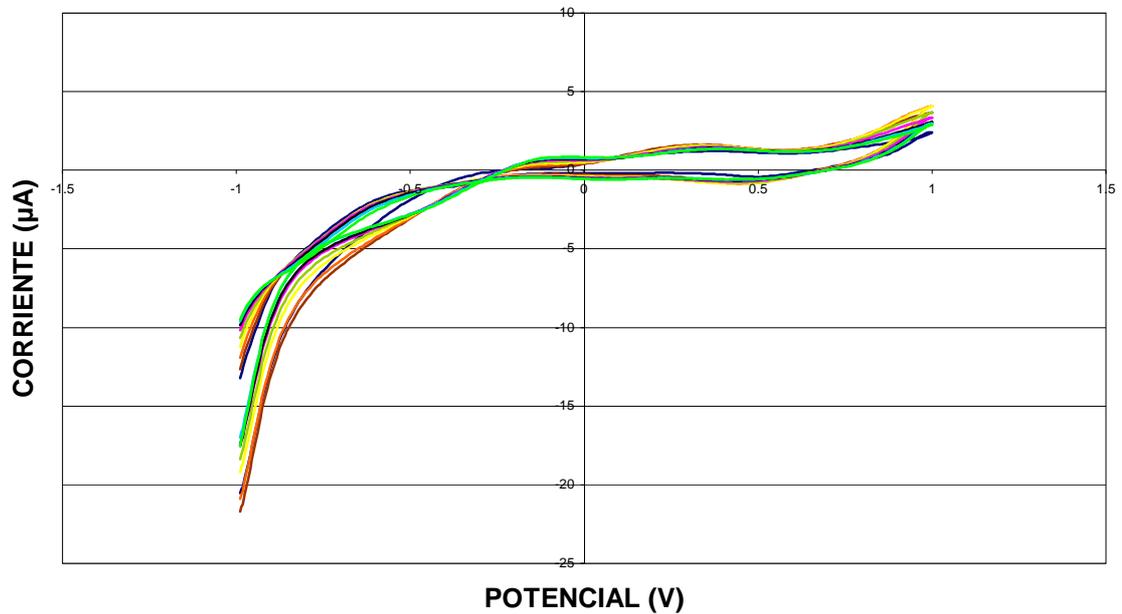


Figura 5.47. Imagen comparativa de las nueve primeras curvas correspondientes a la concentración de $1,73 \text{ mg/l}$ de oxígeno disuelto.

Transcurridos cinco minutos, y con otra gota procedente de la misma muestra, se volvió a repetir la prueba anterior. Estos fueron los resultados.

- 0bis.

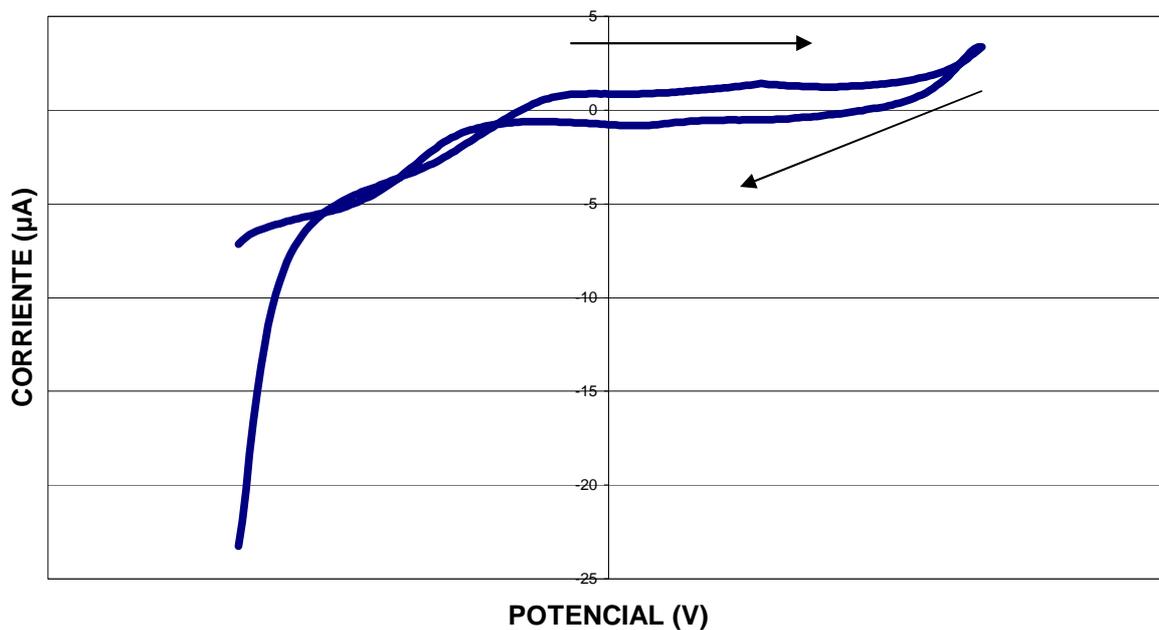


Figura 5.48. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 1bis.

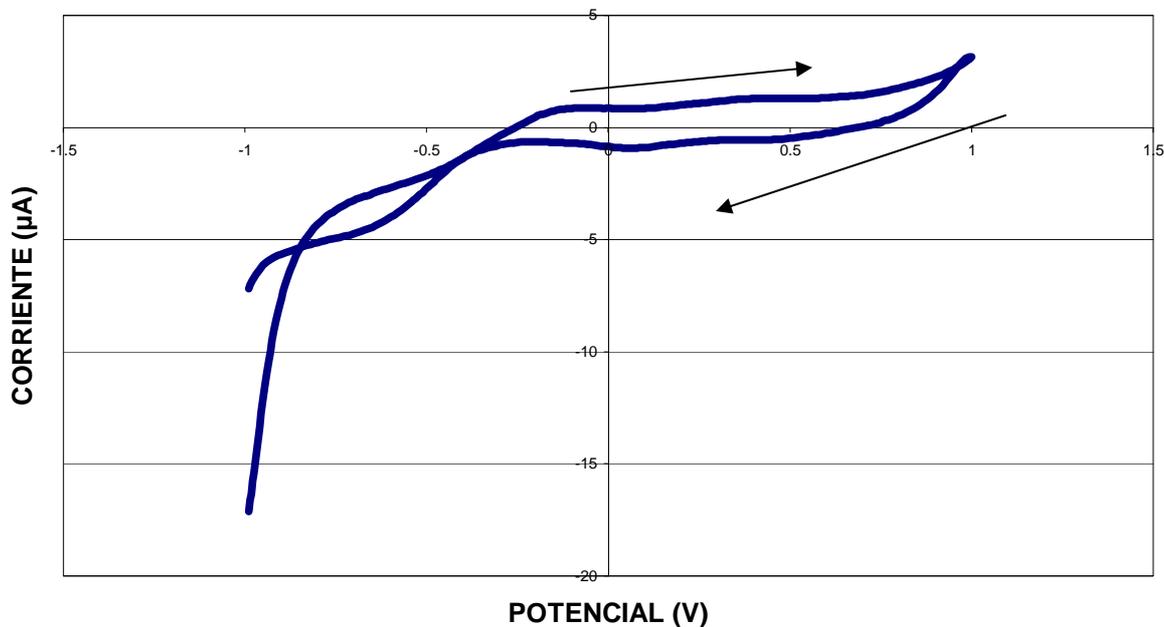


Figura 5.49. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2bis.

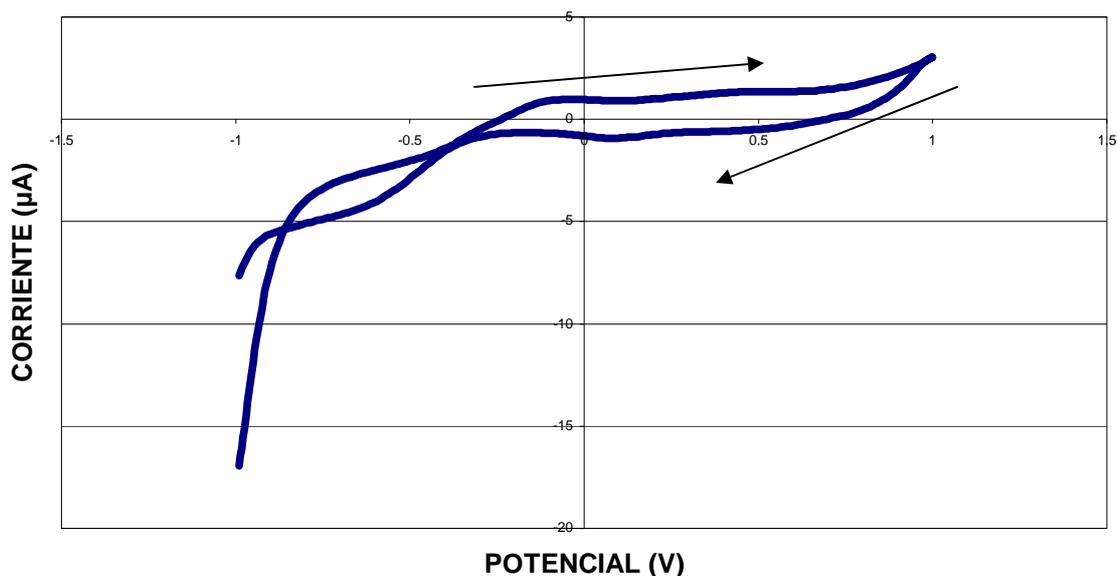


Figura 5.50. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 3bis.

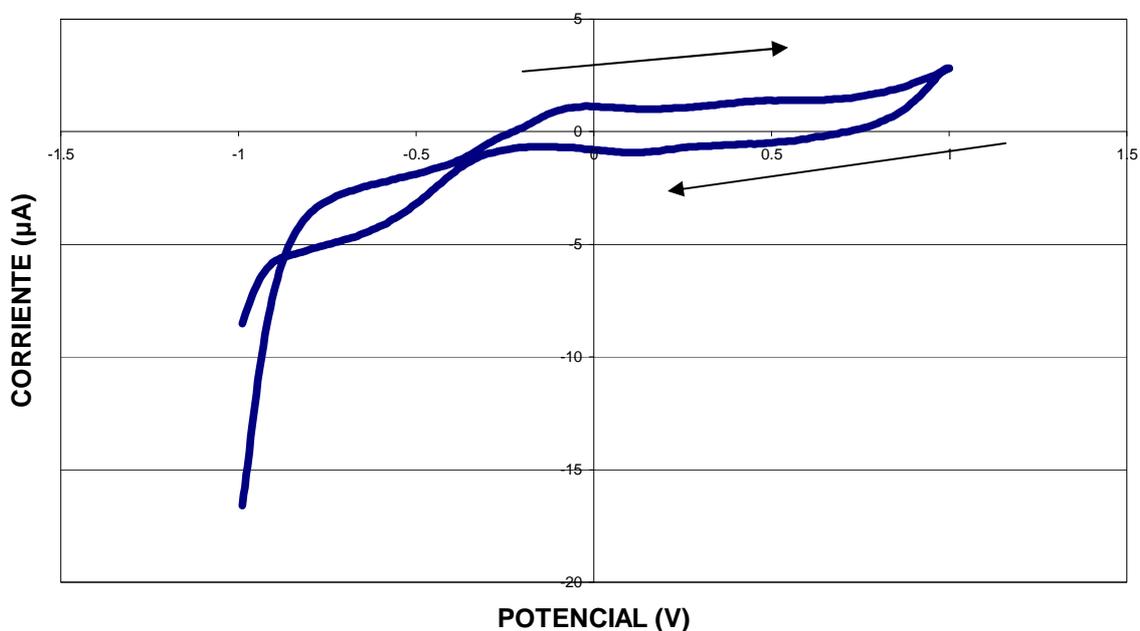


Figura 5.51. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 4bis.

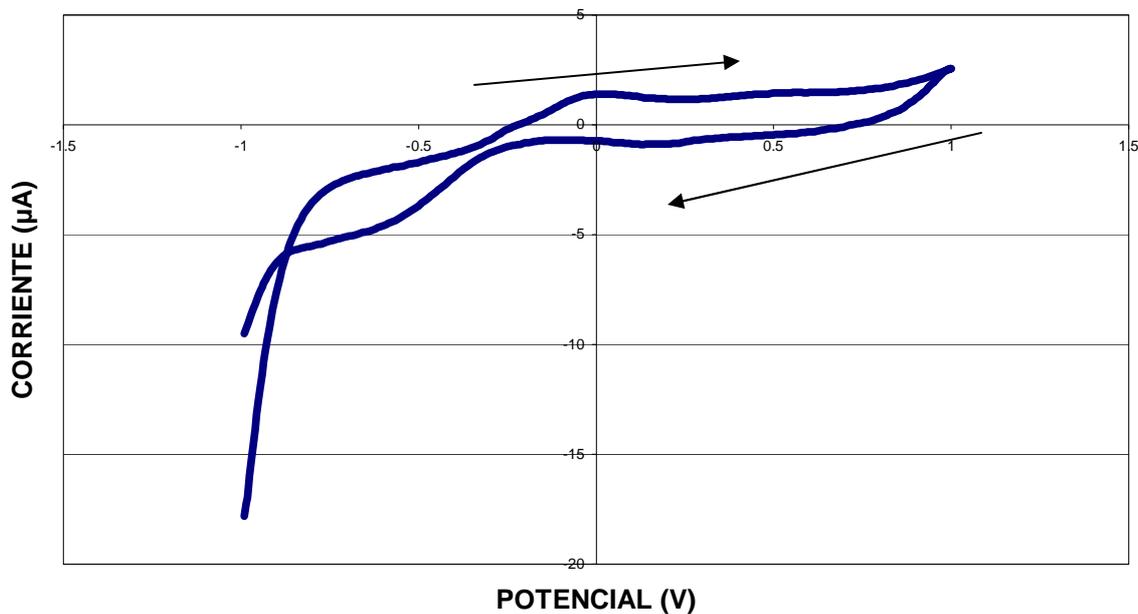


Figura 5.52. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 5bis.

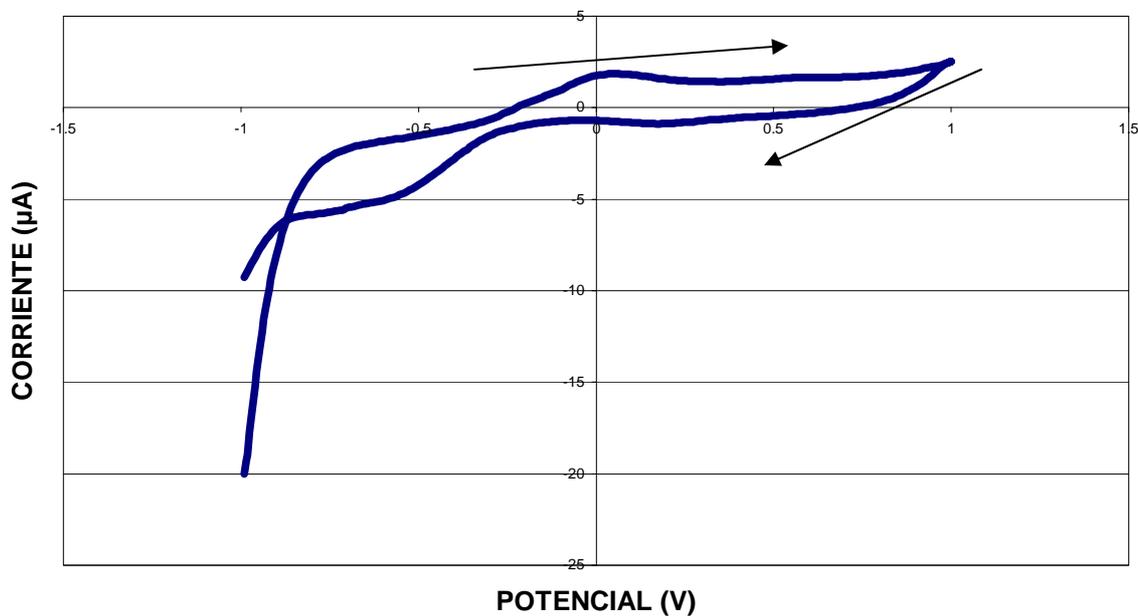


Figura 5.53. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 6bis.

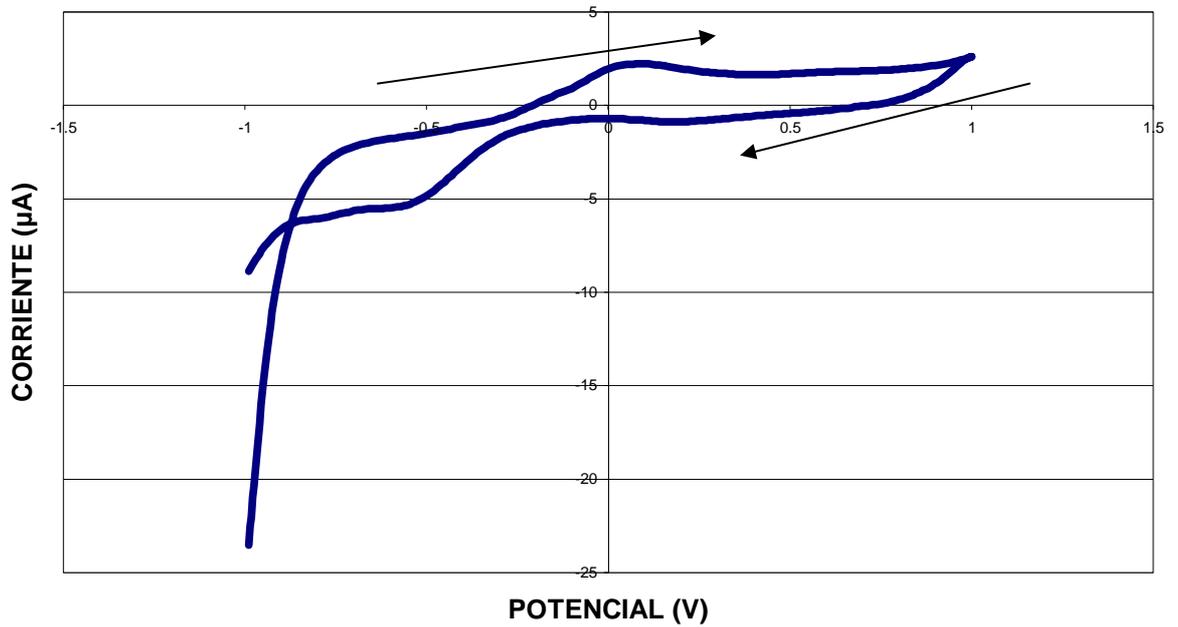


Figura 5.54. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 7bis.

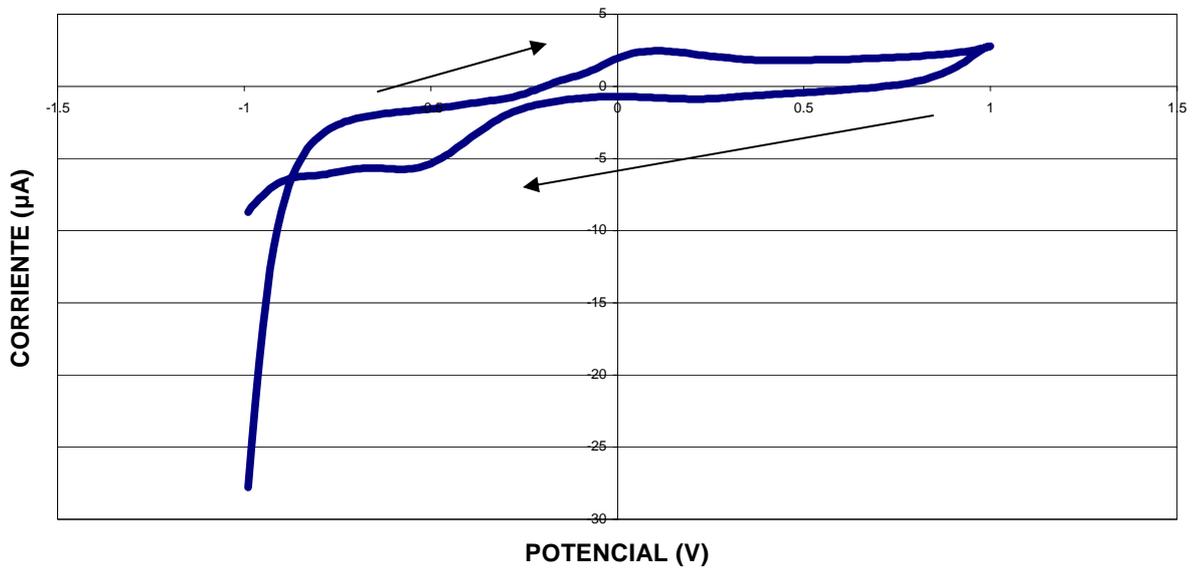


Figura 5.55. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 8bis.

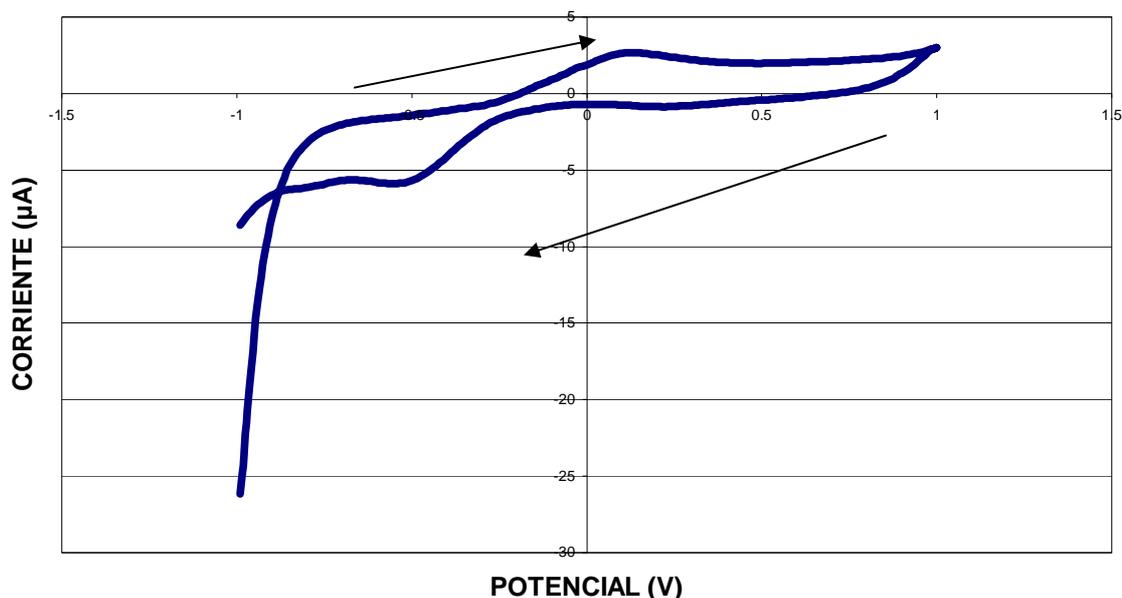


Figura 5.56. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,73\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 8bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

Al igual que ocurría en el primer caso, con esta segunda prueba vuelven a mantenerse las formas y los valores en las nueve gráficas obtenidas. Y además, comparando con las nueve anteriores, se puede apreciar a simple vista que todas son muy similares. Con todo ello, se podía afirmar que la celda aseguraba condiciones de repetitividad para la misma muestra y para muestras iguales con el paso del tiempo.

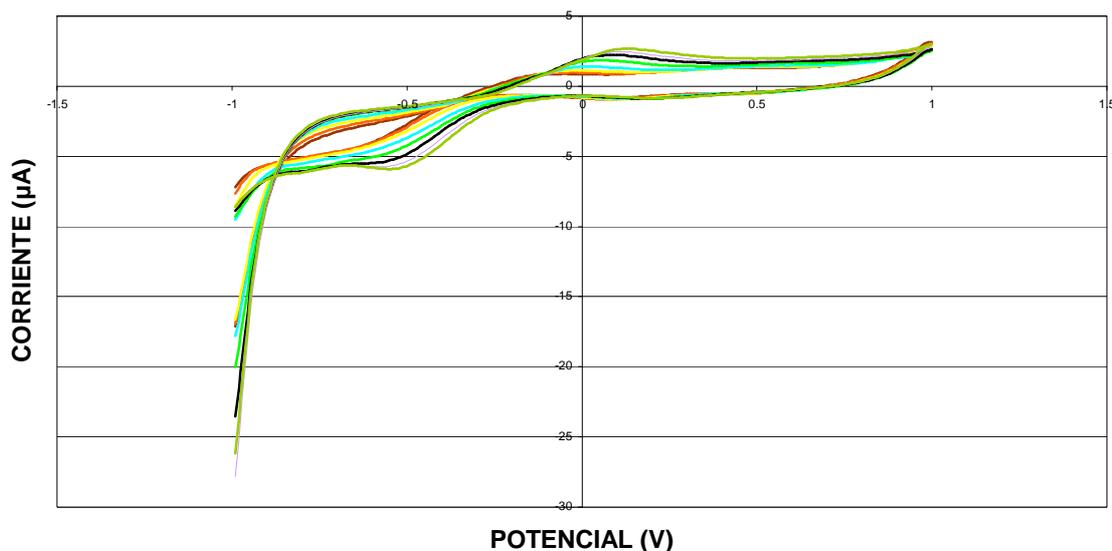


Figura 5.57. Imagen comparativa de las nueve segundas curvas correspondientes a la concentración de $1,73\text{mg/l}$ de oxígeno disuelto.

5.2.7. ELECTRODO DESNUDO. CELDA DE FLUJO. PRUEBA 2,65mg/l.

Se decidió realizar el mismo examen con otra concentración, para ver que las buenas expectativas no habían sido fruto de la causalidad. En esta ocasión la disolución de agua contaba con 2,65mg/l de oxígeno disuelto. Los resultados fueron los siguientes.

- 0.

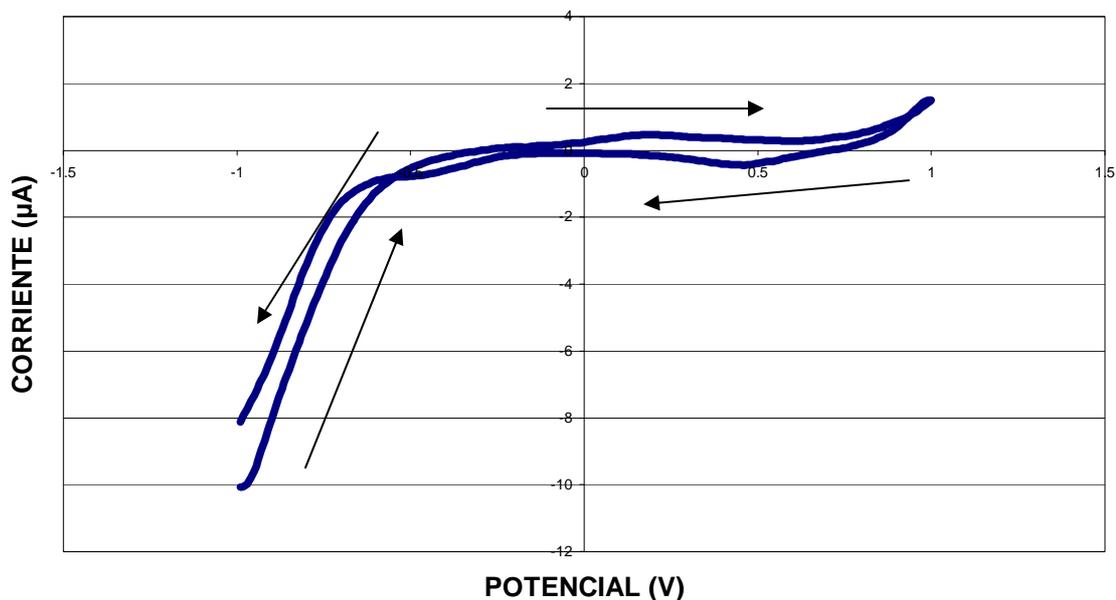


Figura 5.58. Ciclo de Voltametría entre -1 y 1V aplicado a la muestra de 2,65mg/l de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 1.

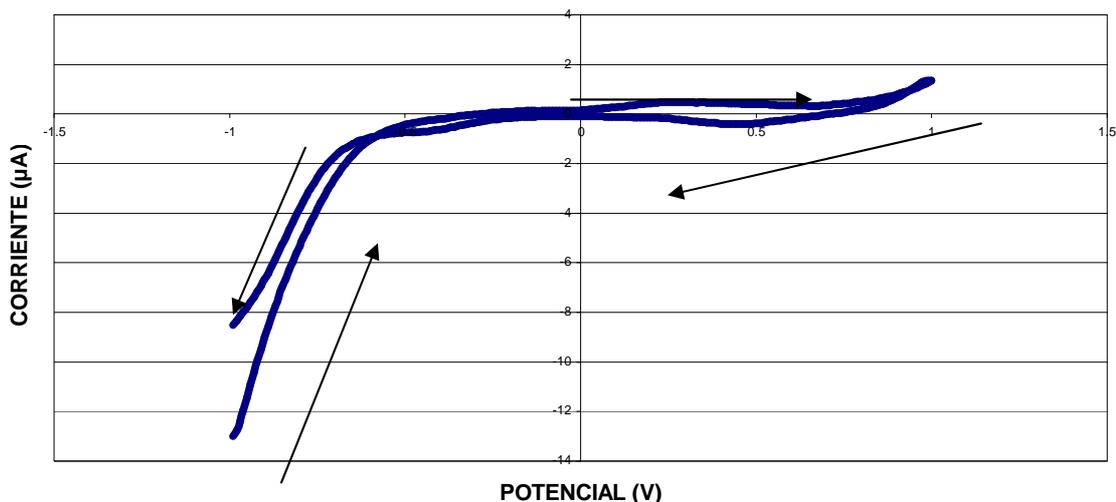


Figura 5.59. Ciclo de Voltametría entre -1 y 1V aplicado a la muestra de 2,65mg/l de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2.

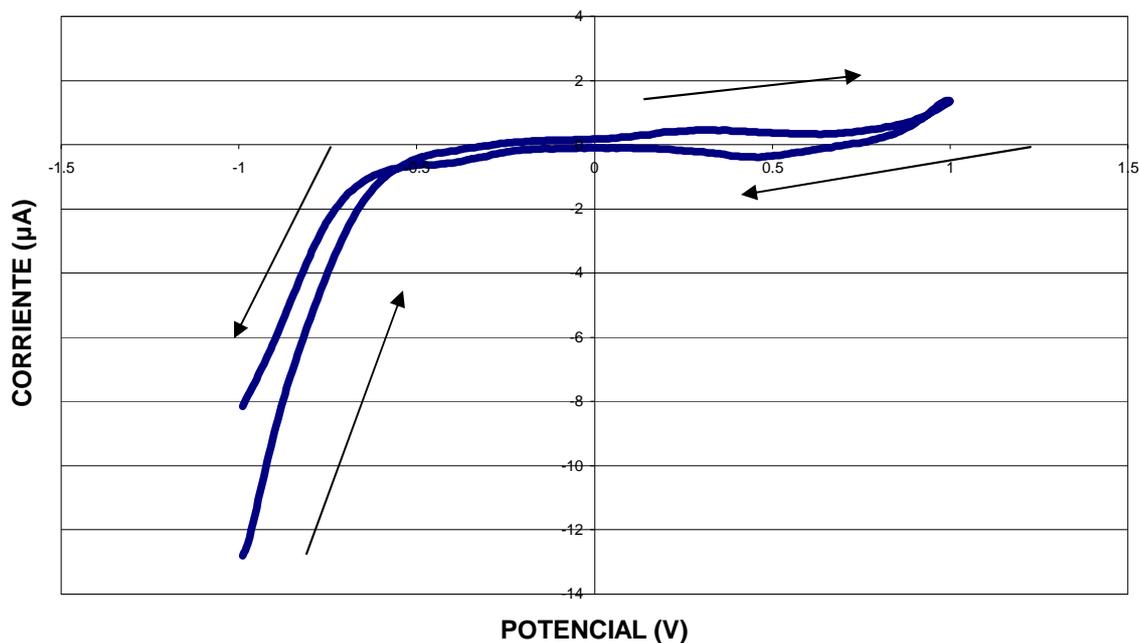


Figura 5.60. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 3.

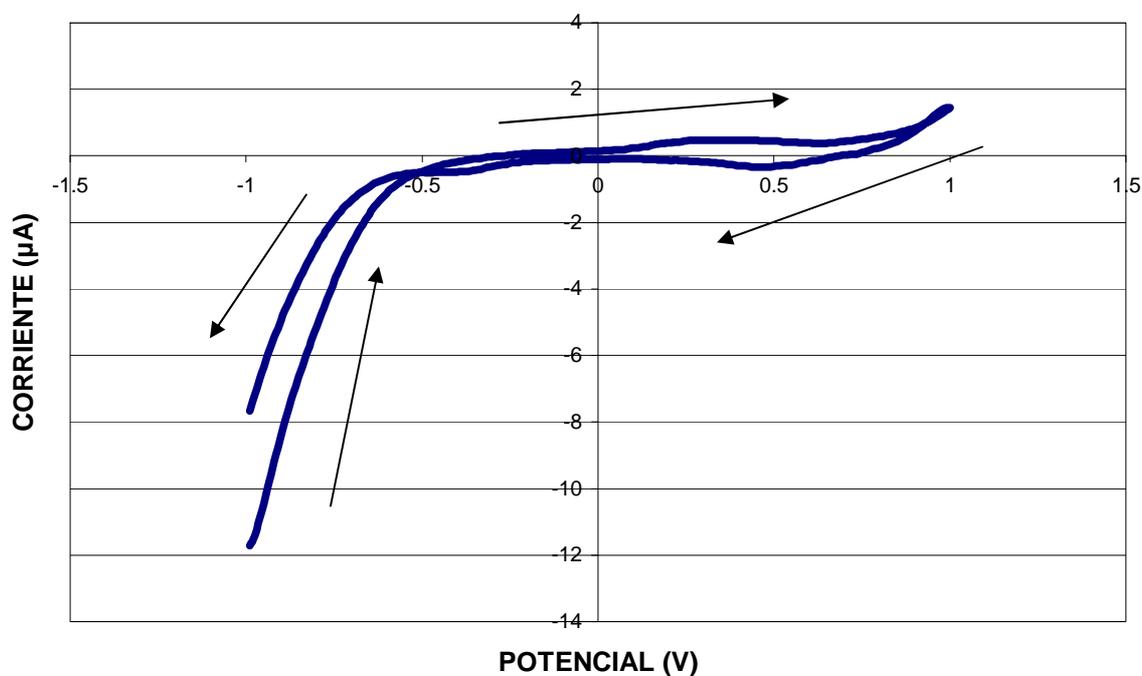


Figura 5.61. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 4.

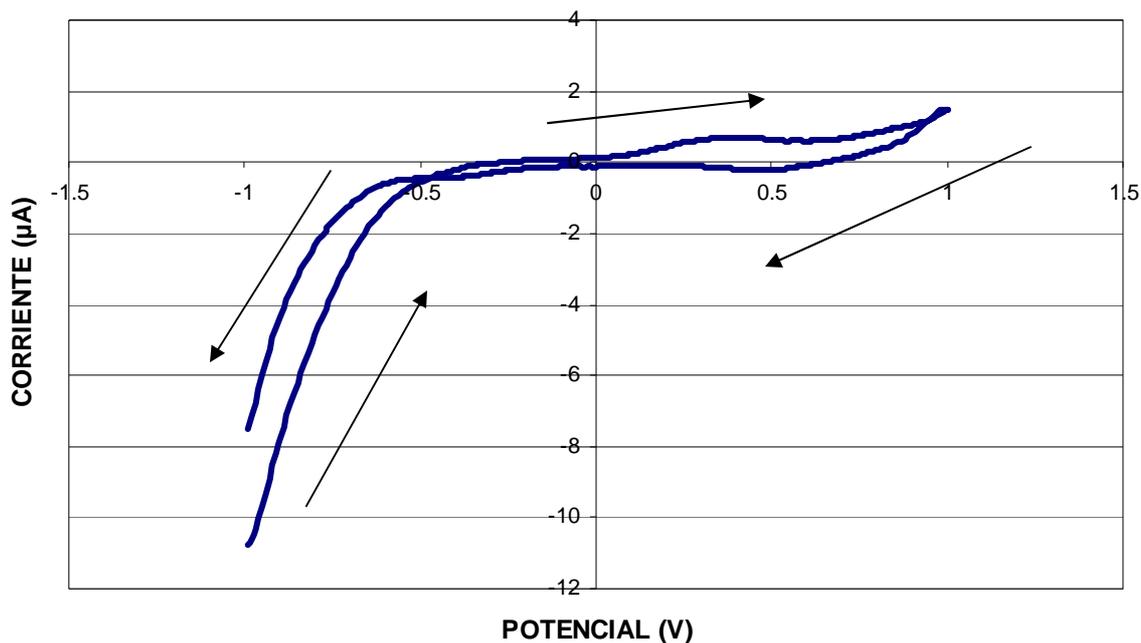


Figura 5.62. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 5.

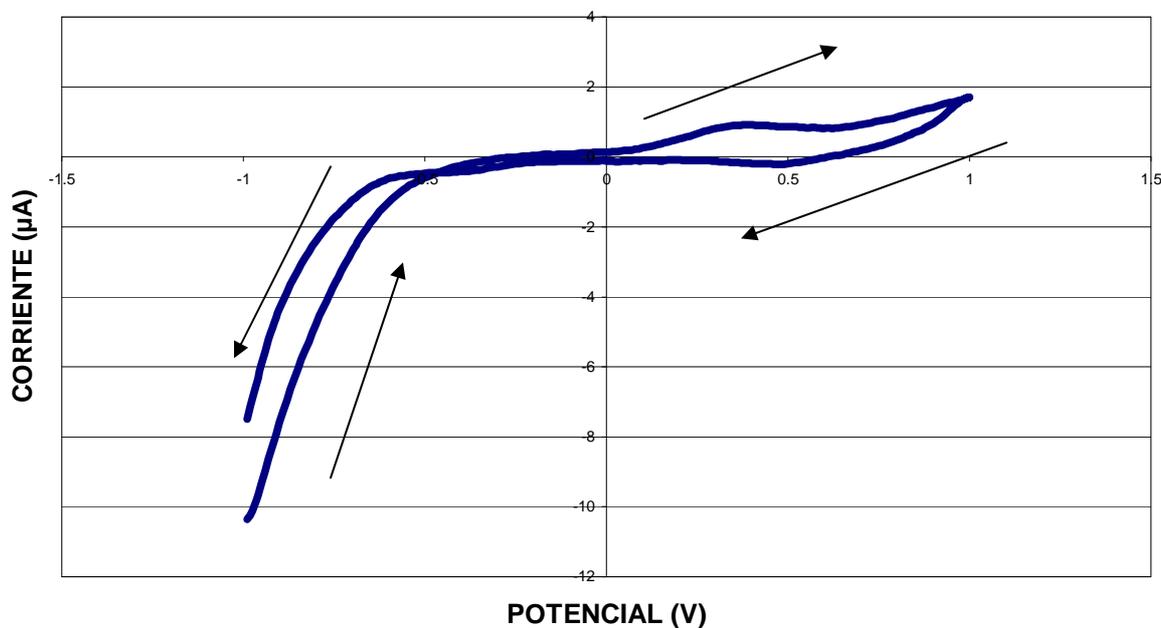


Figura 5.63. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 6.

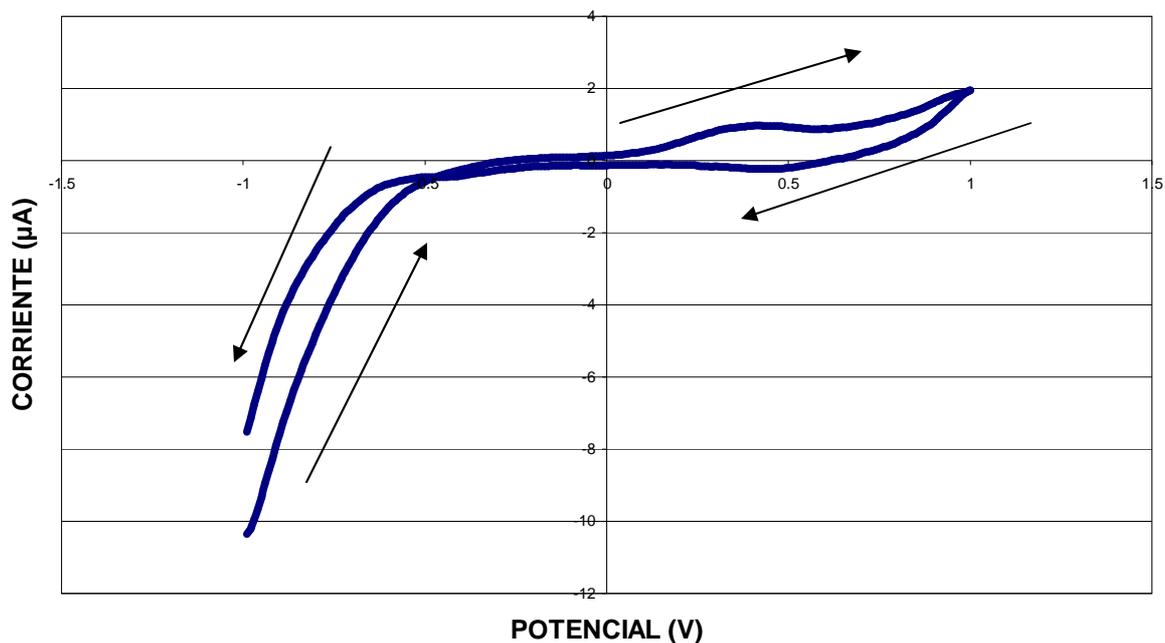


Figura 5.64. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 7.

