



**MICROSENSORES AMPEROMÉTRICOS de
ESTADO SÓLIDO para el CONTROL de
PROCESOS de OBTENCIÓN de GASES
INDUSTRIALES**

**Francisco Javier Muñoz Pascual & Carlos Domínguez Horna
Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB)
Centro Nacional de Microelectrónica (CNM), CSIC
Campus U.A.B. 08193 - BELLATERRA, BARCELONA (SPAIN)
Tel.: 93-580 26 25 Fax: 93-580 14 96
Email: pxm@cnm.es & carlos@cnm.es**

Introducción

La necesidad de disponer de sensores de gases ha crecido en los últimos años en campos tan importantes como el de seguridad industrial, monitorización de emisiones medio ambientales, control de procesos industriales, etc.

De entre el conjunto de industrias químicas necesitadas de este nuevo instrumental cabe destacar la industria de obtención de gases. Los requisitos de calidad del producto son especialmente estrictos en empresas de este tipo, por lo que sus procesos de producción requieren un control continuo de diferentes parámetros, siendo el más importante el grado de pureza del gas obtenido. Uno de los ejemplo más típicos es la detección de contaminantes en plantas de producción de CO₂, cuyas concentraciones suelen ser de pocos ppm y que se determinan mediante técnicas analíticas costosas, lentas y *off-line*. Como consecuencia de esta situación es necesario encontrar una técnica analítica alternativa, mucho más barata, flexible y rápida, que permita la detección y actuación sobre un problema determinado en planta al momento de su aparición.

Una gran variedad de sensores ha sido utilizada en la determinación de especies gaseosas, entre los cuales resaltan aquellos basados en principios electroquímicos. A su vez, para su aplicación en fase gaseosa destacan los de tipo amperométrico, que han sido ampliamente usados en la determinación de especies electroactivas en fase líquida¹ o gaseosa².

Dada la actual tendencia a la miniaturización, existen determinados tipos de sensores de gases, disponibles a escala comercial y fabricados con tecnologías derivadas de la microelectrónica, entre los cuales destacamos los de óxido de estaño³ conjuntos basados en silicio⁴ y sensores de estado sólido basados en

conducción iónica⁵. Sin embargo, la mayoría de estos microsensores son específicos a un solo gas y muestran una selectividad limitada, deriva elevada y fenómenos de saturación. Además, la mayor parte de estos sensores presentan un tiempo de vida demasiado corto y no se encuentran operativos en medios donde las condiciones de trabajo son adversas.

Por otro lado, los sensores electroquímicos son simples de fabricar, de fácil operación y, generalmente, de bajo coste. Además, su miniaturización tiene todo un conjunto de ventajas sobre otros procedimientos de fabricación más convencionales, tales como el control de las estructuras, reproducibilidad y potencial para producción masiva.

El objetivo del presente proyecto es la evaluación de la concentración de acetaldehído durante el proceso de producción de CO₂. La tarea principal del proyecto es el desarrollo de transductores electroquímicos, de tipo amperométrico, integrados mediante tecnología de circuitos integrados. La selectivización de los transductores se realiza mediante modificación de uno de los electrodos con una membrana enzimática, específica para la determinación de acetaldehído.

En el presente proyecto se ha procedido a la definición y realización tecnológica de los transductores amperométricos integrados y de la membrana sensible a acetaldehído. Se ha realizado la caracterización de los transductores y membranas, por separado y en su conjunto en medio acuoso, obteniendo los parámetros básicos para su utilización en muestras gaseosas, y finalmente en fase gaseosa como objetivo de la presente aplicación.

Fase líquida

Metodología experimental

Los dispositivos sensores a acetaldehído desarrollados en el presente proyecto, y que se describen a continuación, están constituidos por dos partes fundamentales: el transductor amperométrico y la membrana enzimática. Seguidamente se detallan los aspectos tecnológicos tendentes a la realización práctica de los dispositivos.

Realización tecnológica de los transductores

Los transductores amperométricos integrados (contraelectrodo -C-, electrodo de referencia -R-, y electrodo de trabajo -W-) fueron fabricados sobre oblea de silicio, siguiendo una secuencia de etapas de deposición y grabado hasta obtener estructuras tanto de platino como de oro según se muestra en el esquema de la Figura 1a. La definición de los parámetros geométricos de los electrodos se realizó mediante deposición de las capas metálicas sobre un patrón de un polímero fotosensible y posterior eliminación del polímero por disolución en acetona (proceso lift-off).

Una vez finalizado el proceso de fabricación se procedió al corte, soldadura y encapsulación de los dispositivos individualizados sobre PCB (printed circuit board), tal como se muestra en la Fig. 1b.

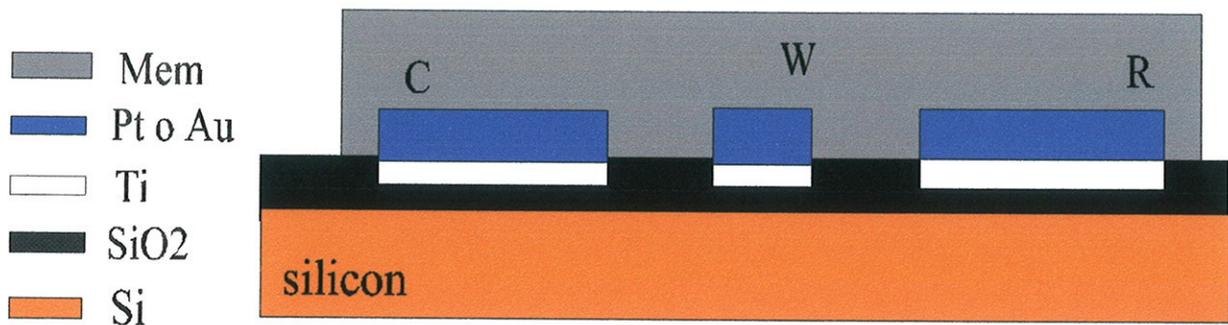


Figura 1a. Esquema del sensor amperométrico desarrollado en el presente trabajo.



Figura 1b. Foto de dos sensores amperométrico de platino desarrollados en el presente trabajo.

Obtención de la membrana selectiva

En la obtención de una membrana enzimática se tienen que tener en cuenta una serie de compuestos básicos que entran a formar parte de la formulación resultante:

- la matriz polimérica (de carácter hidrogel y curado UV), formada por un oligómero, un agente reticulante y un fotoiniciador,
- el enzima,
- el co-factor enzimático,
- y, si fuera necesario, una serie de aditivos que mejoren las propiedades mecánicas, electroquímicas y electrofísicas de la membrana (mediadores redox, estabilizantes, etc.).

