



Encuentro
de Jóvenes
Investigadores

DESARROLLO DE MICRO-SENSORES AMPEROMÉTRICOS DE OXÍGENO PARA MAPEO DE FLUJOS CON ALTA RESOLUCIÓN ESPACIAL

Paredes, Lucía ¹

¹ Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, UNL-CONICET)

Director/a: Fernández, José

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: Microsensores, Flujos de oxígeno, Microscopía electroquímica.

INTRODUCCIÓN

La detección y cuantificación de flujos locales de gases con resolución espacial micrométrica es un aspecto que acapara mucho interés debido a su relevancia en diversos procesos naturales y tecnológicos. Por ejemplo, los sensores de gases son muy utilizados para monitorear *in situ* el funcionamiento de bio-componentes (macrófitas, sedimentos, biofilms, etc.) de ecosistemas naturales y artificiales de interés ambiental, como los humedales (Ghermandi, A., 2010). También por ejemplo se los emplean para el control y monitoreo de procesos con consumo/generación de reactivos/productos gaseosos (motores de combustión, celdas de electrólisis, baterías, etc.) (Ivers-Tiffée, E., 2001). Una de las configuraciones más usadas en este tipo de sensores es la del electrodo tipo Clark (Ramamoorthy, R., 2003), diseñada originalmente para sensor O_2 , pero que hoy en día se la aplica (con variantes) para detectar un amplio espectro de gases.

Título del proyecto: DESARROLLO DE MICROELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES Y SENSORES DE GASES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

Instrumento: PUE

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Quaino, Paola





Encuentro de Jóvenes Investigadores

Este tipo de electrodo es básicamente un sensor amperométrico conformado por un electrodo donde se mide la corriente límite de reducción de oxígeno disuelto en un electrolito, el cual está separado del medio muestreado mediante una membrana permeable a este gas. Una de sus principales ventajas es la posibilidad de miniaturización mediante el uso de microelectrodos y micropipetas, lo que lo hace aplicable para la detección de flujos locales con alta resolución espacial (Revsbech, N.P., 2021). Los mismos pueden ser usados para generar imágenes tridimensionales (mapeos) de flujos locales provenientes de una superficie estudiada. Para esto último se requiere una velocidad de respuesta excepcionalmente alta, lo cual actualmente constituye uno de los aspectos más críticos bajo investigación en esta área.

OBJETIVOS

- Diseñar y fabricar microsensores amperométricos tipo Clark para la detección de oxígeno, con altas velocidades de respuesta y resolución espacial micrométrica.
- Demostrar la posibilidad de detectar con los sensores desarrollados flujos locales de oxígeno provenientes de superficies heterogéneas modelo.

METODOLOGÍA

Diseño y fabricación de microsensores tipo Clark

Los microsensores se diseñaron apuntando específicamente a lograr una superficie de muestreo con diámetro por debajo de los 100 μm y el mayor tiempo de respuesta posible. Este diseño se esquematiza en la Fig. 1-a. Para lograr lo primero, se propuso emplear micropipetas como contenedor del electrolito y del contraelectrodo. Además, la estrategia para maximizar el tiempo de respuesta fue separar el electrolito con una membrana de Nafion, que es un polímero hidrofóbico con poros hidrofílicos fácilmente inundables, sobre el que se deposita una capa de Pt del lado exterior. De esta manera, la fracción de la película de Pt que entra en contacto a través de los poros de la membrana con el electrolito del interior de la micropipeta puede responder como electrodo, favoreciendo la rápida reducción del oxígeno que proviene del lado externo.

Para concretar este diseño, fue necesario fabricar micropipetas por estiramiento de capilares de vidrio borosilicato (1 mm de diámetro) con calentamiento controlado empleando un instrumento puller (Narishige modelo PC-100) diseñado para estos fines. Mediante un adecuado control de los parámetros de operación se logró obtener micropipetas reproducibles con diámetros del orden de 50 μm , como se muestran en las fotografías ópticas y SEM de la Fig. 1-b, medidas con un microscopio metalográfico (Nikon modelo Optiphot) y un microscopio SEM de banco (Phenom World modelo ProX).