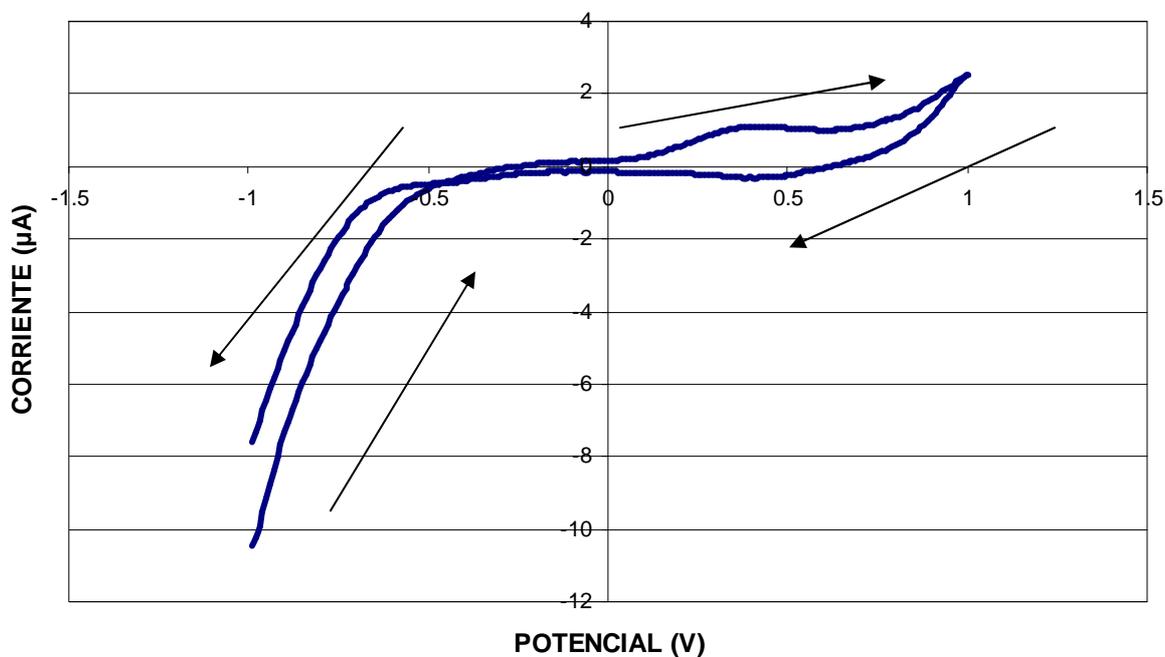


Figura 5.65. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

En este caso, el pico que aparece sobre 1V tiene un valor cercano a los $2\mu\text{A}$ y es prácticamente similar en todos los dibujos. La forma también es análoga para la mayoría de las ocho curvas. Eso sí, cabe destacar que para una mayor concentración de oxígeno disuelto (mayor que $1,73\text{mg/l}$ de la prueba anterior), el pico de corriente presenta un valor menor, a pesar de que la teoría de la voltametría indica lo contrario. Pasados cinco minutos, se volvió a realizar la misma prueba con otra gota procedente de la misma muestra. Los resultados fueron los siguientes.

- 0bis.

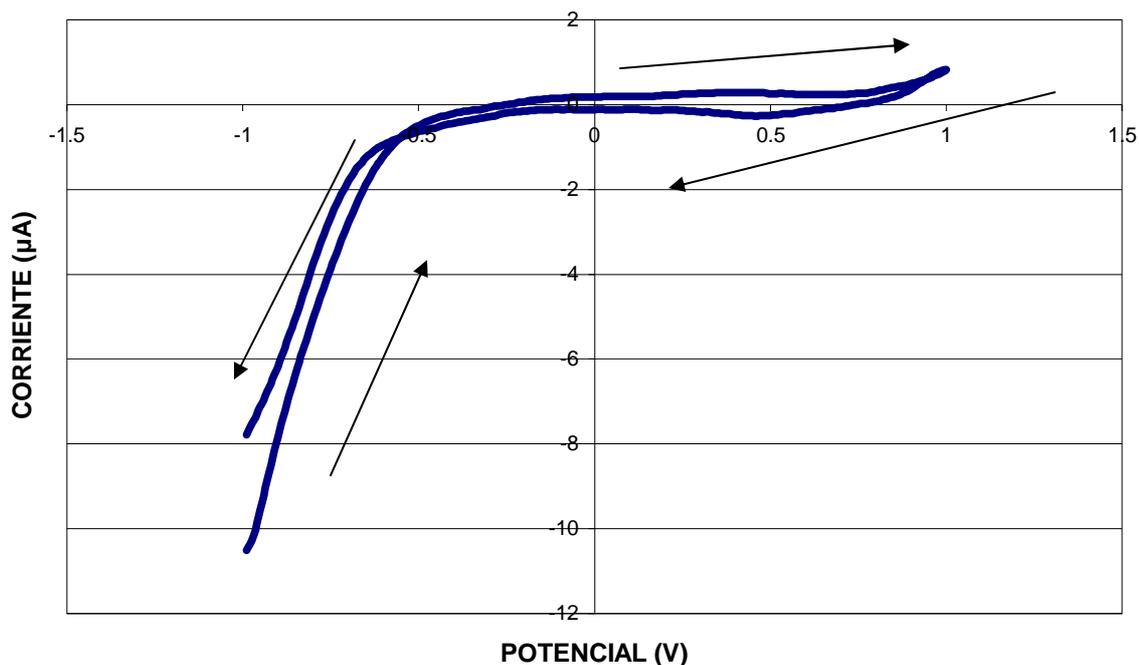


Figura 5.66. Ciclo de Voltametría entre -1 y 1V aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 1bis.

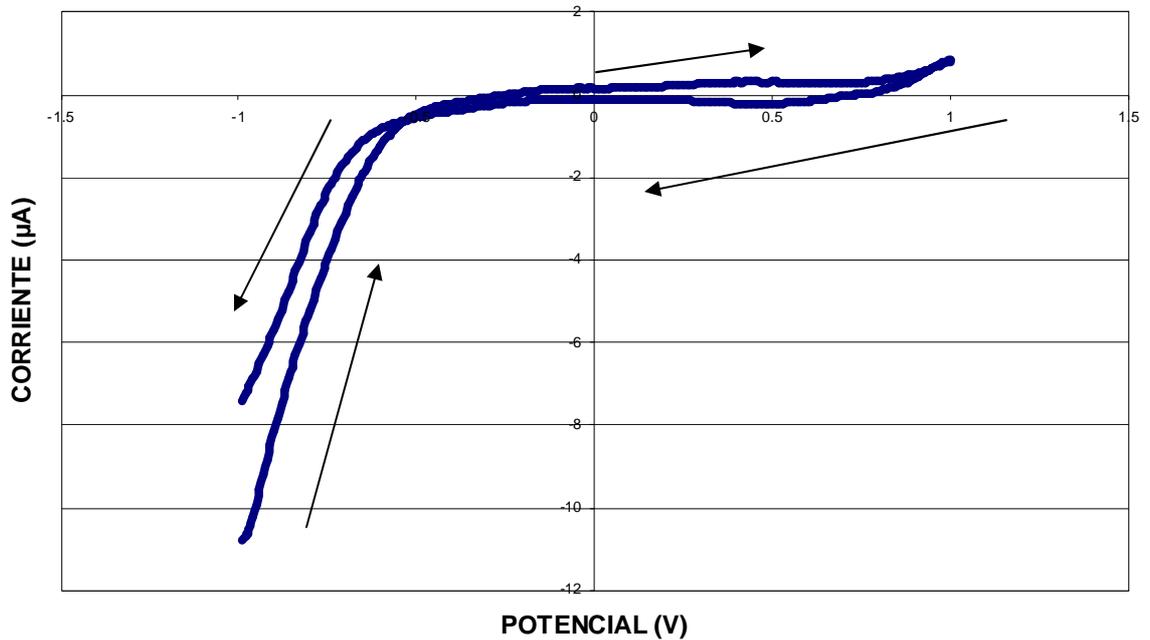


Figura 5.67. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2bis.

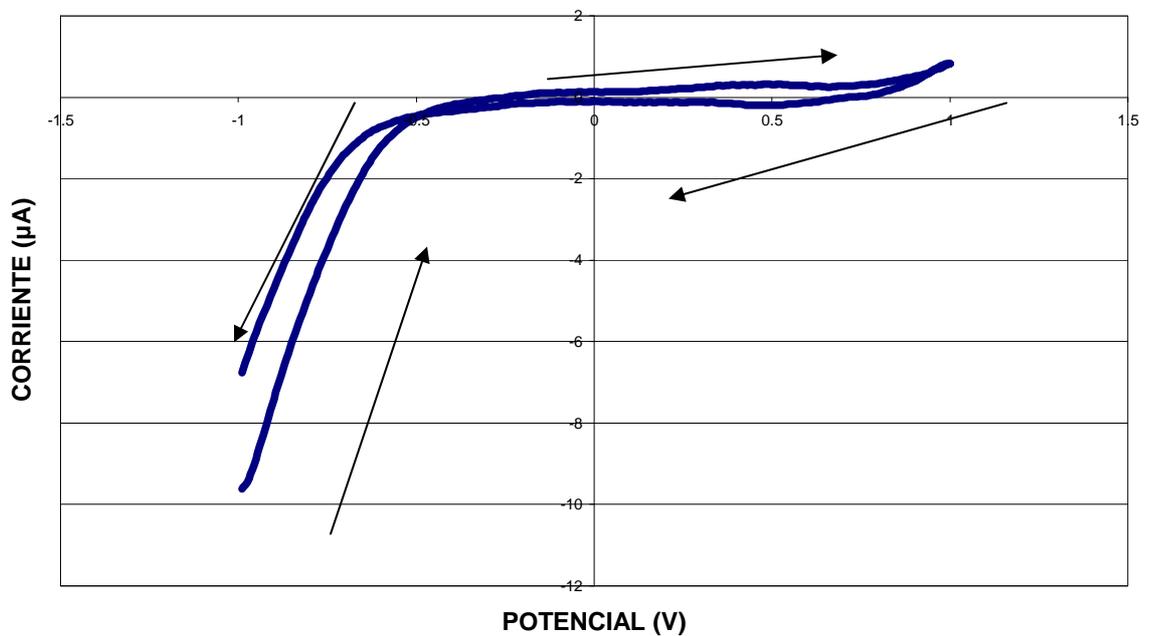


Figura 5.68. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,65\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

En este segundo caso, y para la misma concentración, la forma de estas tres curvas volvía a ser similar a los ocho dibujos anteriores, pero con un valor ligeramente inferior, en torno a $1\mu\text{A}$. Pero entre valores tan pequeños de corriente, apenas se puede decir que haya diferencia, lo que hace pensar que con la celda de flujo y con las condiciones correctas en cuanto al vacío se refiere, se mantiene la repetitividad en las pruebas.

5.2.8. ELECTRODO DESNUDO. CELDA DE FLUJO. PRUEBA 3,66mg/l.

Tras las buenas sensaciones de las dos pruebas anteriores, se pasó a realizar una última prueba con una concentración ligeramente superior. El proceso y la técnica fueron los mismos. Y los resultados fueron los siguientes:

- 1.

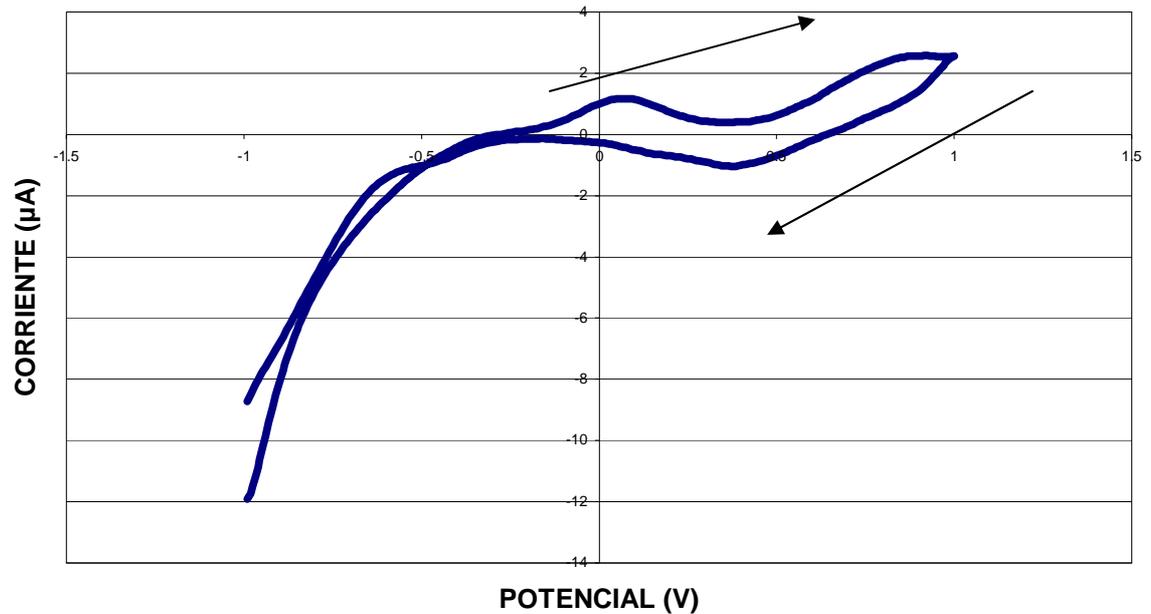


Figura 5.69. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2.

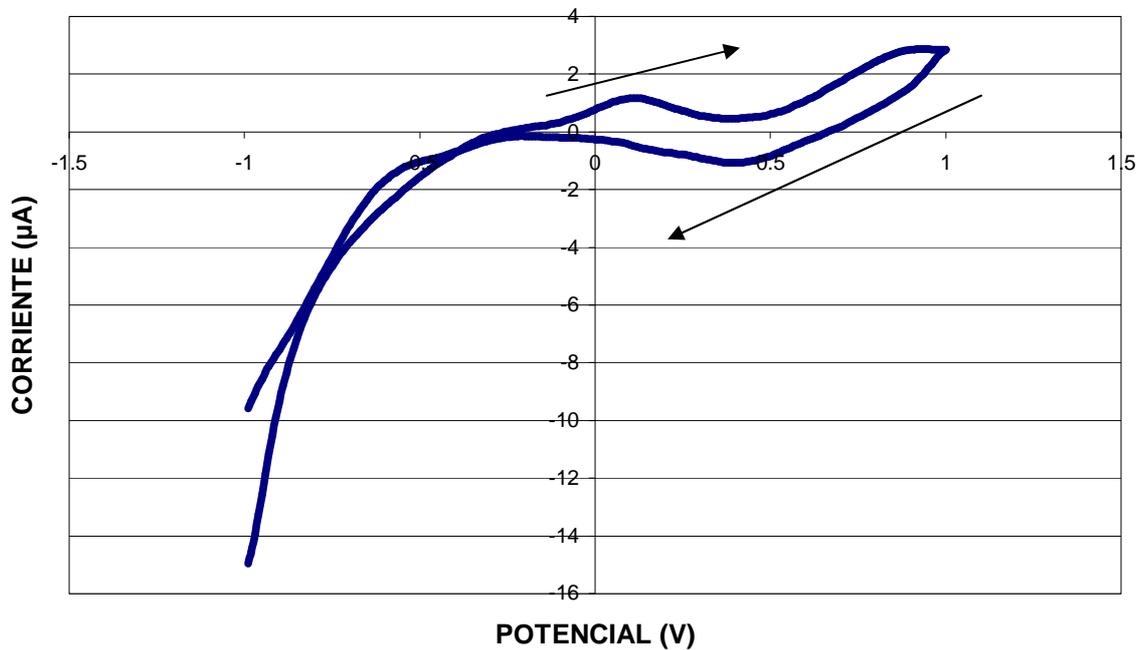


Figura 5.70. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 3.

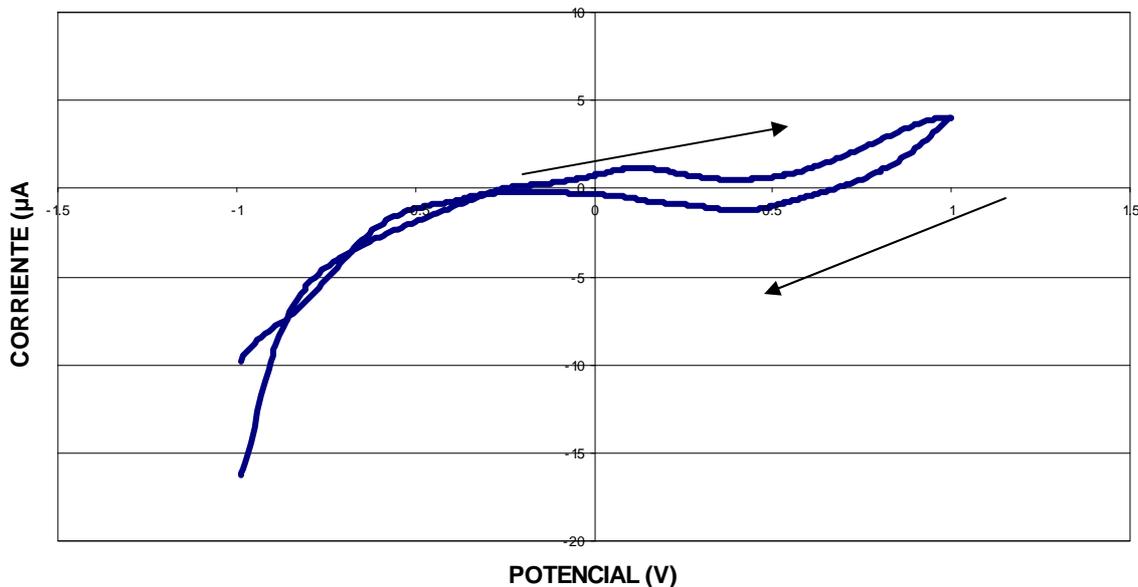


Figura 5.71. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 4.

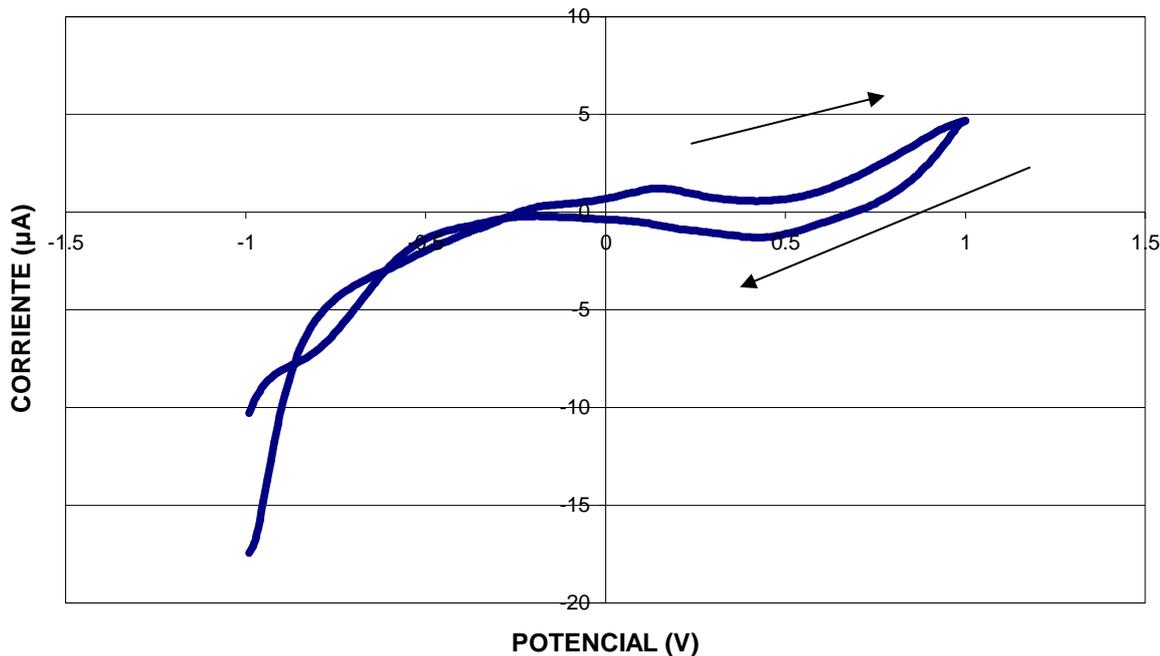


Figura 5.72. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 5.

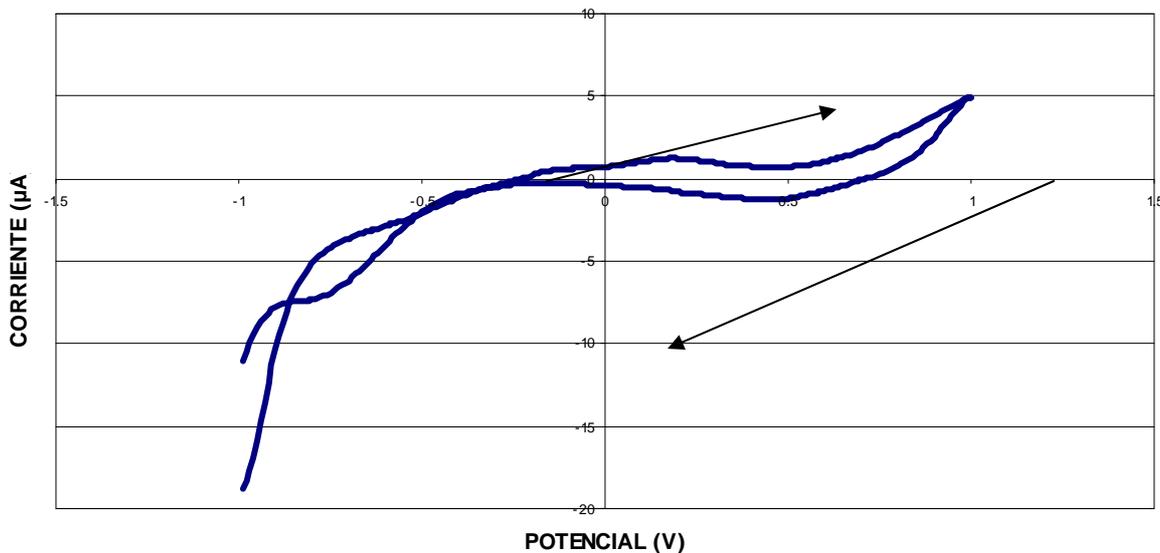


Figura 5.73. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 6.

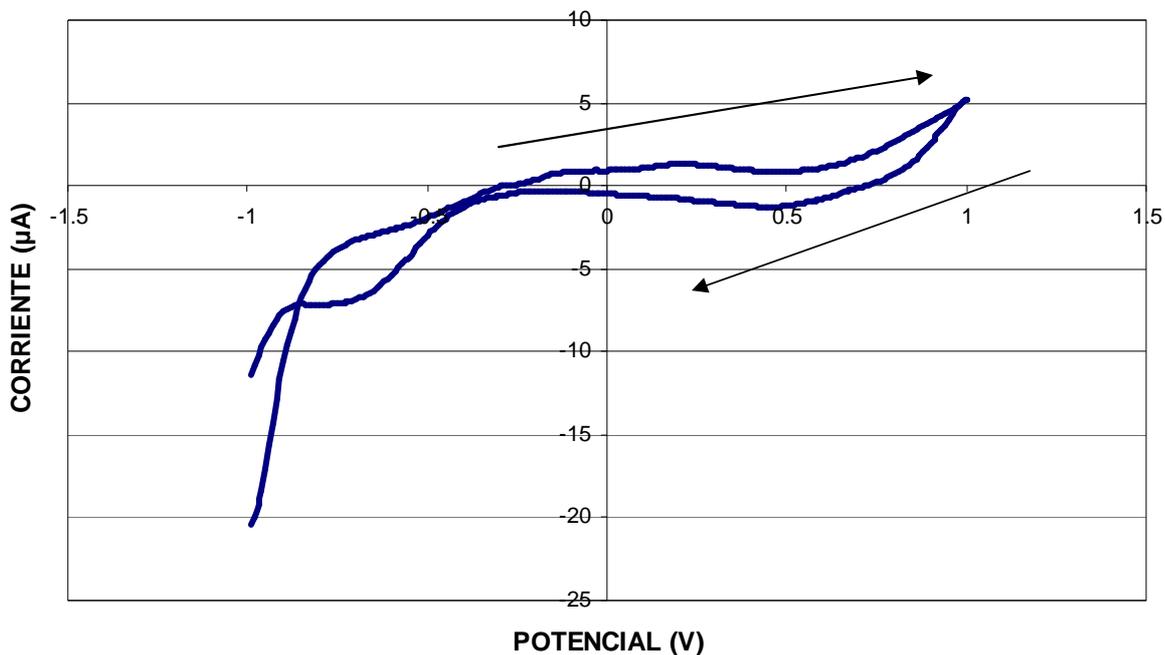


Figura 5.74. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 7.

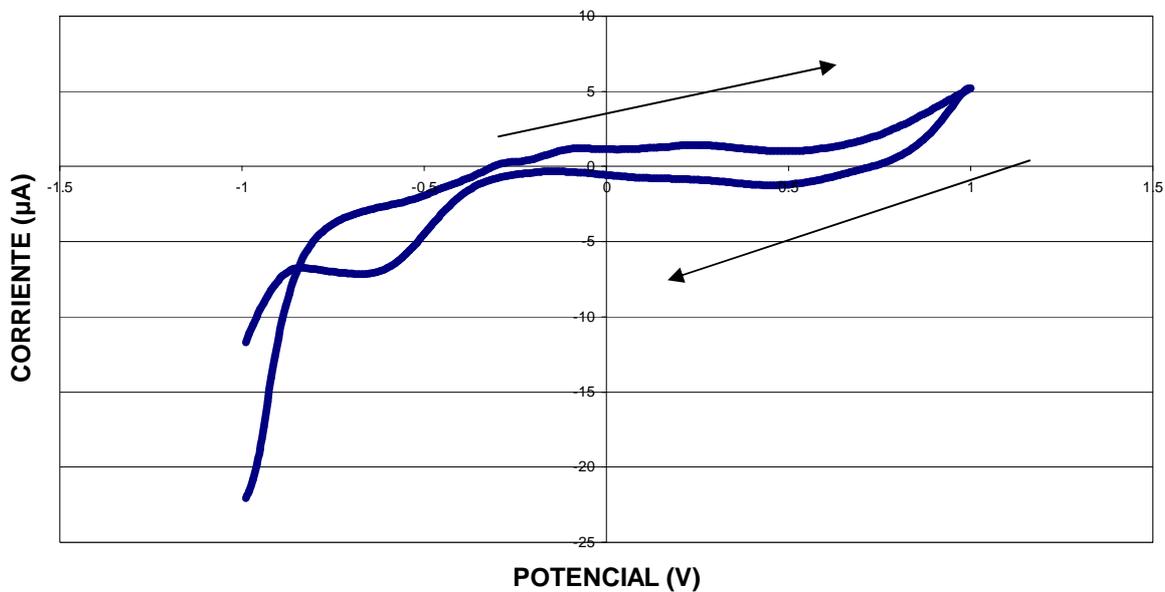


Figura 5.75. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 8.

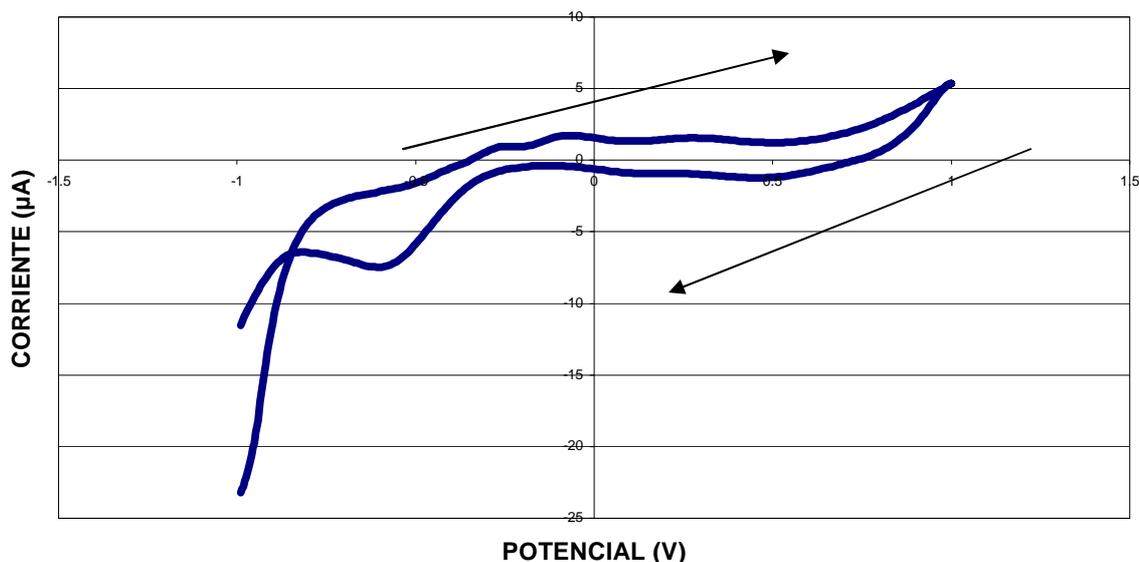


Figura 5.76. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 8 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

Se puede apreciar que en los ocho dibujos la forma es prácticamente la misma, presentando un valor en torno a unos $5\mu\text{A}$ en el punto de $1V$. Sólo en las tres primeras gráficas, ese último valor se queda ligeramente corto, pero una vez que la prueba se estabiliza, la diferencia entre una y otra es inexistente. En esta ocasión, al volver a aumentar la concentración de oxígeno disuelto, los valores de corriente sí que son superiores al caso anterior, de acuerdo con la teoría general. Como reflejo de lo explicado, la siguiente gráfica comparativa.

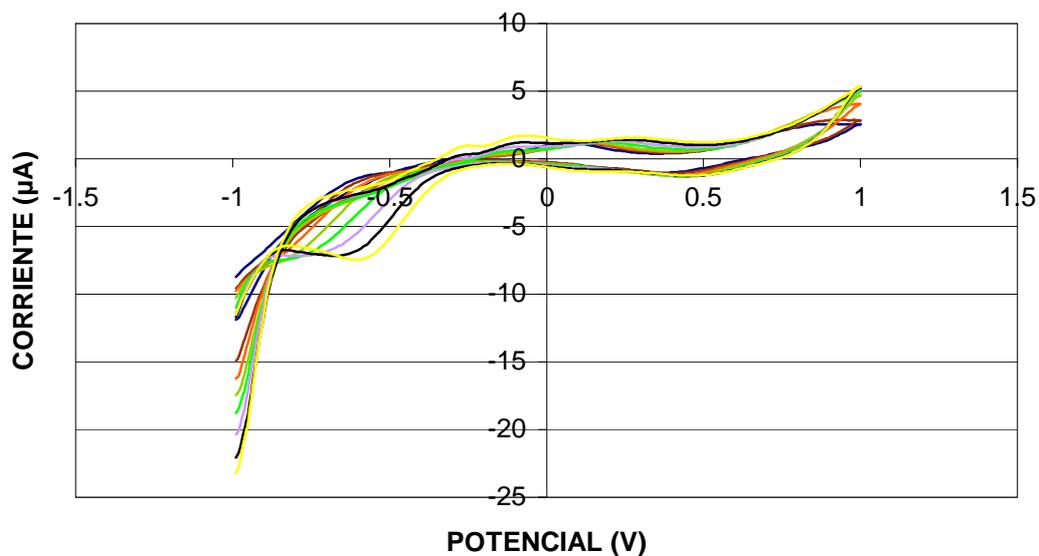


Figura 5.77. Imagen comparativa de las ocho primeras curvas correspondientes a la concentración de $3,66\text{mg/l}$ de oxígeno disuelto para el electrodo desnudo.

Transcurridos cinco minutos, y con una muestra de la misma concentración, volvió a repetir el mismo examen. Los resultados fueron los siguientes:

- 1bis.

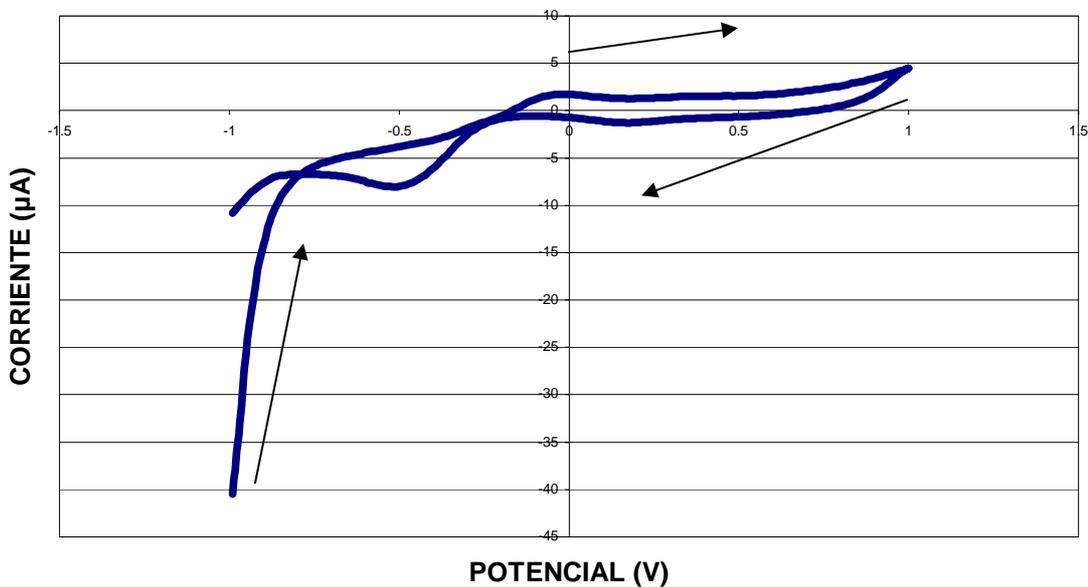


Figura 5.78. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 2bis.

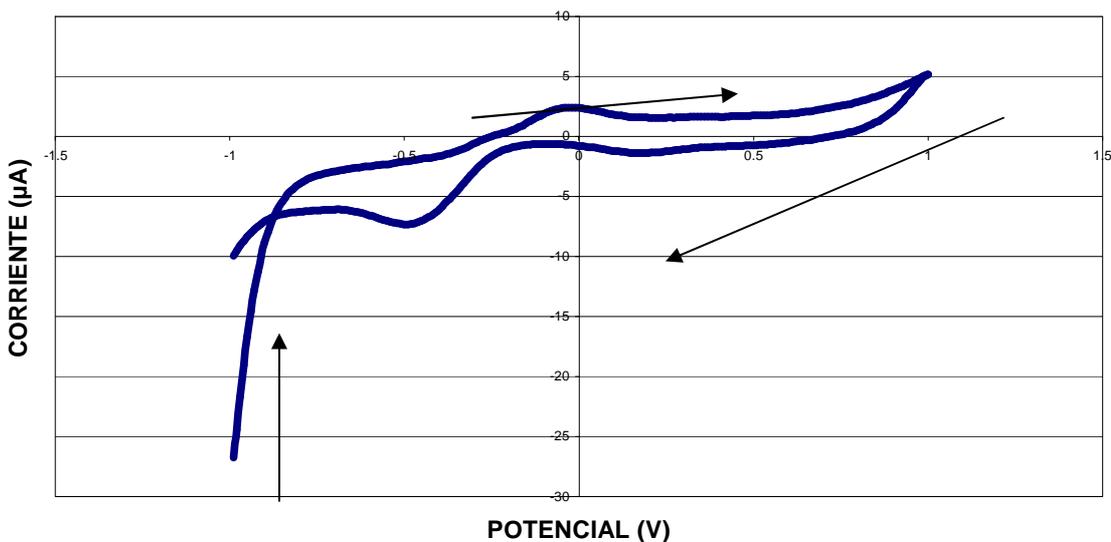


Figura 5.79. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 3bis.

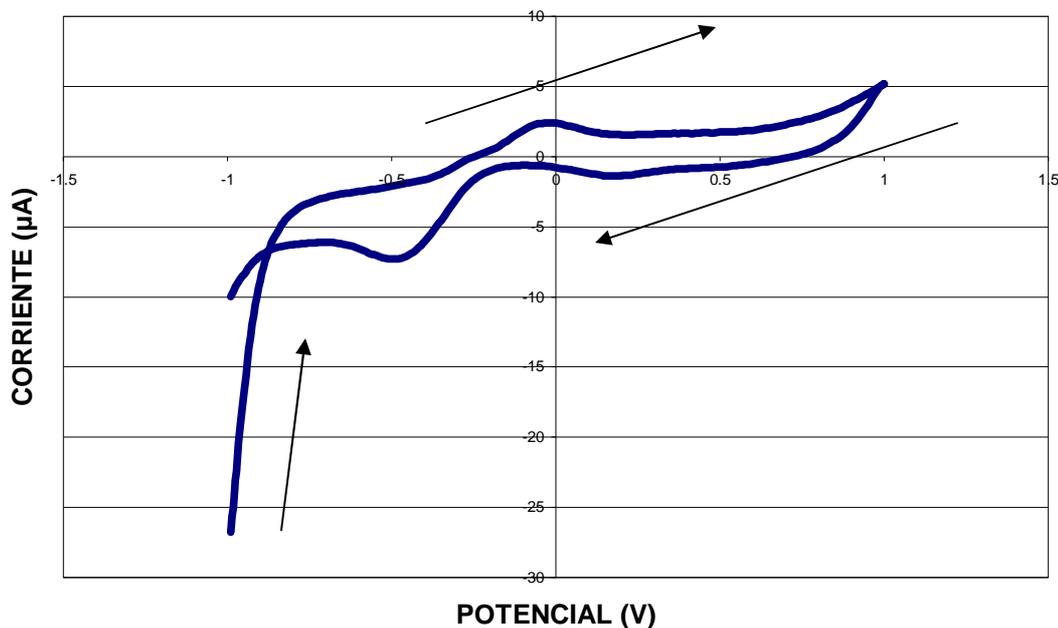


Figura 5.80. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 4bis.

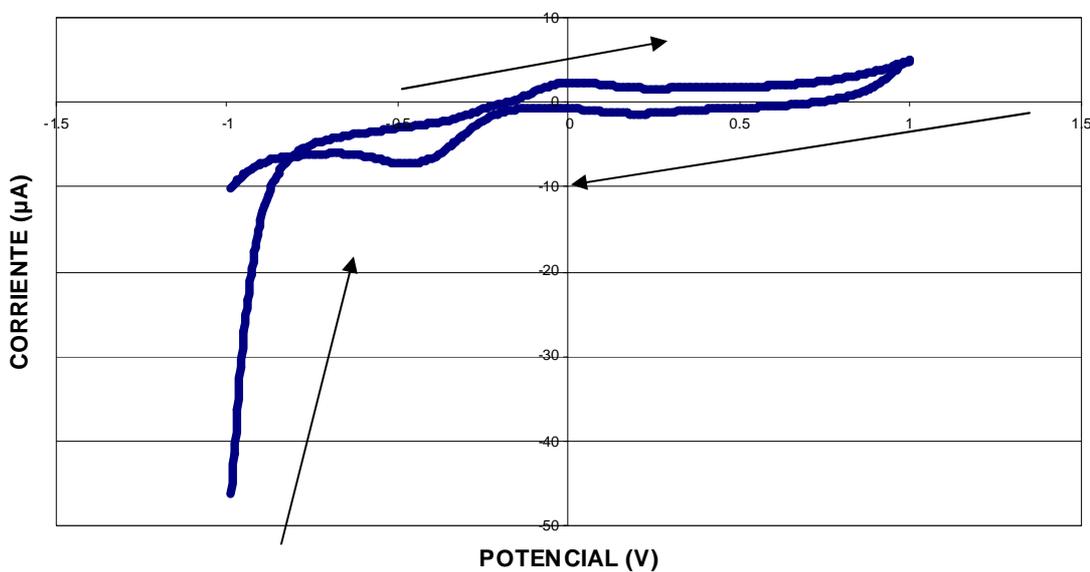


Figura 5.81. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 5bis.

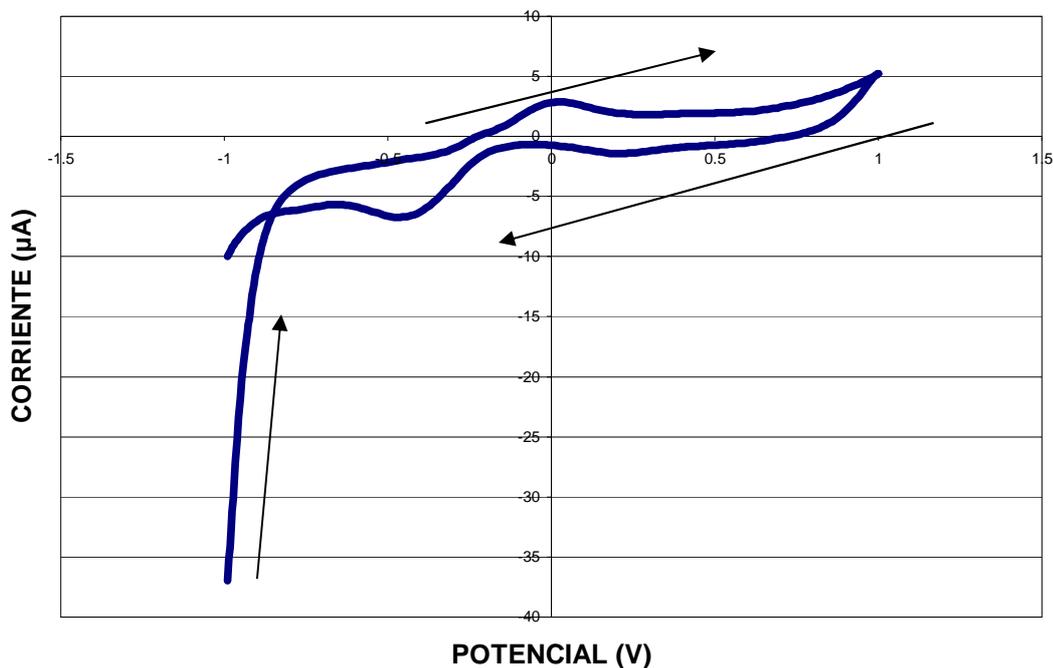


Figura 5.82. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 6bis.

