

**A continuación se publican los resúmenes de siete trabajos
que se presentaron en el Segundo Seminario de Electroquímica
Aplicada, que tuvo lugar en la Universidad de Antioquia
del 26 al 29 de noviembre de 2002**

Evaluación electroquímica de películas electrodepositadas de aleaciones Ni-W

Electrochemical evaluation of electrodeposited Ni-W alloys

*Luis Fernando Lozano**, *Enrique Vera**, *Dionisio Laverde***, *Ferney Vesga****

Resumen

En este trabajo se presenta el comportamiento electroquímico de películas delgadas electrodepositadas de aleaciones Ni-W cuando se utiliza una celda convencional. El espesor de las películas fue de veinte micras y su composición se determinó mediante técnicas de espectroscopia de absorción atómica y volumetría y se encontró una relación promedio Ni/W de 17,5. Las propiedades electroquímicas de esta película se evaluaron mediante el uso de espectroscopia de impedancias. Su degradación se aceleró por inmersión en cámara salina. Los resultados de espectroscopia de impedancias permiten identificar el efecto de los elementos aleantes en el comportamiento protector en las películas. Se encontró en general que el tungsteno altera las características protectoras de la película.

Introducción

Las diversas técnicas de recubrimientos superficiales delgados sobre un material tienen como propósitos fundamentales, obtener un grado aceptable de apariencia, proteger el artículo terminado contra el deterioro y lograr propiedades tecnológicas específicas en la superficie. La ingeniería de superficies aparece en estos últimos años como respuesta a la evolución en el área de los recubrimientos, la cual está asociada con los cuatro fenómenos causantes de la mayoría de las fallas de los materiales, vale decir la radiación, la corrosión, el desgaste y la fatiga. El estudio de estos procesos destructores en las superficies y la aplicación de medidas para prevenirlos y corregirlos propician la aparición de una amplia gama de alternativas de solución a esta problemática.

Entre los procedimientos técnicos de solución a las fallas más frecuentes de los materiales, se

encuentran los tratamientos superficiales de electrodeposición, lo cual es el objeto principal de este estudio. Específicamente se muestra el análisis del comportamiento del recubrimiento electrodepositado de la aleación níquel-tungsteno aplicado sobre superficies de acero al carbono.

En el presente estudio se obtuvo un recubrimiento de Ni-W empleando un electrólito que contiene como sales principales, tungstato de sodio y sulfato de níquel y como agente complejante citrato de amonio. Con el fin de evaluar la potencia anticorrosiva del recubrimiento ante un medio agresivo y el efecto de los aleantes, se sometieron estas probetas a inmersión en atmósfera salina de 100% de humedad relativa, evaluando en un período de 168 h, sus propiedades y parámetros de capa e interfase mediante el uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica.

* Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, UPTC. Tunja, Colombia.

** Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga, Colombia. dlaverde@condor.uis.edu.co.

*** Corporación para la Investigación de la Corrosión, CIC. Piedecuesta, Colombia.

Desarrollo experimental

Materiales y preparación de muestras. Se utilizó, como sustrato, acero bajo en carbono de especificaciones SAE 1010, con dimensiones de 492 mm de ancho por 760 de largo, con un espesor de 1 mm.

Proceso de electrodeposición. Como celda, se utilizó una cuba construida en acrílico transparente resistente a la temperatura de operación con dimensiones de 8 cm de ancho, 20 de largo y 12 de altura. En la base de la celda se ubicó un sistema de calentamiento del electrólito, consti-

tuido por dos resistencias eléctricas en acero inoxidable recubiertas con vidrio refractario, con las cuales se reguló la temperatura del electrólito entre 20 y 80 ± 3 °C.

La preparación del baño se realizó mediante la disolución en agua destilada de los reactivos indicados en la tabla 1, ajustando el pH entre 4 y 5, mediante adición de amoníaco concentrado.

El sistema de agitación del baño se realiza por agitación neumática instalada en la celda.

Las condiciones de electrodeposición y composición de la aleación Ni-W se dan en la tabla 2.

Tabla 1 Reactivos empleados en la preparación del electrólito

| <i>Nombre</i> | <i>Fórmula</i> | <i>Cantidad</i> | <i>Función</i> |
|-----------------------------|--|-----------------|--|
| Tungstato de sodio | $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 7,5 g/l | Aporta iones de WO_4^{2-} al baño |
| Citrato de amonio | $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_8\text{H}_5\text{O}_7$ | 10,0 g/l | Acomplejante |
| Sacarina sódica | | 10,0 g/l | Alivia tensiones del recubrimiento |
| Cloruro de amonio | NH_4Cl | 50,0 g/l | Mejora la conductividad del baño |
| Sulfato de níquel hidratado | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 100,0 g/l | Aporta iones de Ni^{+2} al baño |
| Antipic 206 | Tensoactivo | 6,0 ml/l | Evita formación de poros en el recubrimiento |

Tabla 2 Condiciones operativas y de composición de los ensayos de electrodeposición de la aleación Ni-W

| <i>Referencia probeta</i> | <i>Densidad de corriente (amp/dm²)</i> | <i>Tiempo de electrodeposición (min.)</i> | <i>Espesor de película (μm)</i> | <i>Composición de recubrimiento (%peso)</i> | |
|---------------------------|---|---|---------------------------------|---|-----------|
| | | | | <i>%Ni</i> | <i>%W</i> |
| P1 | 3,0 | 5,0 | 9,0 | 91,5 | 8,5 |
| P2 | 3,0 | 20,0 | 37,0 | 91,5 | 8,5 |
| P3 | 5,0 | 5,0 | 15,0 | 95,0 | 5,0 |
| P4 | 5,0 | 20,0 | 53,0 | 95,0 | 5,0 |

Equipos y métodos [2, 9]. Las pruebas aceleradas de corrosión, se llevaron a cabo empleando una cámara salina (adaptación al modelo CSF 850 de ATLAS). Las muestras estuvieron expuestas permanentemente a rocío salino y humedad relativa del 100%. La concentración de NaCl fue del 3% en peso y el tiempo total de exposición fue de 168 h. [7, 9, 10].

Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) [4] se realizaron empleando un equipo Solartron-Schlumberger Instrument (modelo SI 1280 B) conectado a un computador compatible IBM. Las condiciones generales para todas las mediciones fueron:

Frecuencia de barrido: 10 mHz-100 kHz

Amplitud de señal: 20 mV

Potenciales DC de excitación: potencial de reposo de la probeta.

Estas mediciones se realizan en la celda modelo K0235 de tipo plana de la Princeton operando con una solución de NaCl al 3% y con un área de exposición de 7 cm².

Resultados y discusión

El análisis por espectroscopía de impedancias de las diferentes probetas arrojaron los siguientes resultados:

En las figuras 1 a y b, se pueden observar los resultados obtenidos para los cupones P1 y P2.

En las gráficas de la figura 1 se observa que para el primer monitoreo ($t = 0$), la probeta con menor espesor de película, describe solamente un elemento de fase constante, es decir, se observa una contribución muy pequeña de fenómenos que están ocurriendo en la interfase del acero al carbono. Caso contrario se observa para el de mayor espesor que desde el inicio del monitoreo se detecta una contribución de fenómenos corrosivos que están ocurriendo en la interfase del acero (2.º domo en la gráfica de fase).

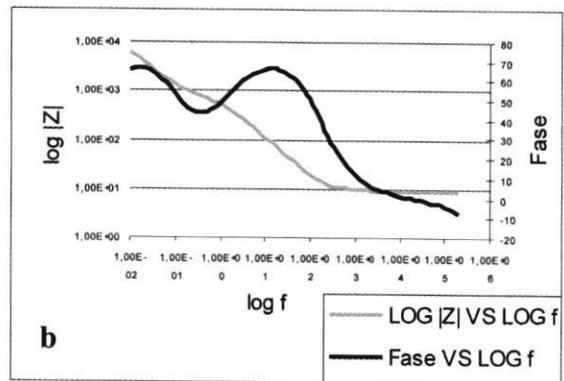
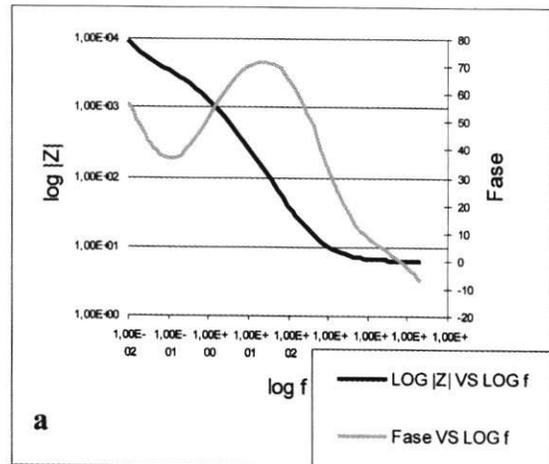


Figura 1 a) Curva EIS para la probeta P1, b) curva EIS para la probeta P2

En la figura 2 se pueden observar los espectros para las probetas que fueron depositadas con una densidad de corriente de 5 A/dm². Aquí se observa nuevamente que un menor espesor ofrece mejores garantías de protección. La componente de fase constante debida a fenómenos de corrosión en la interfase del acero al carbono no es significativa. Caso contrario se observa que para probetas con la misma densidad de corriente, pero con mayor tiempo de deposición (de más espesor), desde el inicio de la evaluación se vé una contribución significativa de procesos de corrosión en la interfase del acero al carbono.