Para la detección de acetaldehído, como elemento de reconocimiento molecular se utiliza la enzima aldehído deshidrogenasa (ALDH, Fluka) y como co-factor enzimático la β -nicotinamida adenosin dinucleotido (β -NAD, Fluka). Todas las sales empleadas en el presente trabajo fueron de la máxima pureza, siendo disueltas en agua desionizada.

La membrana enzimática se forma mediante disolución del enzima en una solución de fosfato potásico 0.1 M a pH 7.0, con posterior adición del co-factor. La disolución enzimática se adiciona en un polímero de tipo hidrogel y se homogeneiza con ultrasonidos. En el presente trabajo se han utilizado diferentes tipos de compuestos hidrogel (poliuretano -PU-, polihexilmetacrilato -pHEMA- y polivinilalcohol -PVA-) de curado ultravioleta, que han sido formulados junto con diferentes reticulantes, tales como HDDA (hexadietil diacrilato) y TPGDA (tripropilglicil diacrilato), y fotoiniciadores (benzofenonas y acetofenonas, -FI-).

Se realizaron experimentos preliminares con el objetivo de determinar la composición ideal de la membrana enzimática en base a la experiencia acumulada en nuestro grupo de trabajo^{6,7}. En la Tabla 1 se presentan las formulaciones

obtenidas para dos tipos de membranas de tipo hidrogel y curado ultravioleta con una respuesta buena a acetaldehído en medio acuoso.

Tabla 1. Composiciones (% en peso) de membranas enzimáticas sensibles a acetaldehído en solución acuosa.

	pHEMA	PU	TPGDA	FI	ALDH	NAD
M1	50	23	19	2	2	4
M2	-	78	13	3	2	4

Caracterización de las membranas

La caracterización de la membrana enzimática se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrodo de referencia es de Ag/AgCl de doble unión (modelo 92-02-00, Orion), empleando como solución interna 0.1 M KCl, el contraelectrodo es de platino (Scotch) y como electrodo de trabajo se emplea un electrodo de epoxy-grafito, sobre el cual se aplicó la membrana enzimática a caracterizar.

Una vez caracterizada la membrana enzimática, se inmovilizó la misma sobre los transductores amperométricos de platino y oro realizados sobre silicio, donde se encuentran integrados los tres electrodos (auxiliar, referencia y trabajo) sobre el mismo sustrato, tal como se muestra en la Fig. 1.

Para la realización de las curvas de calibración se utilizó una unidad amperométrica BAS LC-4, acoplada a un PC para adquisición y tratamiento de las señales de respuesta.

Determinación del potencial de trabajo

Los sensores evaluados en el presente trabajo son de tipo amperométrico; es decir, para su funcionamiento es necesario aplicar un potencial que produzca un proceso redox generándose una determinada corriente en el electrodo de trabajo. A este potencial (denominado de trabajo), la variación de la corriente es posible asociarla a cualquiera de los siguientes procesos electroquímicos:

- detección de un producto electroactivo,
- regeneración de un mediador químico redox, o
- regeneración de un co-factor enzimático.

En el presente caso, la enzima aldehído deshidrogenasa (ALDH), necesita del cofactor enzimático β -NAD (β -nicotinamida adenosina dinucleótido) para metabolizar el analito escogido (acetaldehído), y, por tanto, la señal puede provenir de:

- a) la producción del ácido carboxílico (acético), o
- b) la reoxidación del co-factor enzimático NAD.

Por lo tanto, es importante e indispensable conocer el potencial que se aplicará para poder seguir adecuadamente la señal analítica. Para determinar este potencial se utilizan técnicas electroquímicas tales como la voltamperometría cíclica y lineal. En el presente trabajo, ha sido necesario ampliar zonas concretas de las voltametría cíclica realizadas, dada la poca resolución mostrada en todo el rango de potencial de barrido aplicado. En este caso, se amplió el rango de potencial donde destacaba el pico de corriente de interés.

Para determinar el potencial de trabajo se utilizó un analizador electroquímico Autolab PGSTAT 10. El contraelectrodo fue de platino, como electrodo de referencia se empleó uno de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo tanto los de epoxy-grafito como los realizados sobre silicio (platino y oro). En una solución de fosfato potásico 0.1 M con 0.1 M de KCl a pH 7.0 se sumergen los 3 electrodos realizándose barridos de potencial a 50 mV/seg. en un intervalo de 0 a 1 V.

Resultados & Discusión

Solución acuosa

En primer lugar se determinó el potencial de oxidación del acetaldehído en solución sin la presencia del sistema enzimático que se ha previsto utilizar para su detección y medida. En la Fig. 2 se muestra un voltamograma lineal de una solución de fosfato 0.1 M conteniendo acetaldehído. El potencial de oxidación del acetaldehído se localiza alrededor de 600 mV.

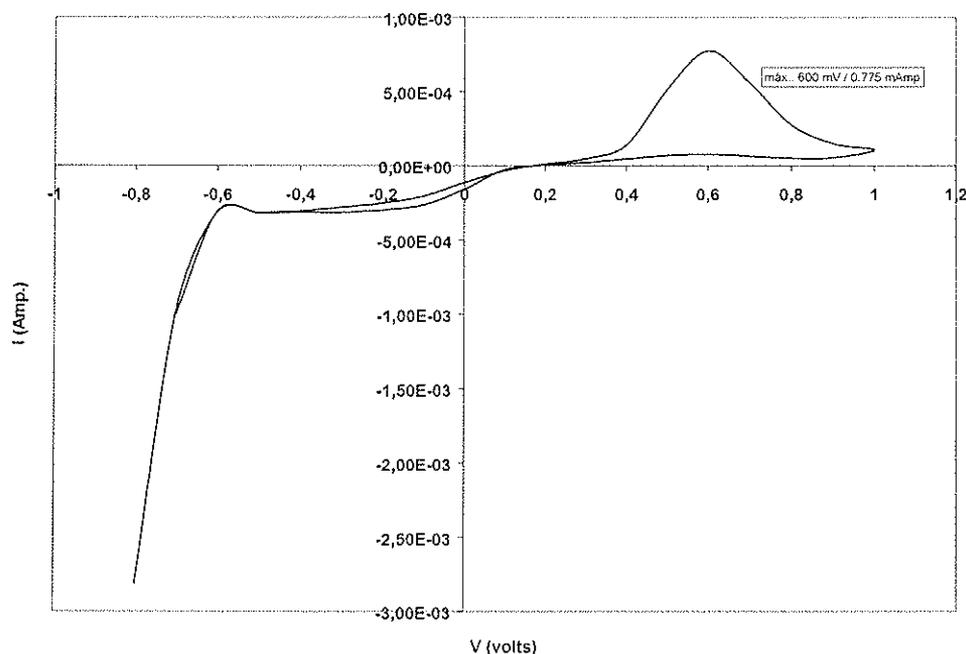
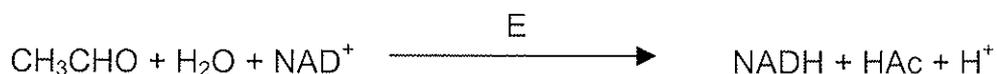


Figura 2. Voltamograma cíclico de solución de fosfato potásico 0.1 M conteniendo acetaldehído (20 mM). Velocidad de barrido: 50 mV/sec.