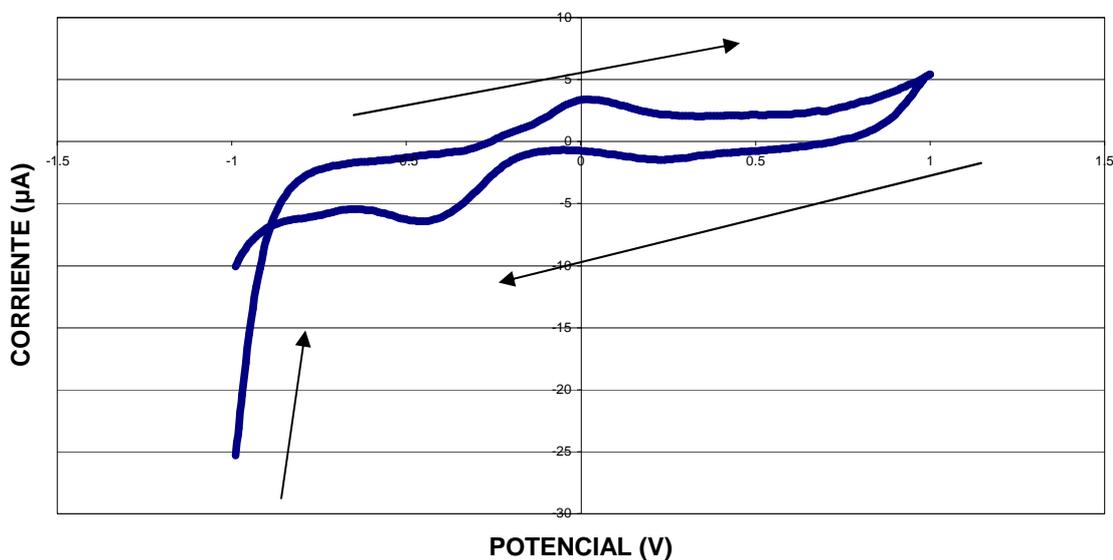


Figura 5.83. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 7bis.

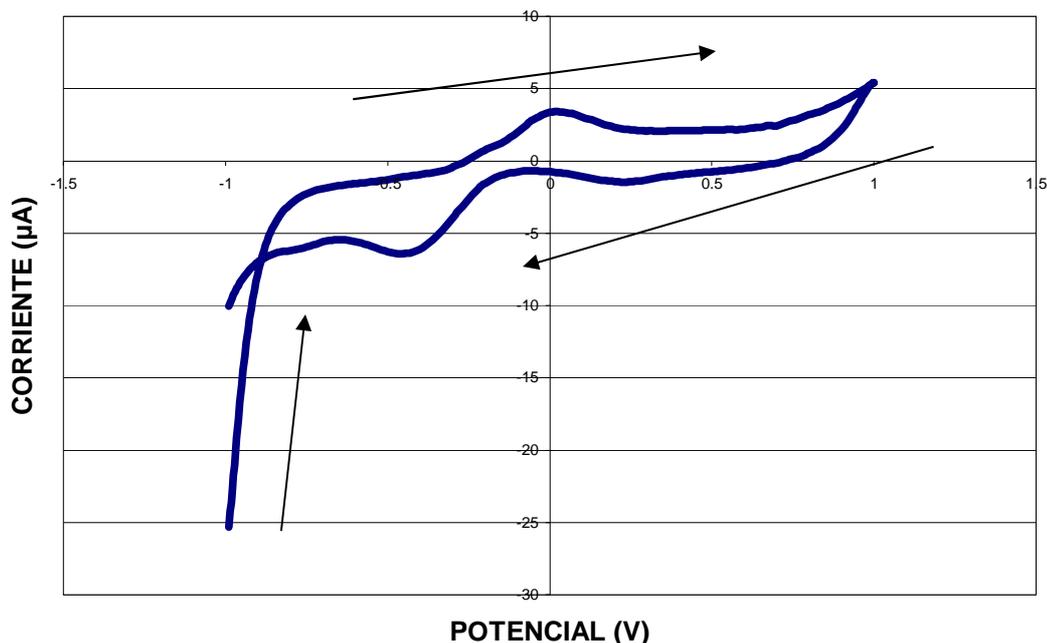


Figura 5.84. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

- 8bis.

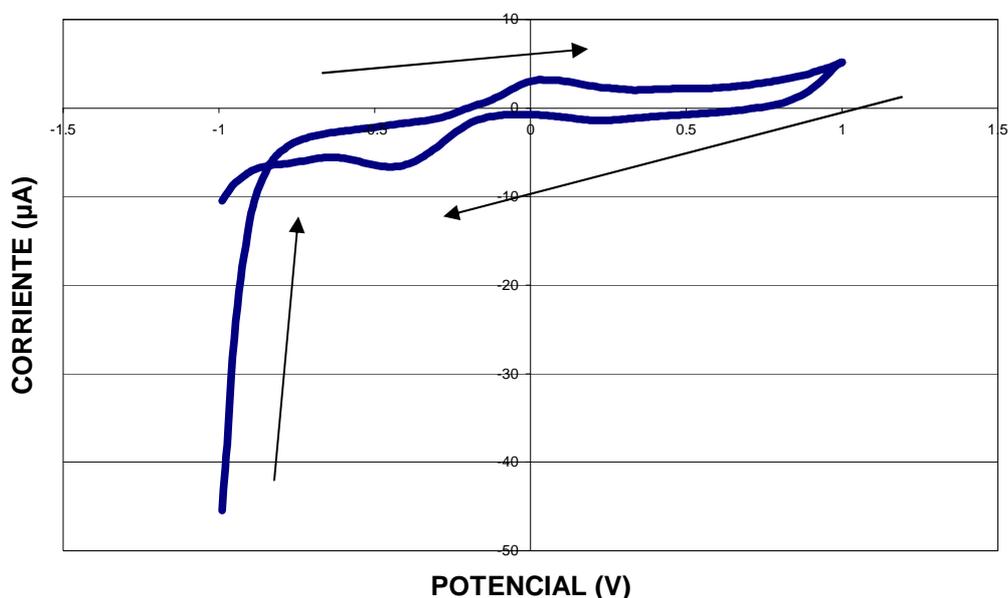


Figura 5.85. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 8bis de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

De nuevo, todas las gráficas presentan la misma distribución y los mismos valores de corriente, con un pico en el punto de 1V de $5\mu\text{A}$. Hasta los picos que aparecen se presentan en los mismos valores de potencial. Con todo ello, las vibraciones eran buenas. La línea de trabajo era la correcta. Como reflejo, la siguiente gráfica uniendo las ocho gráficas anteriores.

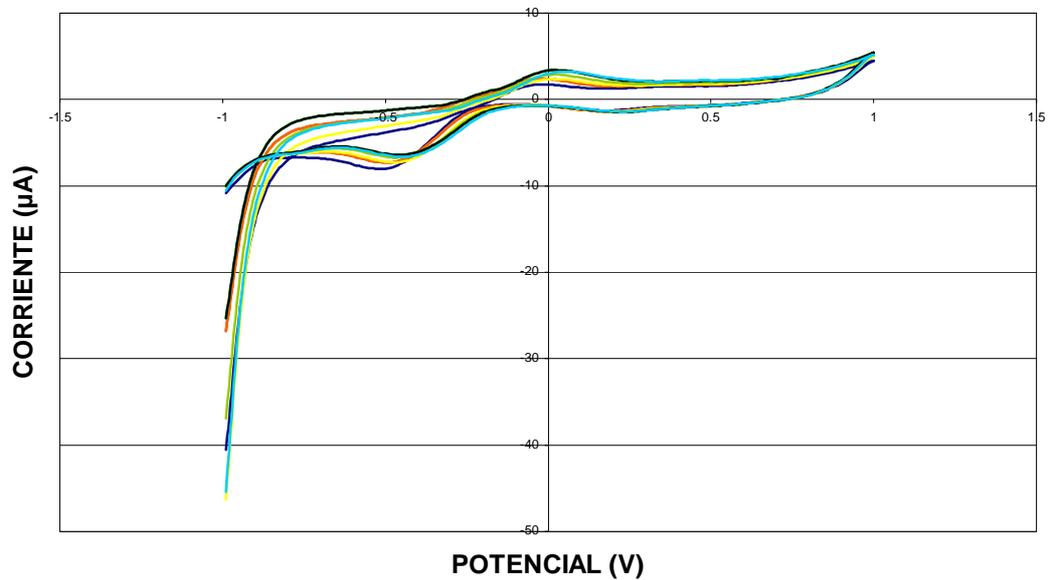


Figura 5.86. *Imagen comparativa de las ocho segundas curvas correspondientes a la concentración de 3,66mg/l de oxígeno disuelto para el electrodo desnudo.*

No obstante, se decidió realizar una última prueba con el electrodo de oro desnudo, aumentando los límites del ciclo de Voltametría hasta -2 y $2V$ respectivamente, para comprobar si se estaba perdiendo algo importante más allá de lo realizado hasta ahora. La gráfica correspondiente mostró lo siguiente:

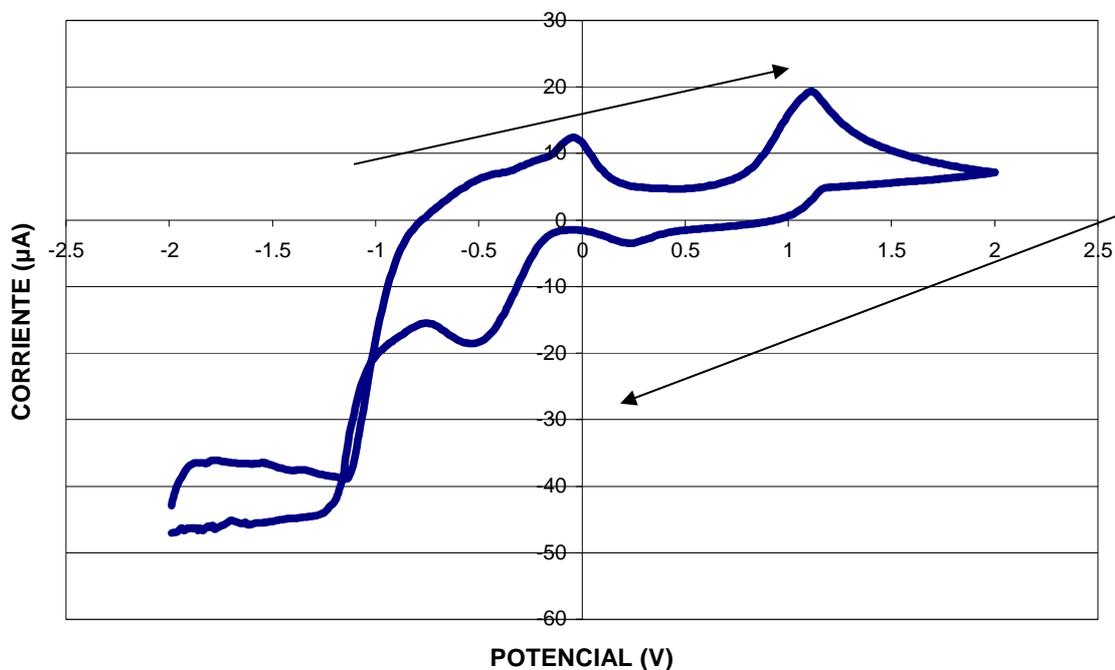


Figura 5.87. Ciclo de Voltametría entre -2 y $2V$ aplicado a la muestra de $3,66\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen especial de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo desnudo de oro.

Al comenzar antes el proceso de oxidación-reducción, las reacciones que ocurren son distintas, dando lugar a distintos resultados y por lo tanto, a distintas formas y distintos valores en la corriente. Así que se consideró que no era algo que tomar como comparación, ya que al cambiar las condiciones del proceso, todo había cambiado.

5.3 ELECTRODEPOSICIÓN 2.

5.3.1. ELECTRODO E. PRUEBA 3,42.

Cogiendo uno de los electrodos que más valor presentaban en las primeras pruebas, el electrodo E, se decidió realizar una primera prueba para ver si continuaba la repetitividad de los exámenes realizados con el electrodo desnudo. Se cogió una concentración aleatoria, 3,42 mg/l, y se aplicó el ciclo de voltametría. Los resultados fueron los siguientes:

- 0.

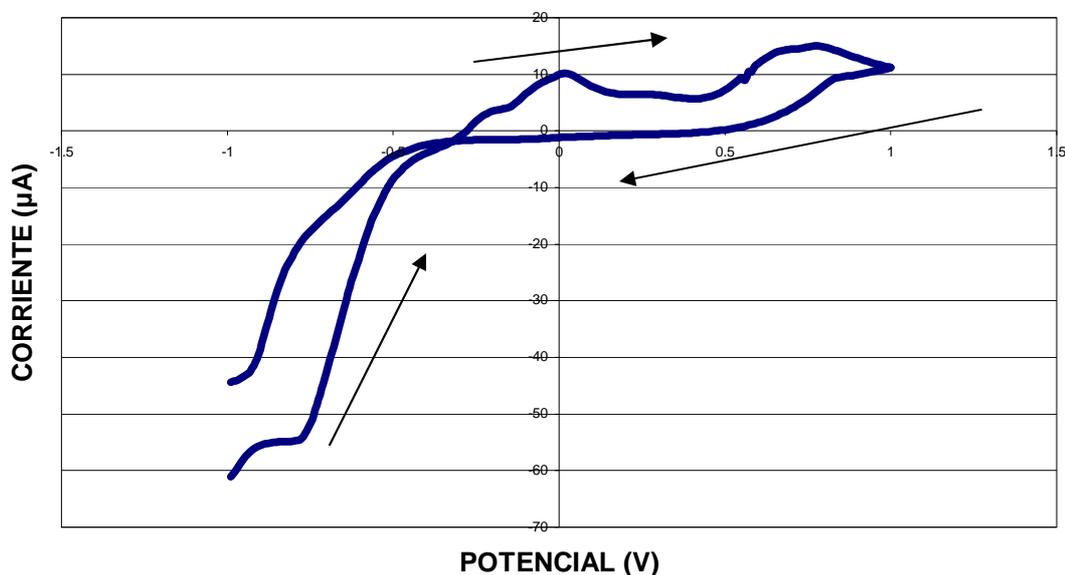


Figura 5.88. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,42\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado.

- 1.

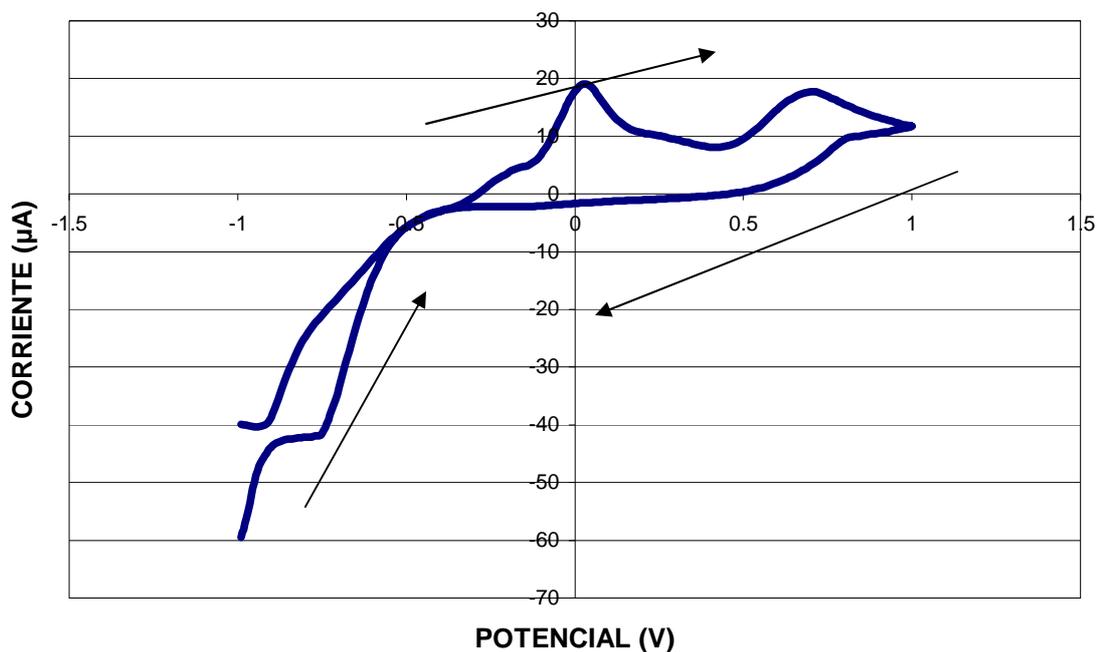


Figura 5.89. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,42\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado.

- 2.

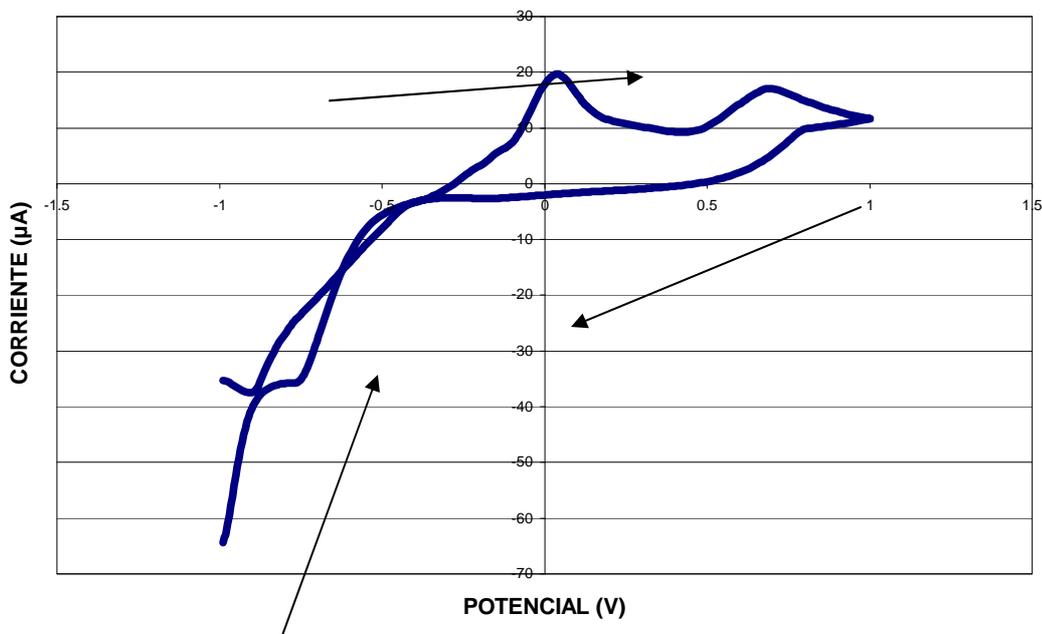


Figura 5.90. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,42\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado.

- 3.

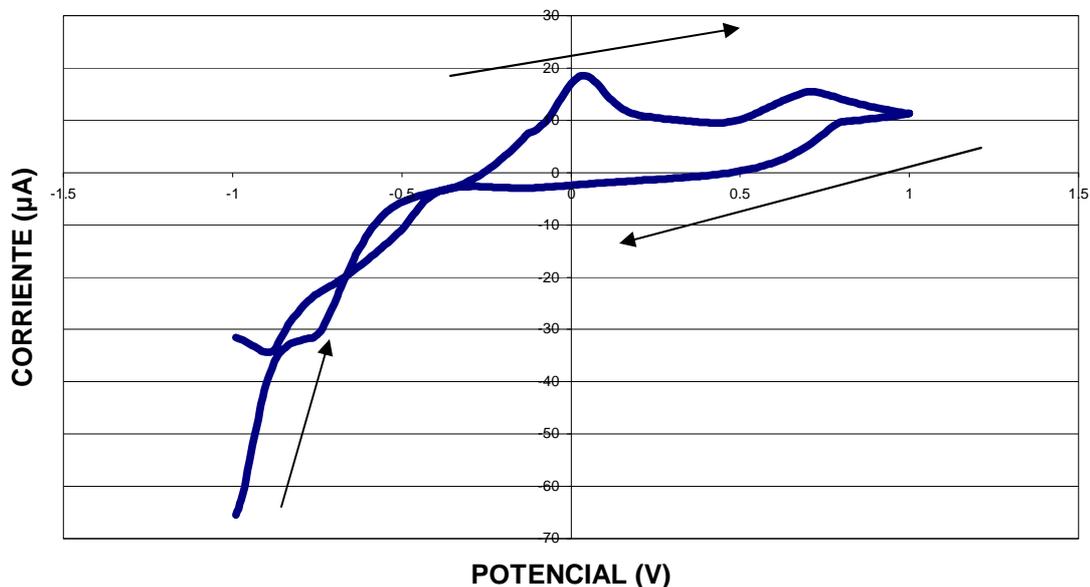


Figura 5.91. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,42\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado.

Se puede apreciar que todas las gráficas correspondientes a la misma concentración presentan una forma análoga, con un pico de corriente en el potencial de $0V$ con un valor aproximado de unos $20\mu A$. La repetitividad de las pruebas hacía pensar en buenas perspectivas. Como reflejo de esta última reflexión, se adjunta una gráfica en la que a simple vista se ve lo explicado.

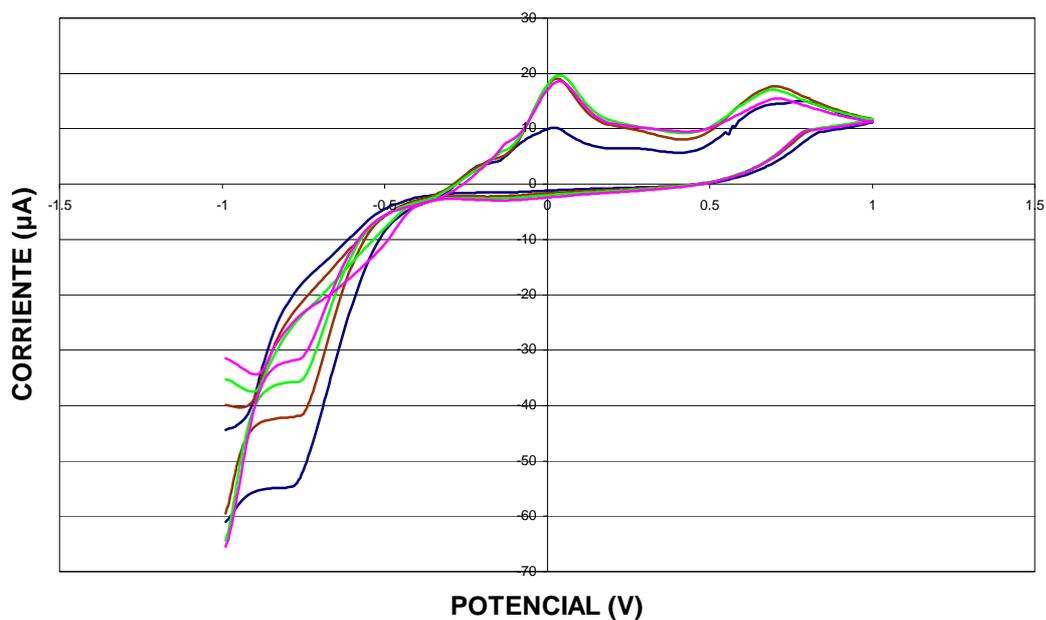


Figura 5.92. Imagen comparativa de las cuatro curvas correspondientes a la concentración de 3,42mg/l de oxígeno disuelto para el electrodo E de la electrodeposición 2.

5.3.2. ELECTRODO A. PRUEBAS 0,89 2,21 2,30 2,35 mg/l.

En segundo lugar, se tomó el electrodo nombrado con la letra A, y sin ninguna intención de llegar a una calibración, se aplicaron varias pruebas de voltametría a diversas concentraciones, para verificar la evolución y la coherencia de los resultados. Sería un paso previo a la búsqueda definitiva del sensor de oxígeno disuelto. En las pruebas de voltametría inmediatas a la electrodeposición el electrodo A no había merecido los mejores resultados, con un valor de corriente bastante inferior al electrodo E, por ejemplo. Lo que se obtuvo fue lo siguiente:

- 0,89mg/l.

- 0.

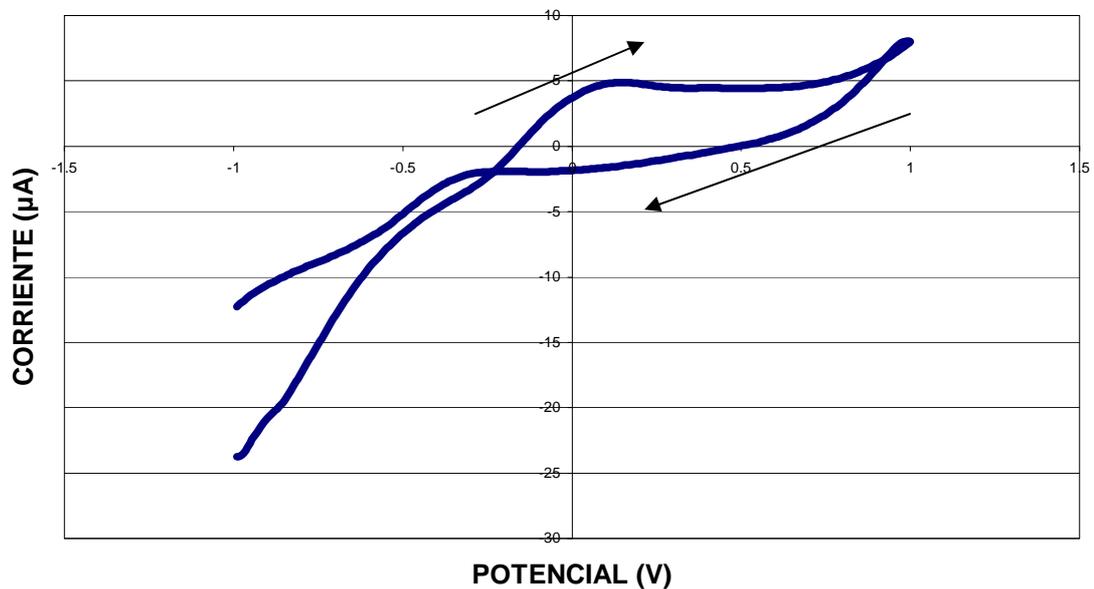


Figura 5.93. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 1.

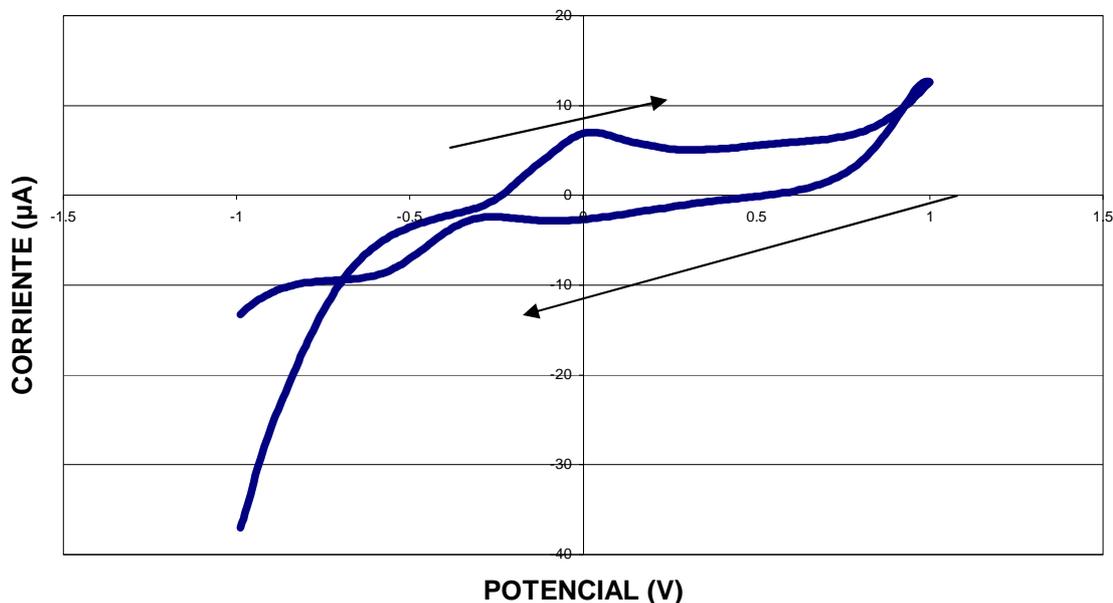


Figura 5.94. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 2.

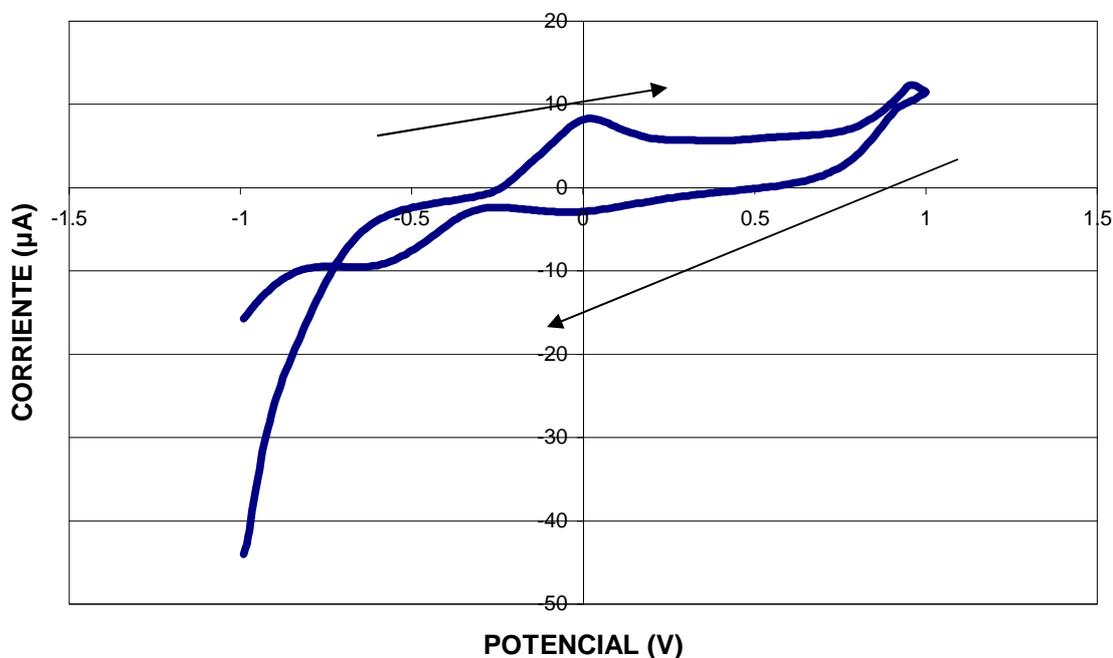


Figura 5.95. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 3.

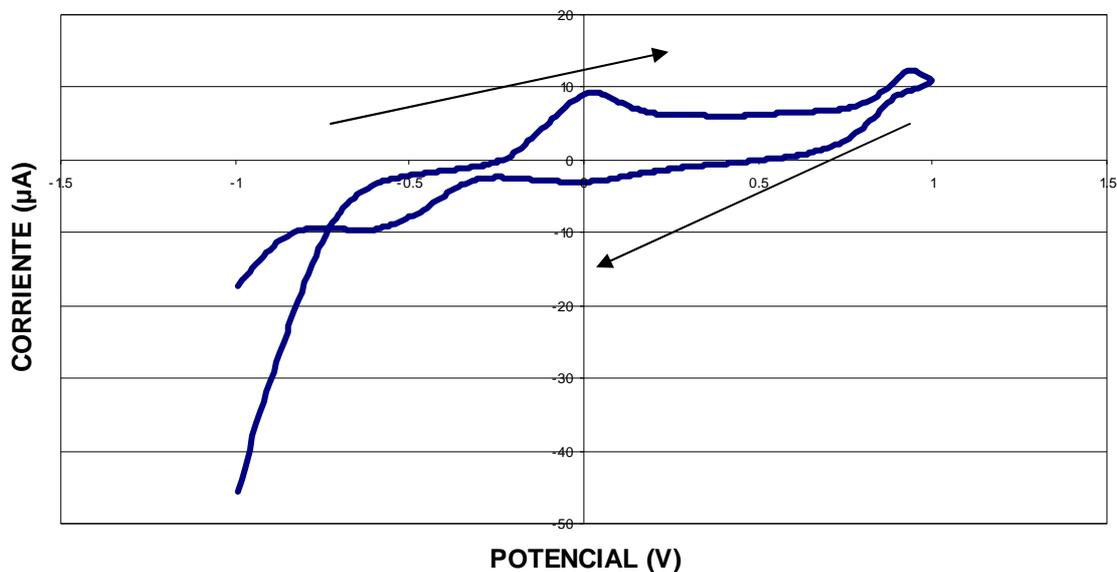


Figura 5.96. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 4.

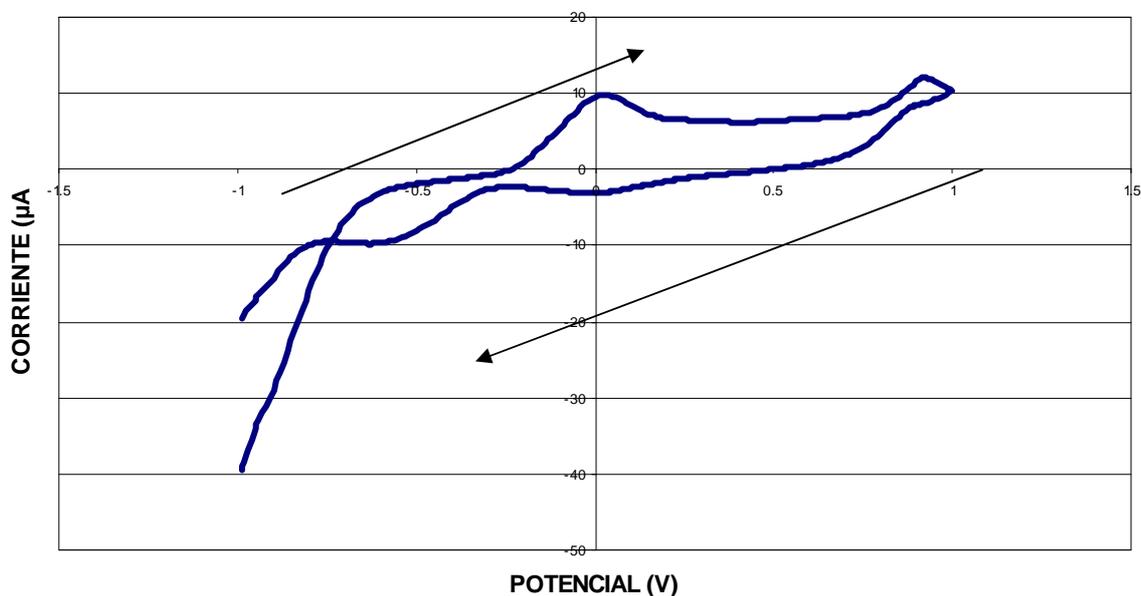


Figura 5.97. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 5.

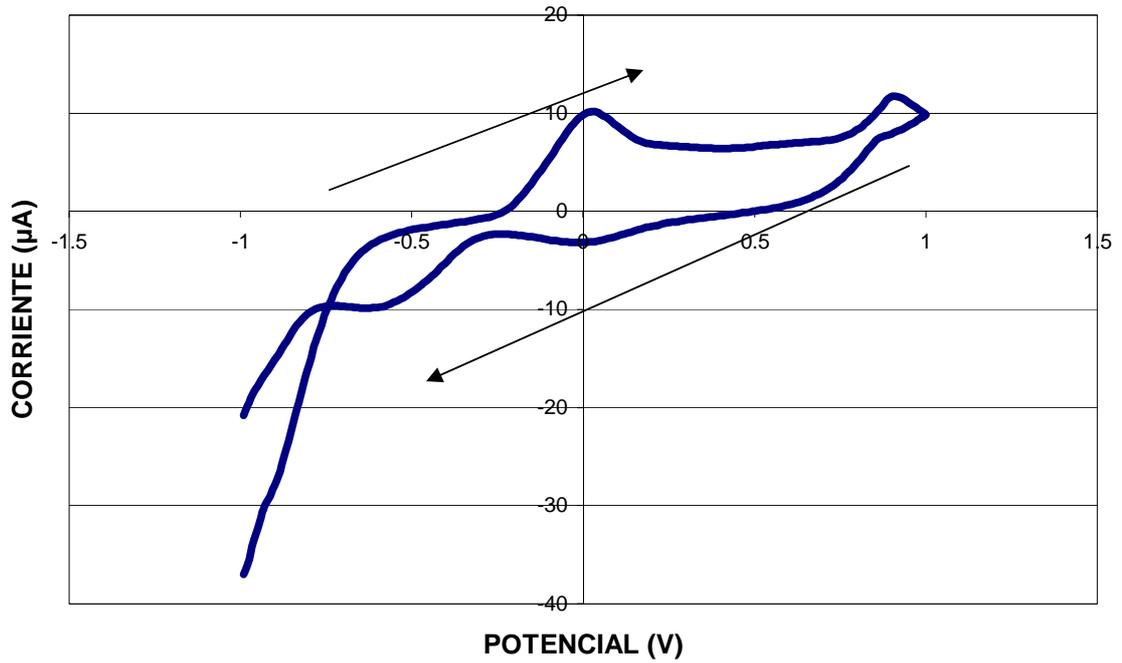


Figura 5.98. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 6.

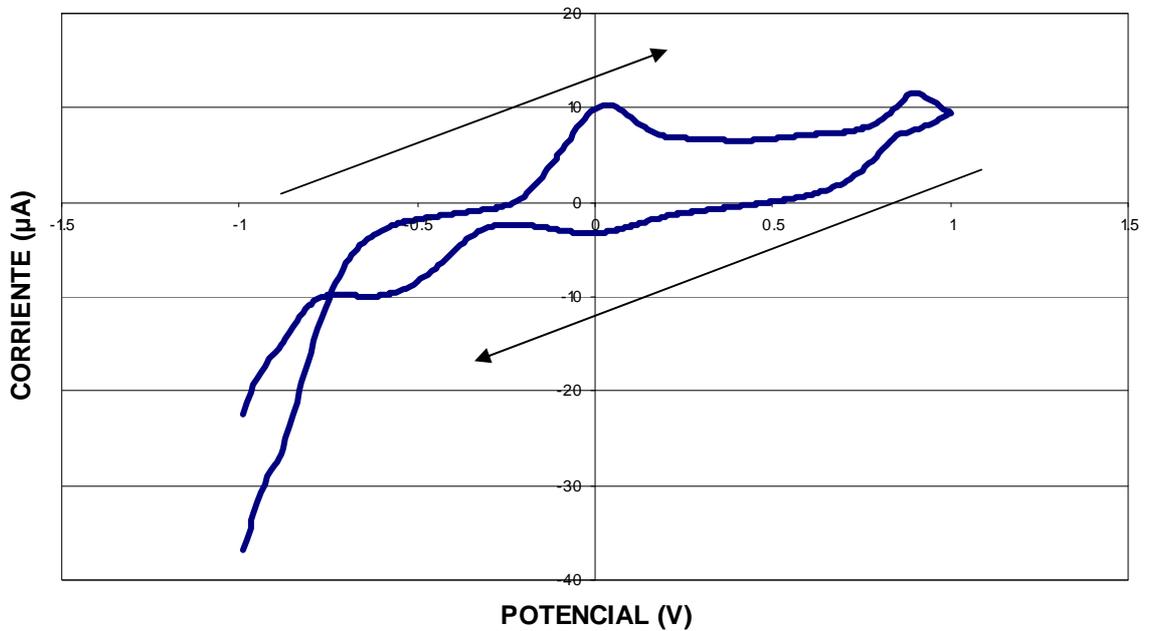


Figura 5.99. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 7.

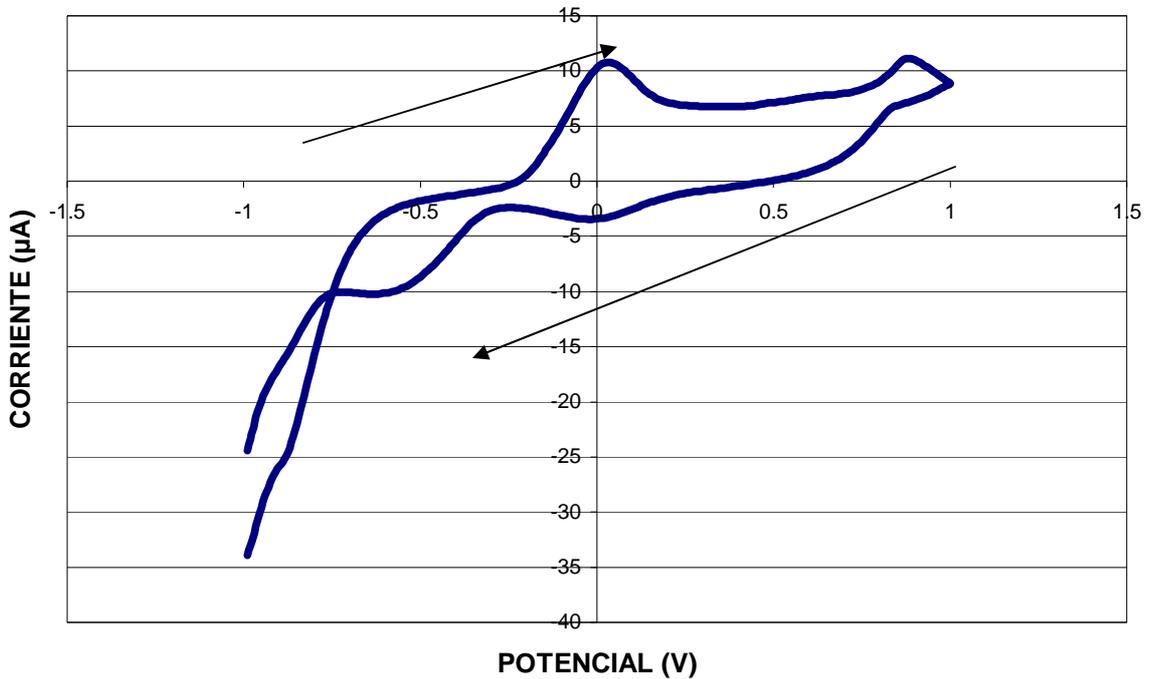


Figura 5.100. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $0,89\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

A modo de comprobación, se vuelven a unir las nueve gráficas para ver a simple vista la similitud entre todas ellas.