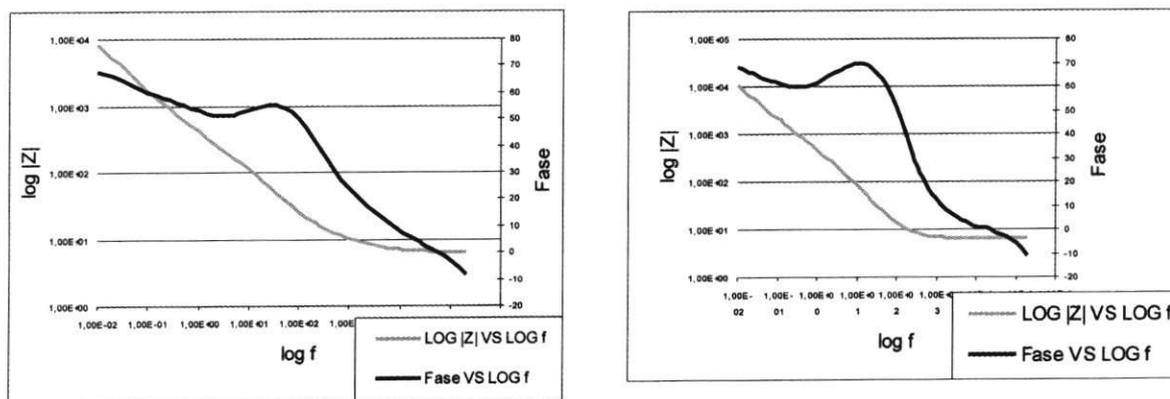


Figura 2 a) Curva EIS para la probeta P3, b) curva EIS para la probeta P4

Conclusiones

Principalmente se puede concluir de este análisis dos aspectos fundamentales:

- Un mayor espesor de capa va en detrimento de la capacidad de protección contra la corrosión que pueda brindar el recubrimiento. Este fenómeno fue observado visualmente. En estas probetas se presentaron microfisuras, que podían ser vista al microscopio, las cuales muy posiblemente son debidas a esfuerzos residuales en la película.
- Una menor concentración del aleante de tungsteno le confiere al recubrimiento mejores características protectoras. Esto posiblemente debido a que menor cantidad de este aleante causa menos esfuerzos atómicos que terminan generando grietas superficiales que se propagan del acero hacia el carbono, a través de las cuales penetra electrolito agresivo hacia el acero, generando procesos de corrosión en esta interfase.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado a lo largo de su ejecución, por el Grupo de Corrosión de la UIS, por la Corporación para la Investigación de la Corro-

sión (CIC), por la Dirección de Investigaciones (DIN) de la UPTC y por la empresa Mecrotec Ltda. de la ciudad de Bogotá, Colombia.

Bibliografía

1. Blum, William y George Hogaboom. *Galvanotecnia y Galvanoplastia*. Compañía Editorial Continental. México. 1995.
2. Bos, Héctor. *Galvanotecnia. Teoría y Práctica*. Editorial Alsina. Buenos Aires. 1991.
3. Brenner, Abner. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*. Volume I. New York and London. Academic Press. 1963.
4. EG&G Princeton Applied Research. Electrochemical Instruments Group. Application note AC-1. 1984.
5. Feliu, S. et al. *Frecuencia en respuesta a una distribución no uniforme de la densidad de corriente alterna sobre un electrodo*. Madrid. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. 1984.
6. Gerlagh G. y C. Coumans. "Technology and application of nickel-tungsten coatings". *Galvanotechnik*. Vol. 88. No. 3. Marzo, 1997.
7. Illadky, K. et al. "Corrosion rates from impedance measurements: an introduction". *Br. Corrosion J.* Vol. 15. No. 1. 1980.
8. Krishnan, R. et al. "Electrodeposition of Nickel-Tungsten Alloys". *Metal Finishing*. Julio. 1995.
9. Lakatos, M. y D. Hanzel. "Cyclic Voltammetry Measurements of Different Single-bi- and Multilayer

- TiN and Single layer CrN Coating on Low - Carbon - Steel Substrates". *Corrosion Science*. No. 41. 1999.
10. Vesga, L. F. *et al.* "Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods". *Elvesier Progress in Organic Coatings*. No. 39. 2000.
11. Yao, S. *et al.* "New amorphous alloy deposit with high corrosion resistance". *Corrosion (Houston)*. Vol. 52. No. 3. Marzo, 1996.

Utilización de ISEs para la determinación de magnitudes termodinámicas: Energía libre de transferencia del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ desde agua a mezclas agua-etanol a 298,15 K

ISEs application for thermodynamical values determination: free energy transference for $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ from water to water-ethanol mixtures at 298,15 K

Mario Víctor Vázquez* , Dora María Benjumea* , Felipe Hernández-Luis**

Introducción

Existe un renovado interés por la determinación de las propiedades termodinámicas de electrolitos en disolventes mixtos acuoorgánicos. Los coeficientes de actividad, los coeficientes osmóticos y la actividad de disolvente, junto con las magnitudes termodinámicas de transferencia son las magnitudes más demandadas por los investigadores en áreas como electroanálisis, química medioambiental e industrial, geoquímica, estudios de corrosión, etc. También su conocimiento es cada vez más importante en estudios biológicos, bioquímicos y farmacéuticos. Estas magnitudes nos permiten analizar las interacciones ion-ion e ion-disolvente, que se producen en el medio, así como las implicaciones estructurales de los distintos componentes presentes.

Hasta hace algunas décadas, los electrodos ion-selectivos se usaban fundamentalmente para resolver problemas de tipo analítico. Posteriormente, muchos investigadores los han usado para llevar a cabo investigaciones termodinámicas de electrolitos tanto en medios acuosos como en mezclas con otros disolventes orgánicos, especies neutras, etc. [1-3]. Aunque la exactitud de las medidas no es tan buena como la que se obtendría cuando se manejan otro tipo de electrodos, como los de gases o de amalgama, el uso de estos electrodos para estudiar propiedades termodinámicas se ha impuesto cada vez más, debido fundamentalmente a que su utilización resulta simple, segura y rápida.

En este trabajo presentamos resultados preliminares para la determinación de la energía libre

* Instituto de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Antioquia. Medellín, Antioquia, Colombia. mvazquez@matematicas.udea.edu.co.

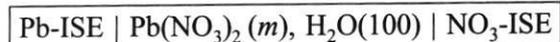
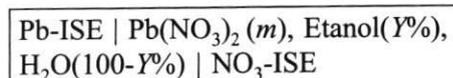
** Departamento de Química Física. Universidad de La Laguna. La Laguna, Tenerife, España.

estándar de transferencia del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ desde el agua hasta mezclas agua-etanol a 298,15 K.

Resultados

La energía libre estándar de transferencia, ΔG_t^0 entre agua (w) y otro disolvente (s) es la diferencia entre las energías libre estándar de solvatación del electrólito en los disolventes. ΔG_t^0 es una importante medida de la diferencia de interacciones entre los iones del electrólito y las moléculas de disolvente en los dos medios y puede determinarse por medidas de presión de vapor, medidas de solubilidad o por medidas de fuerza electromotriz.

Consideremos las siguientes células galvánicas sin transporte



cuyos potenciales son E_s^* y E_w^* respectivamente y $\Delta E_t = E_s^* - E_w^*$.

Los asteriscos (*) indican que estos potenciales llevan incluidos los potenciales de asimetría de los electrodos selectivos. Puesto que estos potenciales suelen ser pequeños e independientes de la composición del disolvente, se cancelan al calcular ΔE_t [4]. En la tabla 1 se recogen los valores experimentales de estos potenciales en función de la molalidad (m) de electrólito para distintos porcentajes de etanol (Y).

Los valores de ΔE_t^0 se obtuvieron por extrapolación a $I = 0$ de la siguiente función:

$$\Delta E_t \equiv \Delta E_t^0 + \frac{3k}{2} [f(m_s) - f(m_w)] = \Delta E_t^0 - \frac{3k}{2} \Delta b I$$

donde

$$f(m) = \frac{-A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - \log(1 + 0.001vmM)$$

donde ν es el número de iones en los que se disocia el electrólito, $k = (\ln 10)RT/F$, I la fuerza iónica de la disolución, Δb la diferencia entre los coeficientes de la primera potencia de I en la