Cuando se utiliza la membrana enzimática, el acetaldehído es metabolizado por la ALDH a ácido acético en presencia del co-factor, tal como se muestra a continuación:



Durante la reacción metabólica el co-factor se reduce a NADH, en este caso la señal suele referirse a la reoxidación del co-factor NAD⁺ a NADH (forma protonada), ubicándose el potencial de oxidación alrededor de 800 mV cuando el co-factor está en solución (2 mM, en nuestro caso), tal como se muestra en la Fig. 3. Al incorporar el NAD⁺ en la membrana enzimática, cabe pensar que el potencial se moverá a valores más anódicos.

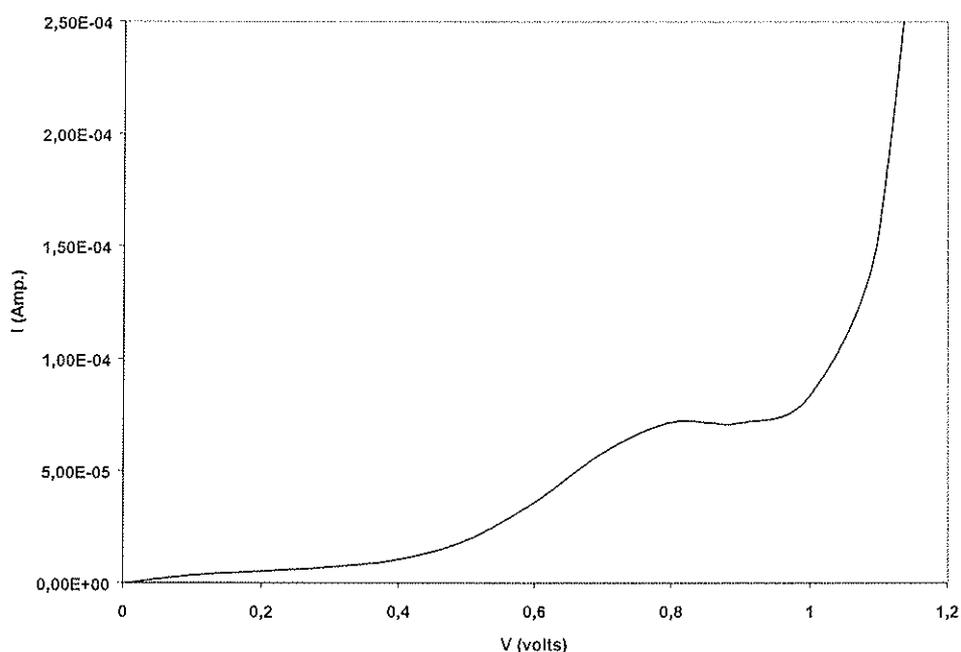


Figura 3. Curva voltamperométrica lineal, entre 0 y 1.1 V, realizada sobre una solución de NADH 2mM en medio electrolítico compuesto de una mezcla de fosfato potásico 0.1 M y KCl 0.1 M. Velocidad de barrido: 50 mV/sec.

En la siguiente fase, previa a la inmovilización de la membrana sobre los transductores fabricados con silicio, se realizó una evaluación de las estructuras con platino y oro. La caracterización electroquímica de dichas estructuras mostró que los dispositivos amperométricos fabricados con platino mostraban valores de corriente mayores ($8.5E-5$ A) que los encontrados en las estructuras de oro ($4.0E-5$ A), en medio fosfato 0.1 M conteniendo mediador de hierro (II) 1 mM. En la figura 4 se muestra una voltametría cíclica para un transductor de platino en medio fosfato 0.1 M conteniendo el par redox Fe(II)/Fe(III). Como consecuencia, para la inmovilización de las membranas enzimáticas se han escogido las estructuras fabricadas con electrodos de platino.

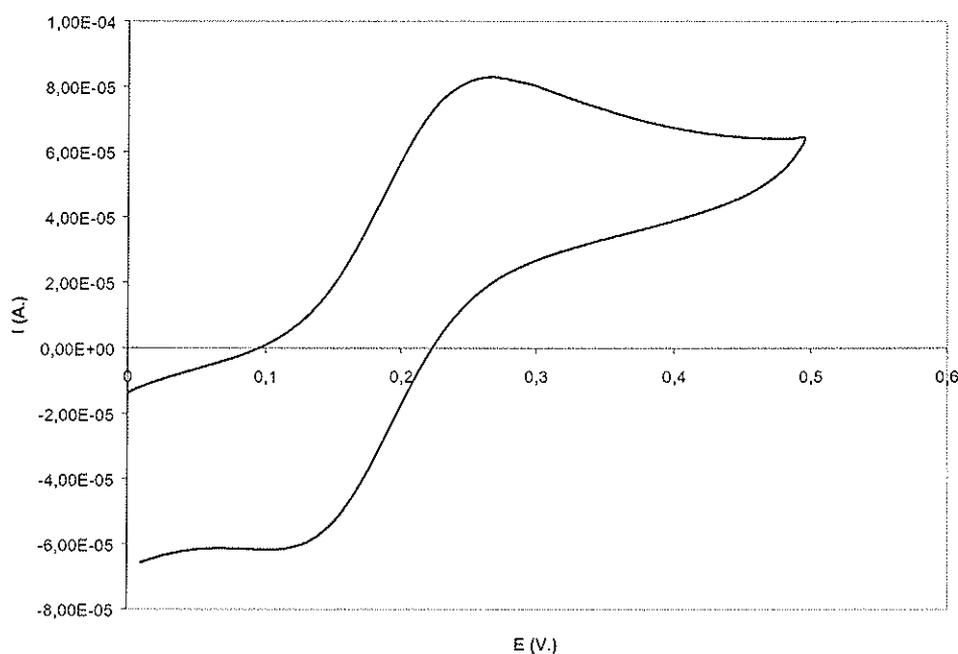


Figura 4. Amplificación de una curva voltamperométrica cíclica de un transductor de Pt en medio tampón de fosfato potásico 0.1 M conteniendo sal de hierro (1 mM, Fe^{2+}). Velocidad de barrido: 50 mV/sec.