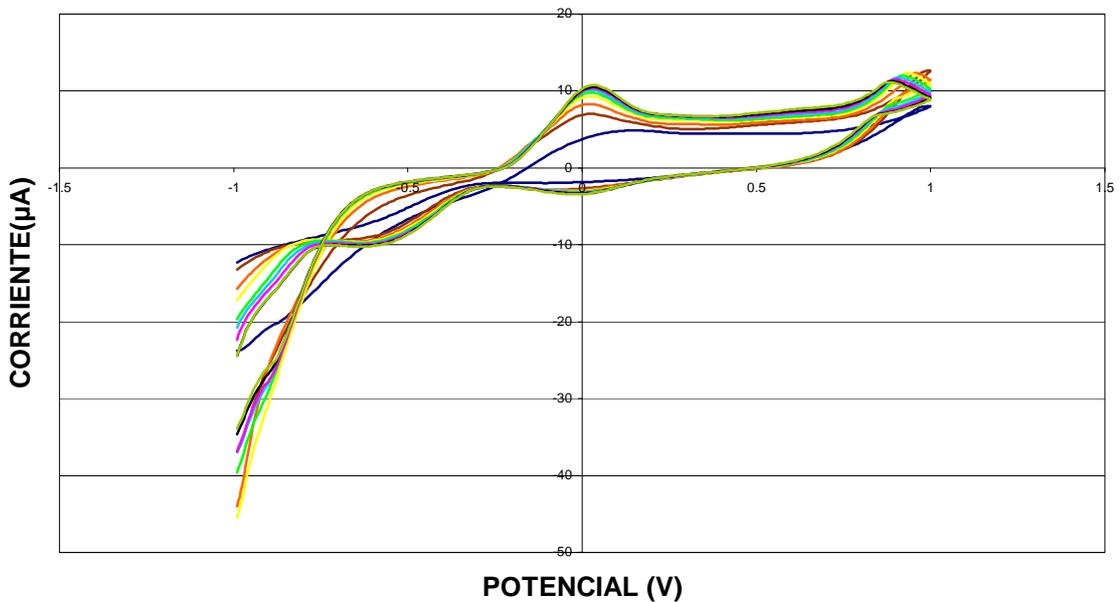


Figura 5.57. Imagen comparativa de las nuevas curvas correspondientes a la concentración de $0,89\text{mg/l}$ de oxígeno disuelto para el electrodo A en la electrodeposición 2.

- 2,21mg/l.

- 0.

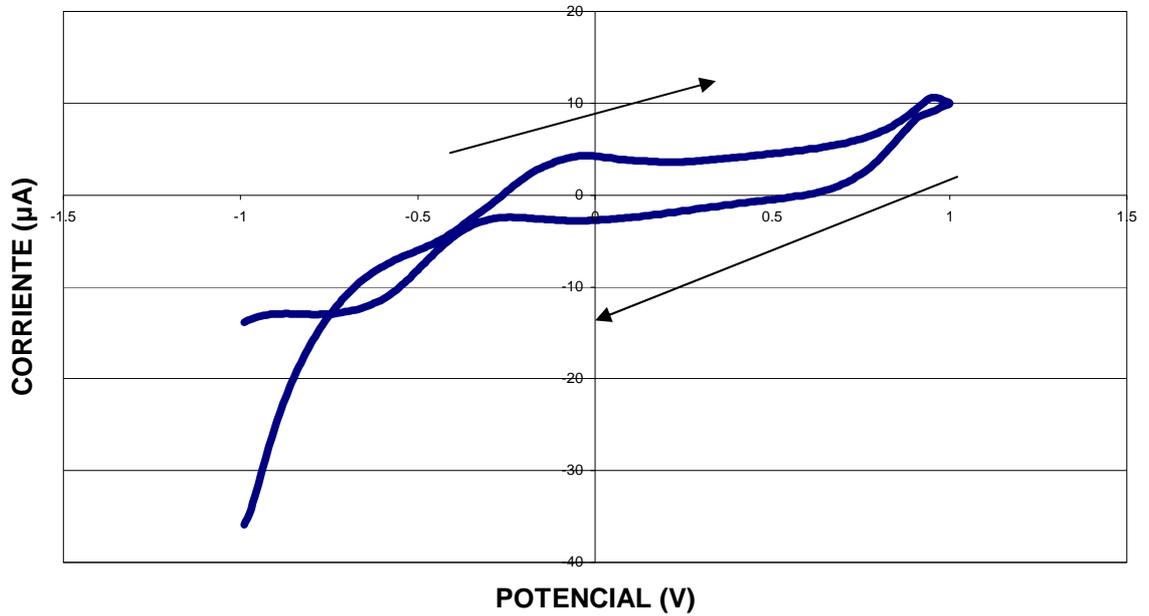


Figura 5.101. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 1.

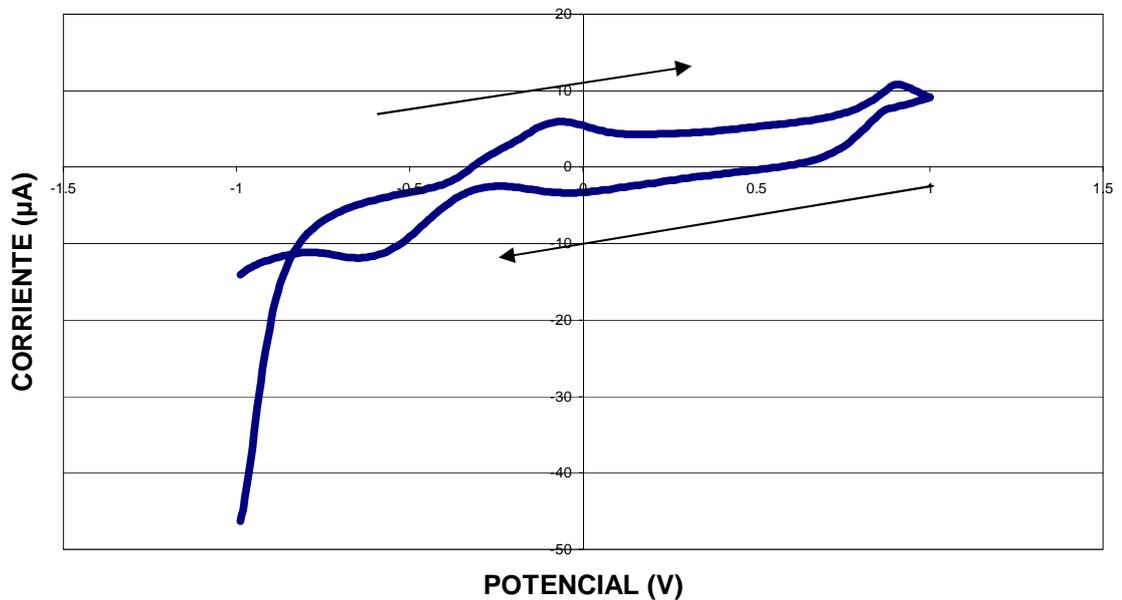


Figura 5.102. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 2.

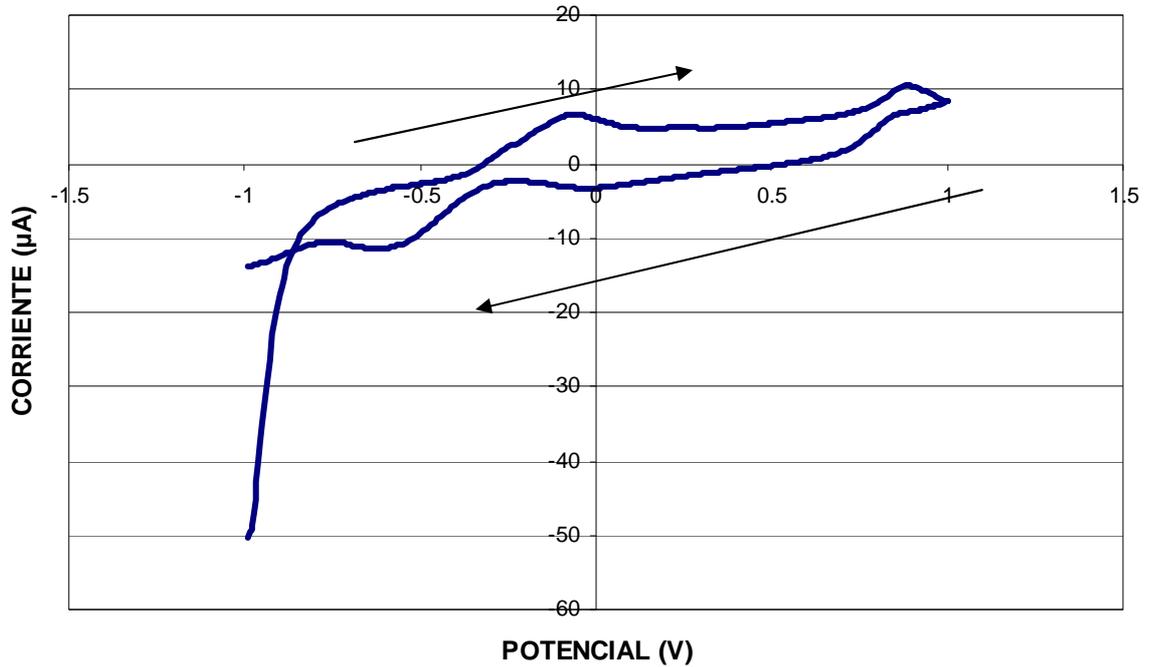


Figura 5.103. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 3.

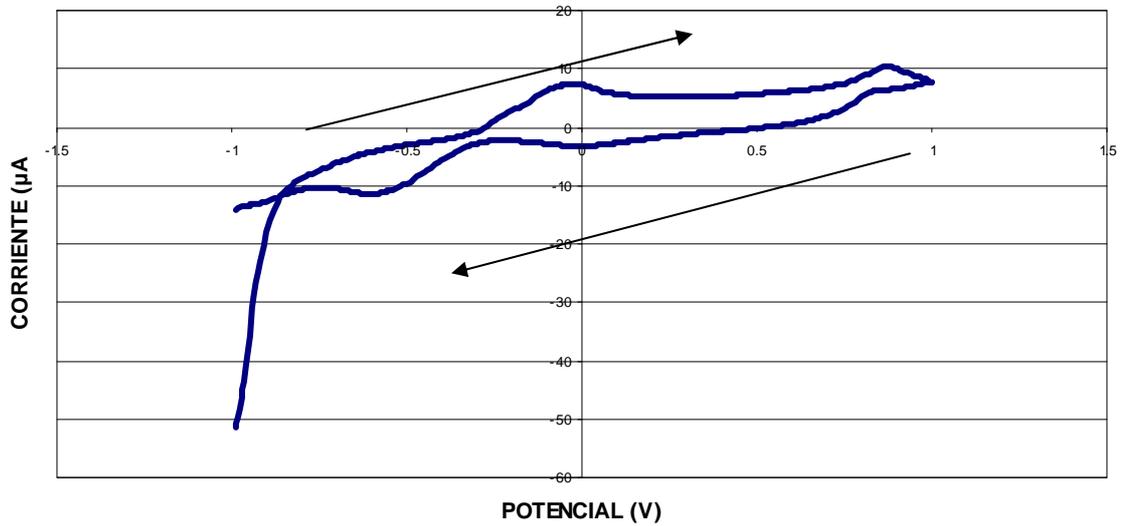


Figura 5.104. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 4.

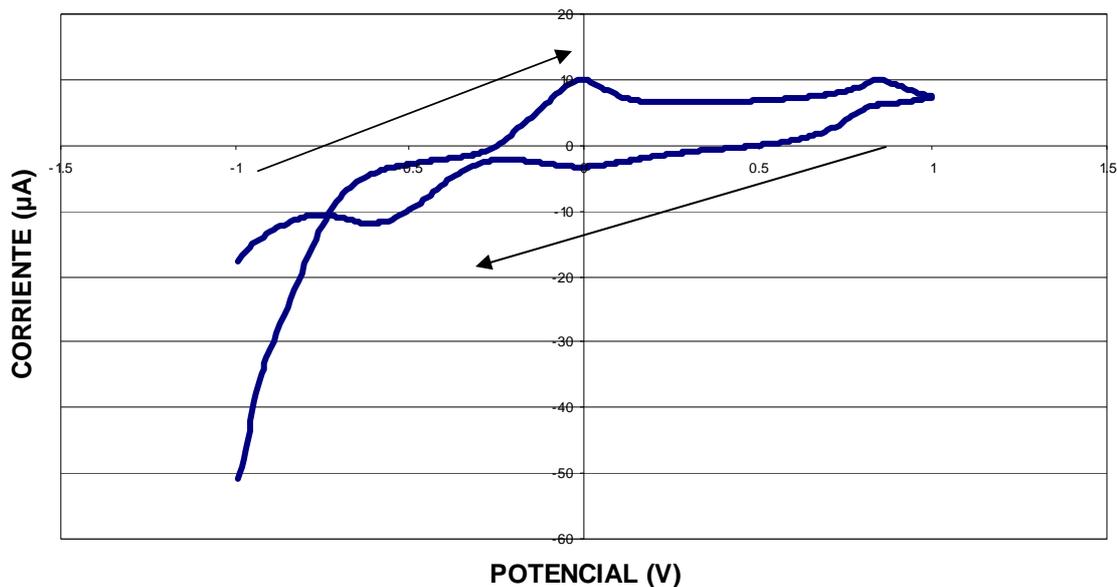


Figura 5.105. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 5.

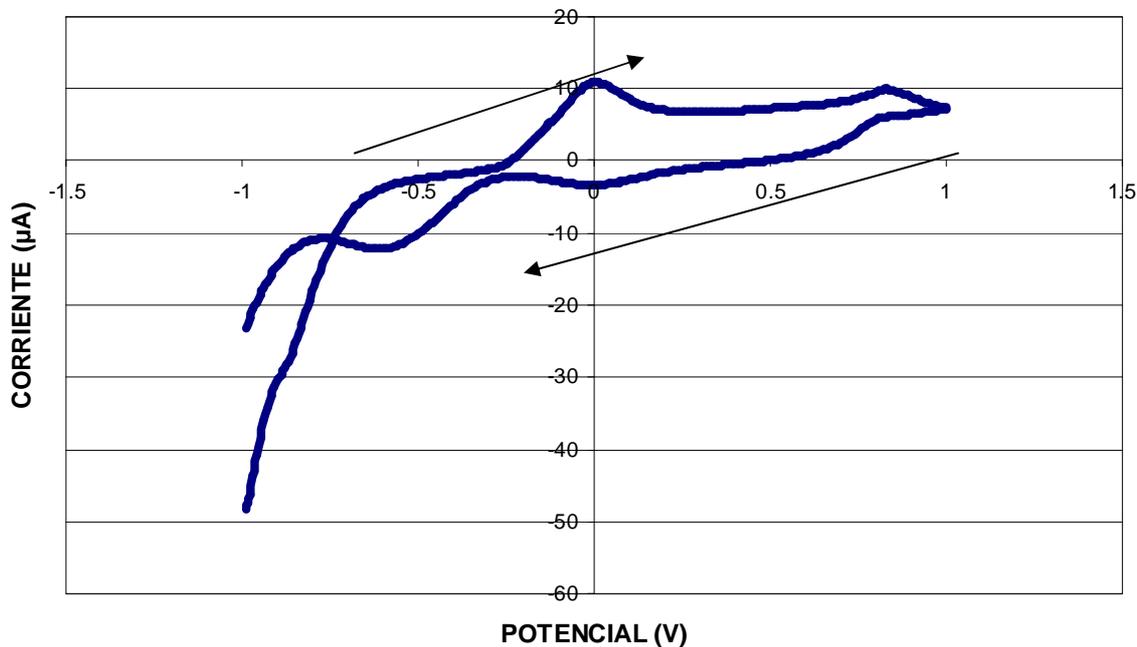


Figura 5.106. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 6.

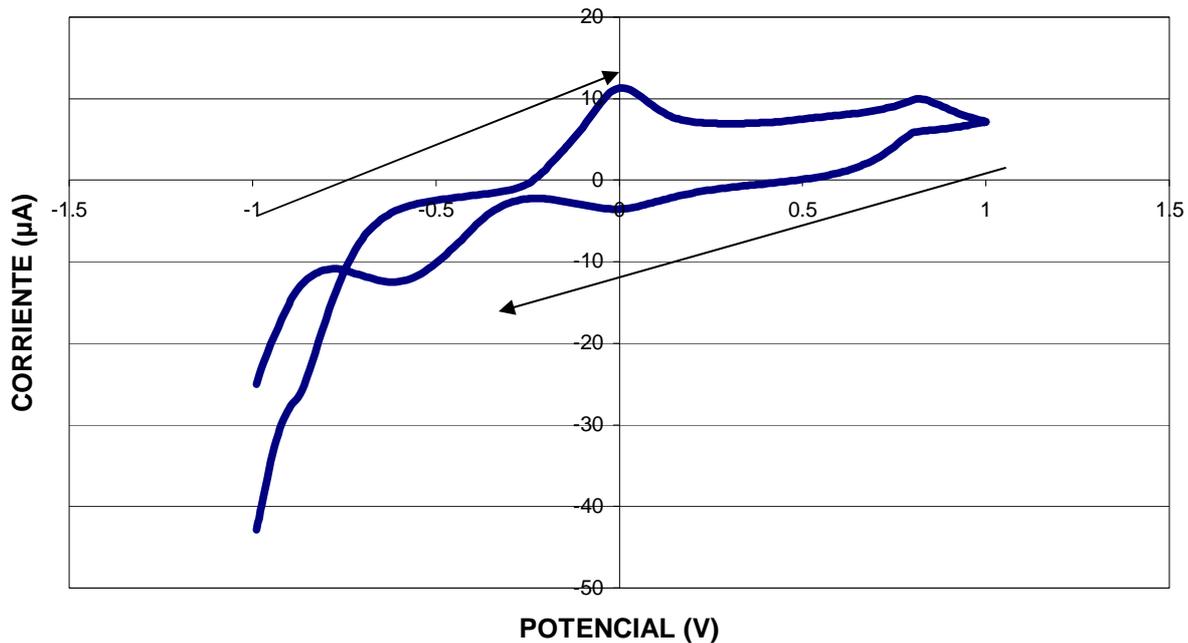


Figura 5.107. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 7.

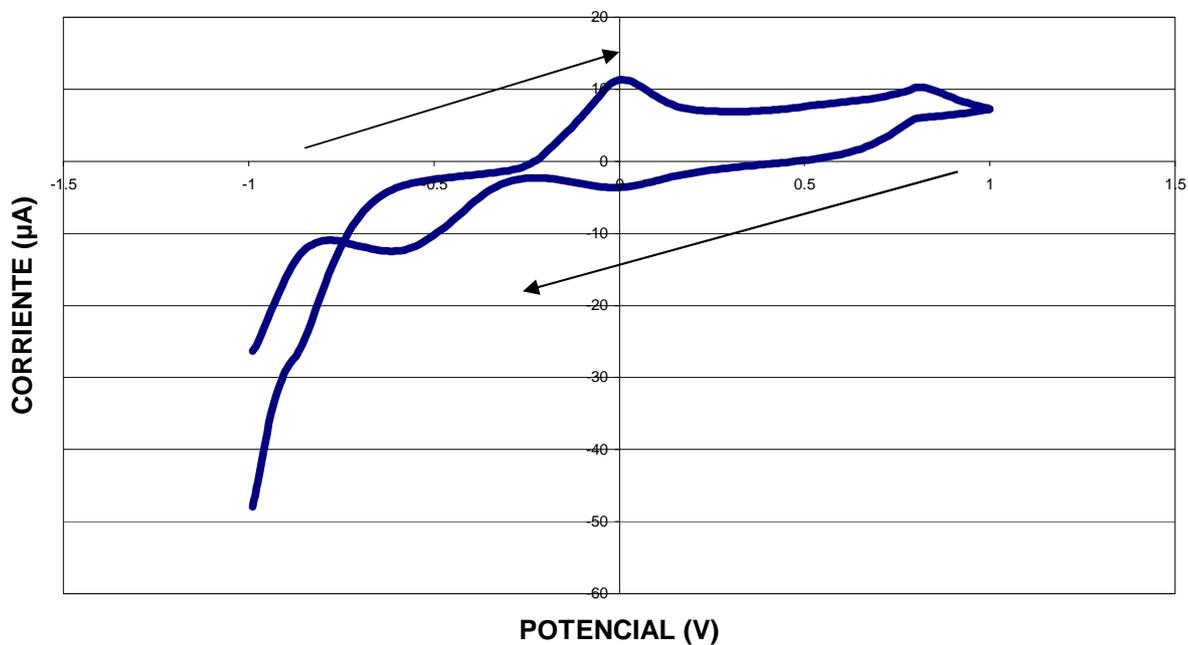


Figura 5.108. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,21\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

De nuevo, y a modo de comprobación, se vuelven a unir las ocho gráficas para ver a simple vista la similitud entre todas ellas.

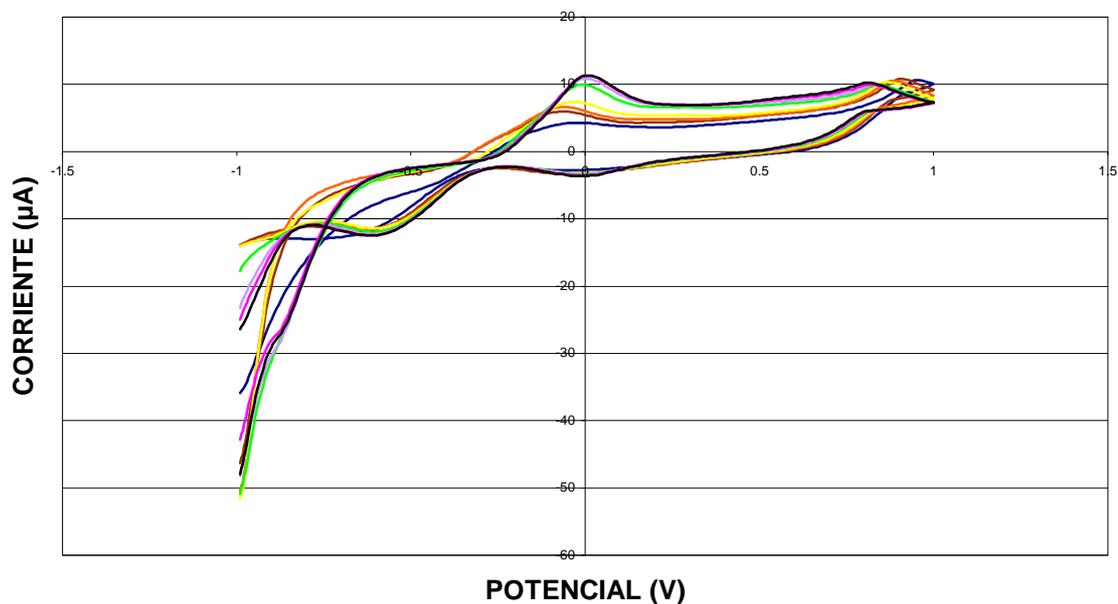


Figura 5.109. *Imagen comparativa de las ocho curvas correspondientes a la concentración de 2,21mg/l de oxígeno disuelto para el electrodo A en la electrodeposición 2.*

- 2,30mg/l.μ

- 0.

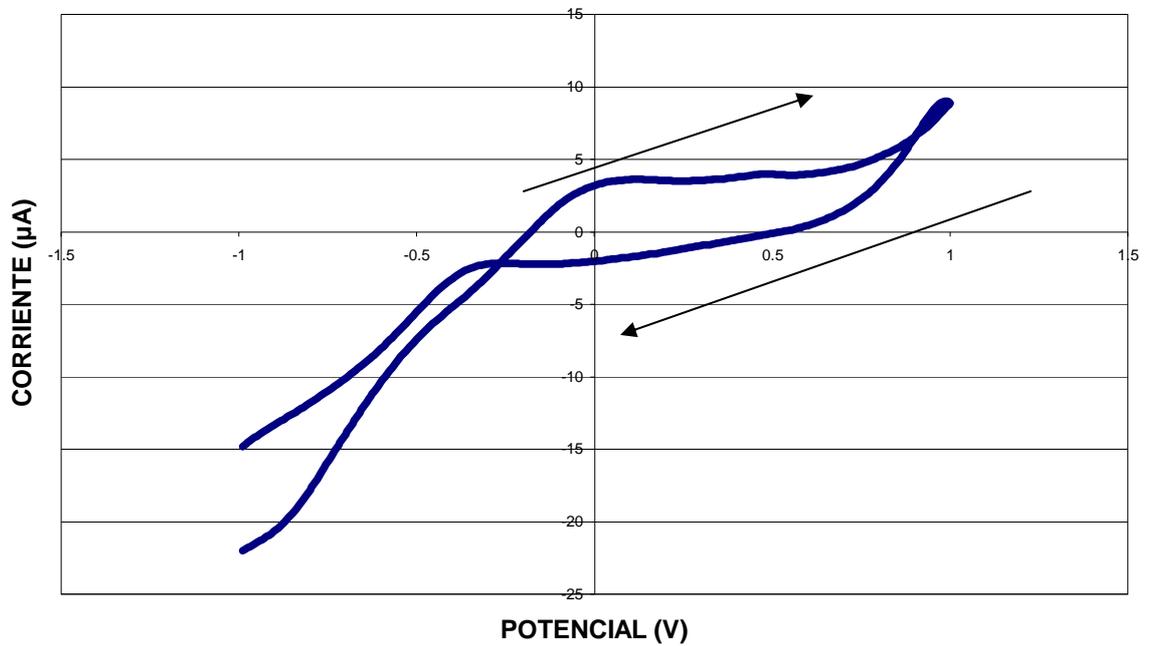


Figura 5.110. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,30\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 1.

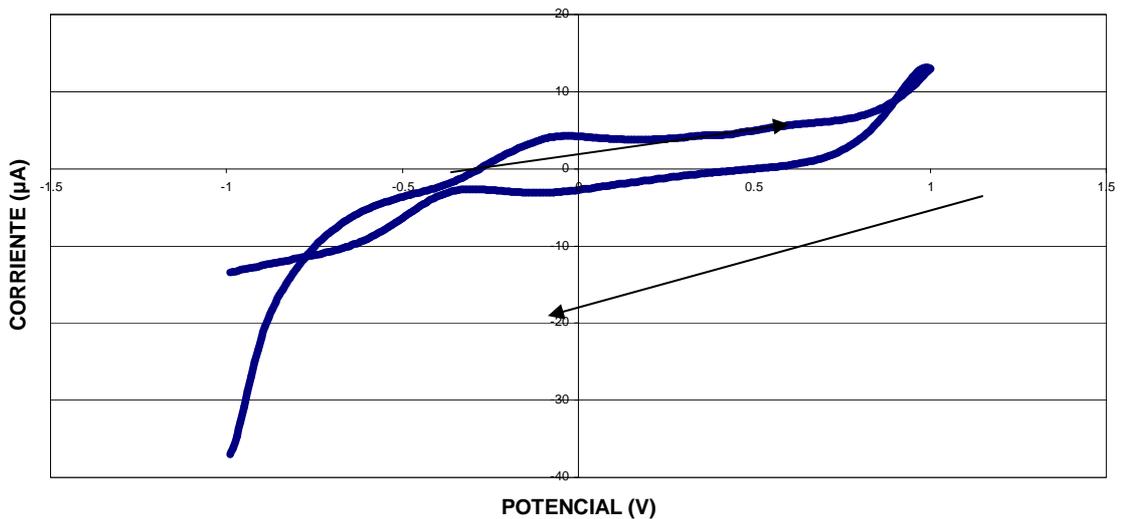


Figura 5.111. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,30\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 2.

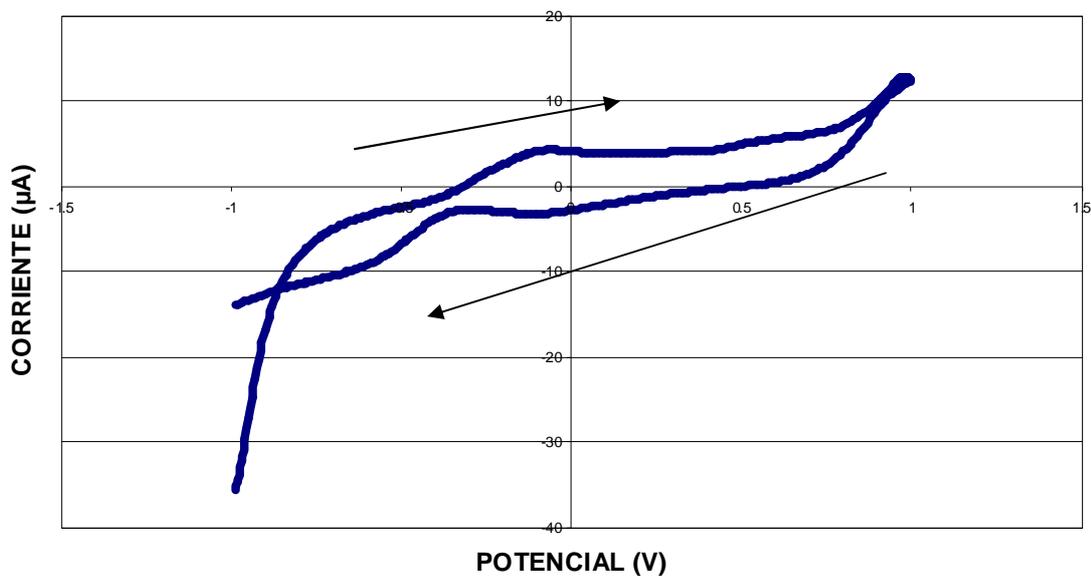


Figura 5.112. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,30\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 2 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

Para apreciar una vez más la similitud entre las curvas, se adjunta una nueva gráfica comparativa.

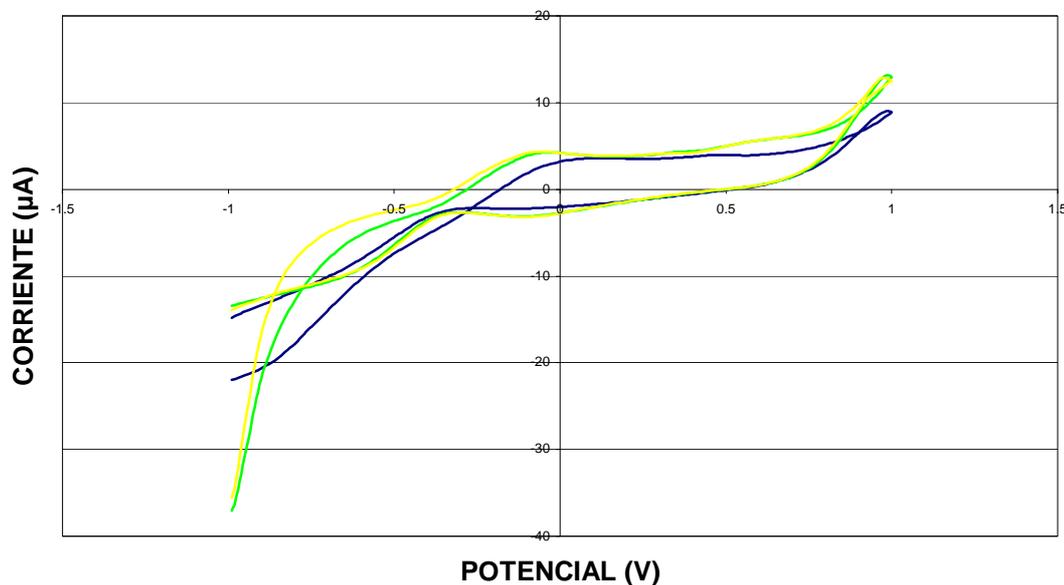


Figura 5.13. Imagen comparativa de las tres curvas correspondientes a la concentración de $2,30\text{mg/l}$ de oxígeno disuelto para el electrodo A en la electrodeposición 2.

- 2,35mg/l.

- 0.

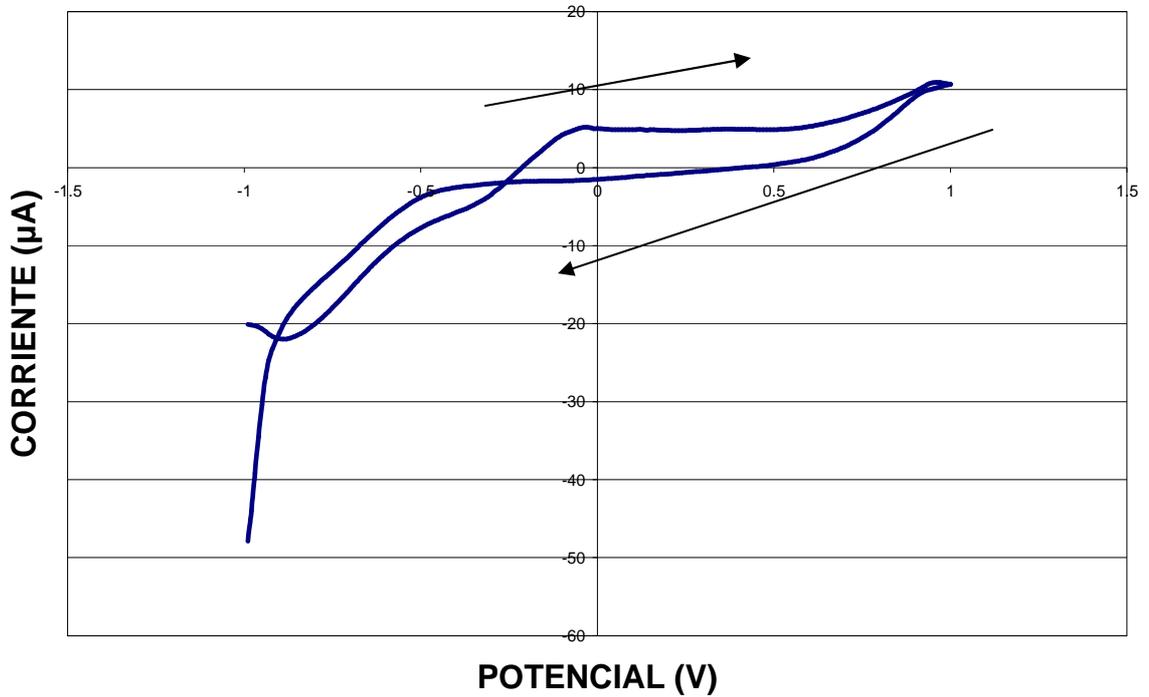


Figura 5.114. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 0 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 1.

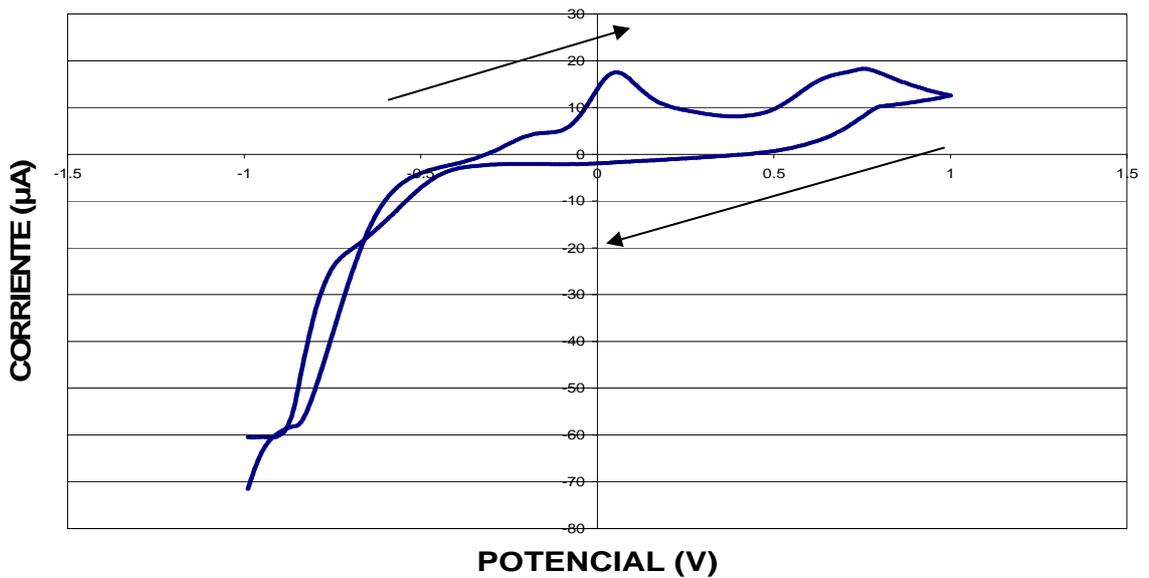


Figura 5.115. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 1 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 2.

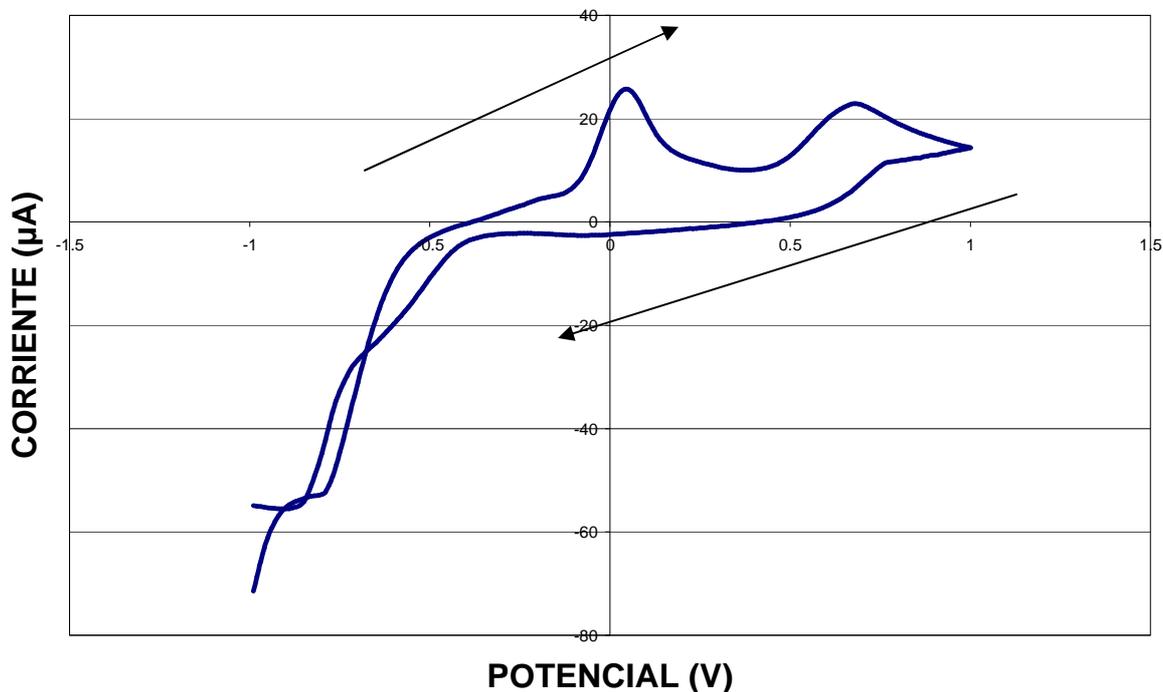


Figura 5.116. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 3.

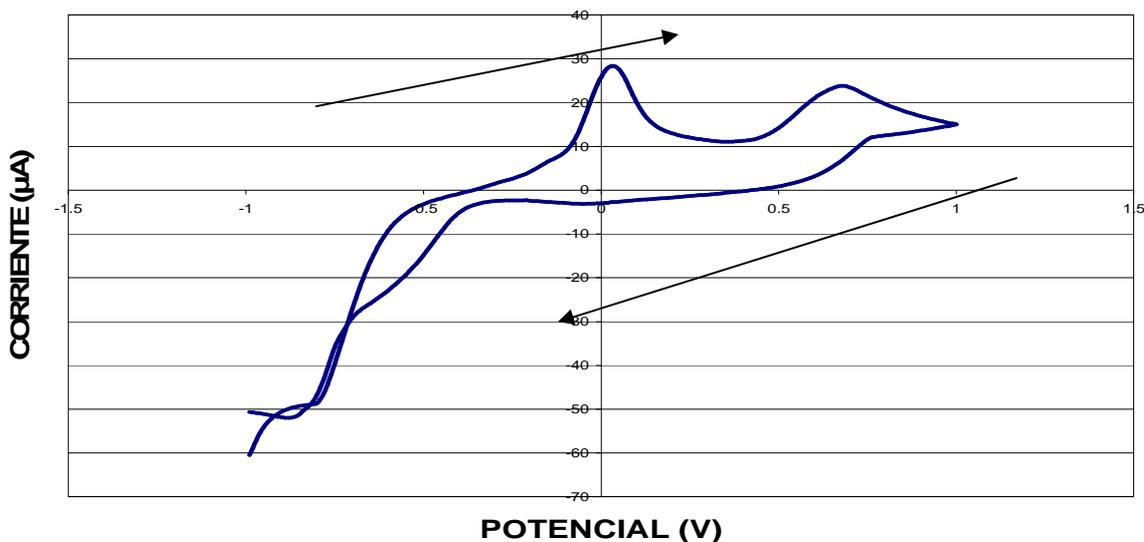


Figura 5.117. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 3 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 4.

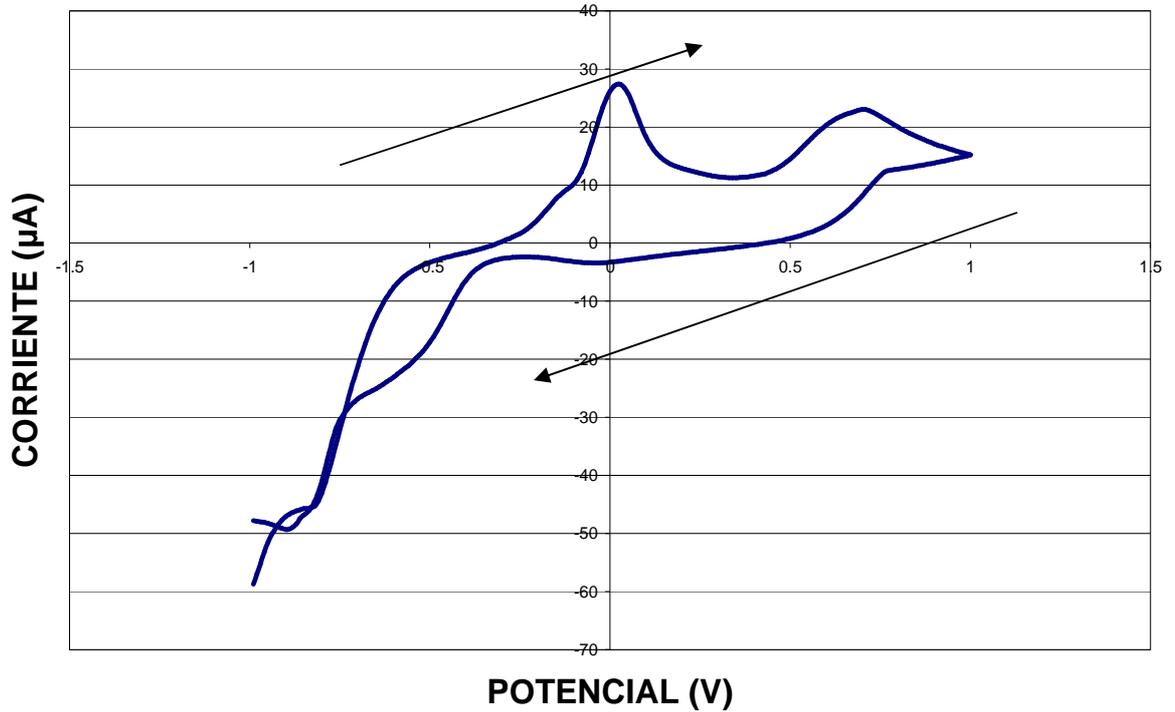


Figura 5.118. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 4 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 5.