Tabla 1 Potencial de la célula: Pb-ISE | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (m), etanol (Y%), H_2O (100-Y%) | NO_3 -ISE

| M mol kg^{-1} | I mol kg^{-1} | $E(0\%)$ mV | $E(20\%)$ mV | $E(40\%)$ mV | $E(60\%)$ mV | $\Delta E_t(20\%)$ mV | $\Delta E_t(40\%)$ mV | $\Delta E_t(60\%)$ mV |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0,005 | 0,015 | 355,0 | 289,7 | 228,0 | 174,0 | -65,3 | -127,0 | -181,0 |
| 0,007 | 0,021 | 340,5 | 278,0 | 218,2 | 166,3 | -62,5 | -122,3 | -174,2 |
| 0,010 | 0,030 | 325,1 | 265,6 | 208,1 | 158,2 | -59,5 | -117,0 | -166,9 |
| 0,015 | 0,045 | 307,6 | 251,6 | 196,9 | 149,0 | -56,0 | -110,7 | -158,6 |
| 0,020 | 0,060 | 295,2 | 241,6 | 189,2 | 142,4 | -53,6 | -106,0 | -152,8 |
| 0,025 | 0,075 | 285,5 | 233,9 | 183,3 | 137,3 | -51,6 | -102,2 | -148,2 |
| 0,030 | 0,090 | 277,7 | 227,5 | 178,5 | 133,2 | -50,2 | -99,2 | -144,5 |
| 0,035 | 0,105 | 271,0 | 222,2 | 174,5 | 129,6 | -48,8 | -96,5 | -141,4 |
| 0,040 | 0,120 | 265,3 | 217,6 | 171,1 | 126,6 | -47,7 | -94,2 | -138,7 |
| 0,045 | 0,135 | 260,2 | 213,5 | 168,2 | 123,9 | -46,7 | -92,0 | -136,3 |
| 0,050 | 0,150 | 255,6 | 209,8 | 165,5 | 121,5 | -45,8 | -90,1 | -134,1 |
| 0,055 | 0,165 | 251,5 | 206,5 | 163,1 | 119,3 | -45,0 | -88,4 | -132,2 |
| 0,060 | 0,180 | 247,8 | 203,5 | 161,0 | 117,4 | -44,3 | -86,8 | -130,4 |

ecuación de Debye-Hückel en los dos disolventes y M el peso molecular promedio del disolvente. A y B son constantes que dependen de propiedades del medio como son la densidad, la constante dieléctrica y de la temperatura. a es el parámetro de tamaño iónico.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de la extrapolación junto con los valores calculados para $\Delta G_t^0 = -nF\Delta E_t^0$. Estos últimos han sido desdoblados en la tabla 3 en sus com-

ponentes iónicas según el criterio NLJP (*Negligible Liquid Junction Potential*) [5].

Conclusiones

1. Se ha utilizado con todo éxito un sistema bi-ISE para el estudio termodinámico del proceso de transferencia del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ desde agua hasta mezclas agua-etanol.
2. El valor de la energía libre estándar de transferencia se ha desdoblado en las componen-

Tabla 2 Resultados de la extrapolación de la función $\Delta E'$ a $I = 0$ y valores de ΔG_t^0 calculados

| Y% | ΔE_t^0 /mV | $-\frac{3K}{2}\Delta b$ | r | Δb | ΔG_t^0 /kJ mol ⁻¹ |
|----|--------------------|-------------------------|-------|------------|--------------------------------------|
| 20 | -63,67 | 75,822 | 0,967 | -0,854 | 12,3 |
| 40 | -128,34 | 143,110 | 0,976 | -1,613 | 24,8 |
| 60 | -187,40 | 137,353 | 0,967 | -1,548 | 36,2 |

Tabla 3 Desdoblamiento de ΔG_t^0 del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en sus componentes iónicas según el criterio NLJP (*Negligible Liquid Junction Potential*) [5]

| Y% | ΔG_t^0 /kJ mol ⁻¹ | ΔG_t^0 (Pb^{2+})/kJ mol ⁻¹ | ΔG_t^0 (NO_3^-)/kJ mol ⁻¹ |
|----|--------------------------------------|--|---|
| 20 | 12,3 | 3,5 | 4,4 |
| 40 | 24,8 | 4,0 | 10,4 |
| 60 | 36,2 | 5,0 | 15,5 |

tes iónicas según el criterio NLJP, y se observa el aumento de estas con el contenido de etanol.

Referencias

1. Covington, A. K. y J. M. Thain. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1975. pp. 71, 78.
2. Chu, D-Y. *et al. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1987. pp. 83, 635.
3. Estes, M. A. *et al. J. Solution Chem.* 1989. pp. 18, 277; 1995. pp. 24, 551.
4. Bald, A. *J. Electrochem.* 1993. pp. 352, 29.
5. Kalidas, C. *et al. Chemical Reviews.* 2000. pp. 100, 819.

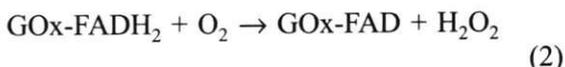
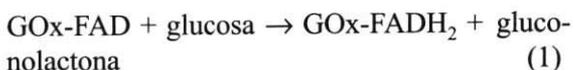
Construcción y caracterización de un biosensor amperométrico para glucosa

Making and characterization of an amperometric biosensor for glucose

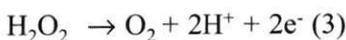
Sandra Patricia Castro, Walter Torres*

Introducción

El atrapamiento de enzimas sobre electrodos es de gran interés para la fabricación de sensores de moléculas bioquímicas (por ejemplo, glucosa) que no presentan una respuesta electroquímica [1-5]. Una de las matrices más utilizadas ha sido el polipirrol (PPy) [1-3]. El interés por la construcción de biosensores para glucosa deriva de la alta repercusión médica de este analito. La oxidación enzimática de glucosa comprende las siguientes reacciones [6]:



La valoración amperométrica se basa en la electrooxidación del H_2O_2 :



Parte experimental

Se realizaron experimentos electroquímicos en equipos EG&G PAR 273 y 283, en una celda de un compartimento y tres electrodos: Pt (electrodo de trabajo), Ag/AgCl y acero (auxiliar). Para la construcción del biosensor de glucosa se aplicó un potencial constante 0,95 V vs Ag/AgCl al electrodo de Pt en una solución de 40 mM de pirrol (LiClO_4 0,1 M) y cantidades variables (0,1-1,0 mg/mL) de glucosa oxidasa (GOx) y poli-4-

estirensulfonato (PSS, entre 0-4,0 mg/mL). Tiempo de polimerización: entre 20 y 50 s. La respuesta a glucosa se verificó por voltametría cíclica entre 0,0 y 1,0 V y por cronoamperometría a 0,8 V vs Ag/AgCl. La interferencia de ácido ascórbico a las mismas condiciones que la glucosa.

Resultados

La glucosa es electroinactiva en un electrodo desnudo de platino y aunque termodinámicamente su oxidación es factible se comprobó, al hacer un barrido ciclovolamétrico del buffer y la glucosa en un electrodo de platino (figura 1), que esta reacción no es favorecida cinéticamente en medios acuosos, ya que antes de observar el pico anódico de oxidación de la misma primero se observa la oxidación del agua (pico agudo entre 1.100-1.500 mV). Sin embargo, cuando se inmoviliza en él GOx en una matriz de PPy, se observan ondas de oxidación características de la oxidación del H_2O_2 según la reacción (3).

La respuesta del electrodo modificado depende del tiempo de polimerización y de la concentración de GOx en el medio de inmovilización. Valores óptimos: 0,2 mg GOx/mL, pulso de 30 s a 0,95 V vs Ag/AgCl (figura 3).

El ión ascorbato se encuentra en la sangre en una proporción 1:4 con respecto a la glucosa y dado que presenta respuesta electroquímica entre 0-1,2 V vs Ag/AgCl, es considerado el prin-

* Grupo de Investigación en Electroquímica. Departamento de Química. Universidad del Valle. Cali. sacastro@quimica.univalle.edu.co. waltert@quimica.univalle.edu.co.

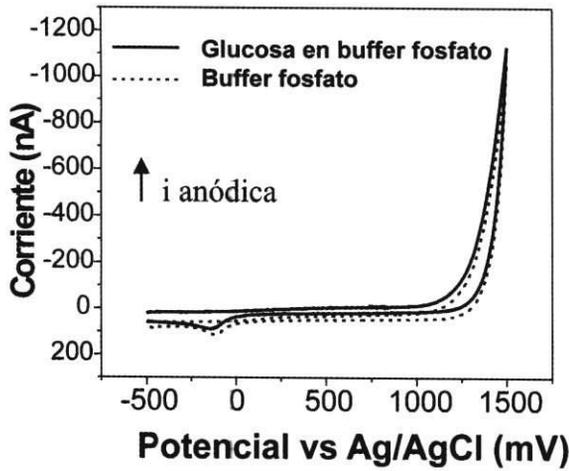


Figura 1 Voltamograma cíclico de glucosa 4 mM sobre Pt. 100 mV/s. Buffer fosfato pH 7,4, 70 mM

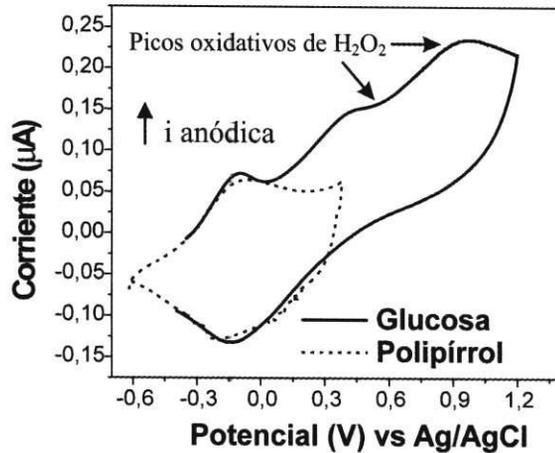


Figura 2 Respuesta voltamétrica del biosensor Pt/PPy-GOx a glucosa 20 mM en buffer fosfato pH 7,4, 70 mM. 50 mV/s. Tiempo de polimerización 30 s

principal interferente fisiológico de ella en los biosensores amperométricos. Sin embargo, esta interferencia se puede disminuir significativamente si la polimerización se hace en un medio que contenga PSS, además de pirrol y GOx.

La figura 4 muestra el decrecimiento significativo de la señal electroquímica del ácido ascórbico en el sensor Pt/PPy-PSS-Gox.

Los alcances analíticos que presenta el biosensor Pt/PPy-PSS-GOx con respecto a los sensores de glucosa reportados en la literatura hacen que nuestra estrategia sea viable analíticamente.