Una vez conocidos los potenciales de trabajo, se procedió a inmovilizar ambas formulaciones sobre los transductores amperométricos. No obstante, se acabó escogiendo la formulación M1 debido, fundamentalmente, a su mayor facilidad de aplicación sobre los transductores por su menor viscosidad. En el caso de tener el co-factor inmovilizado en la membrana enzimática el potencial de trabajo (oxidación) obtenido se sitúa entorno a 200 mV, tal como se muestra en la Fig. 5. En dicha figura se han amplificado las voltametrías cíclicas, que corresponderían a tres concentraciones diferentes de acetaldehído, entre 0 y 0.8 voltios donde es más significativo el proceso mencionado. También se puede observar como la corriente anódica aumenta al aumentar la concentración de acetaldehído en solución, dada la mayor generación

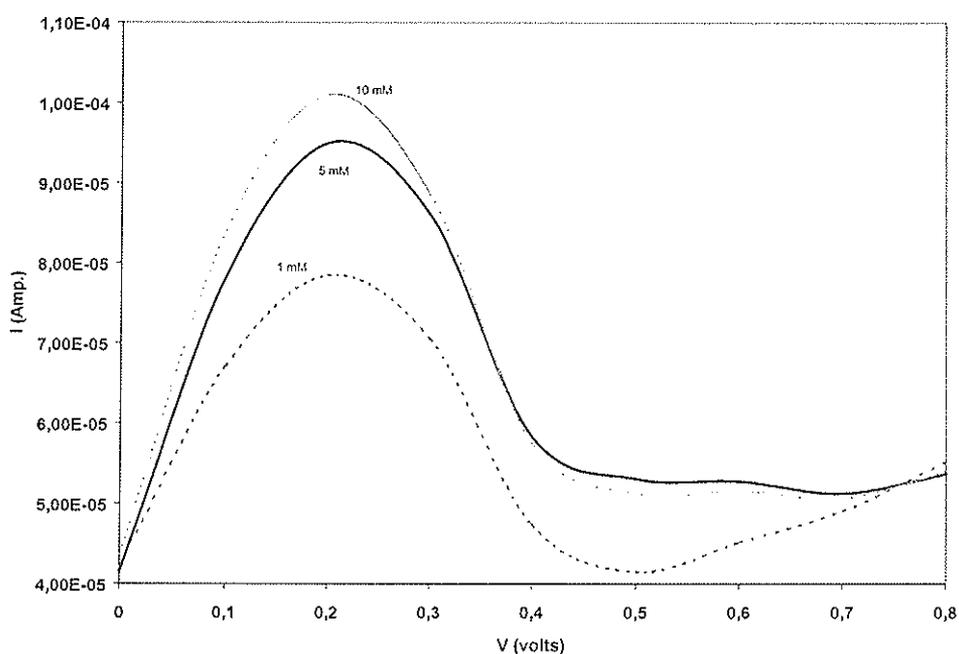


Figura 5. Voltamogramas lineales de soluciones con diferentes concentraciones de acetaldehído, utilizando un transductor amperométrico con la membrana M1 inmovilizada en medio tampón de fosfato potásico 0.1 M. Velocidad de barrido: 50 mV/sec.

de NADH. En este caso se emplearon 3 concentraciones de acetaldehído: 1, 5 y 10 mM .

Los microsensores amperométricos fueron estudiados midiendo su respuesta a acetaldehído disuelto en fosfato potásico 0.1 M. En la Figura 6 se muestra la curva de calibrado para un transductor de platino con membrana enzimática inmovilizada y polarizando a un potencial de trabajo de 200 mV, para poder seguir la corriente de oxidación del NADH producido por la reacción metabólica de la aldehído deshidrogenasa en presencia del co-factor. El resultado es una respuesta con una sensibilidad de unos 900 nA/mM en un rango lineal de entre 0.02 mM a 0.07 mM de acetaldehído y con un límite de detección de 0.02 mM.

La medida de acetaldehído, en una solución similar a la anterior y utilizando los transductores integrados de platino, sin membrana inmovilizada y trabajando a un potencial de trabajo de 600 mV, mostró una respuesta similar a la anterior (Figura 7), con una sensibilidad de unos 750 nA/mM en un rango lineal de entre 0.02 mM a 0.07 mM con un límite de detección de 2×10^{-5} M de acetaldehído. En resumen, la diferencia más significativa radica en una sensibilidad ligeramente menor mostrada por el microsensor que no contiene membrana enzimática. No obstante, mientras que el transductor amperométrico con membrana enzimática inmovilizada ha mostrado tiempos de vida menores de 24 horas, el transductor sin membrana después de 3 meses realizando medidas no ha dado señales de ningún tipo de degradación.

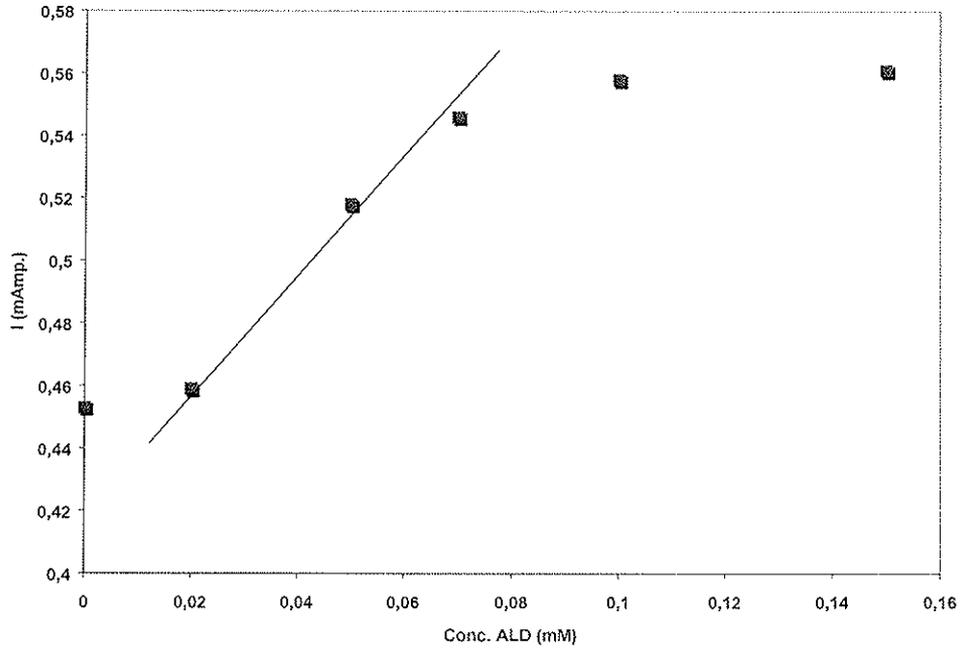


Figura 6. Curva de calibrado, en fase gas, del microsensor amperométrico de Pt conteniendo membrana enzimática. Potencial de trabajo de 200 mV. Caudal: 4 cm³/min.