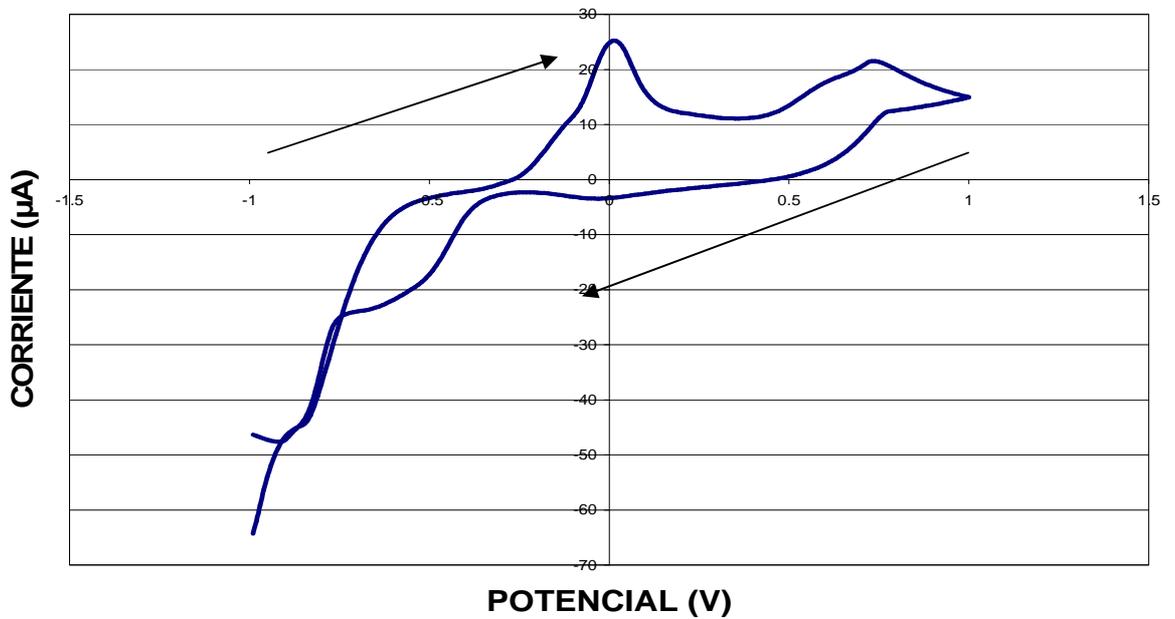


Figura 5.119. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 5 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 6.

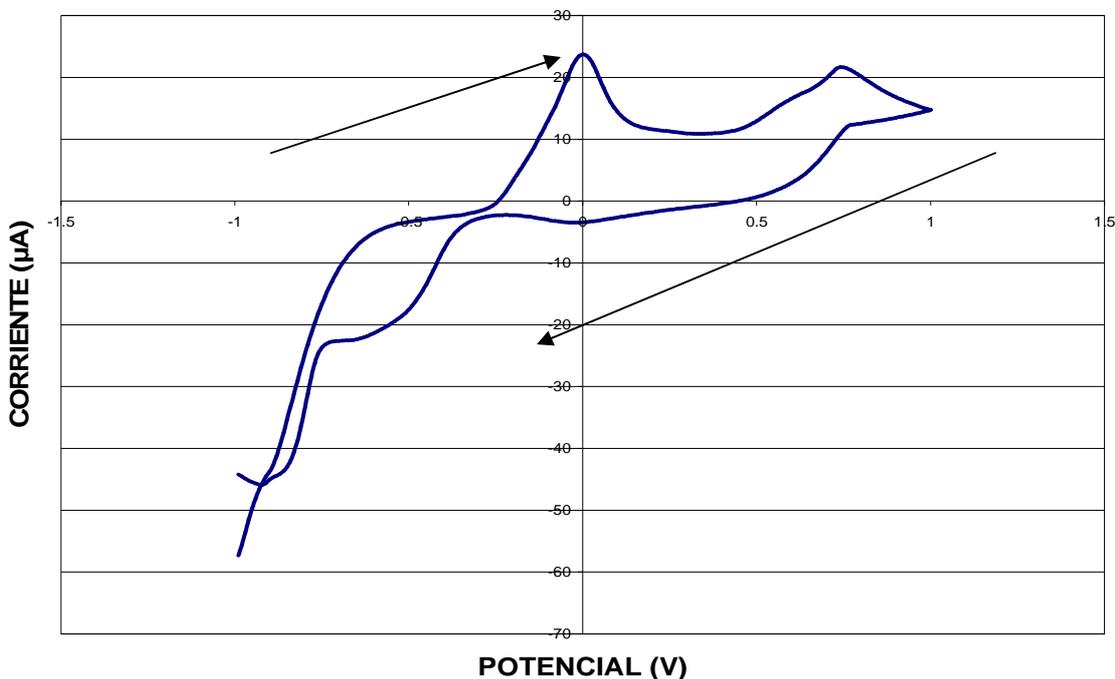


Figura 5.120. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 6 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 7.

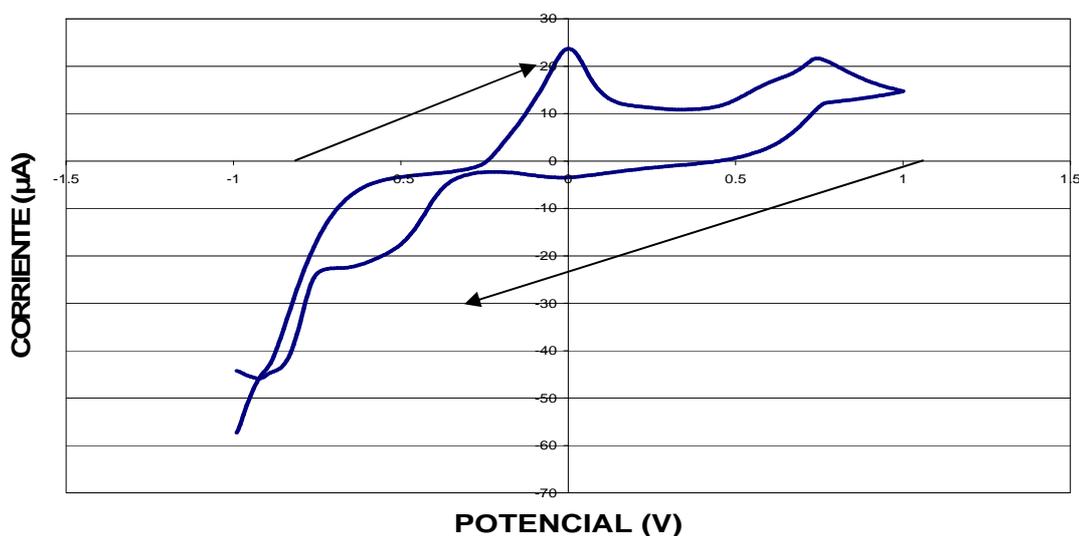


Figura 5.121. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 7 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

- 8.

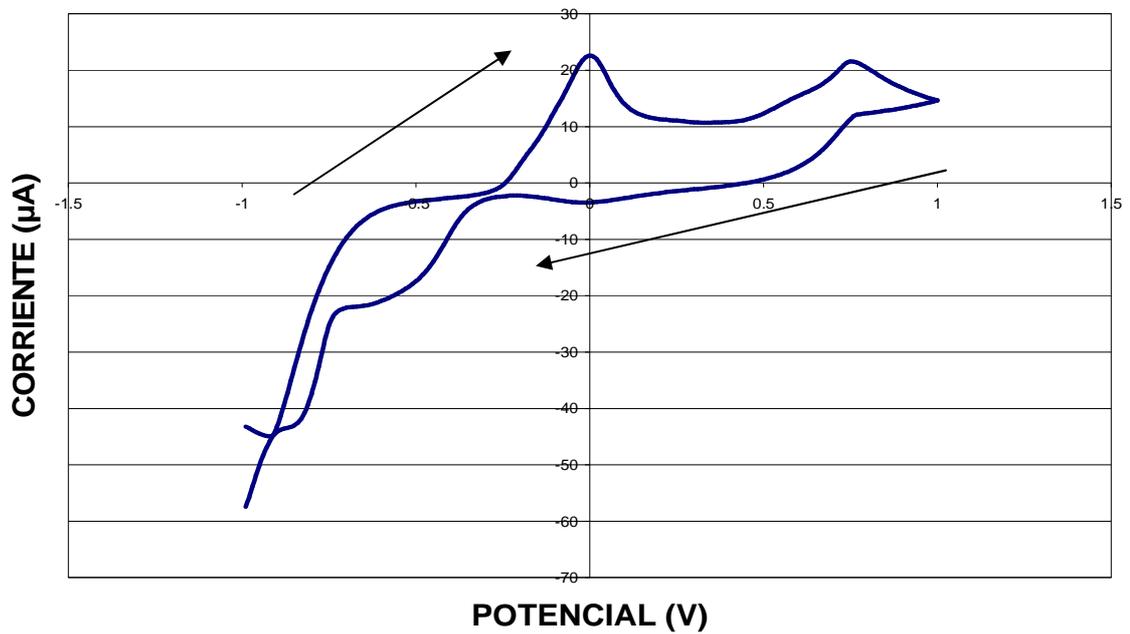


Figura 5.122. Ciclo de Voltametría entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,35\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, perteneciente al examen 8 de esta prueba, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo A depositado.

Como se puede apreciar a la vista de estas nueve gráficas, todas ellas presentan una forma similar, con dos picos situados en los 0 y 0,75V respectivamente, con valores comprendidos entre los 20 y 30 μ A. De nuevo se puede observar que gracias a la celda de flujo, las condiciones se mantienen y los resultados son similares, dando un grado de seguridad y garantía. Para verlo con mayor claridad, de nuevo una gráfica comparativa con las nuevas gráficas anteriores:

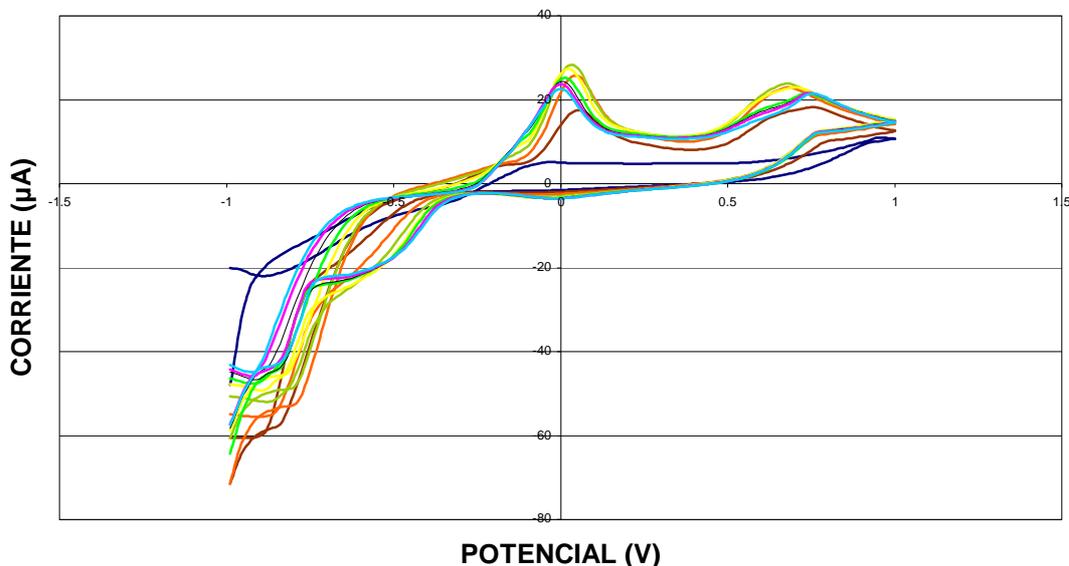


Figura 5.123. *Imagen comparativa de las nuevas curvas correspondientes a la concentración de 2,35mg/l de oxígeno disuelto para el electrodo A en la electrodeposición 2.*

5.3.3. ELECTRODO E. CALIBRACIÓN 1.

Una vez realizados varios ensayos y pruebas preliminares, se decidió lanzarnos a la búsqueda del sensor de oxígeno disuelto en agua. Se quería ver que la influencia del iridio sobre el oro sí permitía lograr nuestro objetivo, cosa que en el caso del electrodo desnudo o mal depositado, no era posible.

Gracias a la técnica de los vasos comunicantes se alcanzaron varias concentraciones ascendentes de oxígeno disuelto, sobre las cuales se repetía varias veces el mismo ciclo de voltametría entre $-1V$ y $1V$, a la búsqueda de parejas corriente-concentración en un punto de referencia, en este caso, en $0V$. Las gráficas que fueron saliendo eran estas:

- $1,31mg/l$.

- a)

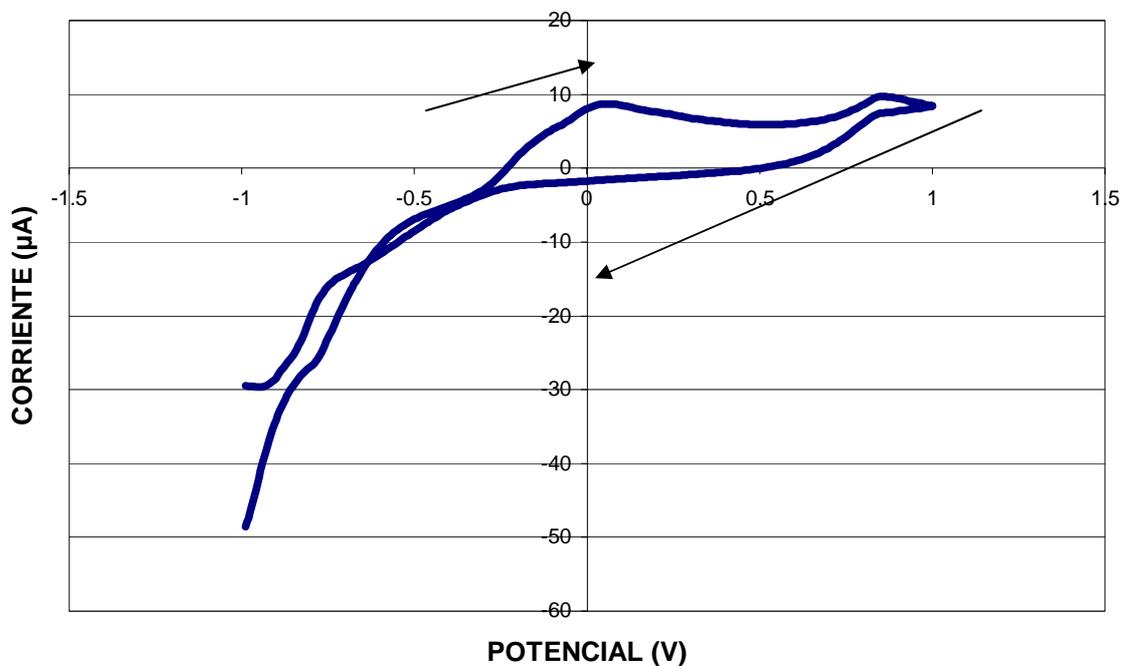


Figura 5.124. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,31mg/l$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- b)

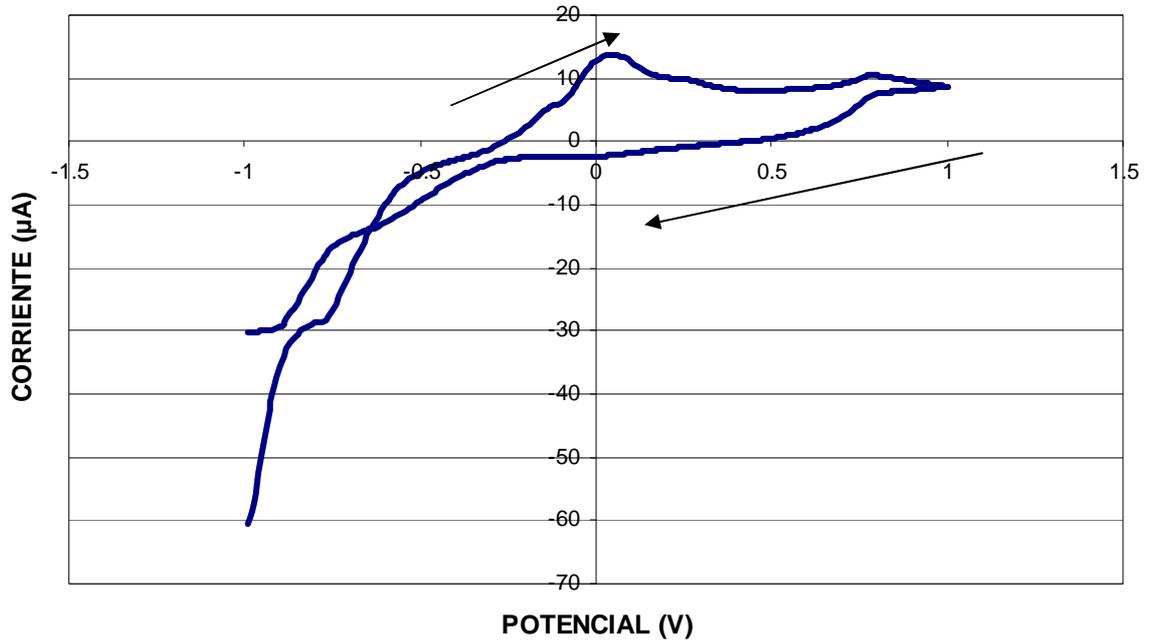


Figura 5.125. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,31\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- c)

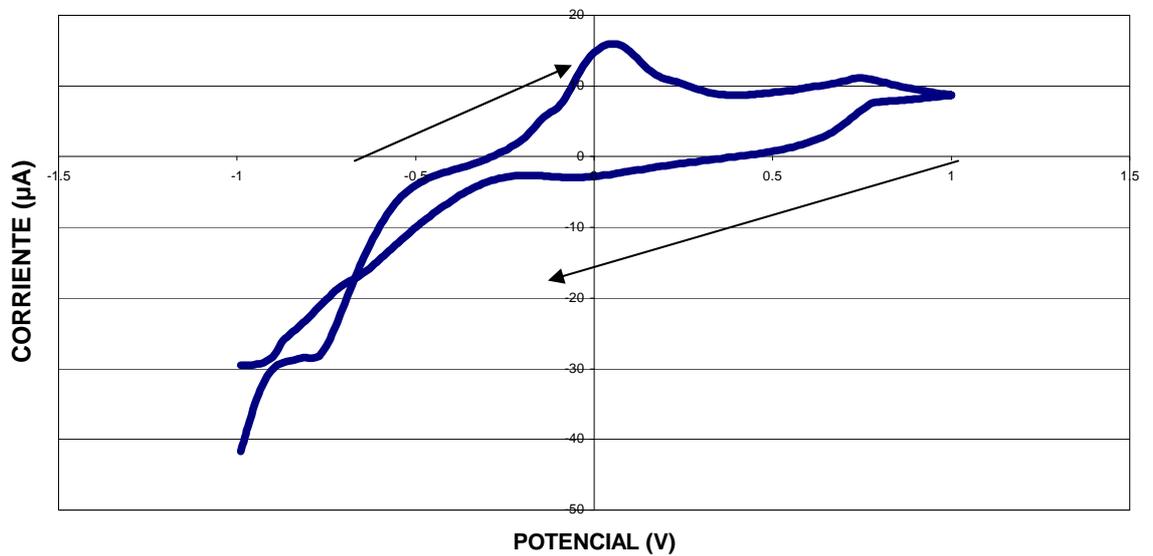


Figura 5.126. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,31\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- d)

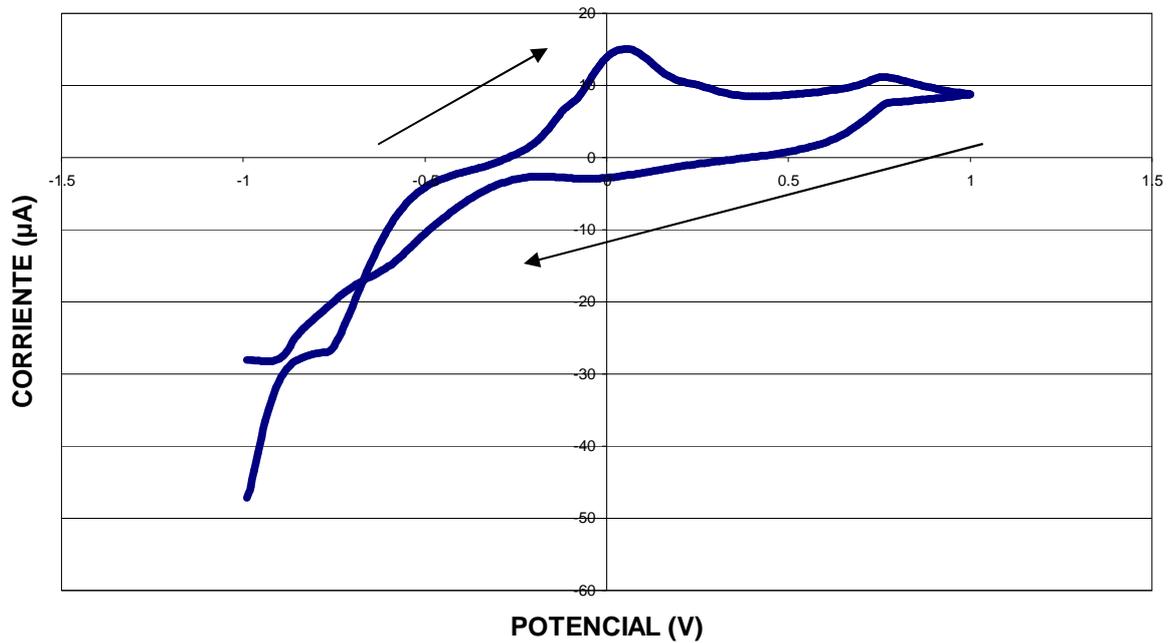


Figura 5.127. Ciclo de Voltametría d) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,31\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- $2,07\text{mg/l}$.

- a)

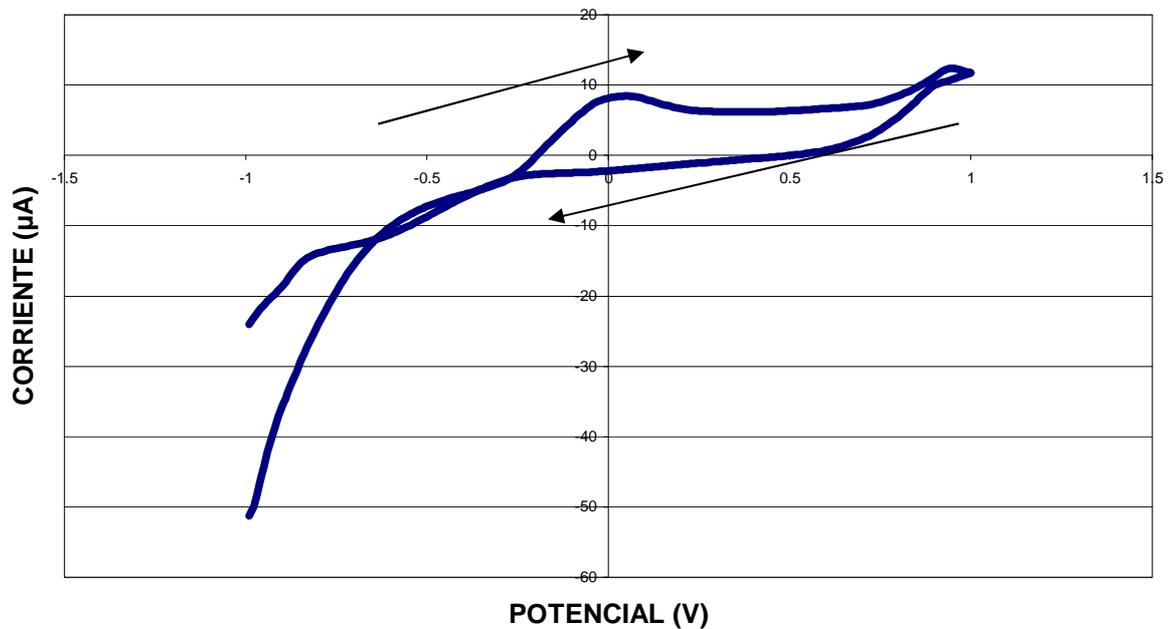


Figura 5.128. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,07\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- b)

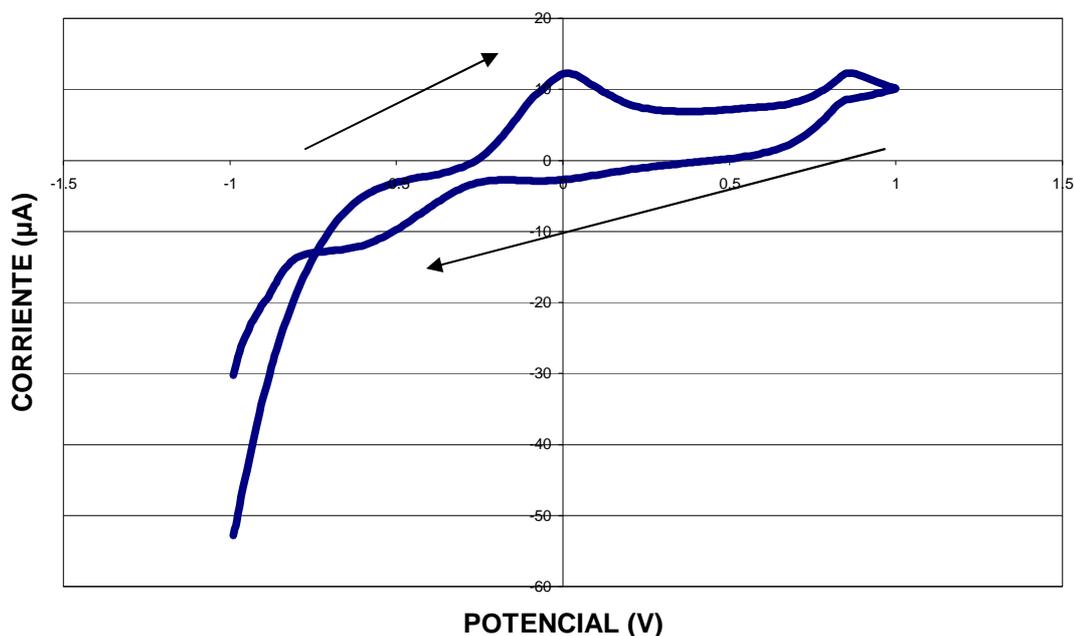


Figura 5.129. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,07\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- c)

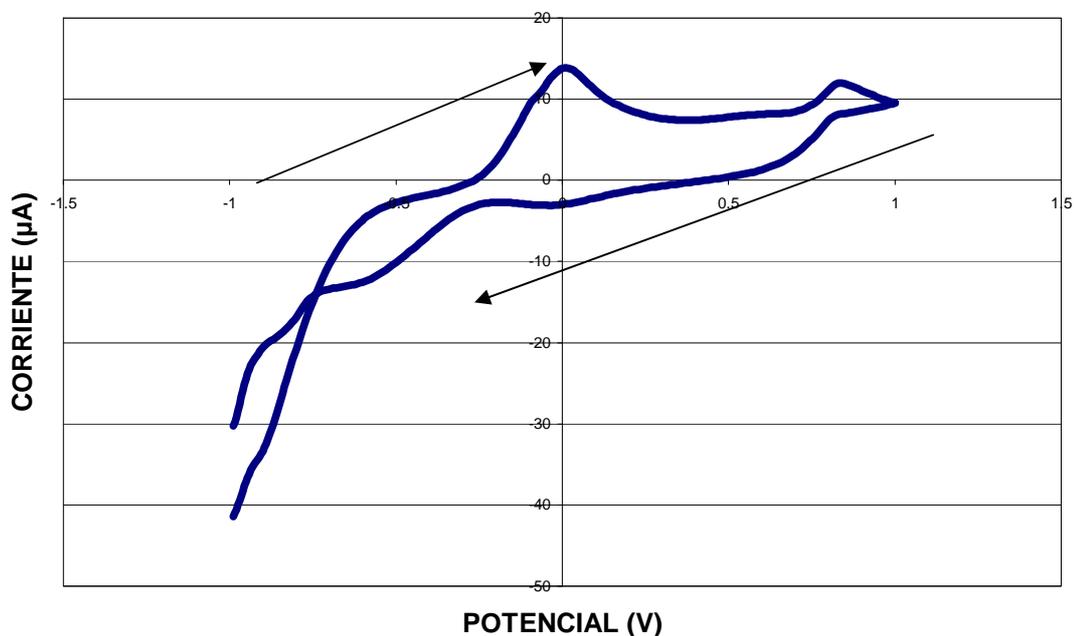


Figura 5.130. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,07\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- d)

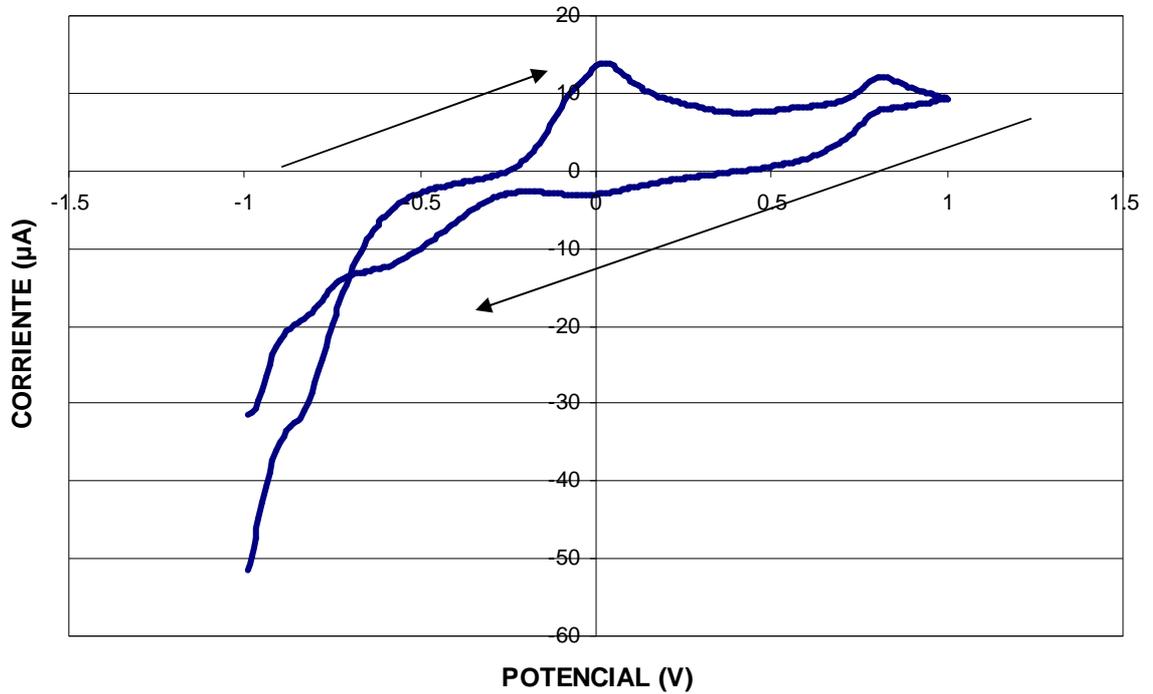


Figura 5.131. Ciclo de Voltametría d) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,07\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración I.

- $2,55\text{mg/l}$.

- a)

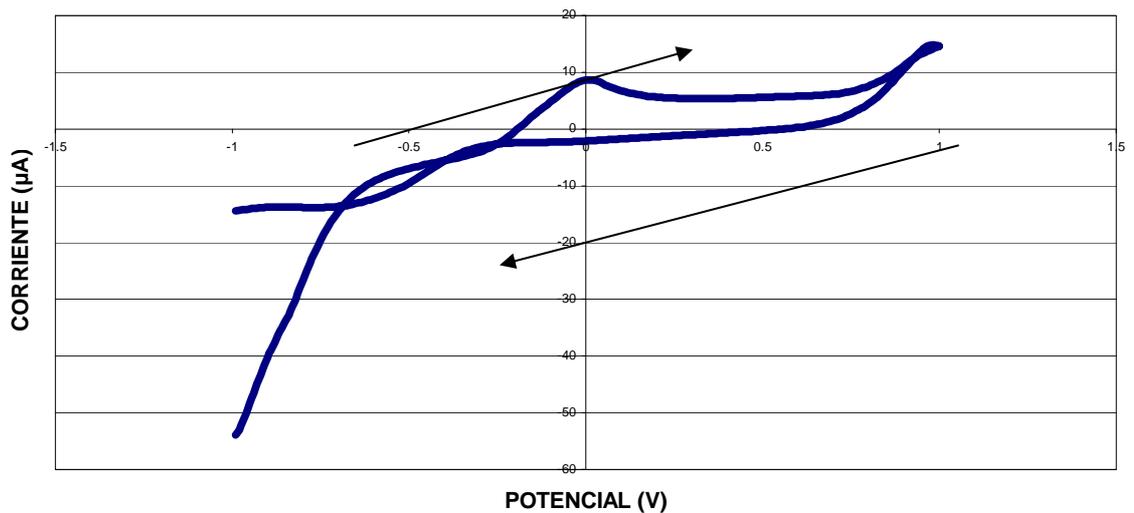


Figura 5.132. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración I.

- b)

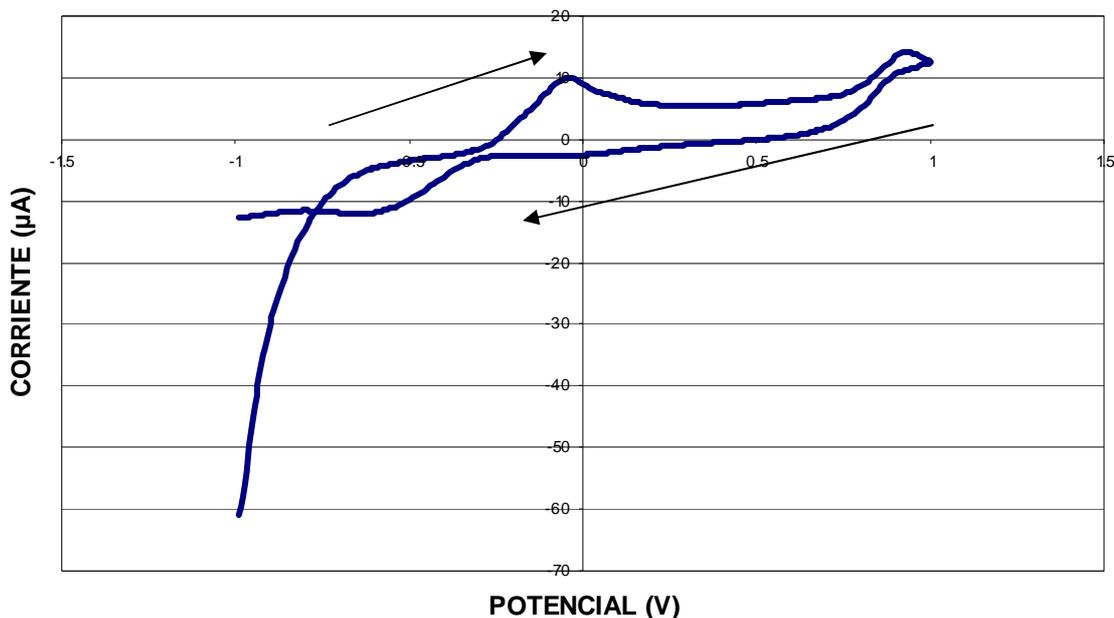


Figura 5.133. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- c)

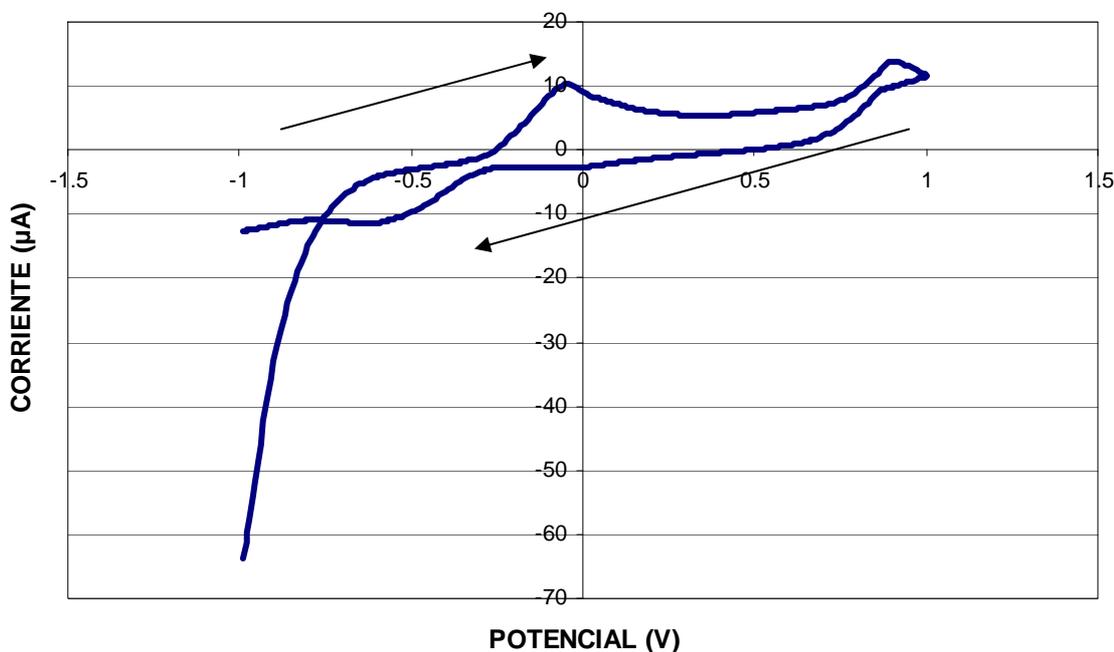


Figura 5.134. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- d)

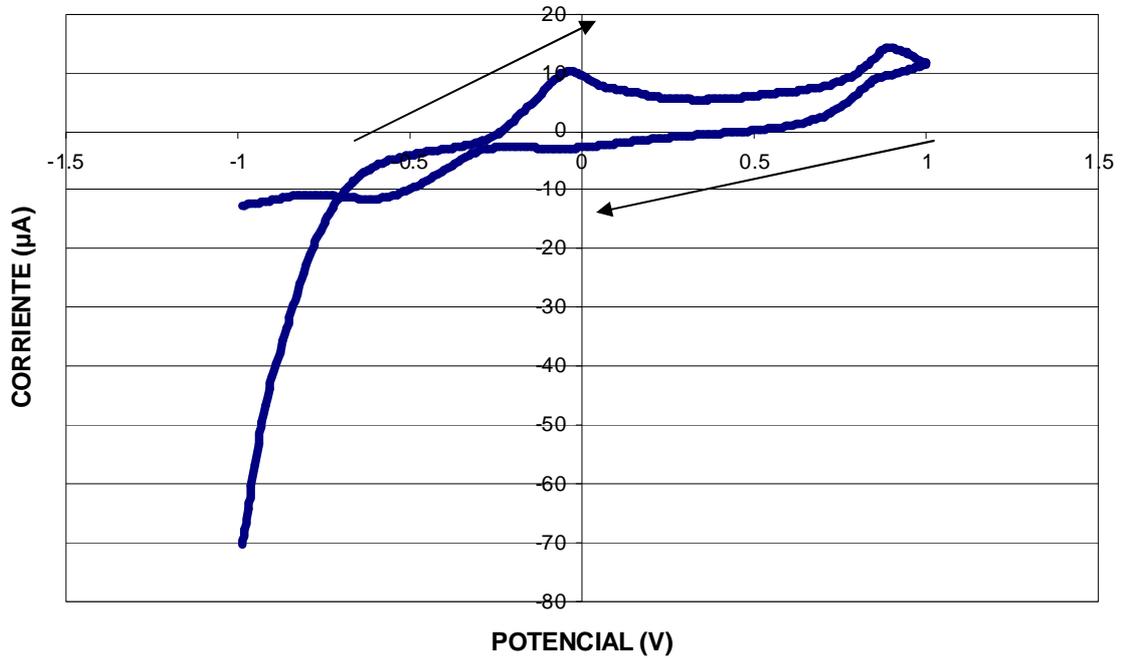


Figura 5.135. Ciclo de Voltametría d) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- $2,95\text{mg/l}$.