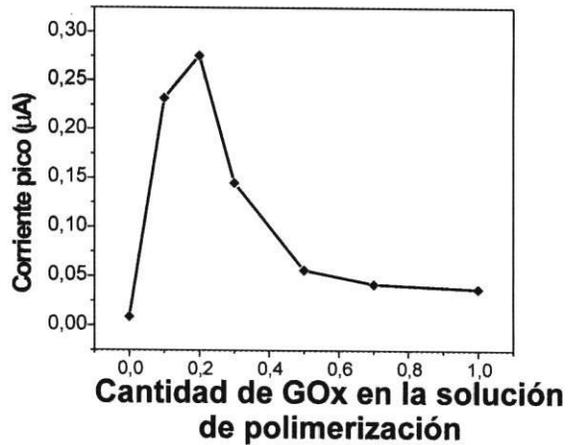


Figura 3 Dependencia de la corriente pico de glucosa con la cantidad de GOx en el medio de polimerización. Glucosa 20 mM en buffer fosfato 70 mM. pH 7,4. Pt/PPy-GOx. Pulso 30s 0,95V vs Ag/AgCl. 50 mV/s

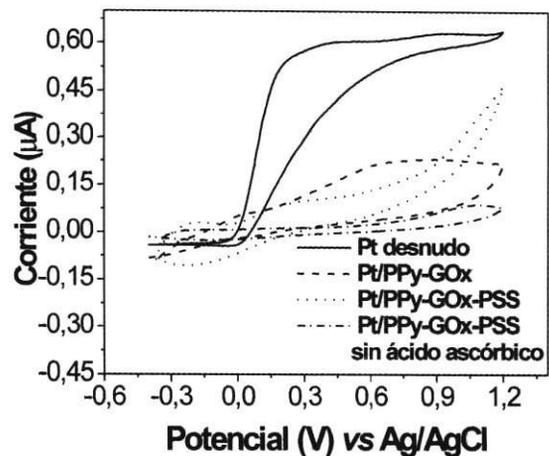


Figura 4 Voltametría cíclica de ácido ascórbico 20 mM en buffer fosfato 70 mM. pH 7,4. 50 mV/s

Tabla 1 Alcances analíticos del biosensor amperométrico de glucosa

| Parámetros analíticos | Biosensores convencionales | Nuestra estrategia |
|------------------------------|---|--|
| Tiempo de respuesta | Entre segundos y minutos | Respuesta en 150-200 ms |
| Rango de linealidad | 1-10 mM | 2-10 mM |
| Repetibilidad | Entre 95 y 100% | 99% para Pt/PPy-Gox 98% para Pt/PPy-PSS-Gox |
| Posibles inconvenientes | <ul style="list-style-type: none"> • Desnaturalización lenta de la enzima • Interferentes de fluidos biológicos | <ul style="list-style-type: none"> • Desnaturalización lenta de la enzima • La película polimérica requiere un tiempo de relajación. |

Conclusiones

La inmovilización de glucosa oxidasa en una película de PPy da como resultado un sensor para glucosa en soluciones acuosas. La respuesta de este electrodo enzimático tiene alta precisión; es lineal entre 2 y 10 mM de glucosa, con alta repetibilidad y corto tiempo de respuesta. La presencia de PSS imparte al biosensor mayor selectividad con respecto al ión ascorbato principal interferente fisiológico de la glucosa.

Agradecimientos

Agradecemos a Colciencias por la financiación del proyecto (contrato 293-99) y al programa de

Maestría en Química de la Universidad del Valle por su colaboración.

Referencias

1. Garjonyte, R. *et al. Sens Actuators B*. 1999. pp. 56-85.
2. Palmisano, E. *et al. Anal. Chem.* 2000. pp. 366-586.
3. Mugurama, H. *et al. Anal. Chem.* 2000. p. 72, 2.671.
4. Sung, W. y Bae, Y. *Anal. Chem.* 2000. No. 72. pp. 2.177-2.181.
5. Hodak, J. *et al. Langmuir*. No. 13. 1997. pp. 2.708-2.716.
6. Stefan, R. y J. Van Staden. *Electrochemical sensors in bioanalysis*. Marcel Dekker. 2001. pp. 119-134.

Desarrollo de un sensor enzimático para monóxido de carbono

Development of an enzymatic sensor for carbon monoxide

Clara Hurtado*, Diana Gómez*, Fernando Larmat*, Walter Torres*, Raúl Cuervo**, Enrique Bravo**, Neyla Benítez**

Introducción

La detección y el seguimiento de gases que contribuyen en el aumento de la contaminación at-

mosférica es una necesidad, por lo que los sensores electroquímicos presentan potenciales aplicaciones industriales para el control de la calidad del aire. El desarrollo de sensores

* Departamento de Química, Universidad del Valle. Ciudad Universitaria Meléndez. Cali, Colombia. clahurt@quimica.univalle.edu.co. larmat@quimica.univalle.edu.co.

** Departamento de Biología Universidad del Valle.

amperométricos basados en enzimas ofrece ventajas, ya que el uso del componente biológico le proporciona alta selectividad debido a la gran especificidad del sustrato de la enzima.

El monóxido de carbono (CO) es un gas contaminante, venenoso, producido durante la combustión incompleta de materiales orgánicos (gas natural, petróleo, gasolina, carbón y materias vegetales). La determinación de monóxido de carbono (CO) puede alcanzarse por medios electroquímicos usando el azul de metileno como el mediador electrónico para la enzima monóxido de carbono oxidasa (COx). La molécula de COx tiene un centro redox activo que posee apilamientos de hierro-azufre, los cuales realizan reacciones de oxidorreducción y, además de su función de transferencia de electrones, éstos actúan como centros catalíticos, de este modo la detección electroquímica de CO puede hacerse al combinar la reacción enzimática de COx con la oxidación electroquímica del mediador electrónico.

El azul de metileno reducido se oxida electroquímicamente y la magnitud de las corrientes anódicas obtenidas dan una medida de la concentración de CO.

Parte experimental

La *Oligotropha carboxidovorans* se adquirió por medio de la American Type Culture Collection (ATCC). Posteriormente se hizo crecer anaeróbicamente en medio mineral líquido y en la presencia de monóxido de carbono, fuente indispensable para el desarrollo de la *monóxido de carbono oxidasa* (COx), a 30 °C y con agitación constante. Para obtener el extracto crudo, el medio se sometió a "sonicación" y posterior centrifugación y se tomó sobrenadante como extracto crudo. El contenido de proteína se midió de acuerdo con Bradford, Folin-Lowry y Harlow con albúmina como estándar. La actividad enzimática del extracto se realizó por mediciones espectrofotométricas. Todos los extractos enzimáticos se almacenaron a -20 °C para su posterior uso. El mediador usado fue

azul de metileno con concentraciones entre 0,05 y 5,00 mM.

Se usó un potencistato/galvanostato EG&G 273A con software incorporado EG&G modelo 352/252 SoftCorr™II en conexión con una celda de tres electrodos, que contenía el microelectrodo de trabajo de platino (100 µm de diámetro), un electrodo de plata/cloruro de plata de referencia y una barra de acero como contraelectrodo. El buffer usado fue fosfato de potasio (50 mM, pH 7) en todos los ensayos. Para los experimentos de voltametría cíclica convencional en la celda de medición se trabajó con el buffer y el mediador en medio aeróbico, anaeróbico, con soluciones saturadas y no saturadas de sustrato y en ausencia de éste. Las cantidades de extracto enzimático fueron variables.

Resultados

En ausencia de mediador y enzima no se observó señal diferente a la esperada para soluciones acuosas. Los experimentos de voltametría cíclica para el buffer fosfato mostraron que después de 30 min. de burbujeo de nitrógeno en la celda de medición se eliminan en gran medida las interferencias, así mismo para el mediador aunque con un menor tiempo de burbujeo (10 a 15 min.). El buffer también fue burbujeado con monóxido de carbono en diferentes intervalos de tiempo, y no se observó señal en el intervalo de potencial en el que ocurren los procesos redox del mediador electrónico. En el caso de azul de metileno se efectuaron mediciones análogas a las del buffer variando las concentraciones del mediador y la rapidez de barrido para establecer la electroquímica reversible del mismo y su comportamiento en general.

En solución acuosa el sistema azul de metileno, enzima (monóxido de carbono oxidasa, COx) y sustrato (CO) se sometió a ensayos electroquímicos con diferentes concentraciones de azul de metileno y diversas cantidades de enzima y CO.

El rango de potencial de trabajo y la velocidad de barrido se modificaron en búsqueda de las

mejores condiciones de trabajo. Las velocidades de barrido a las que se hicieron los ensayos son 5 y 10 mV/s ya que la respuesta electroquímica para el CO en el sistema no debe ocurrir rápidamente.

Las pruebas realizadas con un extracto enzimático semanas después de obtenido no muestran un aumento sino una disminución en la corriente de oxidación del mediador, lo cual puede ser consecuencia de la pérdida de actividad enzimática parcial o total. Se han probado varios extractos enzimáticos pero no todos han mostrado actividad enzimática al realizar las pruebas espectrofotométricas, posiblemente debido a que el rompimiento celular no fue óptimo. La secuencia de las mediciones electroquímicas fue: el mediador en medio aeróbico, luego en presencia de nitrógeno, posteriormente se adicionó la enzima y por último la solución se burbujeó con CO y se obtuvo un pequeño aumento en la corriente

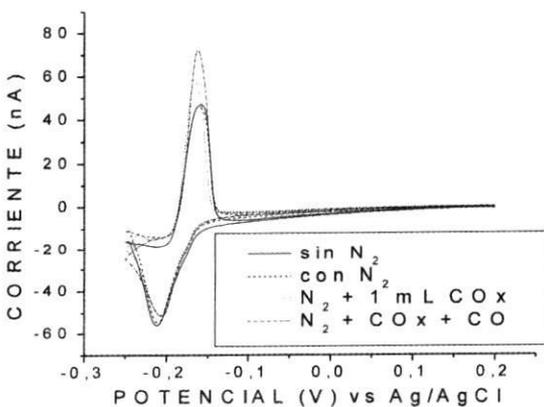


Figura 1 Voltamogramas cíclicos correspondientes las mediciones del sistema (azul de metileno 3 mM + N₂ + CO + COx). Velocidad de barrido 10 mV/s

anódica, lo cual muestra que la reacción es dependiente del sustrato (figura 1).