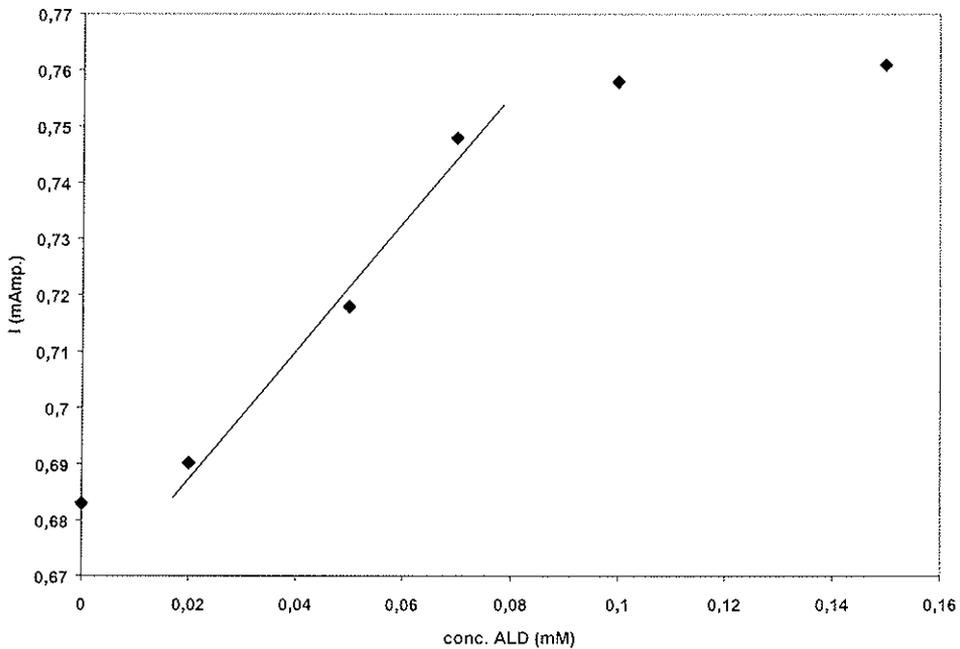


Figura 7. Curva de calibrado, en fase gas, del microsensor amperométrico de Pt con membrana electrolítica sin la incorporación enzimática. Potencial de trabajo de 600 mV. Caudal: 4 cm³/min.

La extrapolación de estos resultados a la aplicación de los transductores en fase gaseosa plantea una serie de dudas, derivadas de la sensibilidad al acetaldehído que presenta el propio transductor, sin necesidad de utilizar la membrana selectiva.

Aunque en solución acuosa es posible determinar la oxidación directa del acetaldehído, en fase gaseosa sería necesario una absorción del acetaldehído sobre el platino, proceso que no se ha encontrado descrito en la bibliografía consultada. Por lo tanto, en el caso de querer determinar de forma directa la concentración de acetaldehído mediante oxidación sobre la superficie del transductor es preciso desarrollar una membrana electrolítica que, una vez inmovilizada sobre el transductor, permita disolver el acetaldehído que se encuentra en la fase gaseosa y, una vez en solución, utilizar el proceso de oxidación para evaluar la concentración de acetaldehído disuelto. No obstante, en este caso es necesario trabajar con una polarización de 600 mV, en lugar de los 200 mV necesarios en la detección enzimática, con el inconveniente de que en ese intervalo de potencial se pueden oxidar muchas más especies electroactivas.

En resumen, como resultado de los experimentos realizados en solución acuosa la siguiente fase de experimentación, en medio gaseoso, se realizará con estructuras amperométricas integradas de platino con y sin membrana enzimática inmovilizada.

Fase gaseosa

Metodología experimental

Una vez caracterizado el microsensar en fase acuosa, obteniendo tanto el dispositivo como los parámetros de trabajo, se llevó a cabo el montaje de un sistema de preparación y manejo de mezclas gaseosas para la caracterización del sensor en fase gas.

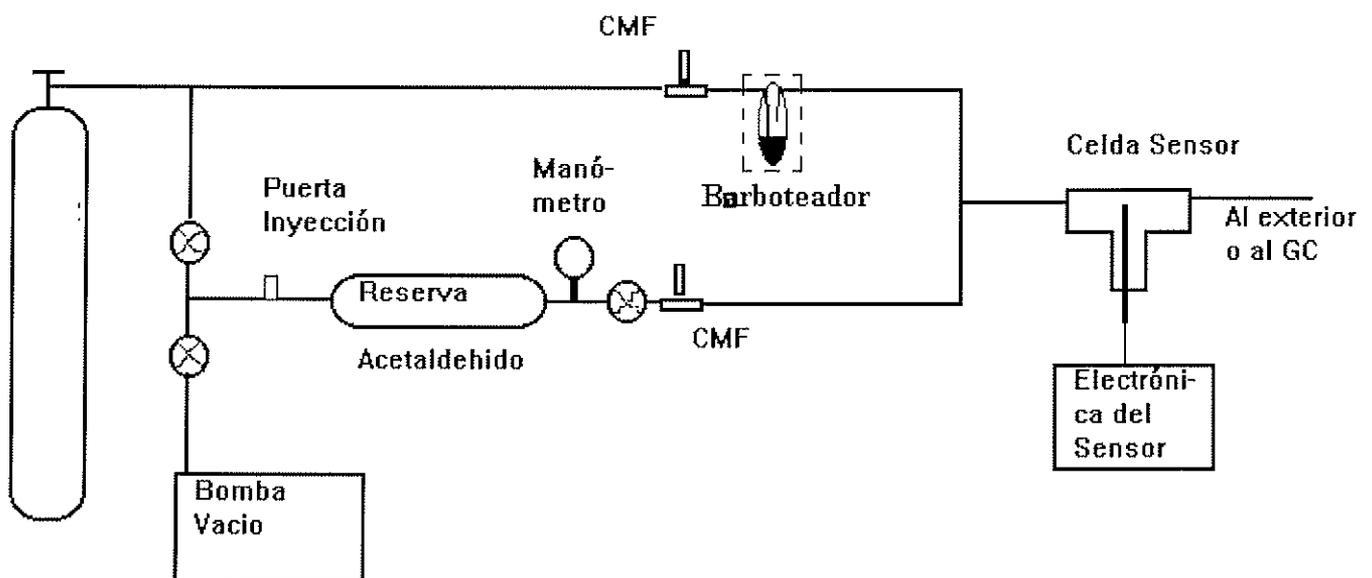


Figura 8. Esquema del sistema de medida en fase gas.