- a)

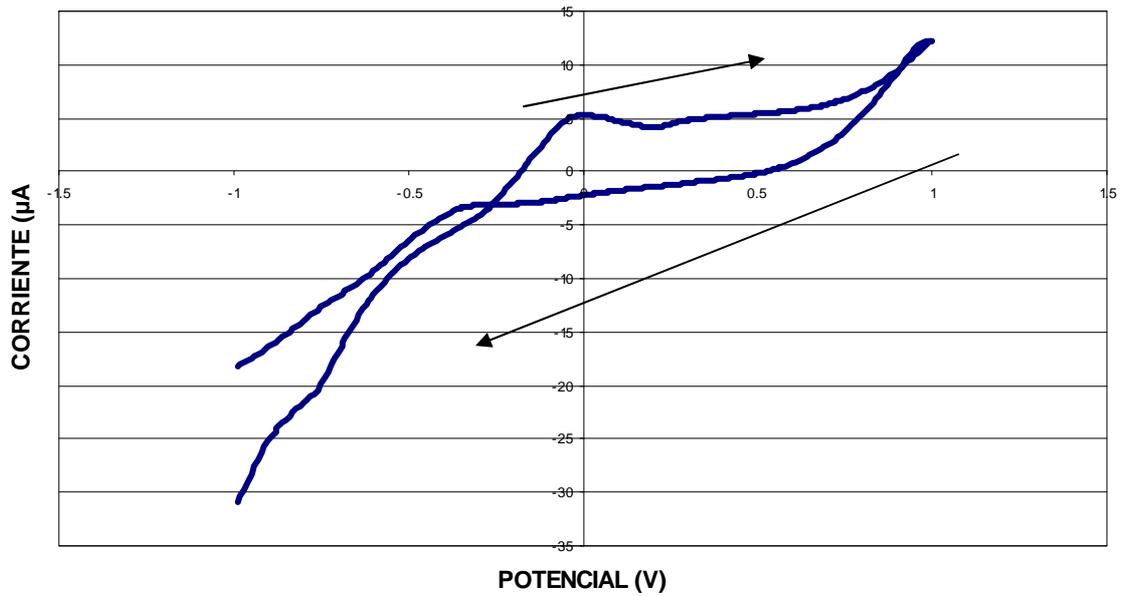


Figura 5.136. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,95\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- b)

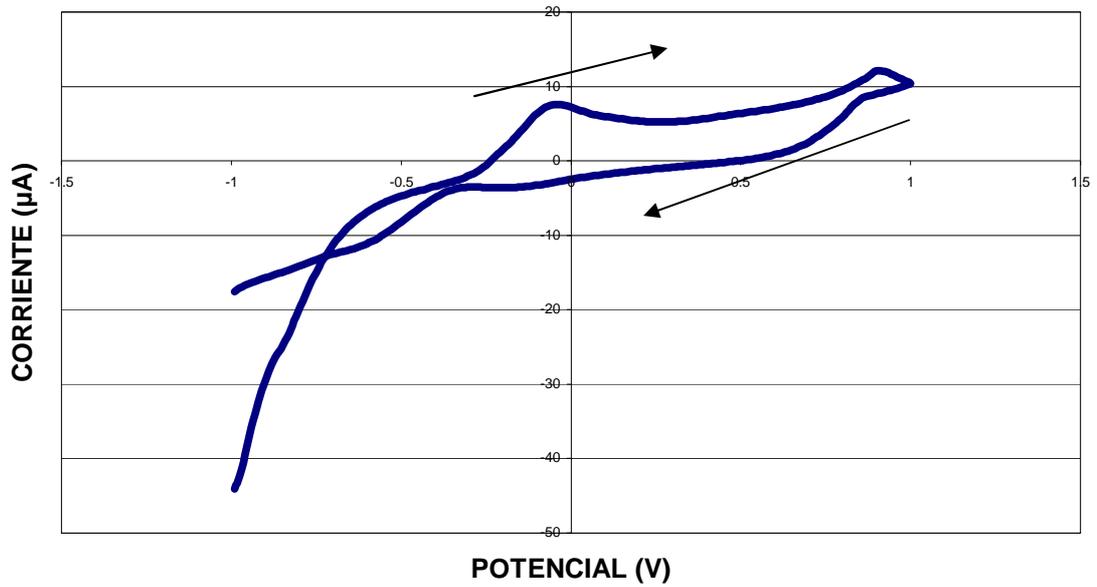


Figura 5.137. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,95\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- c)

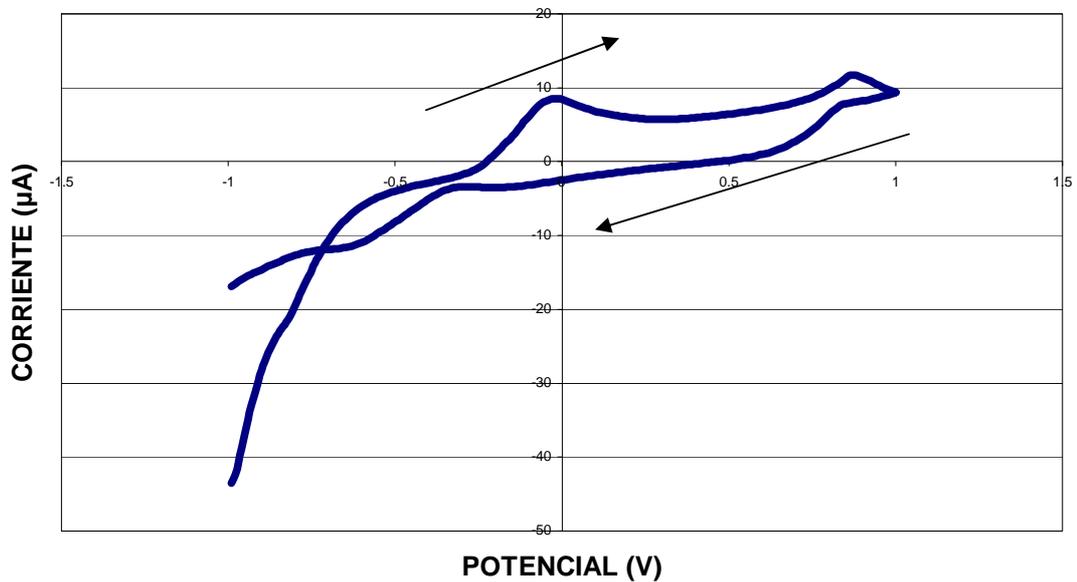


Figura 5.138. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,95\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- 3,90mg/l.

- a)

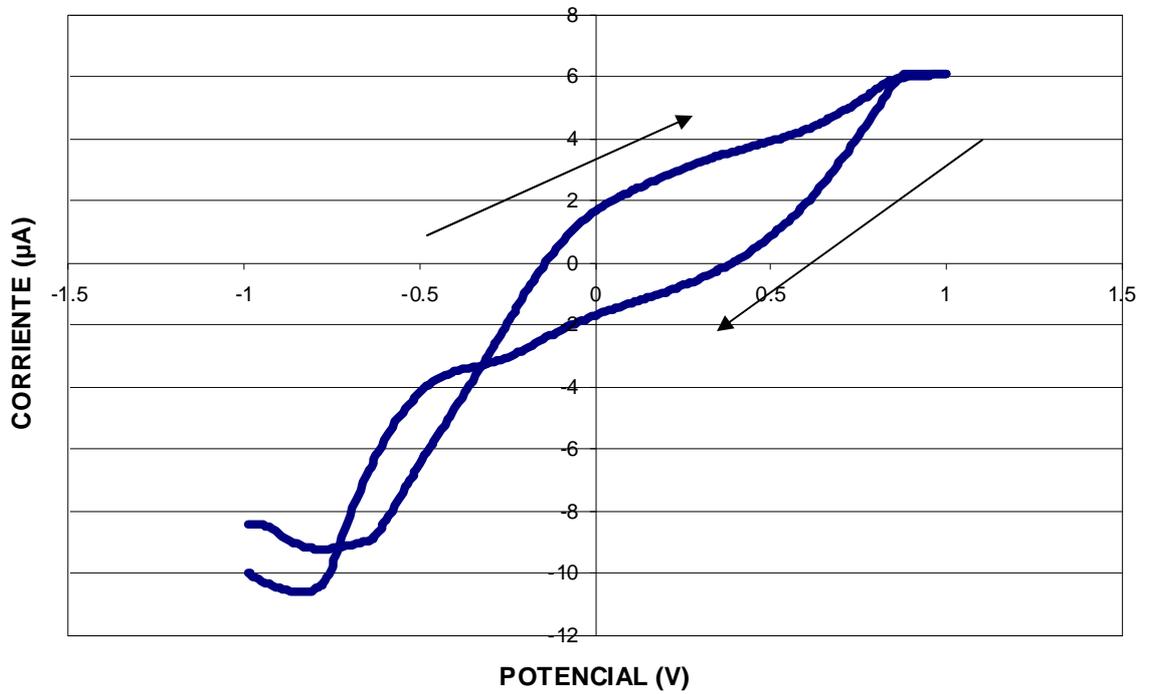


Figura 5.139. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

- b)

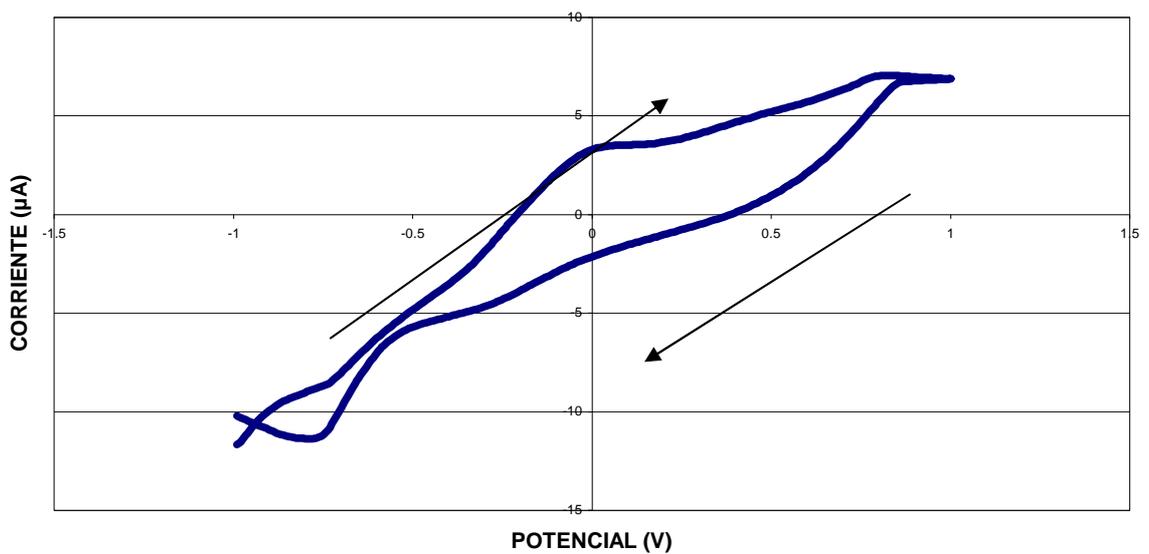


Figura 5.140. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $3,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo sobre el electrodo E depositado para la calibración 1.

A la vista de todas estas gráficas, y estableciendo como punto de referencia el potencial de 0V, se construyeron las siguientes parejas concentración-corriente:

Concentración(mg/l): eje X.	Corriente(μ A): eje Y.
1,31	15,9
2,07	13,8
2,55	10,2
2,95	8,5
3,90	3,5

Como se puede apreciar, a medida que aumentaba la concentración de oxígeno disuelto en el agua, el punto de corriente en el voltaje de 0V iba disminuyendo, al contrario de lo que dice la teoría, que a mayor concentración, mayor corriente. Y utilizando el programa de mínimos cuadrados en el lenguaje Matlab y la aproximación logarítmica, se obtuvo la siguiente ecuación con su correspondiente curva:

$$Y = 20,2857 - 11,3171 \cdot \ln X$$

Con coeficiente de correlación $r = 0,960512$.

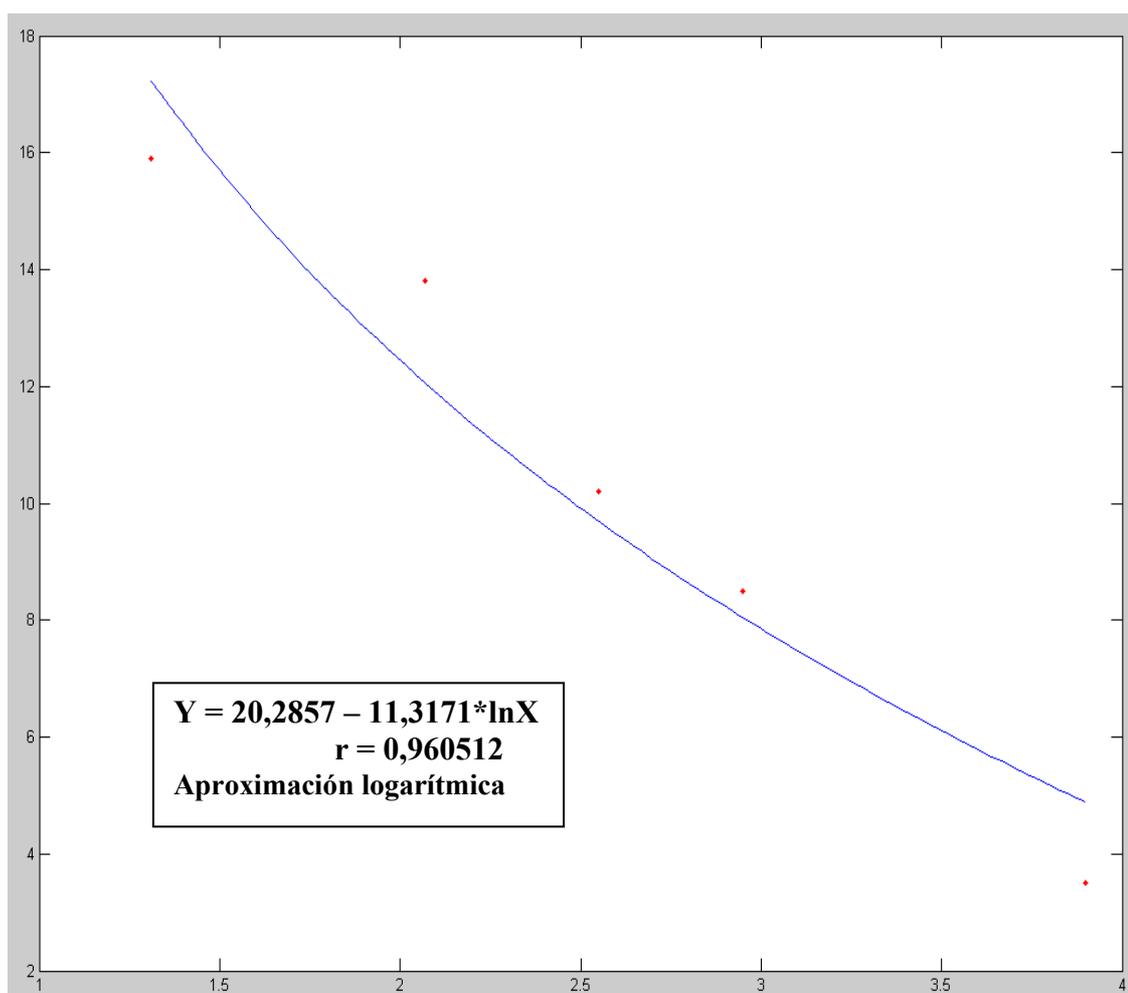


Figura 5.141. Aproximación logarítmica correspondiente a la calibración 1 del electrodo E de la Electrodeposición 2.

Con esta última herramienta, se pasó a hacer el paso definitivo, la validación del sensor realizado. Para ello se tomó una muestra de agua, con una concentración de oxígeno disuelto de uno 5,40-5,60mg/l, medidos previamente a través del oxímetro de Crison. Aplicando de nuevo un ciclo de voltametría entre $-1V$ y $1V$, se obtuvo una gráfica con un valor de corriente de $Y = 0,5\mu A$ en el potencial de $0V$. Despejando de la ecuación obtenida, resultó un valor de concentración $X = 5,70mg/l$. El valor aproximado era muy similar al valor real de concentración. Parecía que el sensor, en esta ocasión, había salido.

Pasados cinco días, se volvieron a realizar nuevas validaciones sobre el mismo sensor construido sobre el electrodo E, pero todas ellas fueron negativas. En esta nueva fecha, el sensor proporcionaba valores de concentración mucho más elevados de los reales.

Esto llevó a pensar que quizás, el electrodo tenía una vida útil corta, que igual se había oxidado y había dejado de funcionar. Y para comprobar esto último, se decidió volver a electrodepositar 3 nuevos electrodos, nombrados esta vez con números, desde el 1 hasta el 3. Y a continuación se pasó a realizar dos nuevas calibraciones con los nuevos electrodos, tomando para ellas las mismas muestras de agua.

5.3.4. ELECTRODEPOSICIÓN 2. CALIBRACIÓN ELECTRODO 1.

- 1,55 mg/l.

- a)

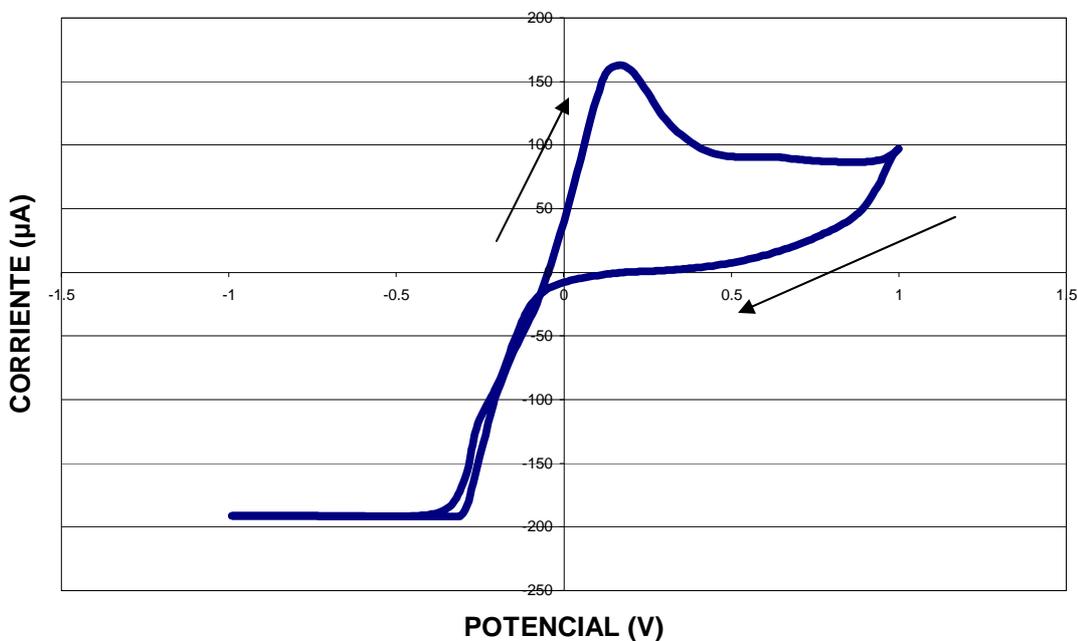


Figura 5.142. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- b)

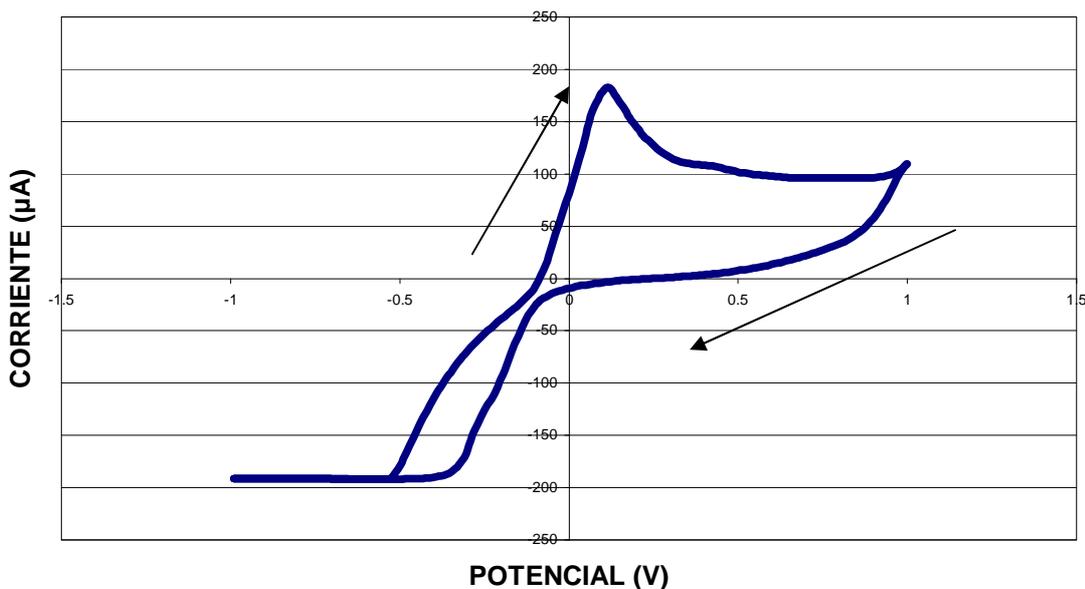


Figura 5.143. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- c)

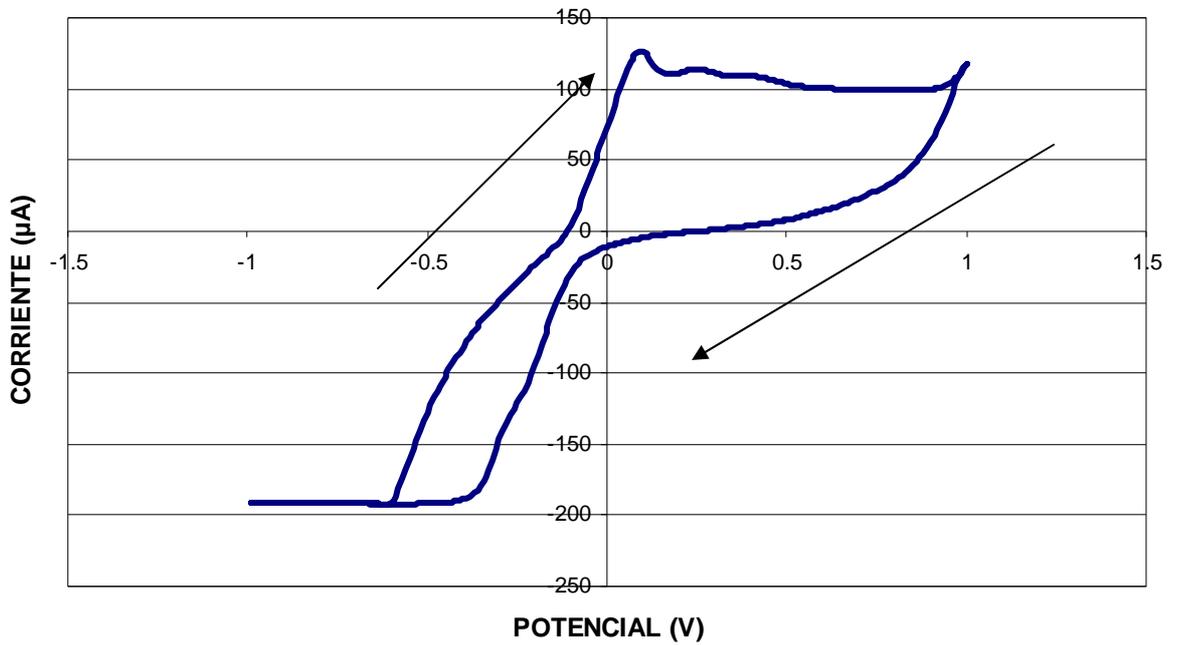


Figura 5.144. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- $2,14\text{mg/l}$.

- a)

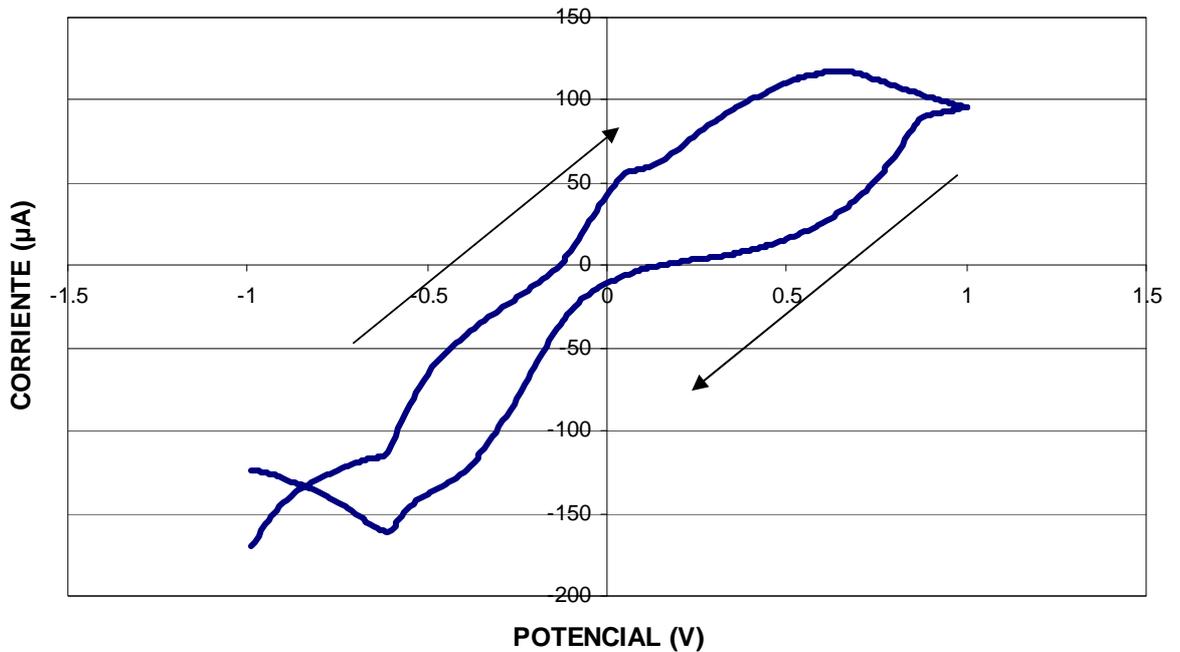


Figura 5.145. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,14\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- b)

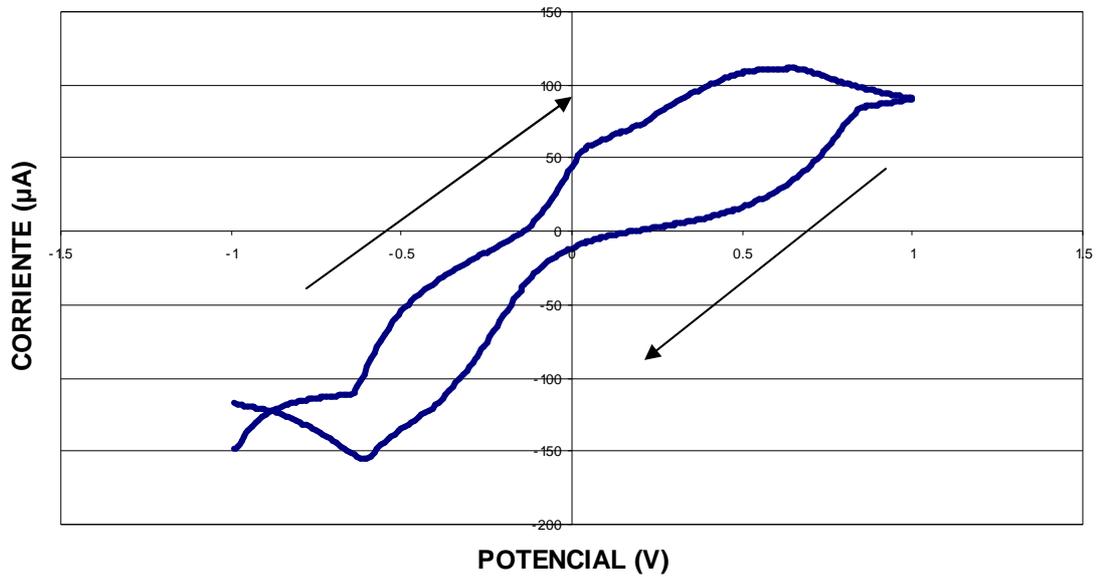


Figura 5.146. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,14\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- c)

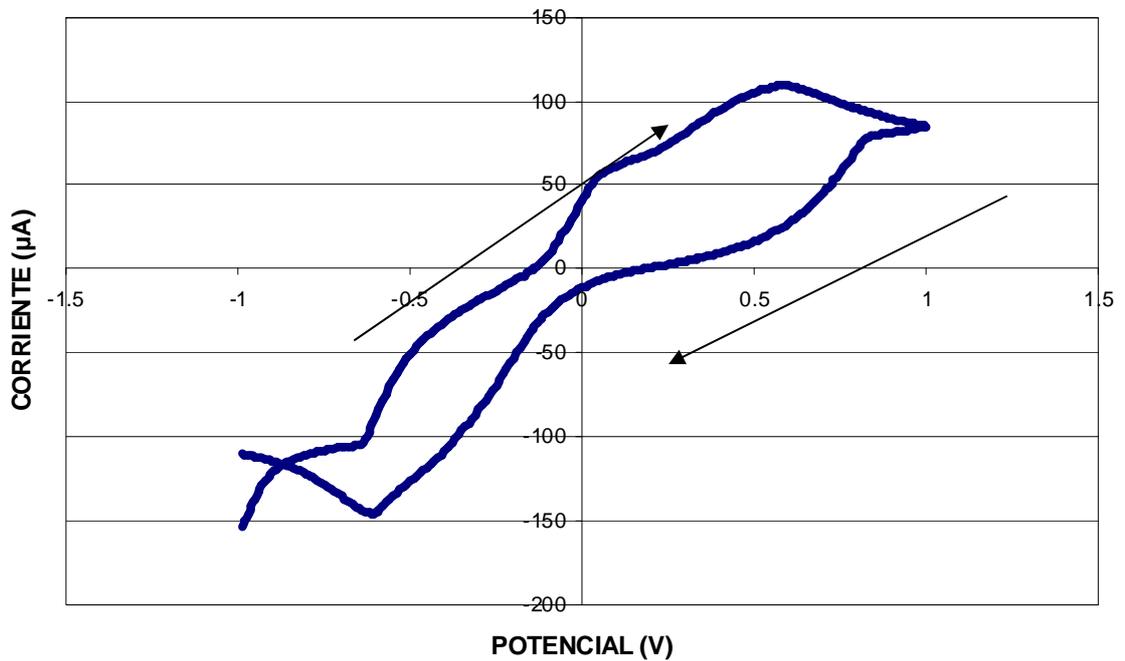


Figura 5.147. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,14\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- 2,55mg/l.

- a)

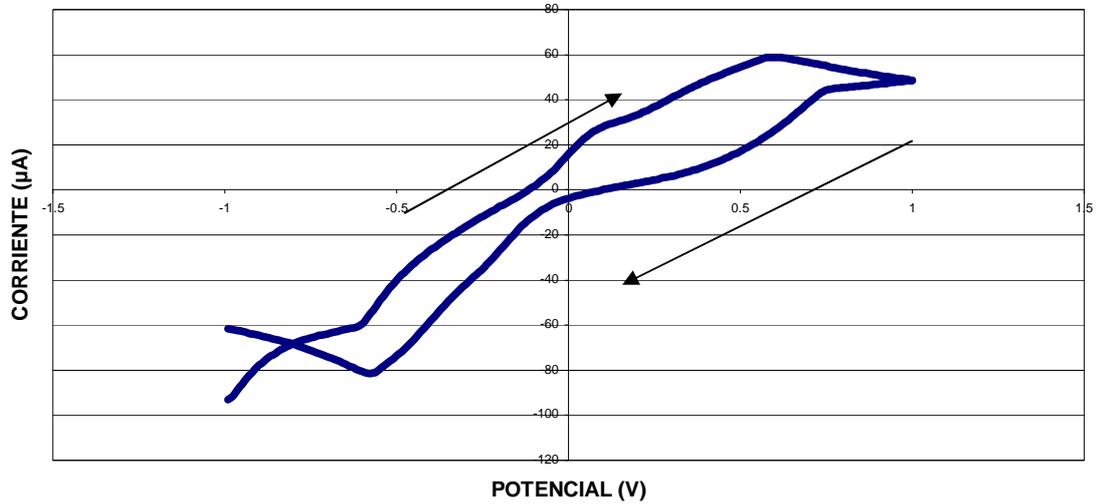


Figura 5.148. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- b)

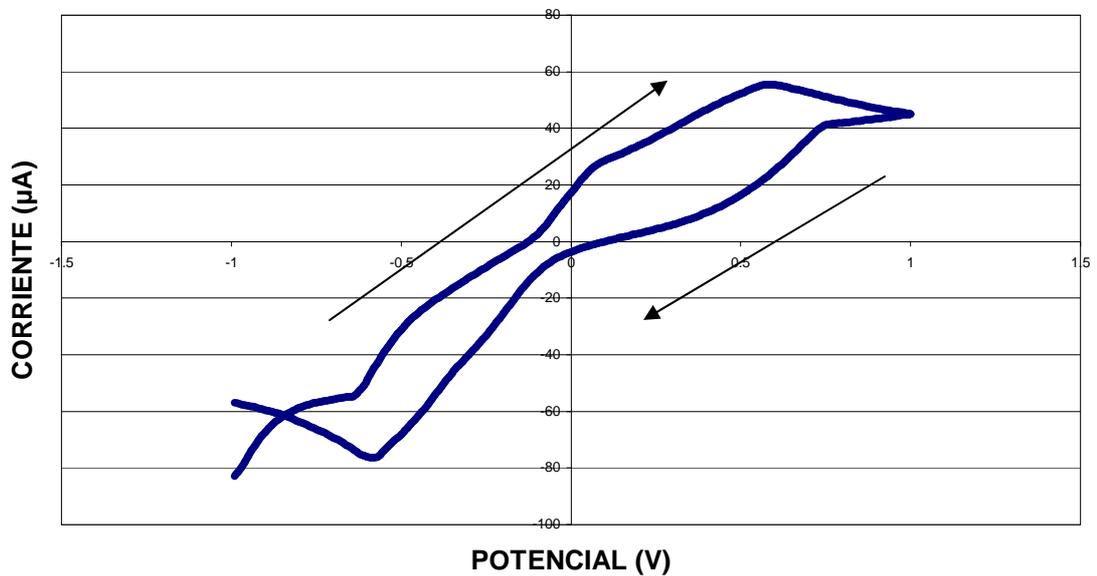


Figura 5.149. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- c)

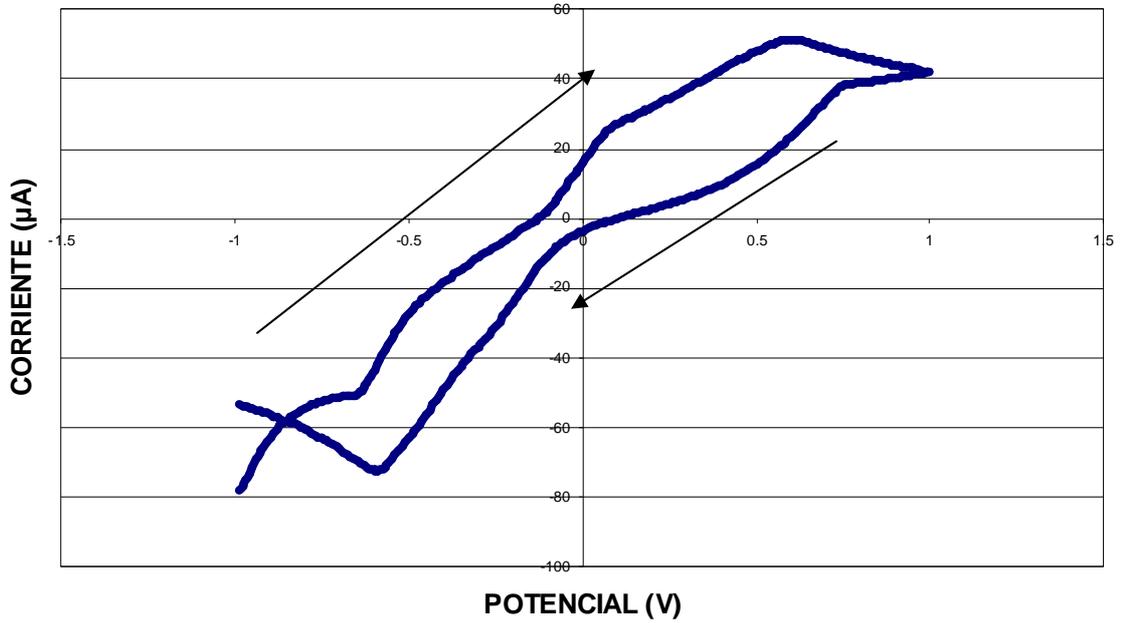


Figura 5.150. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- $2,90\text{mg/l}$.

- a)

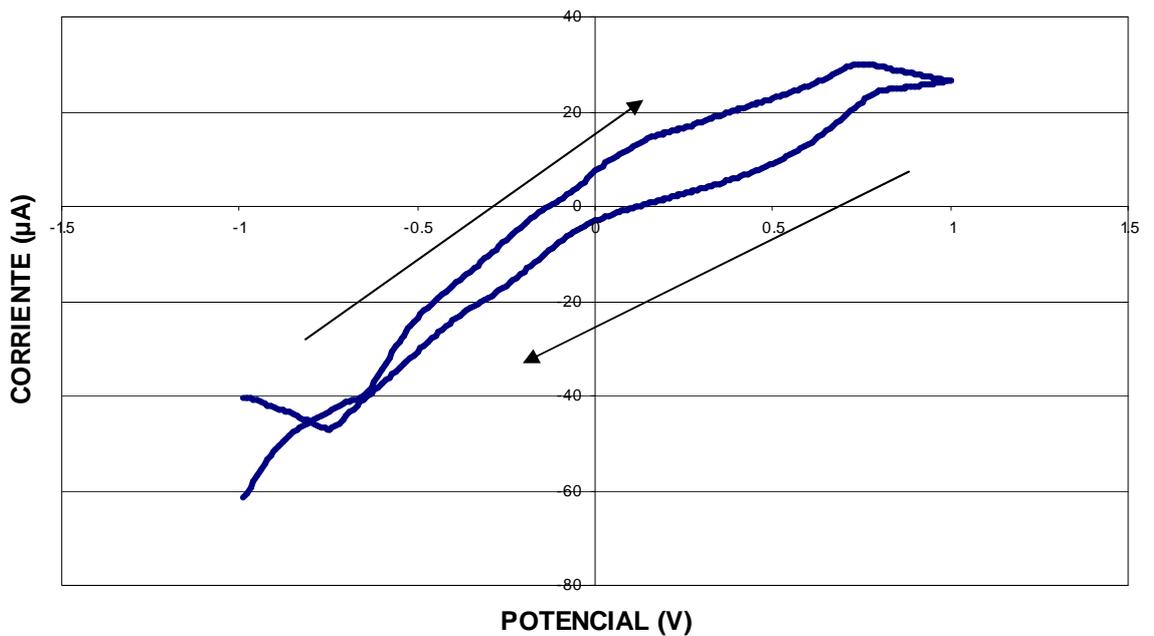


Figura 5.151. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- b)

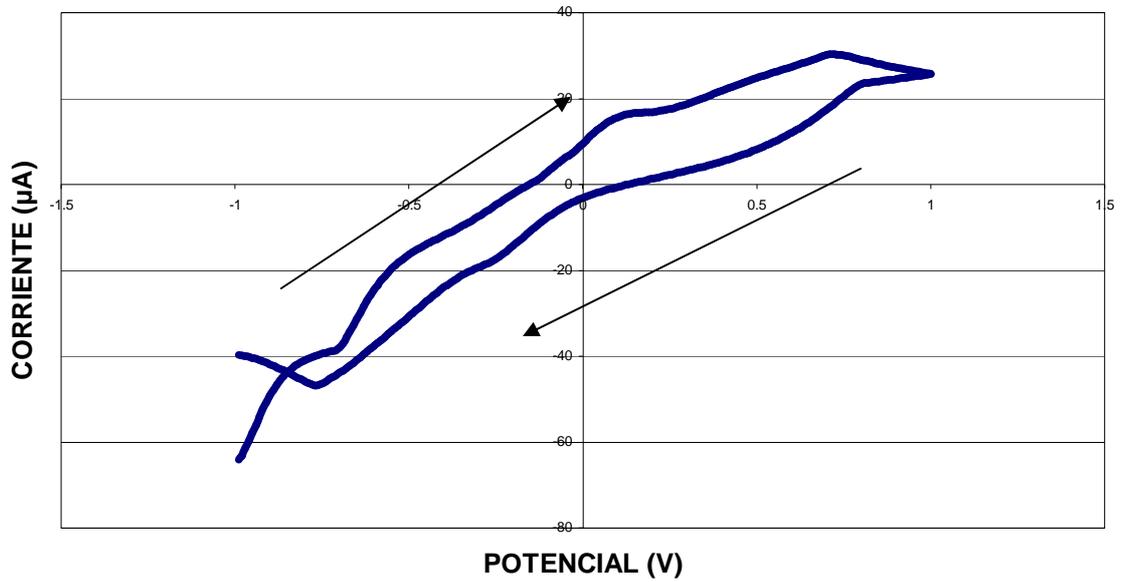


Figura 5.152. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

- c)

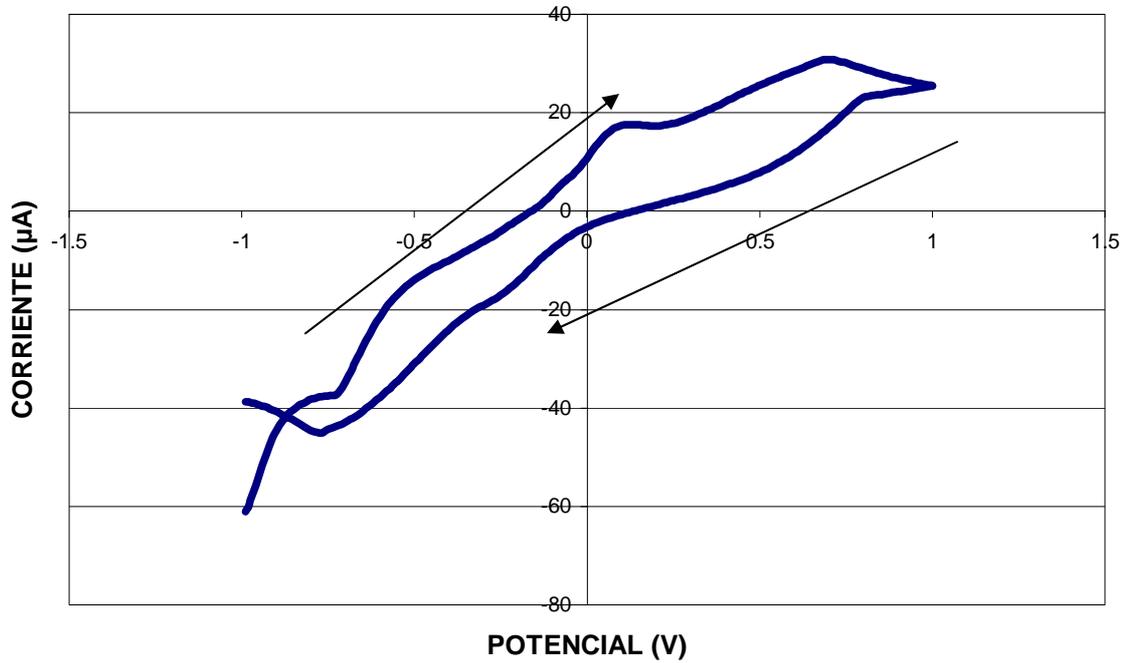


Figura 5.153. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 1.