Como el cambio en la corriente es pequeño, probablemente la cantidad de COx en el extracto no es suficiente para realizar la reacción enzimática que genere la suficiente cantidad de azul de metileno en su forma reducida para ser electroquímicamente oxidado después y registrar un aumento considerable en el pico de oxidación.

Conclusiones

Se pudo comprobar intercambio de electrones entre el monóxido de carbono y el azul de metileno mediado por el extracto enzimático, lo cual es esencial para la construcción del sensor, aunque no se tienen estandarizadas las condiciones en las que el sistema completo en solución (enzima, mediador y sustrato) muestre una excelente respuesta.

Agradecimientos

Agradecemos a Colciencias por la financiación del proyecto, al CIAT y al programa de Maestría en Química de la Universidad del Valle por su colaboración.

Bibliografía

- Meyer, O. y H. G., Schlegel. *J. Bacteriol.* No. 137. 1979. pp. 811-817.
- Turner, A. P., *et al. Anal. Chim. Acta.* No. 163. 1984. pp. 161-174.
- Bjerke, A. E. y P. R. Griffiths. *Anal. Chem.* No. 71. 1999. pp. 1.967-1.974
- Nicolai, S. H. *et al. Electroanal. Chem.* No. 527. 2002. pp. 103-111.
- Wang, P. *et al. Electroanal. Chem.* No. 519. 2002. pp. 130-136.
- Pijolat, C. *et al. Sensors and Actuators B* 59. 1999. pp. 195-202.

Decoloración de aguas residuales con alto contenido de índigo por el método de electrocoagulación

Decolorization of waste water with a high percentage of indigo by the method of electrocoagulation

*Claudia Mejía y Víctor Osorio**

Introducción

La tecnología electroquímica ha ampliado su participación en la industria y se ha desarrollado rápidamente como una alternativa fuerte y competitiva en un número importante de procesos; en los últimos años, uno que se está desarrollando con fuerza es el tratamiento de efluentes industriales. En muchos casos, estos métodos resultan ventajosos por su consumo bajo o nulo de reactivos, lo que los hace ambientalmente atractivos; esta técnica de tratamiento utiliza como "materia prima" un reactivo limpio: la energía eléctrica.

La decoloración se obtiene generalmente por electro-oxidación con ánodos no solubles o por electrocoagulación con ánodos solubles en los que los hidróxidos del metal resultantes adsorben el colorante. El propósito de este trabajo es decolorar las aguas residuales de una lavandería industrial mediante electrocoagulación.

El trabajo experimental comienza con la caracterización electroquímica de las aguas residuales, y continúa con la selección del material de cada electrodo y la definición de la corriente con la cual se llevará a cabo la operación. Sigue con las etapas de diseño, montaje y puesta en marcha de la experiencia a escala de laboratorio, y luego se observa la efectividad del tratamiento con la evaluación posterior de los resultados de cada prueba, a través de la medición de absorbancia (color) en las muestras de agua tratada.

Características de las aguas residuales

Las aguas residuales de textileras y lavanderías industriales se caracterizan por tener un color fuerte, que si bien no se considera perjudicial, sí es visualmente contaminante y es imprescindible rebajarlo al mínimo si la empresa desea reutilizar el agua en los enjuagues. Los efluentes textiles, en especial los de lavanderías en las que se realizan acabados a tejidos Denim¹, son de un marcado color azul. La coloración la provocan los residuos de índigo presentes en las aguas; este colorante puede encontrarse en forma disuelta o en estado coloidal en ellas.

Procedimiento experimental

El método usado para buscar especies electroactivas es la voltametría cíclica. Se utilizó la Estación de Trabajo Electroquímico *BAS CV50/W* de *Bioanalytical Systems Inc.* y una celda electrolítica con electrodos de metales inertes (platino) como electrodos de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se usó un electrodo Ag/AgCl, fabricado y calibrado en el laboratorio de Electroquímica de la Universidad Nacional de Colombia.

Se utilizaron beakers de 600 ml, electrodos de hierro de 5 x 4 x 0,3 cm³ inmersos 3,2 cm en la solución, electrodos de aluminio de 5 x 4 x 0,3 cm³ inmersos 3,2 cm, fuente de corriente di-

* Grupo de Investigación Electroquímica. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.

1 Tejido plano de algodón construido por hilos de trama (blancos) y de urdimbre (índigo).

recta Ingelpro Ltda. Medellín, pHmetro Schott CG 842, conductímetro 524 Crison, colorímetro Spectronic 20 Genesys, multímetro digital Yu Fong YF 3503, filtros S & S 595 125 mm. La separación entre electrodos utilizada en todos los tratamientos fue de 3 mm.

Tabla 1 Parámetros de operación para las voltametrías cíclicas

| Parámetro | Unidades | Magnitud |
|----------------------|----------|----------|
| Potencial inicial | mV | -1.000 |
| Potencial alto | mV | 1.400 |
| Potencial bajo | mv | -1.000 |
| Velocidad de barrido | mV/s | 100 |
| Sensibilidad | mAV | 100 |

Resultados y análisis

Voltametrías cíclicas. Las curvas voltamétricas se muestran en la figura 1.

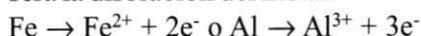
La superficie del platino se modificó por sustancias que no son electroactivas pero que sí se adsorben, ya que no se observan con claridad los picos de adsorción de hidrógeno y porque se desplaza la reducción del platino (desprendimiento de oxígeno) mostrando mayor irreversibilidad. Las corrientes obtenidas en las voltametrías cíclicas no son grandes, lo que implica una presen-

cia débil de especies electroactivas diferentes al solvente (agua).

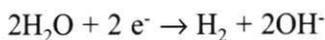
En la figura 1b se muestran las voltametrías realizadas a las aguas tratadas con electrodos de hierro durante 15 min. y para las tratadas con electrodos de aluminio. La principal diferencia con respecto a la muestra inicial es un ligero aumento en las corrientes de oxidación, y la ausencia de un pequeño pico de oxidación presente en la voltametría de las muestras sin tratar, entre -200 y 800 mV (vs Ag/AgCl).

Tratamientos. En el proceso de electrocoagulación, el agente coagulante es introducido como resultado de una reacción de electrodo, permitiendo un control cuidadoso de la cantidad de éste. Debido a que los metales polivalentes permiten desestabilizar la doble capa de las partículas coloidales o en suspensión, los electrodos usados son de este tipo.

El principal proceso de oxidación en el ánodo será la disolución del metal:



y en el cátodo se da la producción de hidrógeno en medio alcalino



Los hidróxidos producidos capturan los sólidos suspendidos, y pueden ser removidos por sedimentación o flotación con el hidrógeno produci-

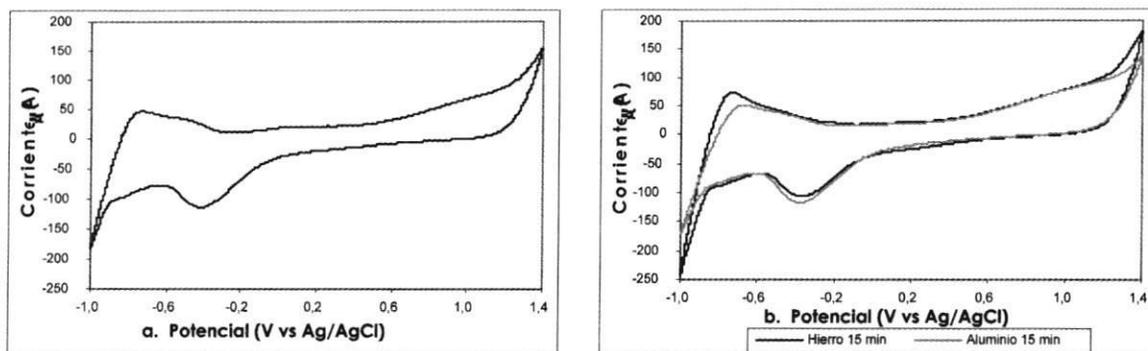


Figura 1 Voltametrías cíclicas a. Para las aguas por tratar. b. Para las aguas tratadas

do en el cátodo de la celda. La medición de color se realizó a través de la absorbancia de las muestras tratadas y se obtuvieron curvas espectrofotométricas en el intervalo de longitud de onda visible para cada uno de los tratamientos (figura 2).

Estas curvas presentan una absorbancia máxima alrededor de 650 nm, longitud de onda a la cual se presentan los picos de absorción para soluciones de color azul. El hierro, para tratamientos durante tiempos cortos, hace cambiar el color de las aguas de azul a verde, por lo que para ciertas longitudes de onda se dan mayores absorbancias que la inicial. Este comportamiento no se observó para tratamientos con aluminio, en los que pasó directamente de azul a incoloro. La decoloración es más rápida con aluminio que con hierro, porque el primero forma sustancias de tipo hidróxidos con cargas multivalentes, que dan lugar a la formación de complejos poliméricos que contienen varios iones de aluminio (Eaglebrook, 2000, s.p.) mejorando la acción floculante.