La figura 8 presenta un esquema de dicho sistema. La metodología de operación seguida consiste en pasar un flujo de gas de la botella de portador mayoritario (1), (por ejemplo, CO₂, N₂ o aire sintético) con un caudal controlado (6) a través de un

barboteador (7) termostatizado. Por otro lado, se introduce un volumen fijo de acetaldehído en el depósito de reserva a través de la puerta de inyección (4) y, posteriormente, se rellena del gas portador mayoritario (CO_2 , N_2 o aire sintético) hasta una presión determinada con objeto de diluir el acetaldehído, que inmediatamente después de ser inyectado pasará a fase gas. De esta manera, se dispone de una línea de gas, por ejemplo CO_2 , con impurezas de acetaldehído a una concentración determinada. Utilizando controladores máscicos de flujo (CMF 5 y 6), dicho CO_2 parcialmente saturado de acetaldehído se puede mezclar, en la proporción deseada, con otro flujo de CO_2 puro antes de la celda de medida donde se encuentra el sensor (8). De esta manera, se dispondrá de un amplio rango de concentraciones y flujos con los que trabajar.

Los dispositivos sensores a utilizar en la determinación del acetaldehído en fase gas son consecuencia de los resultados obtenidos en fase, y están constituidos por dos partes fundamentales: el transductor amperométrico y la membrana electrolítica.

Realización tecnológica de los transductores

Los transductores amperométricos para la medida en fase gas son estructuras de platino según esquema mostrado en la Figura 1. Una vez finalizado el proceso de fabricación se procedió al corte, soldadura y encapsulación de los dispositivos individualizados sobre PCB (printed circuit board).

Obtención de la membrana electrolítica

En la obtención de una membrana electrolítica se tienen que tener en cuenta una serie de compuestos básicos que entran a formar parte de la formulación resultante:

- la matriz polimérica (de carácter hidrogel y curado UV), formada por un oligómero, un agente reticulante y un fotoiniciador,
- y, una solución de fosfato potásico 0.1 M a pH 7.0.

La disolución electrolítica de fosfato se adiciona al polímero de tipo hidrogel y se homogeneiza con ultrasonidos. En este caso se han utilizado dos tipos de compuestos hidrogel: poliuretano -PU- y polihexilmetacrilato -pHEMA-, ambos de curado ultravioleta, que han sido formulados junto TPGDA (tripropilglicil diacrilato), y un fotoiniciador (-FI-, acetofenonas).

Como resultado de la experimentación realizada en fase acuosa se escoge para utilizar en fase gas la formulación siguiente: 50 % de pHEMA, 23 % de PU, 19 % TPGDA, 2 % fotoiniciador y 6 % fosfato potásico. Todos los porcentajes en peso.

Caracterización de las membranas

La caracterización de la membrana se realizó directamente sobre los transductores amperométricos de platino obtenidos sobre silicio, donde se encuentran integrados los tres electrodos (auxiliar, referencia y trabajo) sobre el mismo substrato, tal como se muestra en la Fig. 1.

Para la realización de las curvas de calibración se utilizó una unidad amperométrica BAS LC-4, acoplada a un PC para adquisición y tratamiento de las señales de respuesta.

Determinación del potencial de trabajo

Los sensores evaluados son de tipo amperométrico; es decir, para su funcionamiento es necesario aplicar un potencial que produzca un proceso redox generándose una determinada corriente en el electrodo de trabajo. En esta caso, a este potencial (denominado de trabajo), la variación de la corriente solo va a ser posible asociarla a la presencia de un producto electroactivo.

Como en el método experimental en fase acuosa, para determinar el potencial de trabajo se utilizó un analizador electroquímico Autolab PGSTAT 10. Sin embargo, en este caso, solo se hizo servir el mismo chip sensor con la membrana electrolítica inmovilizada. Mediante voltamperometría se realizaron barridos de potencial a 50 mV/seg. en un intervalo de 0 a 1 V.

Resultados & Discusión

Fase gaseosa

Los primeros experimentos para medir acetaldehído en corriente de CO_2 mostraron procesos tanto de desecación como de carbonatación de la membrana hidrogel por efecto del dióxido de carbono, que no se dan durante la experimentación en medio acuoso. Estos fenómenos ya se detectaron en trabajos previos⁸ realizados en nuestro grupo donde se han desarrollado sensores para la medida de acetaldehído, tanto en fase acuosa como gas, basados en transductores químicos tipo ISFET (ion sensitive field effect transistor), conteniendo un electrodo de referencia integrado y una membrana enzimática de carácter hidrogel que contiene el enzima aldehído deshidrogenasa y el cofactor NAD^+ .

El sensor sólo responde selectivamente a acetaldehído en corriente gaseosa de CO_2 , nitrógeno y aire cuando existe la presencia de una determinada humedad relativa en la fase gas. No obstante, en presencia de CO_2 aparece una deriva de la tensión de salida del sensor debido a un posible fenómeno de carbonatación de la membrana.

La respuesta de los sensores muestra una buena sensibilidad y linealidad. Sin embargo faltan por analizar en detalle la estabilidad y precisión de la señal de salida.

El principal proceso que tiene lugar es el de desecación puesto que durante la medida se modifican continuamente las características de la membrana electrolítica y, por lo tanto, del sensor. Para solucionar este inconveniente se puede obtener mezcla gaseosa humidificada, haciendo pasar el gas por un borboteador

con objeto de saturar la corriente de gas con vapor de agua, tal como se muestra en la Fig. 8. De esta manera el efecto de desecación es despreciable durante los periodos de experimentación que se han fijado en el presente proyecto. En la Fig. 9 se muestra la respuesta del microsensor amperométrico en medio CO₂ tanto seco como húmedo. En medio seco, se observa como el fenómeno de desecación de la membrana produce un aumento continuo de la corriente, ya sea en presencia de CO₂ puro, como en presencia de impurezas de acetaldehído en una concentración de 1.E-05 M. Por otro lado, del comportamiento observado por parte del sensor en presencia de CO₂ húmedo destaca la rápida respuesta del microsensor amperométrico a la inyección de acetaldehído, así como su vuelta hacia la línea base ([acetaldehído] = 0 M) cuando se cierra la línea que contiene acetaldehído.