A la vista de todas las gráficas, y estableciendo como punto de referencia el potencial de 1V, se construyeron las siguientes parejas concentración-corriente:

Concentración(mg/l): eje X.	Corriente(μ A): eje Y.
1,55	109,73
2,14	90,32
2,55	45,1
2,90	25,73

Al igual que ocurría con la calibración del electrodo E, a medida que aumenta la concentración de oxígeno disuelto, los valores de corriente descienden. Haciendo uso del programa de mínimos cuadrados y eligiendo la aproximación logarítmica, se obtuvieron las siguientes ecuación y curva, respectivamente:

$$Y = 177,318 - 137,004 \cdot \ln X$$

Con coeficiente de correlación $r = 0,955$.

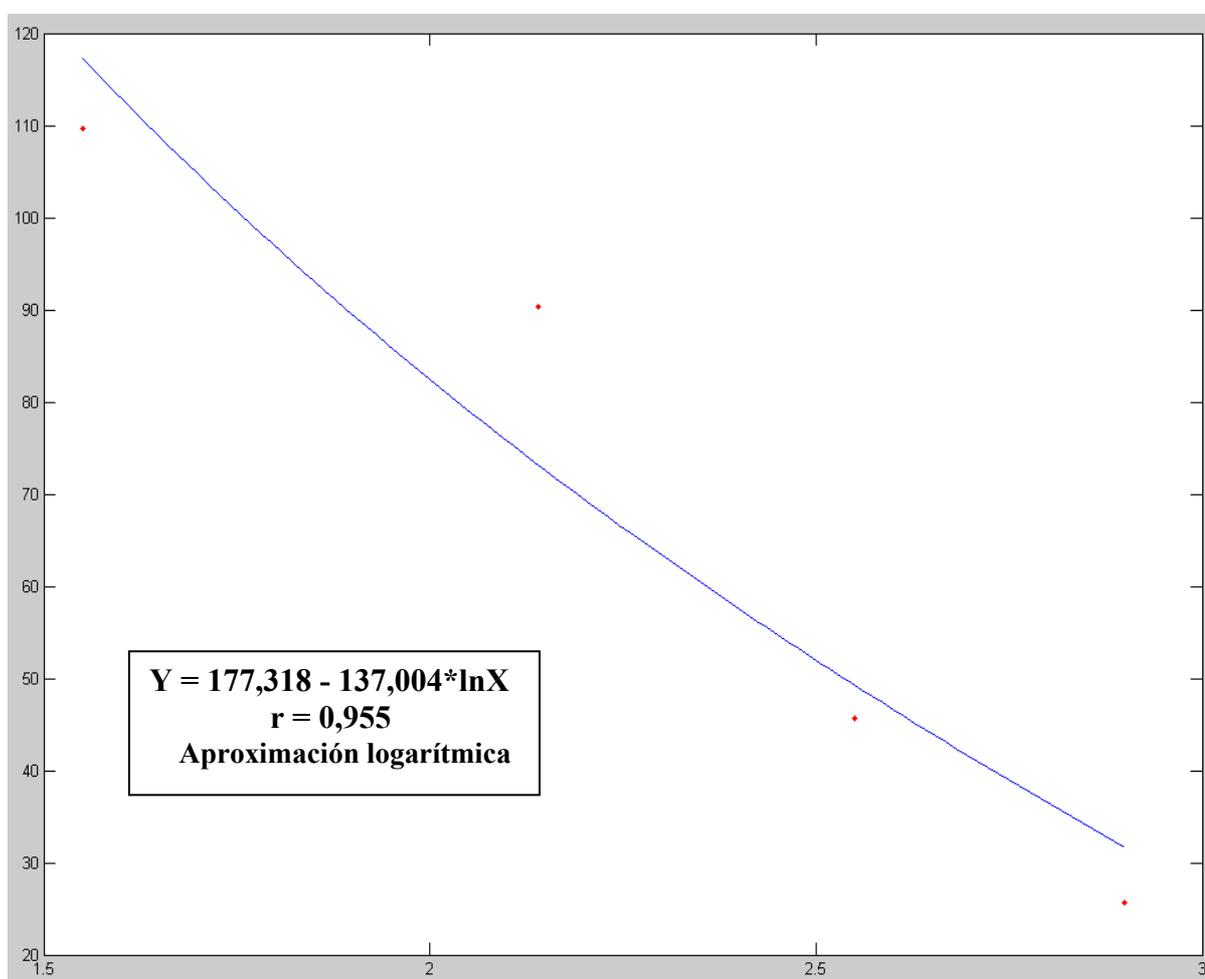


Figura 5.154. Curva de ajuste con aproximación logarítmica proporcionada por el programa Matlab para la calibración del electrodo 1.

Inmediatamente a todo este proceso, se dispuso a realizar una nueva validación del sensor, esperando un resultado positivo. Para ello se utilizó, en primer lugar, una muestra de 0,82mg/l medida previamente con el oxímetro. Al aplicar un ciclo de voltametría entre $-1V$ y $1V$, se obtuvo un valor de corriente $Y = 15,5\mu A$. Despejando la incógnita, la concentración aproximada era de $X = 3,25mg/l$, muy superior al valor real.

Se tomó una segunda muestra de 2,42mg/l, y se aplicó la prueba de voltametría ya nombrada, obteniendo un valor de corriente $Y = 17,14\mu A$ en el punto de $1V$. Despejando de la misma ecuación, la concentración aproximada era de $X = 3,22mg/l$, de nuevo superior al valor real.

5.3.5. ELECTRODEPOSICIÓN 2. CALIBRACIÓN ELECTRODO 2.

- 1,55mg/l.

- a)

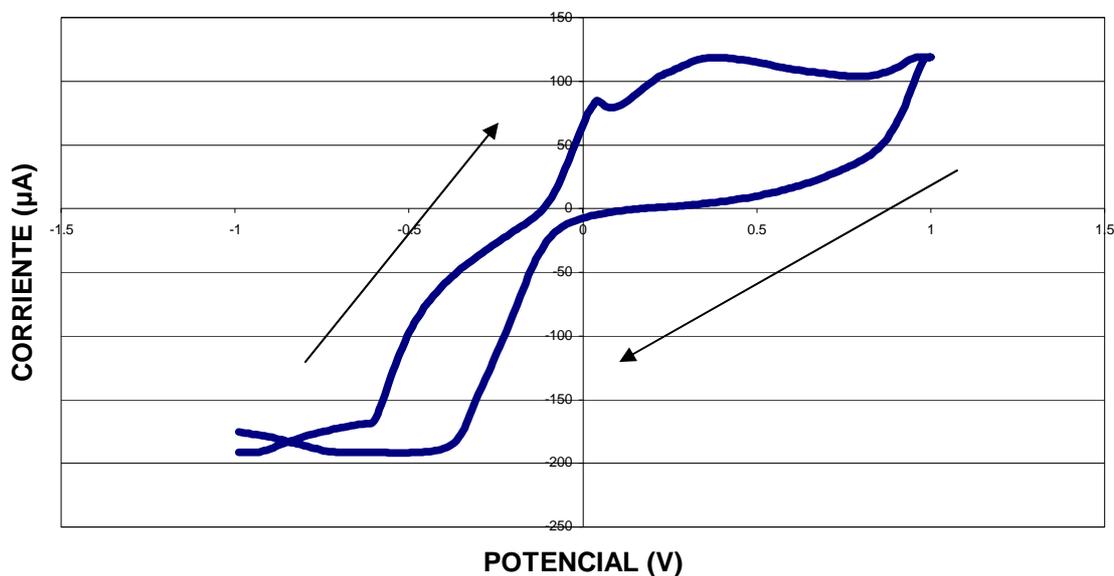


Figura 5.155. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- b)

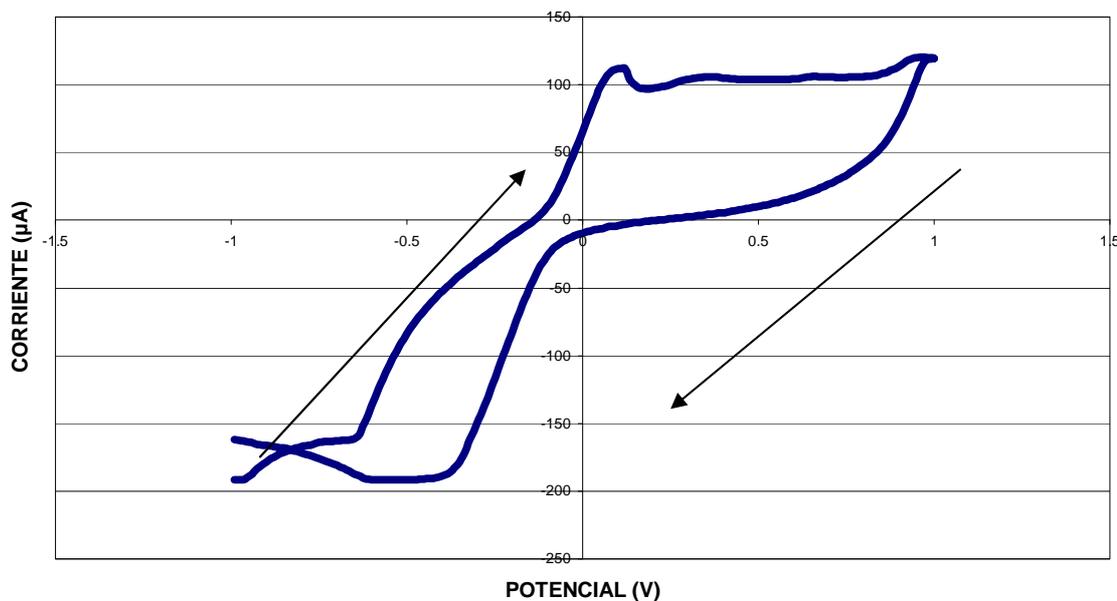


Figura 5.156. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- c)

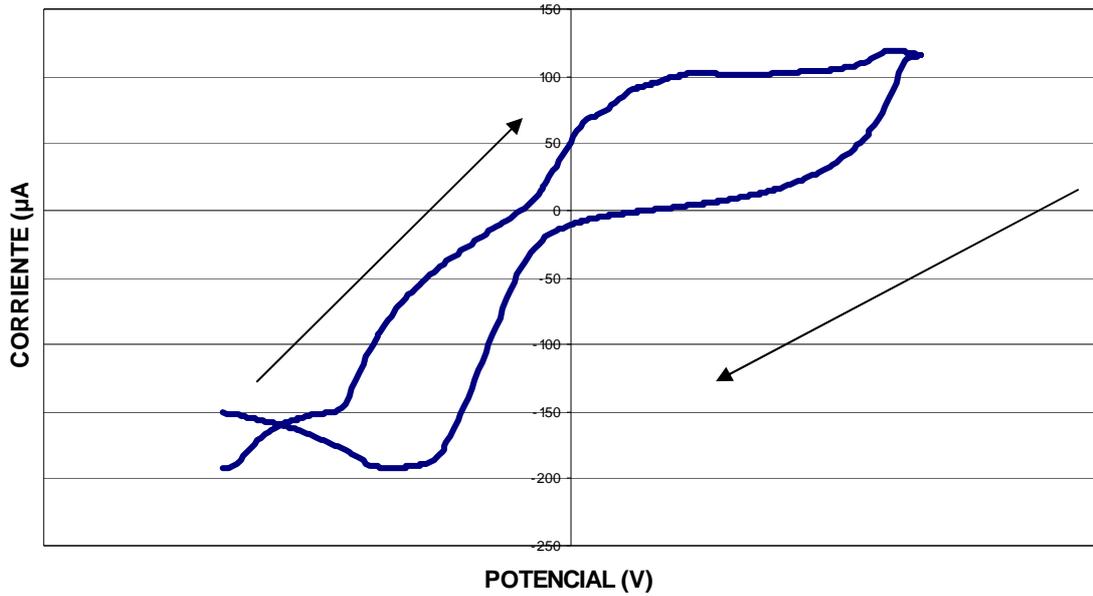


Figura 5.157. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $1,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- $2,14\text{mg/l}$.

- a)

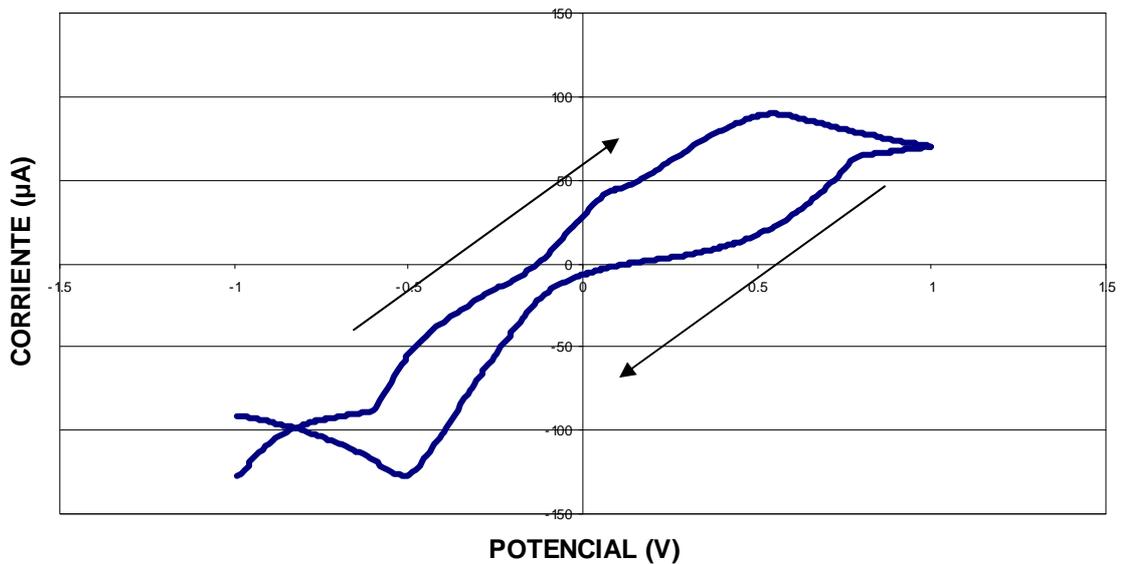


Figura 5.158. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,14\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- b)

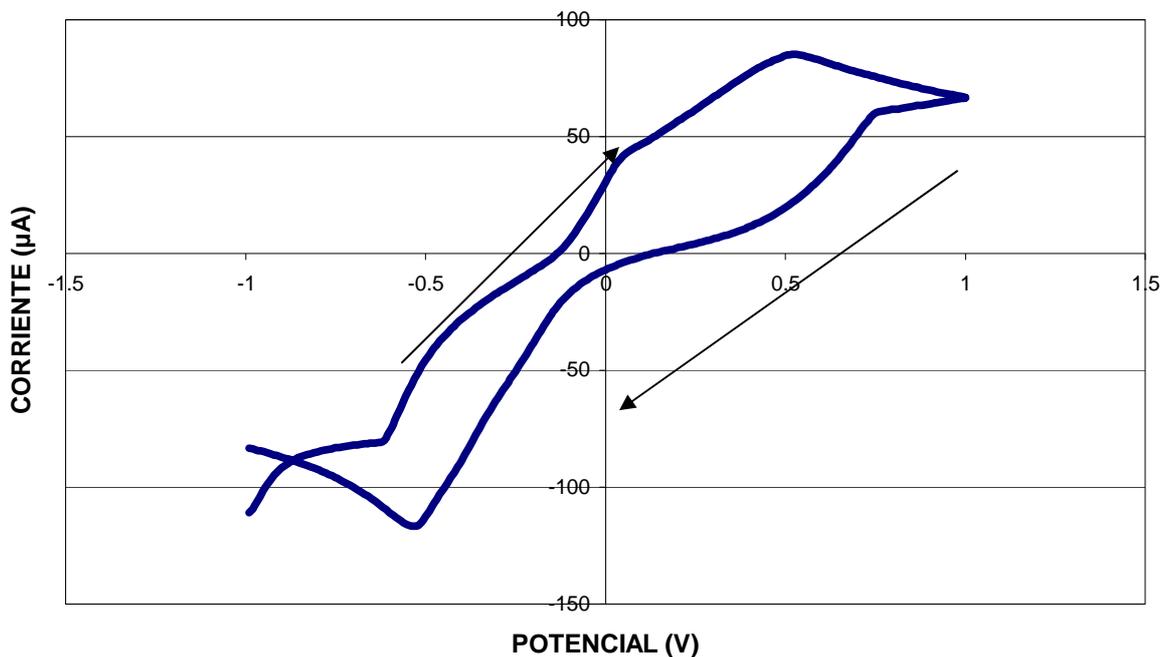


Figura 5.159. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,14\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- c)

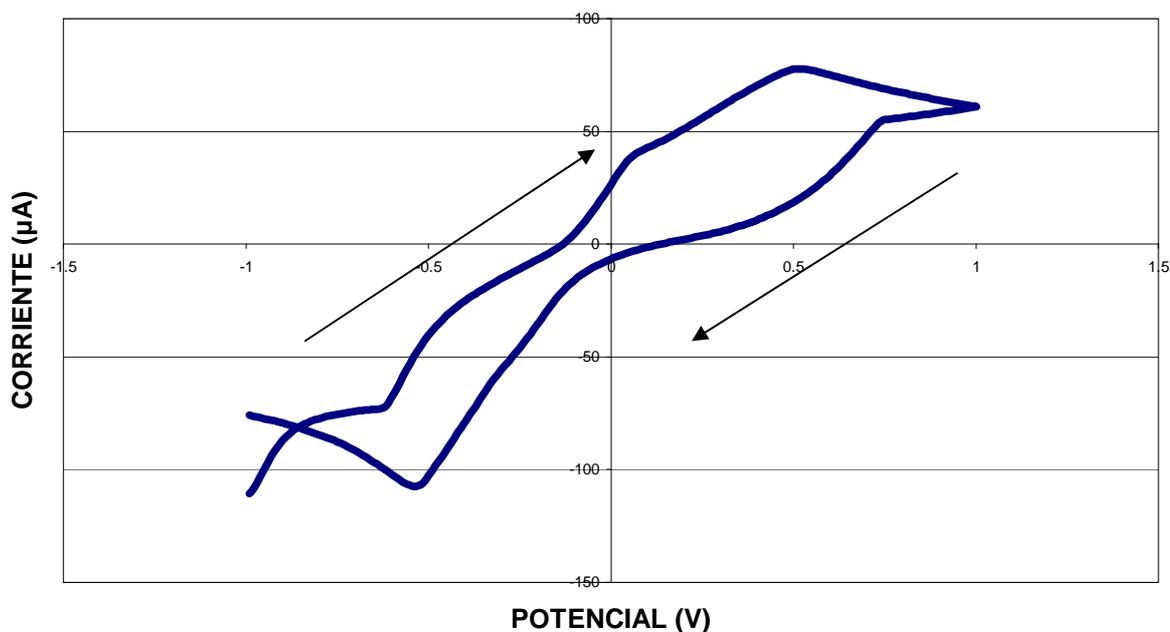


Figura 5.160. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,14\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- 2,55mg/l.

- a)

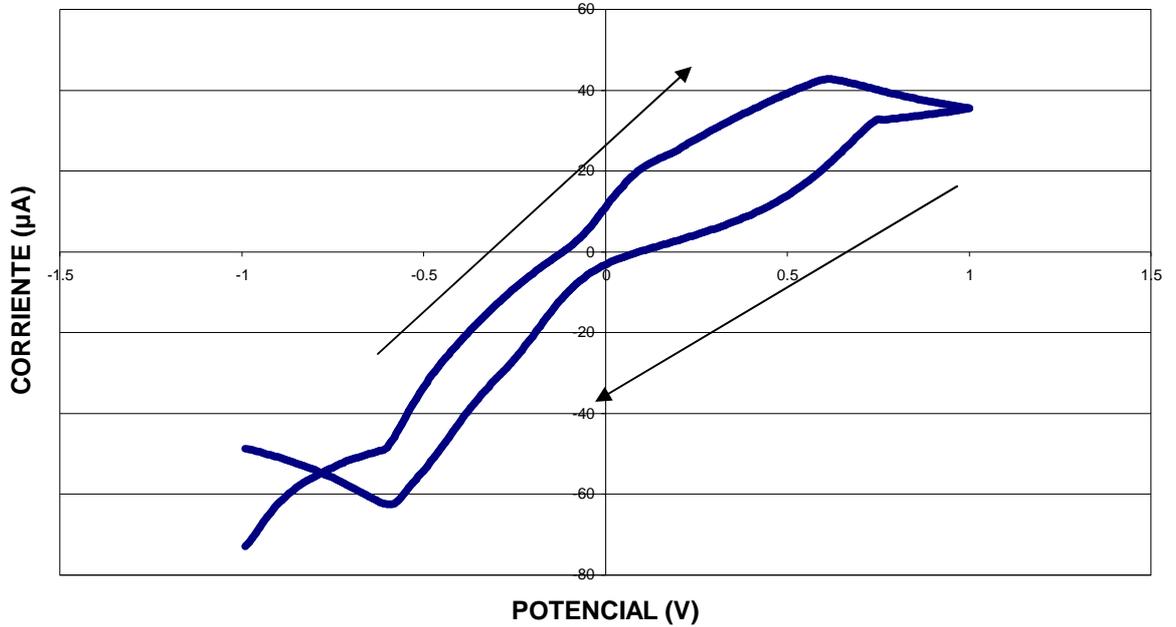


Figura 5.161. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- b)

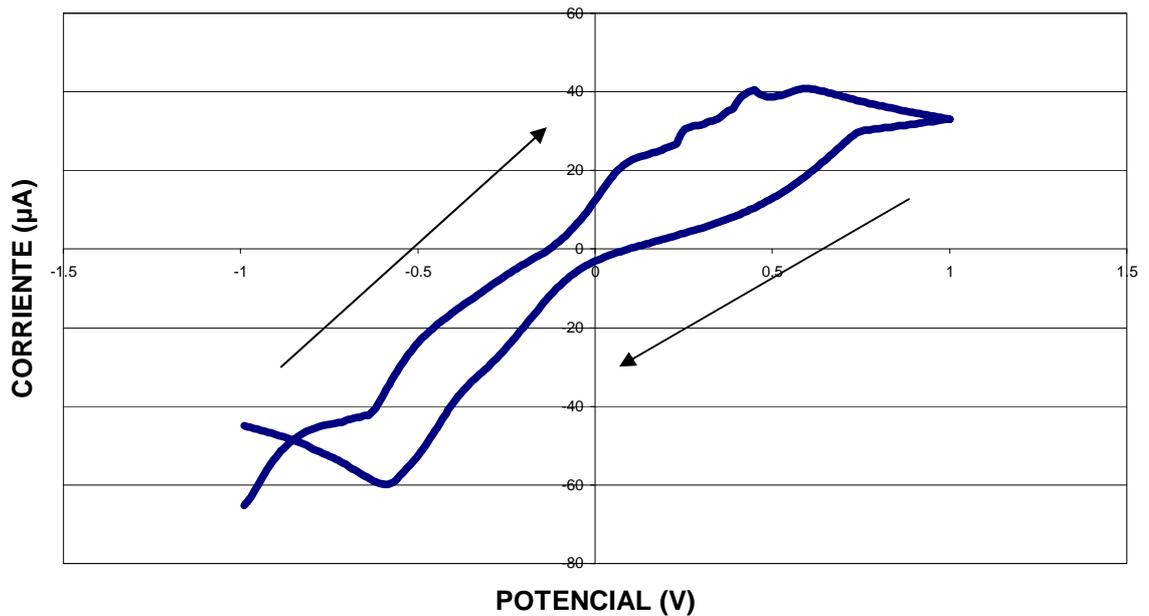


Figura 5.162. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- c)

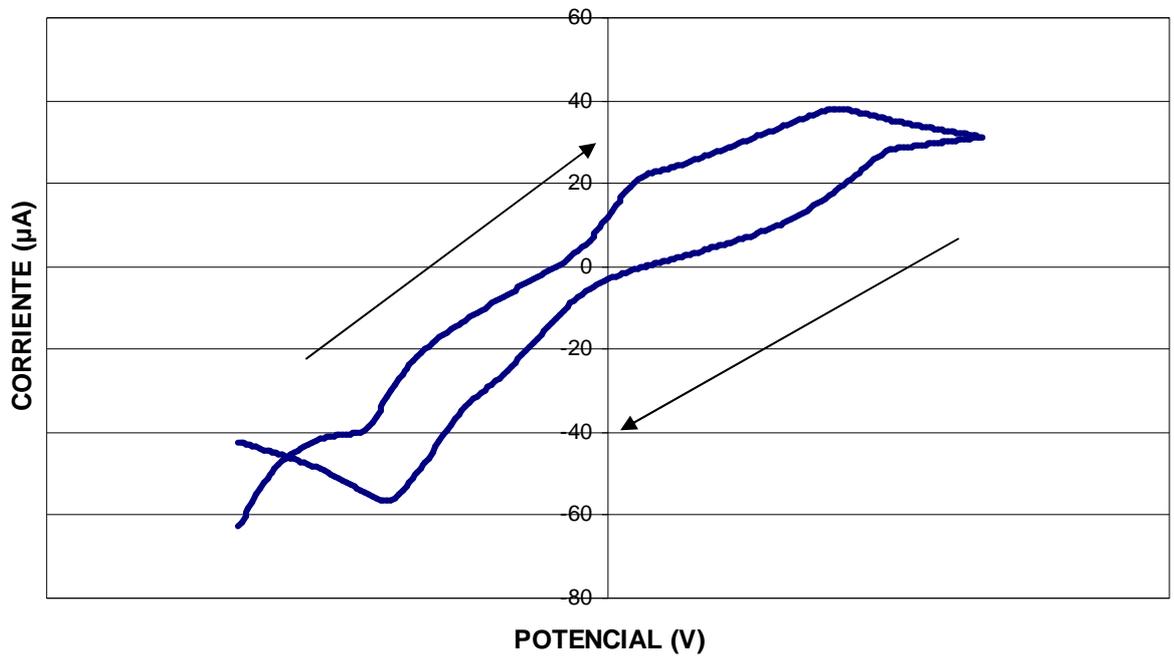


Figura 5.163. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,55\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- $2,90\text{mg/l}$.

- a)

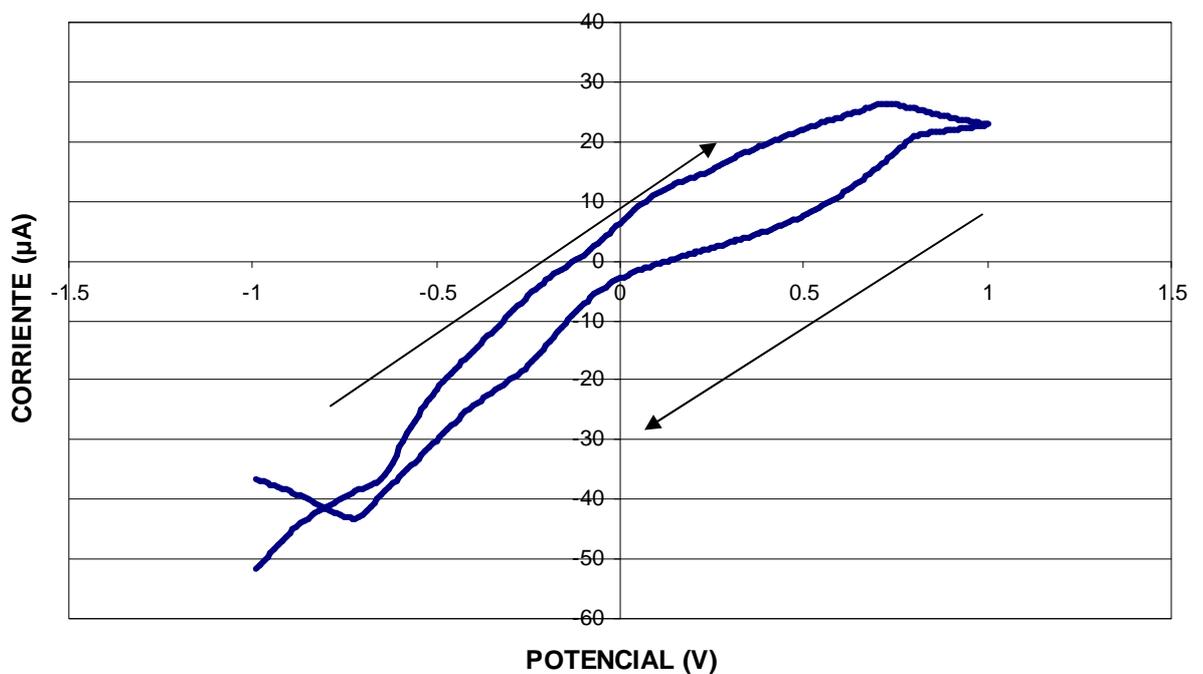


Figura 5.164. Ciclo de Voltametría a) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- b)

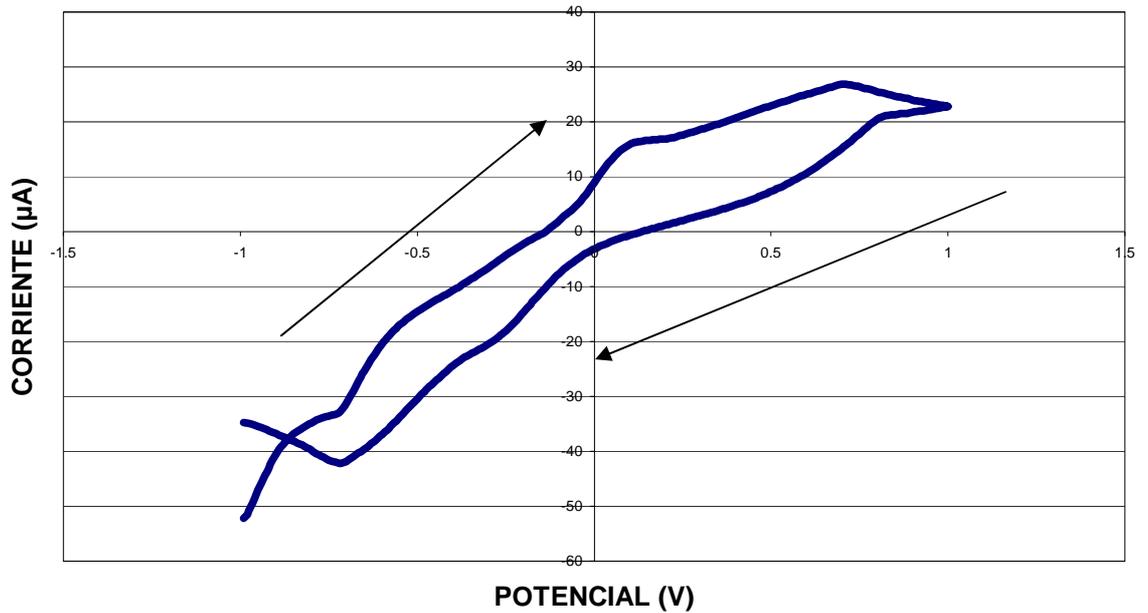


figura 5.165. Ciclo de Voltametría b) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

- c)

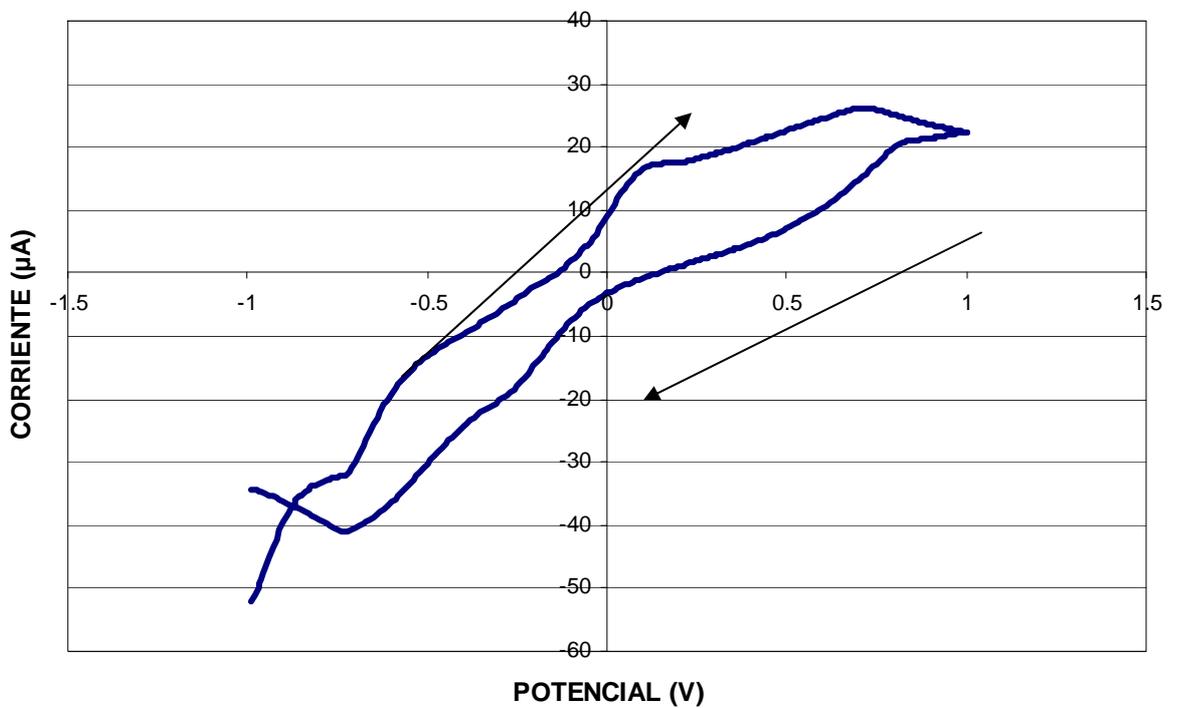


figura 5.166. Ciclo de Voltametría c) entre -1 y $1V$ aplicado a la muestra de $2,90\text{mg/l}$ de Oxígeno Disuelto en agua, con el uso de la celda de flujo para la calibración sobre el electrodo 2.

A la vista de todas las gráficas, y estableciendo como punto de referencia el potencial de 1V, se construyeron las siguientes parejas concentración-corriente:

Concentración(mg/l): eje X.	Corriente(μA): eje Y.
1,55	119,25
2,14	66,80
2,55	33,11
2,90	22,79

Al igual que ocurría con la calibración del electrodo 1, a medida que aumenta la concentración de oxígeno disuelto, los valores de corriente descienden. Haciendo uso del programa de mínimos cuadrados y eligiendo la aproximación logarítmica, se obtuvieron las siguientes ecuación y curva, respectivamente:

$$Y = 187,943 - 159,326 \cdot \ln X$$

Con coeficiente de correlación $r = 0,995$.

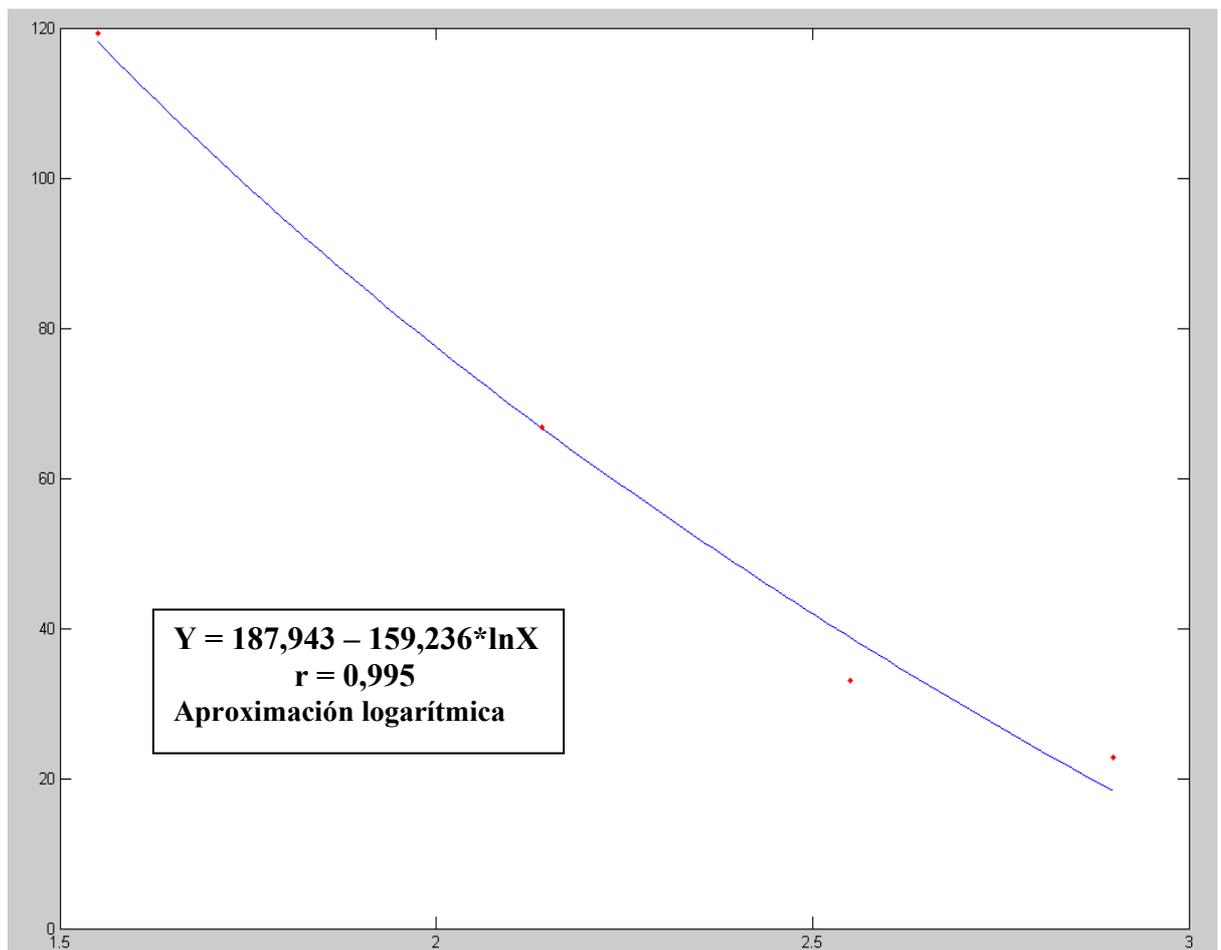


Figura 5.167. Curva de ajuste con aproximación logarítmica proporcionada por el programa Matlab para la calibración del electrodo 2.

Inmediatamente a todo este proceso, se realizó una nueva validación del sensor. Para ello se utilizó, en primer lugar, una muestra de 0,82mg/l medida previamente con el oxímetro. Al aplicar un ciclo de voltametría entre -1V y 1V, se obtuvo un valor de corriente $Y = 17,83\mu\text{A}$. Despejando la incógnita, la concentración aproximada era de $X = 2,92\text{mg/l}$, muy superior al valor real.

Cogiendo una segunda muestra de 2,42mg/l, y aplicando la prueba de voltametría ya nombrada, se obtuvo un valor de corriente $Y = 17,5\mu\text{A}$ en el punto de 1V. Despejando de la misma ecuación, la concentración aproximada era de $X = 2,91\text{mg/l}$, de nuevo superior al valor real. Estaba claro que una vez más el sensor no había funcionado.

→ Como se ha podido comprobar tras haber realizado una gran cantidad de pruebas, con modificaciones incluidas, el objetivo de lograr un sensor de Oxígeno Disuelto en agua a través de electrodos serigrafiados y la técnica de la Voltametría no se ha logrado. Pero sí que hay cosas que se pueden comparar y sacar unas breves apreciaciones.

Los resultados más positivos y que más se han acercado al fin deseado se han obtenido en la Electrodeposición 2. Las gráficas de corriente han reflejado los valores más elevados, y las formas de las curvas han guardado una gran proximidad entre ellas. Prueba de ello es que en la Electrodeposición 1 se obtenían valores próximos a $5\mu\text{A}$ mientras que en la última deposición se apreciaban valores comprendidos entre los 100 y los $200\mu\text{A}$. Además, los dibujos han mantenido una gran correlación en cuanto a forma se refiere, conservando los picos característicos en torno a 0 ó 1V en nuestro caso concreto. También existe una ganancia clara al realizar la electrodeposición frente a utilizar simplemente el electrodo desnudo. Un gran aumento de la sensibilidad se produce ya que al obtener valores de corriente mayores, las diferencias son más apreciables y existe una mayor exactitud a la hora de realizar las calibraciones y validaciones posteriores.

Otra cosa que hay que destacar es la importancia de las condiciones de vacío. El sistema de la celda de flujo más el conector CAC han sido imprescindibles para poder llevar a cabo los exámenes con todas las garantías, evitando que el oxígeno entrara en contacto con la atmósfera, dando así resultados erróneos.

No olvidar tampoco el realizar las pruebas de voltametría añadiendo a los electrodos una gota de unos $50\mu\text{l}$, para que todas las pruebas se realicen en igualdad de condiciones de volumen. De lo contrario, los resultados podrían no ser los acertados.

5.4. PRUEBA DE RETORNO.

A la vista de que el objetivo de conseguir el sensor de oxígeno disuelto no había salido, había que buscar el porqué de este resultado negativo. Y una de las causas que se creyeron posibles fue la de no regresión del electrodo de oro depositado; es decir, conforme se sube en concentración de oxígeno disuelto, las condiciones del electrodo cambian, de manera que al realizar de nuevo una prueba con las concentraciones inicialmente bajas, el resultado no es el mismo que al haberlas realizado inicialmente. Se verá mejor con un ejemplo.

- 1,53mg/l.