Antes del tratamiento las aguas coloreadas tenían pH de 6,91 y conductividad de $1.022 \mu\text{S}$. Se observó que el pH aumenta con el tiempo de tratamiento; la reacción en el cátodo aporta OH^- y aunque los iones metálicos producidos en el ánodo reaccionan con los iones hidroxilo, la velocidad de producción de hidrógeno es mayor y constan-

te debido a que la corriente es fija y no existen limitaciones de reactivos.

La conductividad muestra tendencia a disminuir, por la formación de hidróxidos y de hidrógeno gaseoso.

Conclusiones

En las aguas tratadas no existen sustancias electroactivas apreciables diferentes a las del solvente para potenciales en su intervalo de estabilidad, por esto un tratamiento de oxidación o reducción directa no daría resultados.

Una corriente de 0,25 A fue suficiente para que en tiempos de 2 a 5 min. de tratamiento se presentara floculación y decoloración apreciable para 250 ml de agua. Al aplicar 0,25 A, los floculos formados flotaron de forma apreciable por la formación masiva de hidrógeno, lo que facilitó su posterior separación del agua clarificada.

Con el método de electrocoagulación, se obtienen buenas decoloraciones para tiempos de tratamiento cortos; la reducción de color alcanza porcentajes hasta del 95-98%. Los tratamientos con electrodos de aluminio obtienen mejores decoloraciones para tiempos más cortos, comparados con la electrocoagulación con electro-

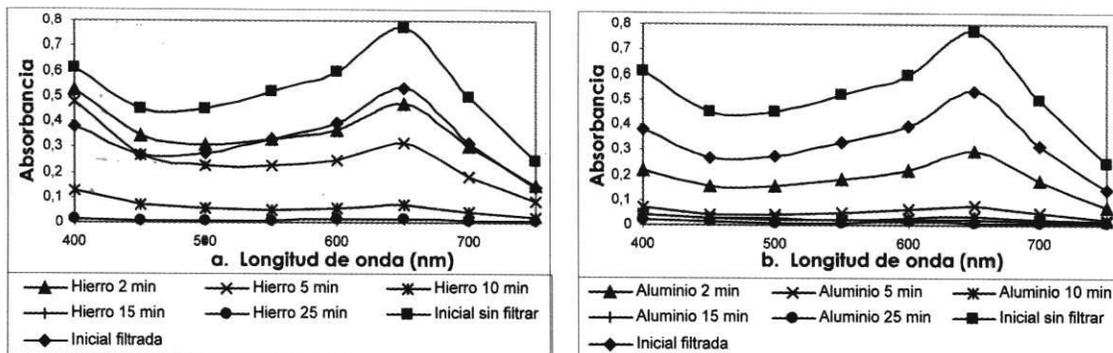


Figura 2 Curvas espectrofotométricas para tratamientos con electrodos de a. Hierro b. Aluminio

dos de hierro. El agua decolorada usando hierro tiene un tono verdoso a simple vista, mientras que usando electrodos de aluminio no presenta ningún color, lo que hace que los tratamientos con aluminio sean mejores si se quiere reutilizar parte del agua tratada para los procesos de lavado, porque los óxidos de hierro pueden causar deterioro en las prendas.

Referencias

1. Eaglebrook Inc. "¿Qué hace diferente al coagulante PASS®100?" [En línea]. Eaglebrook Resource Centre. Buenos Aires. 2000. www.eaglebrook.net.
2. Lin, Sheng y Chi F. Peng. "Treatment of textile wastewater by electrochemical method". En: *Wat. Res.* Vol. 28. No. 2. p. 277.

Simulación de procesos en continuo para electrodeposición de aleaciones protectoras

Continuous process simulation for protective alloys deposition

*Ulises Piratoba Morales**

Resumen

Las aleaciones de Zinc, en particular con elementos del grupo del Hierro, (Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co), se han venido utilizando como alternativa de los recubrimientos protectores: zinc galvanizado o electrodepositado, cadmio y otros. Se utilizan principalmente en procesos en continuo de pre-recubrimiento de chapas de acero al carbono laminado en frío, destinadas a la conformación de paneles y estructuras de carrocerías de automóviles de alta gama, o a la conformación de las estructuras de electrodomésticos de línea blanca, y en aplicaciones aeroespaciales. Ofrecen mayor protección a la corrosión, lo que permite aplicar capas de menores espesores y mejoran y facilitan los procesos de pintado, soldadura y conformación de las piezas. La codeposición de dichas aleaciones es anómala, por cuanto el metal más activo se deposita preferencialmente frente al más noble, fenómeno de interés académico que permite profundizar sobre los procesos electroquímicos. Se ha diseñado y construido un sistema que permite simular los procesos de electrodeposición en continuo, para estudiar el efecto de los diferentes parámetros del proceso y de las variables de composición de los electrolitos, sobre la composición, estructura, topografía y capacidad de protección frente a la corrosión de las aleaciones obtenidas.

Introducción

Como mecanismo para el controlar los proceso de corrosión en los productos donde se utilizan bandas de acero al carbono laminado en frío, a éstas se les aplican pequeñas capas de un material de sacrificio, generalmente zinc puro o aleado con otros metales, depositado por inmersión en caliente, (galvanizado), galvanizado recocido, o depositado electrolíticamente. En este último caso

se obtienen recubrimientos más uniformes y de menor espesor, con esto se mejora el comportamiento de las láminas frente a los procesos a los que después serán sometidas: conformado en matrices, soldadura de punto, y luego pintadas [1].

Se obtienen procesos competitivos si se utilizan variantes de los procesos de laminado en continuo: las láminas van pasando por las celdas de electrodeposición con velocidades de alrededor

* Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión, GSEC. Tunja, Boyacá, Colombia.

de 60 m/min, y se requieren por esto altas densidades de corriente (entre 50 y 200 A/dm²), que solo pueden ser alcanzadas con electrolitos ácidos y un flujo turbulento del electrolito, aportante de los cationes; son necesarias varias celdas de electrodeposición en serie, alrededor de unas 7, para obtener los espesores de recubrimiento adecuados [2].

Las aleaciones de zinc principalmente con elementos del grupo del hierro, ofrecen mejores respuestas que las de zinc puro y se utilizan para sustituir los recubrimientos de cadmio, elemento tóxico y poco amigable con el medio ambiente; se ha encontrado que las de Zn-Ni, con contenidos de Ni entre el 10 y el 14%, estructura conocida como fase gamma [3], son la que mejor protegen la lámina de acero frente a la corrosión; es posible aplicar recubrimientos de menor espesor y mejorar así su conformabilidad, soldabilidad y pintabilidad [3].

En el proceso de codepositar el zinc con cationes del grupo del hierro y para algunos intervalos de la densidad de corriente, el zinc, elemento menos noble, se deposita preferencialmente frente al elemento noble; este comportamiento es conocido como *codeposición anómala* y está ilustrado en la región 2 de la figura 1. Dicho comportamiento no implica exclusivamente una desventaja, por cuanto la eficiencia catódica se ve incrementada en dicha región, a costa de la disminución en el proceso de reducción del hidrógeno que compite

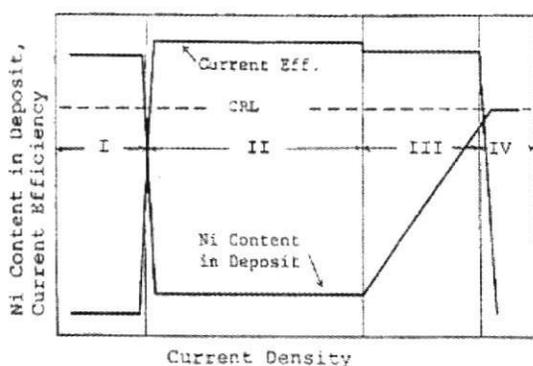


Figura 1 Comportamiento típico del contenido de elemento noble en la aleación y de la eficiencia catódica en función de la densidad de corriente

con la reducción de los cationes de la aleación; además y como se observa en la región mencionada, la composición de la aleación tiende a mantenerse constante e independiente de la densidad de corriente, lo que permite el control de dicho parámetro a partir de la concentración de los cationes en el electrolito [4].

Diversos investigadores han estudiado el fenómeno, y se considera que obedece a la formación de hidróxidos de zinc en la interfaz electrolito-cátodo que altera el potencial de electrodo e inhibe la deposición del níquel [4]. Igualmente, en un trabajo reciente de H.M. Wang y T.J. O'Keefe se encontró que al adicionar antimonio en pequeñas cantidades y a bajas densidades de corriente, se reversaba el proceso de codeposición anómala, obteniendo recubrimientos con una composición porcentual de estos dos elementos, prácticamente igual a la del electrolito; sin embargo, obtuvieron también variaciones en la topografía superficial de los recubrimientos, lo que podría implicar que se pierdan sus características de ofrecer la máxima protección a la corrosión [5].