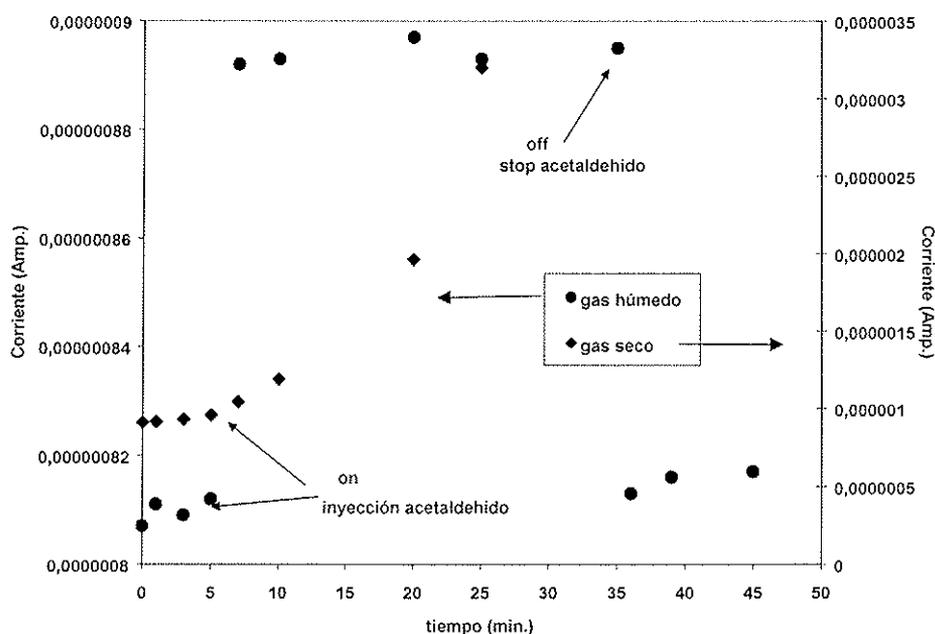


Figura 9. Respuesta del sensor amperométrico a una concentración de acetaldehído 1.0E-05 M en presencia de CO₂ seco y saturado en humedad. Potencial de trabajo de 600 mV. Caudal: 4 cm³/min. Temperatura ambiente.

En la Fig. 9 se observa al inicio de la medida en gas humidificado (anterior a la inyección de acetaldehído) un aumento de la corriente que es atribuido al proceso de carbonatación, mientras que el comportamiento en gas seco es el resultado de los efectos de desecación y carbonatación conjuntamente. Con el objetivo de evaluar el efecto de la carbonatación en gas humidificado se realizaron experimentos consistentes en iniciar la medida al mismo tiempo que se situaba al sensor en la celda de medida donde ya se encuentra la corriente de CO₂ saturada de vapor. En la Fig. 10 se observa este efecto, que se caracteriza por un aumento de la corriente hasta una zona de saturación, donde se observa una estabilización media de la corriente de salida del transductor. Este efecto no se observa en otro tipo de corrientes gaseosas tales como nitrógeno y aire sintético.

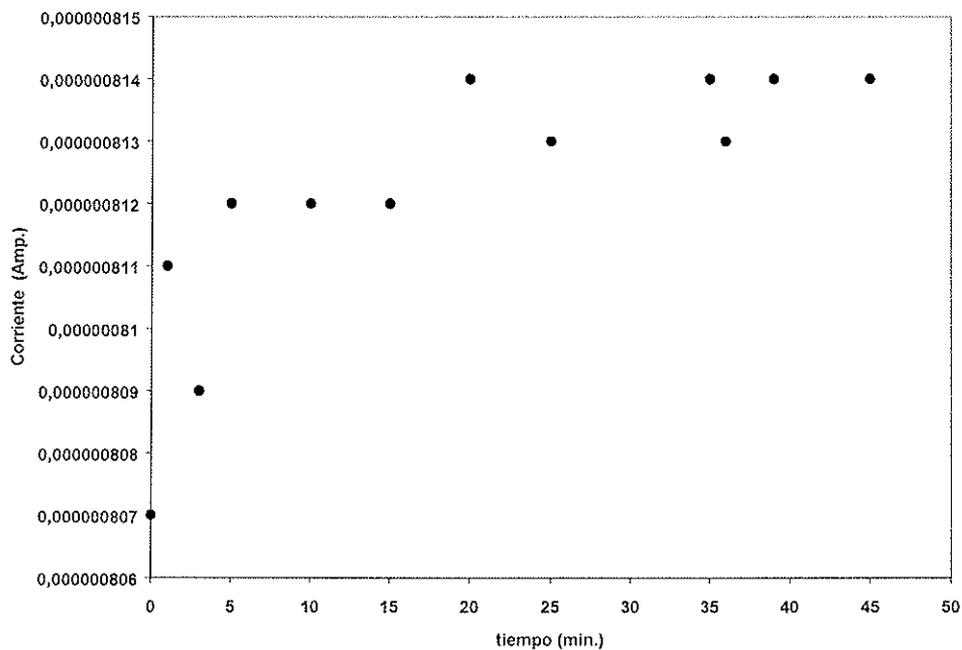


Figura 10. Respuesta del sensor amperométrico en presencia de CO₂ saturado en humedad. Potencial de trabajo de 600 mV. Caudal: 4 cm³/min. Temperatura ambiente.

Otro factor que podría afectar el funcionamiento del sensor en fase gas es la variación del pH de la membrana electrolítica que cubre el transductor amperométrico, debido al efecto de la carbonatación. No obstante, se realizaron experimentos encaminados a determinar su influencia, basados en la caracterización del transductor sobre el cual se inmovilizaron membranas realizadas a distintos pHs. Para cada pH de membrana diferente se determinó el potencial de pico mediante la imposición de un potencial y, seguidamente, registrando la corriente máxima obtenida del microsensor amperométrico. En la figura 11 se puede observar como el pH de la misma no afecta, prácticamente, el potencial de trabajo del sensor amperométrico que determina la oxidación, en este caso particular, del acetaldehído (600 mV).

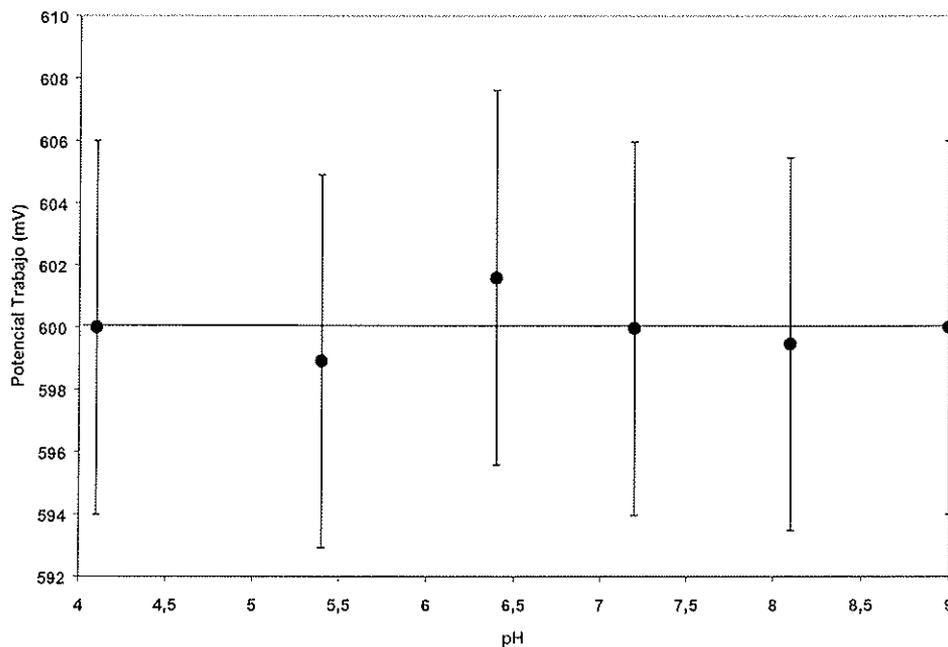


Figura 11. Variación del potencial de trabajo del sensor amperométrico a acetaldehído ($1.0E-05$ M), en presencia de CO_2 saturado en humedad, en función del pH de la membrana electrolítica. Potencial de trabajo de 600 mV. Caudal: $4\text{ cm}^3/\text{min}$. Temperatura ambiente.