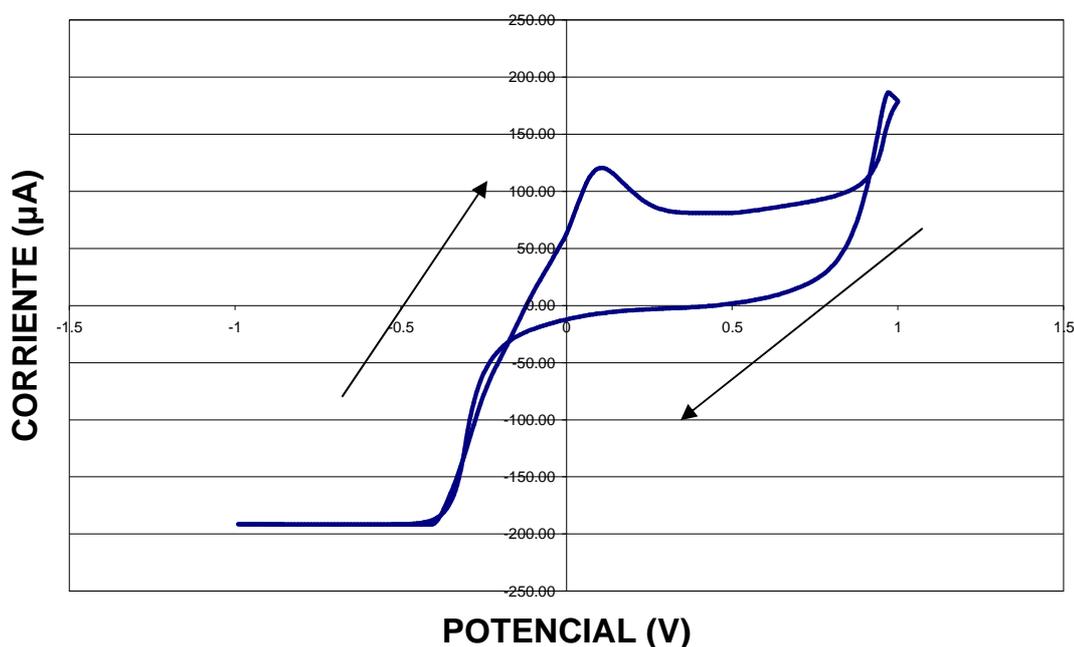


Figura 5.168. Ciclo de voltametría entre -1 y 1V realizado a la concentración de 1,53mg/l de oxígeno disuelto, correspondiente a la prueba de retorno.

- 2,33mg/l.

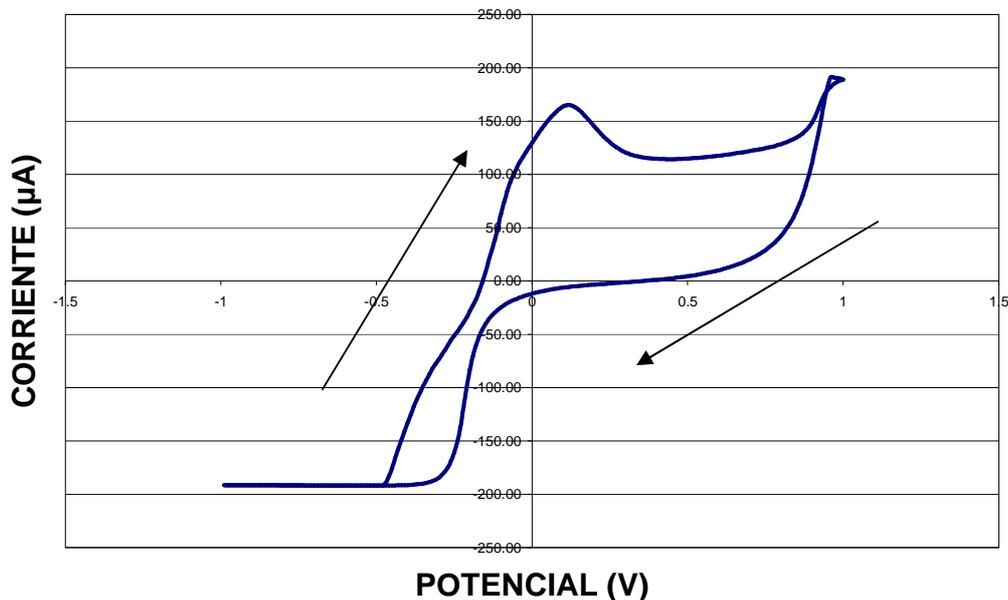


Figura 5.169. Ciclo de voltametría entre -1 y 1V realizado a la concentración de 2,33mg/l de oxígeno disuelto, correspondiente a la prueba de retorno.

En las dos gráficas anteriores se observaron dos picos claramente diferenciados, situados en 0 y 1V respectivamente. Al aumentar la concentración de oxígeno disueltos desde 1,53 hasta 2,33mg/l, se observó un ligero aumento en los dos picos nombrados, aunque la diferencia no era abismal. A continuación se volvió a realizar la misma prueba voltamétrica con una gota de la muestra inicial de 1,53mg/l. El resultado fue el siguiente:

- 1,53mg/l bis.

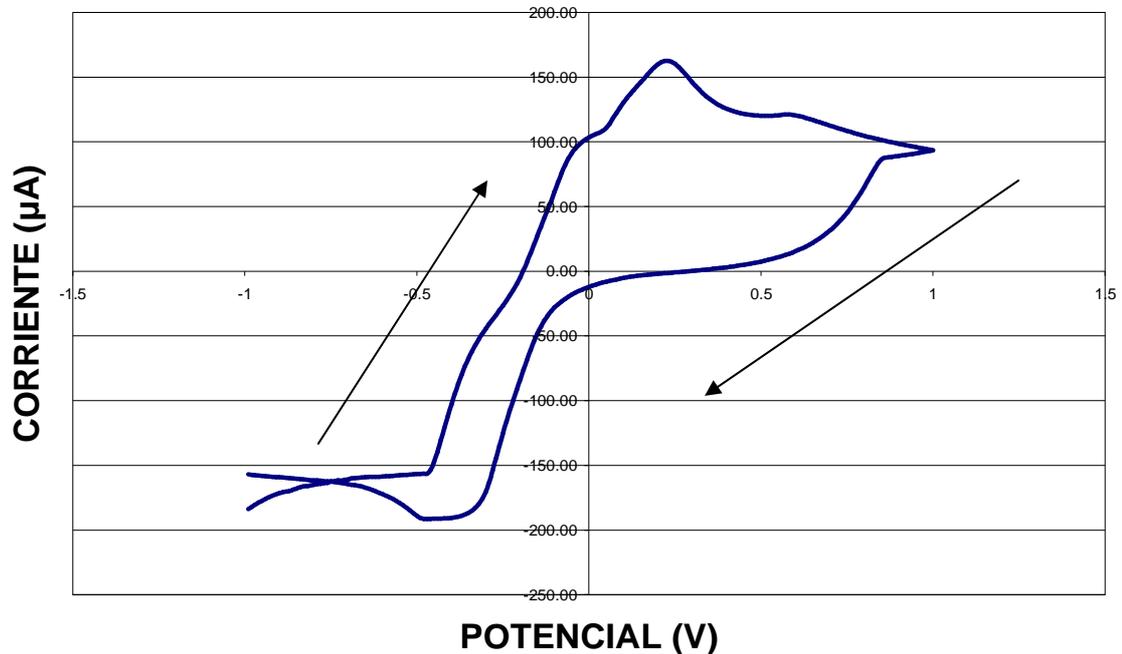


Figura 5.170. Ciclo de voltametría entre -1 y 1V realizado a la muestra de 1,53mg/l de oxígeno disuelto, tras haber realizado la misma prueba anteriormente a muestras ascendentes.

Al comparar a simple vista el resultado con la primera de estas tres últimas gráficas, se ve una diferencia clara, expresada en un gran bajón del valor de corriente en el potencial de 1V. Y con todo esto, se puede afirmar que el electrodo no tiene vuelta atrás, ya que tras haber pasado por otras concentraciones ascendentes de oxígeno disuelto, al volver al inicio, los resultados han cambiado.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

6.1. CONCLUSIONES.

En el siguiente apartado se va a pasar a presentar las conclusiones que todo el trabajo realizado pueden sacarse, y las líneas futuras que a partir de todo lo conseguido y averiguado podrán llevarse a cabo con un poco de suerte con el paso del tiempo.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio profundo acerca de los sensores electroquímicos y dentro de ellos, de las principales técnicas de Voltametría. A partir de toda la información recalada y bien asentada, se ha propuesto obtener un sensor de oxígeno disuelto en agua a través de electrodos serigrafiados de oro procedentes de la empresa Dropsens de Oviedo. Se han distinguido tres grupos de trabajo claros: una primera electrodeposición con poco poder de unión que dio resultados muy negativos, una segunda etapa en la que se simplifica todo trabajando con el electrodo de oro desnudo donde el fin ha sido realizar varias pruebas y sacar ciertas conclusiones sobre cómo seguir trabajando y una segunda electrodeposición que tuvo éxito en cuanto a la unión entre el oro y el iridio pero que de nuevo dio resultados erróneos en cuanto a la búsqueda del sensor se refiere.

En primer lugar, se comenzó con una electrodeposición de iridio sobre el electrodo de oro siguiendo las pautas de un artículo científico. Se empleó ácido nítrico en lugar de ácido oxálico, que era el demandado por el texto. El no conocer bien la finalidad de esta sustancia, hizo utilizar la sustancia nombrada, pero poco después se pudo comprobar el error, ya que éste no cuenta con grupos OH en sus extremos, que son los encargados de la unión. Al realizar las pruebas de voltametría con una gota de buffer pH = 7.3 los valores de corriente eran demasiado pequeños, rondando los 5 μ A en todos los casos. Pero una vez hecho el trabajo, se pasó a intentar realizar tres calibraciones con sus correspondientes validaciones, derivando todas ellas en resultados incoherentes o en el no funcionamiento del sensor. A priori, una cosa está muy clara, la electrodeposición no fue para nada efectiva. También destacar que en las pruebas, el electrodo depositado era sumergido depositado directamente en la disolución de agua, sobre la que se burbujeaban distintas mezclas de Oxígeno y Nitrógeno para alcanzar diversas concentraciones de oxígeno disuelto. El que la atmósfera entre en contacto con el oxígeno y que el volumen vaya cambiando según la disolución son aspectos que no se tuvieron en cuenta en esta primera electrodeposición y que son fundamentales para que las reacciones sean correctas y los resultados seguros y fiables.

Tras el primer chasco, se decidió incidir más a fondo en la cuestión y buscar el problema por el que no se lograba nuestro fin; se trabajó con un electrodo de oro desnudo. En primer lugar se intentaron llevar a cabo dos calibraciones que dieron resultados muy incoherentes, por lo que se decidió no buscar curvas y ecuaciones con Mathlab siquiera. Y tras mucho investigar y darle vueltas, dos fueron las cosas en las que se cayó en cuenta. La primera de ellas era que a la hora de realizar las pruebas, las condiciones de vacío debían estar aseguradas, y para ello se adquirió una celda de flujo también de la empresa Dropsens. Y la segunda, que el volumen de la disolución jugaba un papel fundamental, de manera que a la hora de aplicar las técnicas voltamétricas, una gota debía ser añadida sobre el electrodo, y no sumergir éste directamente en la disolución. Con todo esto sabido y los cambios oportunos realizados, se comenzaron a hacer varias pruebas sobre la misma concentración de oxígeno disuelto, donde se puso

de manifiesto la repetitividad de las curvas en todos los casos, tanto en forma como en valores. Se había dado un paso importante hacia delante.

Y con toda la emoción conseguida con las modificaciones realizadas, se pasó a una segunda electrodeposición de oro sobre los electrodos serigrafiados de oro. Pero en este caso, el ácido oxálico fue sustituido por el ácido succínico, mucho más afín en estructura al que el artículo demandaba. Los grupos OH están presentes en los extremos, lo que aseguraba una unión efectiva, y en el centro, tan sólo un carbono más, aspecto no importante en el fin de depositar. Pronto se pudo comprobar el éxito del cambio, al obtener valores comprendidos entre 100-200 μ A en los ciclos de Voltametría aplicados a los electrodos depositados. El siguiente paso fue volver a constatar la similitud entre varias curvas de la misma concentración, dando como resultado un elevado grado de correlación en todas ellas. Así que con estas buenas perspectivas, se pasó al último paso, realizar una calibración y una validación para conseguir el sensor buscado. Pero de nuevo, los resultados finales volvieron a ser negativos. Nuestro fin no había sido conseguido.

Muchas son las posibles causas por las que el sensor de oxígeno disuelto en agua no ha llegado a buen puerto. Posiblemente cuestiones químicas que se van más allá de mi conocimiento puedan haber sido las causantes. El oxígeno es una sustancia que reacciona muy fácilmente y con una gran cantidad de componentes. Las condiciones de vacío también son fundamentales, y en un principio se descuidaron hasta que no se adquirió la celda de flujo. Con ésta última, los resultados mejoraron, a pesar de no llegar a ser definitivos. Otro aspecto importantísimo es la forma de llevar a cabo las pruebas de Voltametría. En un comienzo, el electrodo se introducía completamente en el agua, y ese no era el método adecuado. La cantidad de volumen influye a la hora de hacer los análisis, ya que a más cantidad de agua, es fácil ver que habrá más cantidad de oxígeno disuelto. De ahí el cambio que se hizo en este proceso, pasando a extraer muestras de los recipientes que forman el sistema de los vasos comunicantes y añadiendo después una gota sobre el electrodo introducido en la celda de flujo. Este hecho supuso también una gran mejora y un avance en la investigación.

Y una vez dicho todo esto, lo conveniente es dejar bien claro todas las conclusiones que de este trabajo se han obtenido, punto por punto, de manera que sean fácilmente entendibles para todo aquel que desee leer esta memoria.

- Queda claro que gracias a las técnicas de Voltametría y con el material adecuado, se puede detectar cualquier sustancia sometida a examen al igual que la concentración aproximada de ésta.
- Si se trata de averiguar la concentración de un componente que está mezclado con otros en una disolución, el error que se produzca en la medida final dependerá de las sustancias que acompañen a la protagonista en cuestión, ya que éstas últimas actúan como interferencias.

- El pH juega un papel más importante del que a priori se supone. En el caso de utilizar disoluciones que mezclan varios componentes, el pH de la disolución final será muy importante a la hora de obtener buenos resultados. También se ha visto a lo largo de esta memoria que en el caso de la electrodeposición de iridio sobre oro, la mezcla encargada debía mantener un $\text{pH} = 10,30$.
- Introduciéndose ya en el caso del sensor de oxígeno disuelto, queda claro que para que las reacciones fueran las correctas y los resultados los fiables, era necesario llevar a cabo las pruebas de voltametría en las condiciones correctas de vacío, causa por la cual se adquirió la celda de flujo.
- También jugó un importante papel el volumen. Los resultados tampoco eran los correctos cuando el electrodo era sumergido directamente sobre el recipiente con agua. Hasta que no extrajeron muestras y se depositaban gotas de agua sobre el electrodo, igualdad de condiciones de volumen, los resultados no fueron mejorando.
- Como se ha podido comprobar en las últimas calibraciones de la segunda electrodeposición, a pesar de que la teoría dice que a mayor concentración de una sustancia, mayores valores de corriente, en estos casos señalados, a mayor concentración de oxígeno disuelto, menores eran los picos de corriente.
- Y por último, parece probable que la vida de estos electrodos sea corta, pues parece que pueden llegar a oxidarse fácilmente tan sólo con el paso de algún día. Por otra parte, tampoco parecen reversibles. Es decir, si se comienza la calibración con una concentración baja de oxígeno disuelto y posteriormente se hacen pruebas con el mismo electrodo para concentraciones mayores, al volver a la primera concentración, los resultados ya no son los mismos. Se ha añadido en los resultados experimentales una prueba de retorno para demostrar esta última afirmación.

6.2. LÍNEAS FUTURAS.

Como ya se ha repetido en varias ocasiones, está muy claro que no se ha conseguido el objetivo marcado, el realizar un sensor de oxígeno disuelto en agua a través de electrodos serigrafados y técnicas voltamétricas. Sin embargo, que nadie piense que el trabajo ha sido inútil, porque no es así. Todas las conclusiones anteriormente detalladas han quedado bien claras para todos los que hemos trabajado e ido aprendiendo sobre este tema novedoso.

El primer paso para continuar trabajando en esta línea de trabajo ya se ha conseguido. El laboratorio dispone de todo el instrumental necesario para que la labor diaria sea más fácil, y sería un gran acierto seguir aprovechando todo el dinero invertido en los equipos adquiridos.

Un aspecto importante, sería poder averiguar por qué no se han cumplido nuestras expectativas de lograr el sensor deseado. Se cree que la ayuda de un químico sería necesaria para conocer todos los entresijos de esta ciencia, saber todas las reacciones que se pueden producir, cómo influyen éstas a la hora de producir la corriente o por qué no se ha cumplido la teoría en nuestro caso de oxígeno disuelto en agua.

También se podría trabajar con otras de estas técnicas voltamétricas y nuevos materiales, e intentar averiguar un poco más a fondo todo lo que tiene que ver con las sustancias que influyen como interferencias y cómo se pueden corregir los errores que producen.

Otro aspecto a destacar es la importancia de las deposiciones, ya que si éstas son correctas, los valores de corriente son mucho mayores, logrando una mayor sensibilidad a la hora de poder determinar otras sustancias.

Un nuevo juego aparece si se quiere continuar con este sensor de oxígeno disuelto en agua. Probar nuevas deposiciones de nuevos materiales o nuevos electrodos fabricados con otras sustancias para ver si son más afines al oxígeno disuelto. Puede ser un reto que alguien quiera afrontar.

Y si alguien fuera capaz de conseguirlo, podría buscarse una patente, ya que ya se han pensado varias aplicaciones inmediatas, como puede ser el analizar la cantidad de oxígeno disuelto que hay en el agua de un río, ya que si sus niveles fueran muy bajos, los animales podrían llegar a morir, o el agua podría estar contaminada, dato importante cuando ésta es para el consumo humano.

Ante la gran facilidad y la gran potencia de estos métodos, muchos son los campos en los que se puede saltar a la acción, desde la medicina hasta la agricultura, pasando por los productos farmacéuticos. Todo es buscar un objetivo claro, y una vez conocida la teoría de forma clara, lanzarse en su búsqueda y poder construir así nuevos sensores.

CAPÍTULO 7

GLOSARIO Y REFERENCIAS

GLOSARIO.

- **PIEZOELECTRICIDAD:**

La piezoelectricidad (del griego *ppecho*, "estrujar o apretar") es un fenómeno presentado por determinados cristales que al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Este fenómeno también se presenta a la inversa, esto es, se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidos a un campo eléctrico. El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible: al dejar de someter los cristales a un voltaje exterior o campo eléctrico, recuperan su forma.

Los materiales piezoeléctricos son cristales naturales o sintéticos que no poseen centro de simetría. El efecto de una compresión o de un cizallamiento consiste en disociar los centros de gravedad de las cargas positivas y de las cargas negativas. Aparecen de este modo dipolos elementales en la masa y, por influencia, cargas de signo opuesto en las superficies enfrentadas.

- **SUSTANCIAS TENSOACTIVAS:**

Los tensoactivos o tensioactivos son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p. ej, dos líquidos insolubles uno en otro). Cuando se utilizan en la tecnología doméstica se denominan como emulgentes o emulsionantes; esto es, sustancias que permiten conseguir o mantener una emulsión.

Entre los tensoactivos se encuentran las sustancias sintéticas que se utilizan regularmente en el lavado, entre las que se incluyen productos como detergentes para lavar la ropa, lavavajillas, productos para eliminar el polvo de superficies, y champús. Fueron desarrollados en la primera mitad del siglo XX, y han suplantado ampliamente al jabón tradicional.

Estas propiedades las obtienen a través de su estructura atómica. Los tensoactivos se componen de una parte hidrófoba o hidrófuga y un resto hidrófilo, o soluble en agua. Se dice que son Moléculas anfifílicas.

Al contacto con el agua las moléculas individuales se orientan de tal modo que la parte hidrófuga sobresale del nivel del agua encarándose al aire o bien se juntan con las partes hidrófugas de otras moléculas formando burbujas en que las partes hidrófugas quedan en el centro, y los restos solubles en agua quedan entonces en la periferia disueltos en el agua. Estas estructuras se denominan micelas. Se obtienen por medio de otras sustancias como el agua salada, etc

La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas Pueden ser: iónicos o no-iónicos; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfóteros.

- **DOBLE CAPA DE CARGA DE HELMHOLTZ:**

En todos los procesos de electrodo, es decir en aquellos donde el proceso electroquímico se establece en la región que incluye la interfaz electrodo-solución se genera una distribución de cargas (aún cuando no se aplique un potencial al electrodo) conocida como doble capa eléctrica.

Es de gran importancia el estudio de los procesos que ocurren a nivel de esta zona puesto que de esta manera se tendrá una mejor comprensión del comportamiento macroscópico del sistema.

Existen varios modelos de doble capa de carga eléctrica:

- Helmholtz (1.879).
- Gouy (1.910).
- Chapman (1.913).
- Stern (1.924).
- Grahame (1.947).

Estos estudios han tenido como propósito elaborar un modelo de doble capa que permita interpretar como varía el potencial eléctrico desde la superficie metálica hasta el seno de la solución.

Teoría de Helmholtz

De acuerdo a esta teoría la interfaz se considera similar a un condensador eléctrico, es decir dos placas paralelas cargadas y separadas una distancia d . De acuerdo a esta analogía se puede definir la capacidad por unidad de área de la doble capa eléctrica como:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$$

Donde C es la constante dieléctrica del medio.

De acuerdo con esa ecuación la capacidad de la doble capa debería ser independiente del potencial. Sin embargo experimentalmente puede verificarse que no solo existe esa dependencia sino que también varía de acuerdo a la concentración iónica de la solución y a la naturaleza de sus componentes. Todo lo anterior indica que el modelo presenta inconsistencias con la realidad por lo que debe ser tenido en cuenta estos factores.

• **ENERGÍA LIBRE DE GIBBS:**

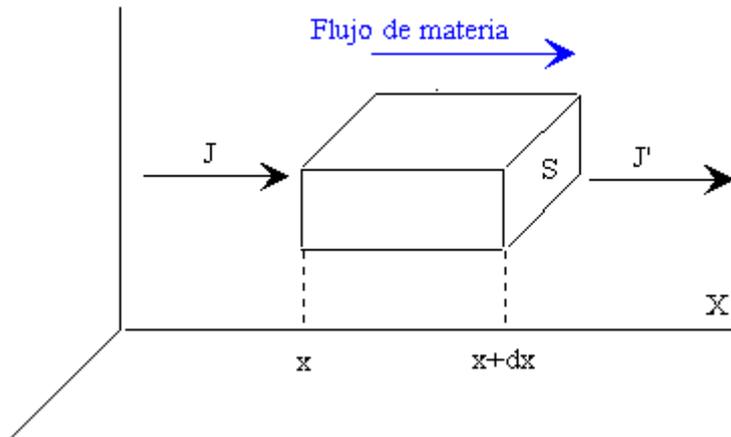
En termodinámica, la energía libre de Gibbs (o energía libre) es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes).

La segunda ley de la termodinámica postula que una reacción química espontánea hace que la entropía del universo aumente, $\Delta S_{universo} > 0$, así mismo $\Delta S_{universo}$ en función de $\Delta S_{sistema}$ y $\Delta S_{alrededores}$. Por lo general solo importa lo que ocurre en el sistema en estudio y; por otro lado el cálculo de $\Delta S_{alrededores}$ puede ser complicado. Por esta razón fue necesario otra función termodinámica, la energía libre de Gibbs, que sirva para calcular si una reacción ocurre de forma espontánea tomando en cuenta solo las variables del sistema.

• **PRIMERA LEY DE FICK'S PARA LA DIFUSIÓN:**

La experiencia nos demuestra que cuando abrimos un frasco de perfume o de cualquier otro líquido volátil, podemos olerlo rápidamente en un recinto cerrado. Decimos que las moléculas del líquido después de evaporarse se difunden por el aire, distribuyéndose en todo el espacio circundante. Lo mismo ocurre si colocamos un terrón de azúcar en un vaso de agua, las moléculas de sacarosa se difunden por todo el agua. Estos y otros ejemplos nos muestran que para que tenga lugar el

fenómeno de la difusión, la distribución espacial de moléculas no debe ser homogénea, debe existir una diferencia, o gradiente de concentración entre dos puntos del medio.



Supongamos que su concentración varía con la posición a lo largo del eje X. Llamemos J a la densidad de corriente de partículas, es decir, al número efectivo de partículas que atraviesan en la unidad de tiempo un área unitaria perpendicular a la dirección en la que tiene lugar la difusión. La ley de Fick afirma que la densidad de corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

La constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de difusión D y es característico tanto del soluto como del medio en el que se disuelve.

La acumulación de partículas en la unidad de tiempo que se produce en el elemento de volumen $S \cdot dx$ es igual a la diferencia entre el flujo entrante $J S$, menos el flujo saliente $J' S$, es decir

$$J S - J' S = \frac{\partial J}{\partial x} S dx$$

La acumulación de partículas en la unidad de tiempo es

$$(S dx) \frac{\partial n}{\partial t}$$

Igualando ambas expresiones y utilizando la Ley de Fick se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right) = \frac{\partial n}{\partial t}$$

Ecuación diferencial en derivadas parciales que describe el fenómeno de la difusión. Si el coeficiente de difusión D no depende de la concentración

$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

- **ECUACIÓN DE COTTRELL:**

Expresión de la corriente de difusión en un electrodo plano a potencial constante, de la forma:

$$I_d = nFA(D/\pi t)^{1/2} c^s$$

donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción electrónica, D el coeficiente de difusión, t el tiempo y c^s la concentración de especie electroactiva en el seno de la disolución.

References

BBC. (2007, 11 de junio de 2007). Tela inteligente para cuidar la salud.

Brian Eggins. (1996). In John Wiley and Sons. (Ed.), *Biosensors. an introduction*.

Wiley.

Chaubey, A., & Malhotra, B. D. (2002). Mediated biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 17(6-7), 441-456.

Feeney, R., & Kounaves, S. P. (2002). Voltammetric measurement of arsenic in natural waters. *Talanta*, 58(1), 23-31.

Gillian McMahon. (2007). In John Wiley and Sons (Ed.), *Analytical instrumentation. A guide to laboratory, portable and miniaturized instruments*. Wiley.

Kawagoe, K. T., Zimmerman, J. B., & Wightman, R. M. (1993). Principles of voltammetry and microelectrode surface states. *J. NEUROSCI. METHODS*, 48(3), 225-240.

- Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., & Wilson, G. S. (2001). Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification. *Biosens.Bioelectron.*, 16(1-2), 121-131.
- Wang, J. (1999). Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring: A review. *J.Pharm.Biomed.Anal.*, 19(1-2), 47-53.
- Winqvist, F., Wide, P., & Lundström, I. (1997). An electronic tongue based on voltammetry. *Anal.Chim.Acta*, 357(1-2), 21-31.
- Zhang, S., Wright, G., & Yang, Y. (2000). Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosens.Bioelectron.*, 15(5-6), 273-282.
- Chiaki Terashima, Tata N. Rao, Bulusu V. Sarada, Nicolae Spataru, Akira Fujishima. (2003). Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications.
- Maria Eliana Mendez, Jairo Marquez y Richard Briceño. (2008). Electrochemical growth of hydrous iridium (III) and (IV) oxide on platinum substrate.

CAPÍTULO 8

PRESUPUESTO

8.- PRESUPUESTO.

En este apartado se realiza una estimación del presupuesto del presente proyecto fin de carrera, en el caso de ser considerado como un proyecto de investigación dentro de una empresa. En él se tienen en cuenta el coste del personal encargado de realizarlo y el coste de todo el material empleado.

8.1.- COSTE DE PERSONAL.

En el coste de personal se consideran los salarios de las personas que participan en la realización del proyecto considerando también las cargas sociales añadidas.

8.1.1.- Salario base.

Se consideran los sueldos de un futuro ingeniero y un responsable que dedica un 20% de su trabajo en tareas de asesoramiento y revisión.

	Meses	Sueldo / mes (Euros)	Total (Euros)
<i>Ingeniero de telecomunicación</i>	15	1.500	22.500
<i>Responsable asesor</i>	15	600	9.000
TOTAL			31.500

8.1.2.- Cargas Sociales.

Se consideran además las siguientes cargas sociales:

	Porcentaje
<i>Indemnización despido</i>	3 %
<i>Seguros de accidente</i>	5 %
<i>Subsidio familiar</i>	3 %
<i>Subsidio vejez</i>	5 %
<i>Abono días festivos</i>	10 %
<i>Días de enfermedad</i>	2 %
<i>Plus de cargas familiares</i>	3 %
<i>Gratificación extraordinaria</i>	10%
<i>Otros conceptos</i>	8 %
TOTAL	49 %

8.1.3.- Salarios efectivos.

Al salario mensual del ingeniero y del asesor del proyecto se debe añadir el conjunto de cargas sociales anteriormente citadas.

	Salario base (Euros)	Cargas sociales (Euros)	Salario total (Euros)
<i>Ingeniero de telecomunicación</i>	22.500	11.025	33.525
<i>Responsable asesor</i>	9.000	4.410	13.410
TOTAL			46.935

8.2.- COSTE DE MATERIALES.

Como coste de material se considera el alquiler o compra de equipos de laboratorio el material fungible y la edición del proyecto.

8.2.1.- Material de laboratorio.

Se detalla el material utilizado ordenado por orden alfabético.

	Cantidad	Precio unitario (Euros)	Importe (Euros)
<i>Ácido Nítrico, 1 gramo</i>	1	2,01	2,01
<i>Ácido Succínico, 1 gramo</i>	1	1,74	1,74
<i>Buffer pH=7.3, botella de 1 litro</i>	1	7,93	7,93
<i>Cable de conexión</i>	2	4,52	9,04
<i>Carbonato de potasio, 1 gramo</i>	1	3,23	3,23
<i>Cinta adhesiva de PVC, un rollo de 20 metros</i>	2	1	2
<i>Iridio, 1 gramo</i>	1	178	178
<i>Jeringuilla de 1ml con aguja esterilizada</i>	50	0,30	15
<i>Jeringuilla de 5ml con aguja esterilizada</i>	50	0,90	45
<i>Parafina, un rollo de 38 metros</i>	1	25	25
<i>Pipeta + recambios</i>	1	68	68
<i>Vaso de precipitados de 100ml</i>	4	1,72	6,88
<i>Vaso de precipitados de 200ml</i>	4	2,05	8,20
TOTAL			372,03

8.2.2- Equipos de laboratorio.

El precio de compra y alquiler de los aparatos utilizados, se detalla ahora en orden alfabético.

	Cantidad	Precio unitario (Euros)	Importe (Euros)
<i>Bipotenciostato μSTAT 200</i>	1	2.195	2.195
<i>Botella de Nitrógeno, pureza 5.0, tamaño 20H</i>	1	77,40	77,40
<i>Botella de Oxígeno, tamaño 20H</i>	1	79,80	79,80
<i>Cable CAC</i>	1	60	60
<i>Calentador/Agitador Crison</i>	1	292,40	292,40
<i>Celda de flujo</i>	1	520	520
<i>Electrodos serigrafiados de carbono</i>	75	1,50	112,5
<i>Electrodos serigrafiados de oro</i>	75	1,80	135
<i>Fittings(instalación sistema celda de flujo)</i>	2	25	50
<i>Ordenador personal</i>	1	1.020	1.020
<i>Oxímetro Crison</i>	1	725,40	725,40
<i>pH-metro Crison GLP 22</i>	1	196	196
<i>Práctica 1 Dropsens</i>	1	75	75
<i>Práctica 2 Dropsens</i>	1	200	200
<i>Práctica 3 Dropsens</i>	1	75	75
<i>Sistema vasos comunicantes</i>	1	16	16
TOTAL			5.829,50

8.2.3.- Material fungible.

Durante el desarrollo del proyecto ha sido necesario cierto material fungible constituido básicamente por material eléctrico, bibliografía, fotocopias, diverso material de oficina y edición de la memoria. El coste de todo ello se estima en 95 Euros.

8.2.4.- Resumen.

<i>Material de laboratorio</i>	372,03
<i>Equipos de laboratorio</i>	5.829,50
<i>Material fungible</i>	95
TOTAL	6.296,53 Euros

8.3.- RESUMEN.

Los costes calculados en los apartados anteriores forman parte del Presupuesto de Ejecución Material, sobre el que se calculan gastos generales y beneficio industrial, y al cual se le aplica el I.V.A.

<i>Coste de personal</i>		46.935 E
<i>Coste de material</i>		6.296,53 E
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL (PEM)		53.231,53
<i>Gastos Generales</i>	16 % (PEM)	8.517 E
<i>Beneficio industrial</i>	6% (PEM)	3.193,90 E
PRESUPUESTO SIN I.V.A.		64.942,43 E
<i>I.V.A.</i>	16 %	10.390,80 E
COSTE TOTAL		75.333,23 EUROS

El coste total del proyecto asciende a la cantidad de SETENTA Y CINCO MIL TRESCIENTOS TREINTA Y TRES euros y VEINTITRÉS céntimos de euro.

ANEXO

PRÁCTICAS DE LA EMPRESA DROPSENS

ANEXO:

PASO A LA PRÁCTICA.

Una vez vista toda la teoría, lo propio es comprobar toda esa información con algún experimento real. Para ello, la empresa Dropsens de Oviedo contaba entre sus productos con varias prácticas que lograban ilustrar la potencia de los métodos investigados. El objetivo básico era conocer a fondo la determinación analítica y familiarizarse con el método experimental y el software asociado.

La primera de las dos prácticas que se realizaron trataba de determinar voltaméricamente Ácido Ascórbico(vitamina C) sobre electrodos serigrafiados. El experimento estaba basado en las reacciones de oxidación-reducción. El material necesario en esta ocasión era un potencioestado, electrodos serigrafiados, conectores y material de laboratorio. Los electrodos de trabajo y auxiliar eran de Carbono mientras que el de referencia estaba hecho de plata.



Figura A.1. Conector específico para electrodos serigrafiados.



Figura A.2. Sistema completo: electrodo, conector y potencioestado (éste último iría conectado al PC a través de un puerto USB para su posterior proceso mediante software).

Para empezar se comprobó si el proceso de oxidación-reducción que sufre el Ácido Ascórbico es reversible o irreversible. El voltamograma que en teoría se debía obtener con el correspondiente ciclo de voltametría era el siguiente:

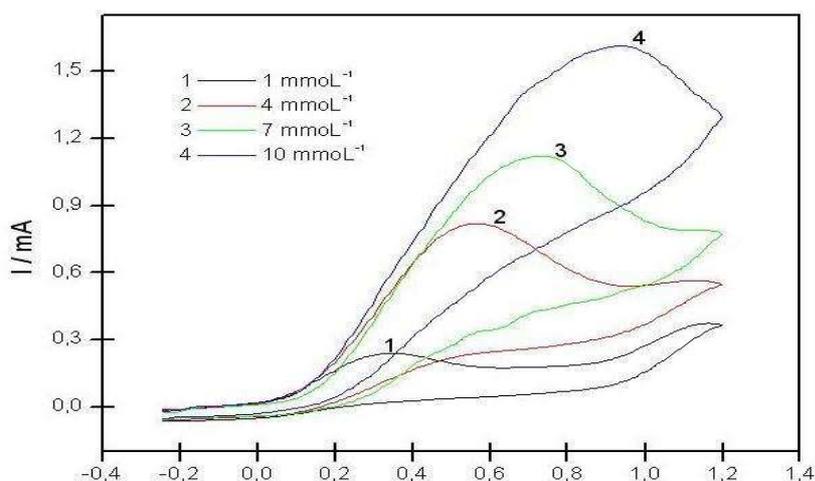


Figura A.3. Se puede observar que el proceso no es reversible, ya que se puede apreciar el pico de corriente provocado por la oxidación de la vitamina C. Sin embargo, al descender de nuevo el potencial, el proceso de reducción no presenta pico alguno.

El siguiente paso consistió en determinar de la forma más exacta posible la concentración de Ácido Ascórbico que contenía entre otras sustancias dicho componente. Para ello se realizó una calibración valiéndome de varias disoluciones con diferentes concentraciones utilizando para todas ellas el mismo electrodo. A continuación, y recolectando los puntos característicos proporcionados por el software, se utilizó un programa de mínimos cuadrados en el lenguaje de programación Matlab, hallando una aproximación logarítmica.

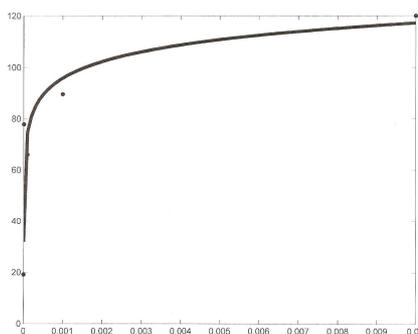


Figura A.4. Aproximación logarítmica obtenida a través de mínimos cuadrados.

Para ver la autenticidad del método se tomó una muestra aleatoria de vitamina C, de concentración previamente conocida y tras realizar la correspondiente prueba voltamétrica, se vio que el valor obtenido era muy próximo a su concentración real.

La segunda cuestión práctica pasó por determinar Paracetamol en compuestos farmacéuticos. El material y las bases fueron los mismos que en el anterior experimento. De nuevo, el primer paso, comprobar si el proceso de oxidación-reducción del Paracetamol es o no reversible. En esta ocasión, el voltamograma teórico presentaba la siguiente pinta:

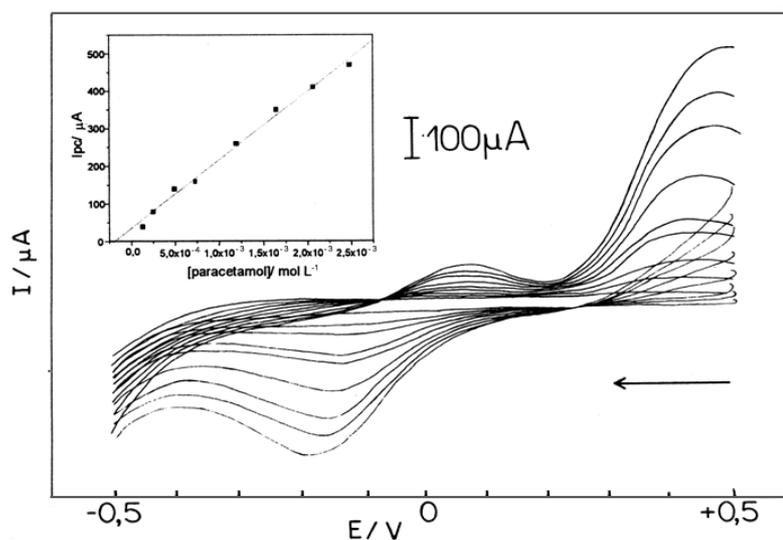


Figura A.5. Donde a la vista se puede observar que el proceso sí que es reversible, ya que se aprecian los dos picos, el de oxidación y el de reducción.

Sin embargo, el voltamograma experimental que obtuve tenía la siguiente forma:

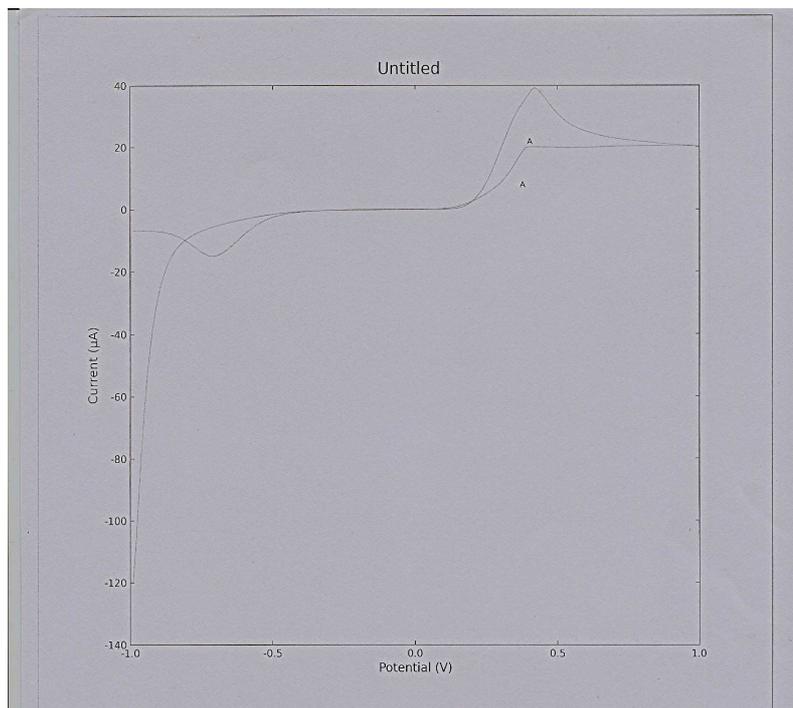


Figura A.6. Se pueden apreciar tanto el pico de oxidación como el de reducción, lo que se traduce en que el proceso es reversible.

El último paso fue al igual que en la primera práctica hacer una calibración para poder determinar la concentración exacta de paracetamol en una pastilla de Termalgín. De nuevo, varias disoluciones de diversas concentraciones y el programa de mínimos cuadrados de Matlab. La aproximación logarítmica obtenida fue la siguiente:

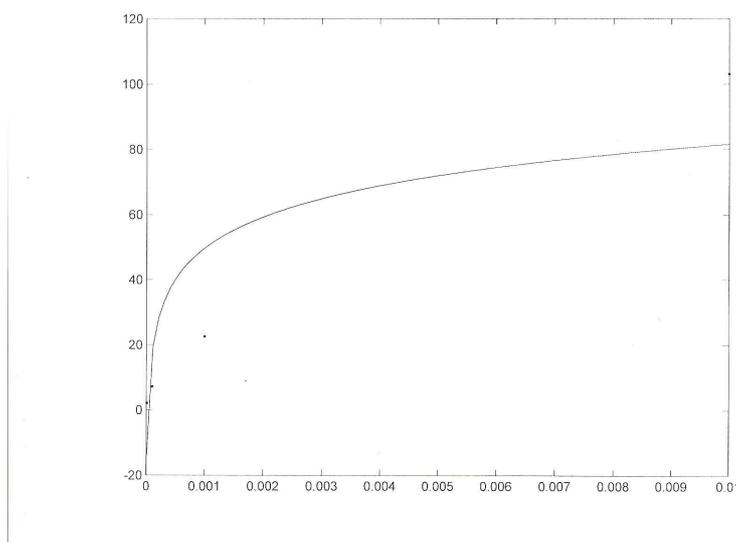


Figura A.7. Aproximación logarítmica obtenida a través de mínimos cuadrados.

Gracias a la Voltametría y aprovechando al igual que en la calibración el pico de oxidación del paracetamol, se volvió a obtener una concentración bastante aproximada a su valor real.

PRIMERAS CONCLUSIONES:

- El pH juega un papel importantísimo en las reacciones que tienen lugar en los diversos procesos.
- El método es completamente válido para determinar las concentraciones aproximadas de las sustancias sometidas a examen.
- Tras revisar en varios artículos científicos, la fiabilidad de los resultados depende en gran medida de las sustancias que acompañan a la protagonista en cuestión, ya que actúan como interferencias. La presencia de unas u otras producirán un mayor o menor error.