Reactivos muestras y equipo

En la UPTC se implementó un sistema que permite simular los procesos de electrodeposición en continuo con bastante fidelidad, y que también se ha montado en otros laboratorios de diferentes países. Se ilustra en la figura 2 y consta

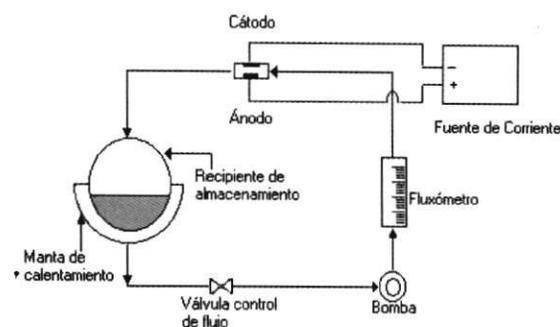


Figura 2 Esquema del equipo de la UPTC para simular procesos de electrodeposición en continuo

principalmente de una celda de electrodeposición, que aloja cátodo y ánodo enfrentados y paralelos, de la misma área; por el espacio que los separa hay una circulación turbulenta del electrolito que es mantenida por una bomba especial para líquidos corrosivos. Una llave de paso permite regular el caudal, y un fluxómetro permite medirlo; además se tiene un recipiente para almacenaje del electrolito y para el control de sus parámetros: pH, temperatura y contenido de sales. El recipiente está rodeado por una manta de calefacción, que permite obtener y regular la temperatura del electrolito; como cátodos se utilizan pequeños discos de acero laminado en frío calibre 22, troquelados y sometidos a un proceso pesaje en balanza analítica y de pre tratamiento para su limpieza; luego de recubiertos también se someten a un proceso de pesaje y post tratamiento para eliminar residuos del electrolito que podrían corroerlos [6]. Para facilitar los anteriores procesos los cátodos se montan sobre un portacátodos que facilita su manipulación, permite el contacto eléctrico y evita fugas del electrolito; como ánodos se utilizan electrodos de plomo.

Resultados

La figura 3 muestra una micrografía típica de dos muestras con recubrimiento Zn- Ni fase gamma; en las figuras 4a, 4b, y, 4c se presenta el contenido en níquel de las aleaciones obtenido

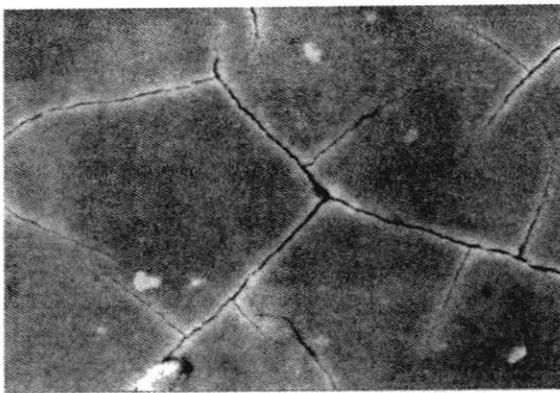


Figura 3 Micrografía de un recubrimiento Zn-13,9%Ni a 3.500 aumentos

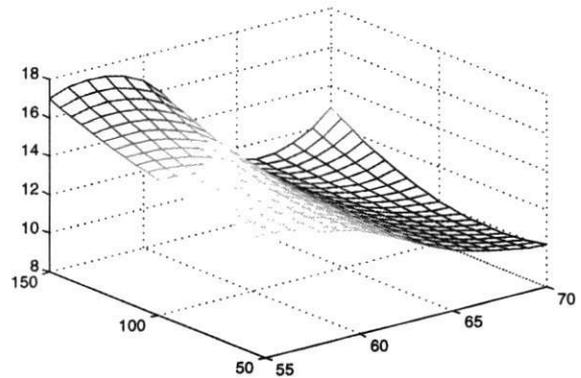


Figura 4a Porcentaje de níquel en función de la temperatura y de la densidad de corriente para una velocidad relativa de 0,25 m/s

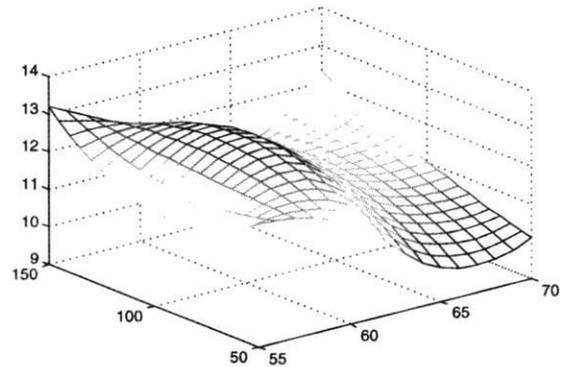


Figura 4b Porcentaje de níquel en función de la temperatura y de la densidad de corriente para una velocidad relativa de 0,75 m/s

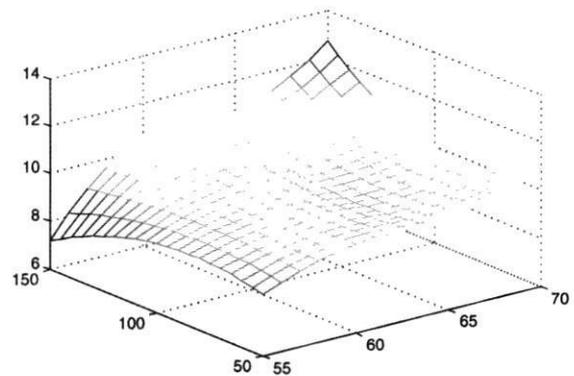


Figura 4c Porcentaje de níquel en función de la temperatura y de la densidad de corriente para una velocidad relativa de 2,5 m/s

mediante espectroscopia de absorción atómica, en un baño de sulfatos pH = 1,75; $Zn^{++} = 35$ g/l (equivalentes a 154 g/l de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$); $Ni^{++} = 35$ g/l (equivalentes a 156 g/l de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$) al cual se adicionaron las siguientes sales: $Co^{++} = 2,5$ g/l (equivalentes a 11,9 g/l de $Co SO_4 \cdot 7H_2O$) y $NaSO_4 = 80$ g/l (equivalentes a 180 g/l de $NaSO_4 \cdot 10H_2O$). El porcentaje de níquel se ha representado en función de la temperatura y de la densidad de corriente, para diferentes velocidades relativas del electrolito.

Conclusiones

Las micrografías de los recubrimiento Zn-Ni fase gamma, exhiben una apariencia de barro seco que evidencian su alta adherencia al sustrato; las microfracturas que se aprecian, no implican disminución de sus propiedades protección frente a la corrosión por cuanto esta es catódica y no por efecto barrera. En la figura 4b, puede verse que para una velocidad relativa de 0,75 m/s la composición de la aleación se mantiene dentro de los rangos característicos de la fase resistente a la corrosión, fase gamma, para prácticamente todo el rango de valores explorados de la temperatura y de la densidad de corriente. Cuando la velocidad relativa del electrolito es de 0,25 m/s el

contenido de níquel desborda dicho rango para altas densidades de corriente y temperaturas entre 55 y 60 °C y es escaso para bajas densidades de corriente y temperaturas entre 65 y 70 °C, y para una velocidad de 2,5 m/s el porcentaje de níquel en general es bajo, siendo necesarias altas densidades de corriente y temperaturas cercanas a los 70 °C para lograr porcentajes de Ni en el rango medio de la fase gamma.

Bibliografía

1. Fabri Miranda, F.J. *et al. Journal of Electromestry Society*. Vol. 144. No. 10. 1997. pp. 3.441-3.449.
2. Jin, Y.S. *et al. Surface and Coating Technology*. No. 106. 1998. pp. 220-227.
3. Tsuru, T. *et al. Journal of Applied Electrochemistry*. No. 27. 1997. pp. 209-214.
4. Higashi, K. *et al. "A Fundamental Study of Corrosion-resistant Zinc-Nickel electroplating". NIDI Technical Series N° 10 036*. Feb. 1990.
5. Wang, H.M. y T.J. O'Keefe. *Plating & Surface Finishing*. Mayo, 1996. pp. 149-153.
6. Cuchimaque S.P y M.E. Mendoza. Caracterización química, metalográfica y comportamiento frente a la corrosión de Recubrimientos Zn-Ni electrodepositados en continuo. Trabajo de grado Metalurgia UPTC 1999.

Efecto del tratamiento electroquímico sobre ultramicroelectrodos de fibra de carbono para el análisis de xantina

Effect of the electrochemical treatment on carbon fiber ultramicroelectrodes for xantine analyses

Julieth Orduña y Alonso Jaramillo*

Introducción

El análisis cuantitativo de xantina permite realizar el seguimiento a enfermedades como son la

gota, la xantínuria y el síndrome de Lesh-Nyham, que se encuentran relacionadas con disfunciones enzimáticas en el metabolismo de las purinas. Con este objetivo se emplearon ultramicroelec-

* Universidad del Valle. Facultad de Ciencias. Postgrado de Química. julior@quimica.univalle.edu.co.

trodos de fibra de carbono (UME-FC) cuyo diámetro oscila entre 7 y 10 μm ; estos electrodos ofrecen múltiples ventajas respecto a los de tamaño convencional, pues permiten trabajar en intervalos de corriente muy pequeños y dan respuestas rápidas, porque se favorece el transporte de masa por difusión. Los UME-FC se activan antes del análisis mediante una combinación de tratamiento mecánico y electroquímico (TEQ), que consiste en un proceso continuo de oxidoreducción de su superficie y se obtiene así un incremento en la respuesta para xantina.

Resultados

El radio del electrodo se determinó utilizando voltametría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA), a partir de las pendientes de las curvas de calibración de concentración vs corriente límite para ferricianuro. Los valores obtenidos fueron $(3,32 \pm 0,04) \times 10^{-4}$ cm y $(3,86 \pm 0,06) \times 10^{-4}$ cm para VC y CA respectivamente. La determinación de la corriente límite en una ventana de potencial de 500 a -200 mV vs electrodo de referencia para la reducción de ferricianuro de potasio se usó como parámetro inicial para verificar la respuesta de los UME (figura 1).