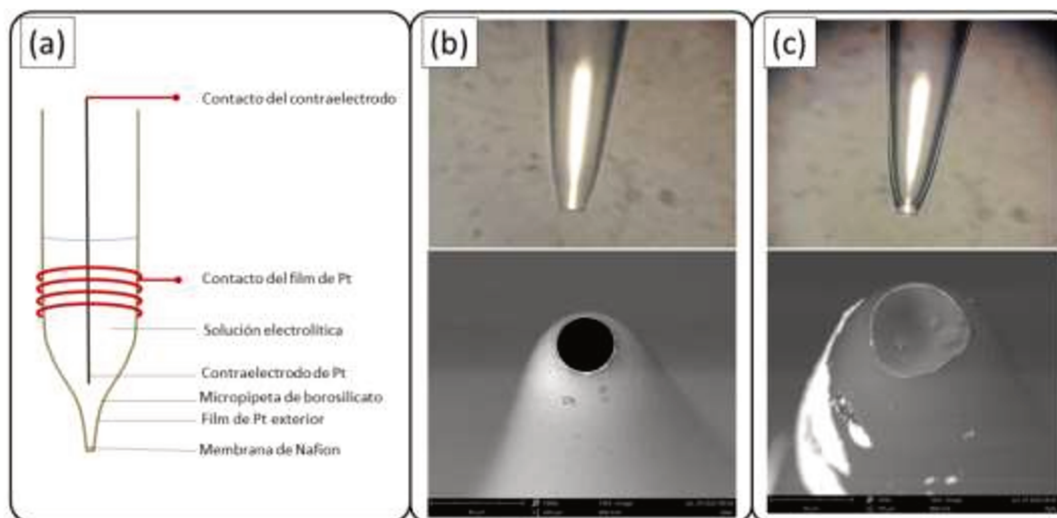


Figura 1: Esquema del microsensor de oxígeno tipo Clark desarrollado (a). Micrografías óptica (arriba) y SEM (abajo) de micropipetas de borosilicato (b) y de microsensors con membrana de Nafion (c).

La deposición de la membrana de Nafion en el orificio de la micropipeta se logró llenando este extremo con un muy pequeño volumen de una solución del ionómero conteniendo nanopartículas de SiO_2 dispersas (0,1 g/mL), que fue luego evaporada y curada a 50°C por 1 h. Estas partículas fueron agregadas para aportarle mayor rigidez y resistencia mecánica a la membrana. Sobre toda la micropipeta se realizó la deposición de Pt por sputtering con argón en metalizadora (Emitech modelo K500X), y el contacto eléctrico de la película obtenida con un conector de cobre se logró con pegamento epoxi de plata. La Fig. 1-c muestra fotografías ópticas y SEM de microsensors con las membranas obtenidas.

Evaluación de microsensors tipo Clark para la detección de oxígeno

Para emplear los microsensors fabricados como detectores de oxígeno, los mismos fueron llenados con solución de HClO_4 0,5 M, en la que se sumergió un contraelectrodo alambre de Pt (como se indica en la Fig. 1-a). Se verificó a través de voltametría cíclica la continuidad eléctrica entre el electrodo sensor externo y el contraelectrodo interno, comprobándose una alta resistencia eléctrica a través de la membrana, como era esperable, tal como se muestra en la Fig. 2-a. Al hacer fluir oxígeno puro sobre el extremo del sensor se verificó una marcada variación de la corriente causada por la reducción de oxígeno sobre el electrodo, estableciéndose una corriente catódica que puede usarse para monitorear amperométricamente el flujo de este gas. Al aplicar un potencial fijo de -1 V y registrar la corriente en presencia y ausencia de oxígeno (Fig. 2-b) se comprueba una adecuada estabilidad y velocidad de respuesta. Más aun, al utilizar estos microsensors como tips en



Encuentro de Jóvenes Investigadores

un microscopio electroquímico de barrido, fue posible acercarlos a una superficie con orificios por los que fluía oxígeno, y mediante barridos en X-Y se obtuvieron imágenes de flujos locales de oxígeno generados en estos orificios, como se muestra en la Fig. 2-c.