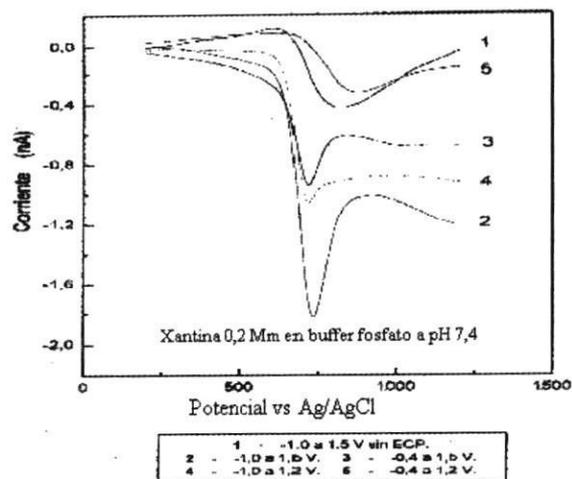


Figura 1 Efecto de la ventana de potencial en UME-FC sobre la señal de xantina

Para encontrar las condiciones del TEQ, los parámetros que se evaluaron y optimizaron fueron: los límites de potencial del tratamiento, tiempo de pretratamiento y condición del electrolito, con el fin de desarrollar electrodos activos y estables para la determinación de xantina. Todas las mediciones fueron realizadas a pH 7,4, puesto que el objetivo fue estudiar los parámetros bajo condiciones fisiológicas. Los resultados mostraron que los límites de potencial son una de las principales variables en el TEQ.

Otro parámetro que se evaluó fue el efecto de la fuerza iónica sobre el TEQ (figura 2). Los resultados mostraron que las condiciones de la superficie desarrolladas durante el TEQ son independientes de la fuerza iónica utilizada en el electrolito de soporte durante el tratamiento, ya que la activación del electrodo se logra con cualquiera de ellos, en mayor o menor grado y su efecto se ve reflejado en el mejoramiento de la señal para xantina después de cada tratamiento electrolítico.

Seguidamente, para evaluar la estabilidad de los electrodos después del TEQ en los límites de potencial de -1,0 a 1,5 V, se midió la corriente de fondo en diferentes períodos de tiempo durante el tratamiento (figura 3). Se observó cómo, a medida que se procede con el número de ciclos en el TEQ, la corriente de fondo se va incrementando y se ven cambios significativos después de 30 min. de tratamiento continuo a 10 V/s, tiempo después del cual se alcanza una estabilidad de la corriente de fondo y de la capacitancia del electrodo.

Por último, después de escoger las condiciones óptimas del TEQ, se evaluó la respuesta del UME-FC frente al ferricianuro y posteriormente con soluciones de xantina (figura 4).

Son apreciables los cambios en el voltamograma cíclico de ferricianuro después del TEQ. La disminución gradual de la corriente límite con el alcance de una meseta refleja los cambios en la superficie de los UME-FC, desde una superficie inicialmente áspera formada por el pulimento

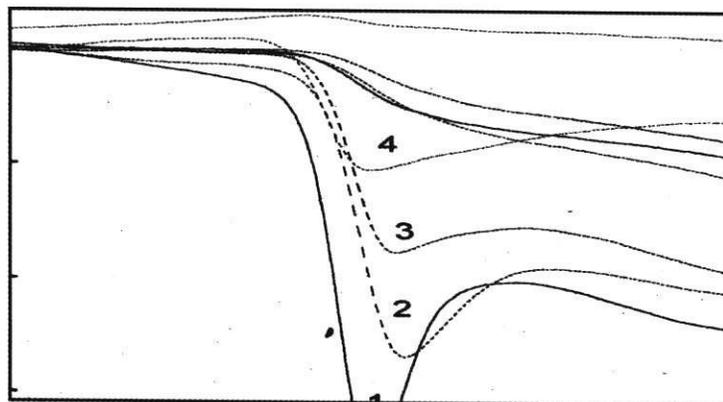


Figura 2 Efecto de la fuerza iónica del buffer fosfato pH 7,4, sobre la señal de xantina

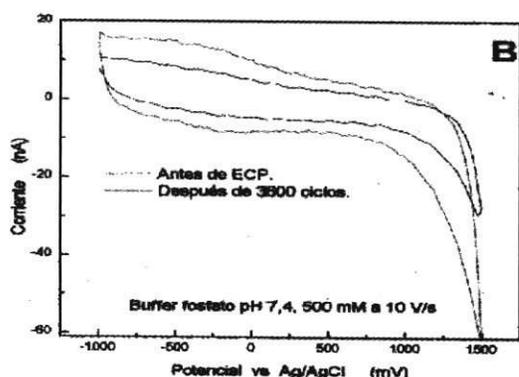


Figura 3 Efecto del TEQ sobre la señal de fondo

mecánico a una superficie mucho más áspera y activa alcanzada a partir del TEQ. Además, la forma sigmoideal de la curva puede indicar el alcance de un estado estacionario más estable. También la cinética del electrodo es más rápida lo cual es observado en un incremento del potencial E^0 , 160 ± 10 mV vs electrodo de referencia.

En la figura 5 se muestran los voltamogramas cíclicos para xantina a 1 V/s, se observa claramente el efecto de la activación del electrodo mediante el TEQ, y que se alcanzan señales bien definidas para el pico de oxidación de xantina. El

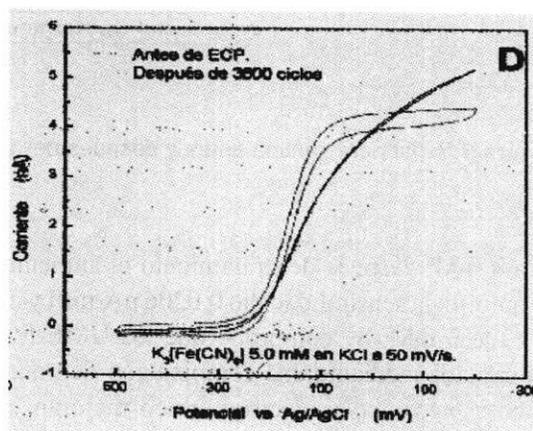


Figura 4 Efecto del TEQ sobre la señal de ferricianuro

uso de una velocidad de barrido de 1 V/s y de la misma ventana de potencial con la cual fue activado el electrodo, permitió obtener un pico reproducible para la oxidación de xantina usando VC y las mejores condiciones para obtener una substracción de la señal de fondo más definida.

Conclusiones

En los resultados se observa el mejoramiento tanto de la sensibilidad como del límite de detección (LD). Así, para un UME-FC sin TEQ la sensibilidad fue de 0,00689 nA/mM y el LD fue

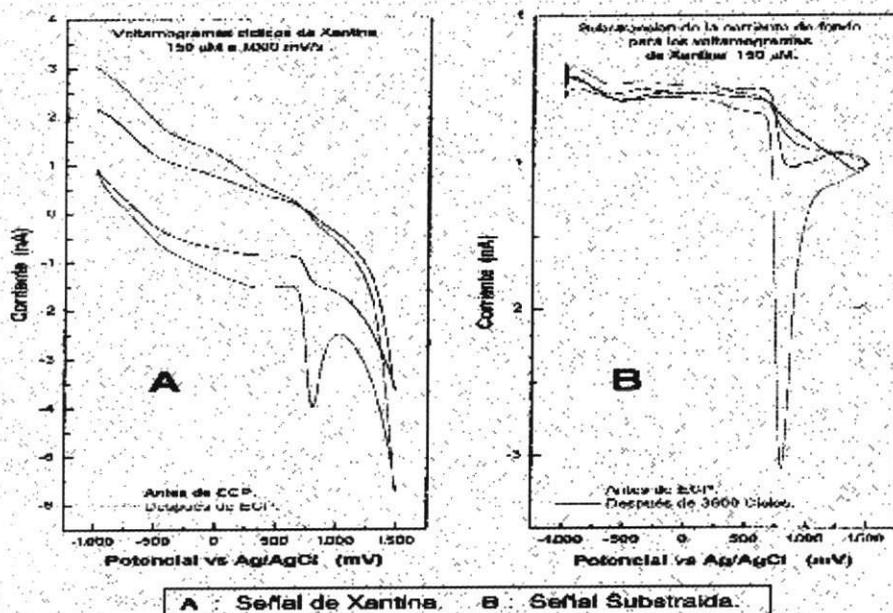


Figura 5 Señal para xantina antes y después del TEQ

de 60 mM, después del tratamiento el aumento es notorio, la sensibilidad dio 0,0206 nA/mM y el LD fue 3 mM. Se comprobó que los UME-FC preparados mediante una combinación de tratamiento mecánico y electroquímico mejoran el desempeño de la respuesta electródica, aumentando las velocidades de transferencia electrónica, generando fenómenos de adsorción deseables e incrementando el área aparente del electrodo por aumento de la aspereza y generación de nue-

vos defectos y planos borde sobre la superficie, todos logrados principalmente a partir del agrietamiento y oxidación moderada de la superficie.

Bibliografía

- Bravo, R. "Development of novel surfaces for enhancement of sensivity and selectivity with carbon fibers electrodes". Tesis de Doctorado. Universidad de Florida, 1999.
- Brajter-Toth, A. *et al. Anal. Chem.* 2000. pp. 72, 1.576.