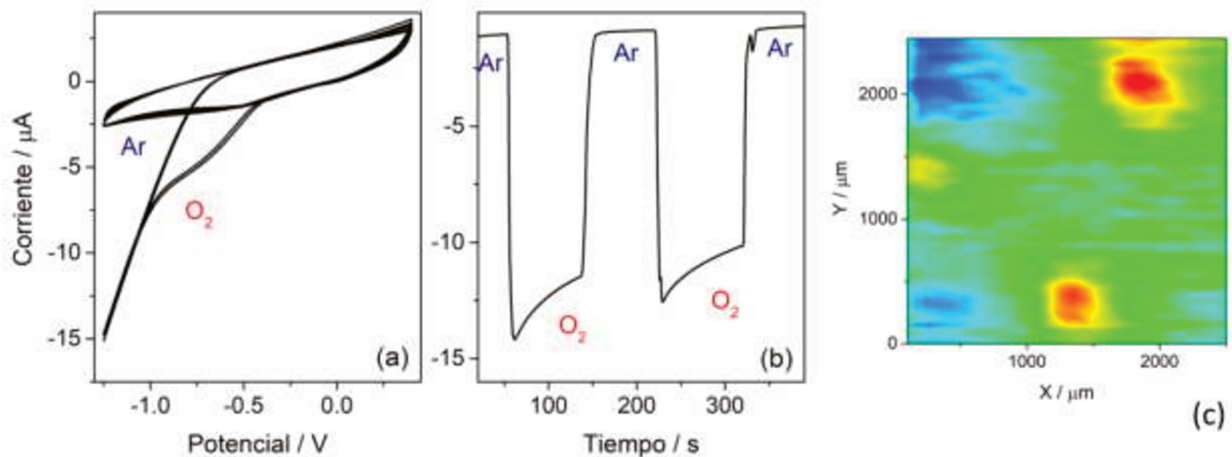


Figura 2: Voltamograma cíclico (a) y cronoamperograma a -1 V (b) de microsensors de O_2 desarrollados. Mapeo de flujos de O_2 medido sobre una superficie con orificios micrométricos (c), donde las zonas rojas indican mayores corrientes de reducción de oxígeno.

CONCLUSIONES

Se ha logrado fabricar microsensors tipo Clark con una configuración totalmente novedosa, que por la disposición de sus componentes tiene una buena sensibilidad y alta velocidad de respuesta, lo que lo hace aplicable para el rápido mapeo de flujos de oxígeno localizados provenientes de superficies heterogéneas. Los mismos pueden ser optimizados para que sean confiables en cuanto a valores de concentraciones medibles y distancias tip-superficie, lo que permitirá una adecuada cuantificación de los flujos de oxígeno medidos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Ghermandi, A., van den Bergh, J.C.J.M., Brander, L.M., de Groot, H.L.F., Nunes, P.A.L.D., 2010. Values of natural and human-made wetlands: A meta-analysis. *Water Resour. Res.* 46, W12516.

Ivers-Tiffée, E., Härdtl, K.H., Menesklou, W., Riegel, J., 2001. Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas control. *Electrochim. Acta* 47, 807.

Ramamoorthy, R., Dutta, P.K., Akbar, S.A., 2003. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *J. Mat. Sci.* 38, 4271.

Revsbech, N.P., 2021. Simple sensors that work in diverse natural environments: The micro-Clark sensor and biosensor family. *Sensors & Actuators: B. Chem.* 329, 129168.