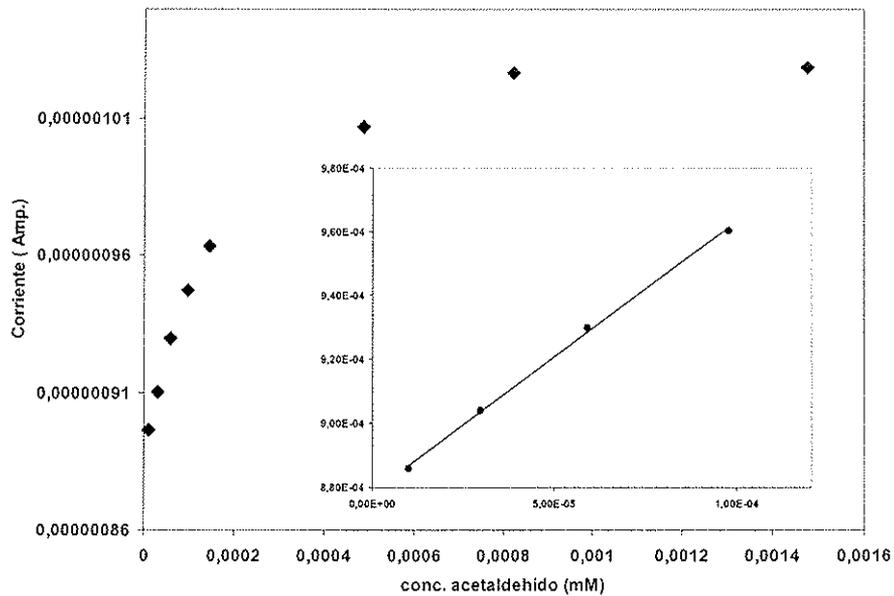


Figura 12. Curva de calibrado del microsensor amperométrico en corriente de CO₂ a un potencial de trabajo de 600 mV. Caudal: 4 cm³/min. Temperatura ambiente.

Los microsensors amperométricos fueron evaluados midiendo su respuesta a acetaldehído en fase gas humidificada. En la Fig. 12 se muestra la curva de calibrado de un microsensor con membrana y polarizado a un potencial de trabajo de 600 mV. El resultado es una respuesta con una sensibilidad de alrededor de 500 nA/mM en un rango lineal de entre 0.01 mM a 0.10 mM de acetaldehído y con un límite de detección de 0.01 mM.

Posteriormente se realizaron otro tipo de experimentos con objeto de evaluar la viabilidad de medir acetaldehído en otro tipo de gases, tales como nitrógeno y aire sintético también saturados con vapor de agua. (Fig. 13). Los resultados obtenidos mostraron un comportamiento del sensor amperométrico muy similar al observado con el CO₂, con sensibilidades entre 500 y 600 nA/mM y rangos de detección análogos (0.01 mM). Por lo tanto, según estos resultados se espera que en la detección de acetaldehído una dependencia prácticamente despreciable de la medida con respecto al tipo de gas portador mayoritario utilizado.

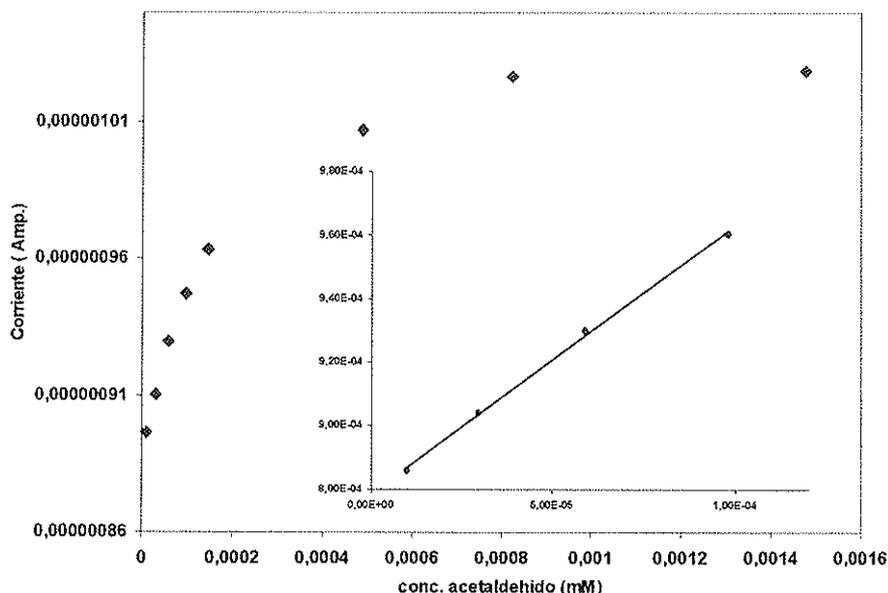


Figura 12. Curva de calibrado del microsensor amperométrico en corriente de CO₂ a un potencial de trabajo de 600 mV. Caudal: 4 cm³/min. Temperatura ambiente.

Los microsensors amperométricos fueron evaluados midiendo su respuesta a acetaldehído en fase gas humidificada. En la Fig. 12 se muestra la curva de calibrado de un microsensor con membrana y polarizado a un potencial de trabajo de 600 mV. El resultado es una respuesta con una sensibilidad de alrededor de 500 nA/mM en un rango lineal de entre 0.01 mM a 0.10 mM de acetaldehído y con un límite de detección de 0.01 mM.

Posteriormente se realizaron otro tipo de experimentos con objeto de evaluar la viabilidad de medir acetaldehído en otro tipo de gases, tales como nitrógeno y aire sintético también saturados con vapor de agua. (Fig. 13). Los resultados obtenidos mostraron un comportamiento del sensor amperométrico muy similar al observado con el CO₂, con sensibilidades entre 500 y 600 nA/mM y rangos de detección análogos (0.01 mM). Por lo tanto, según estos resultados se espera que

en la detección de acetaldehído una dependencia prácticamente despreciable de la medida con respecto al tipo de gas portador mayoritario utilizado.

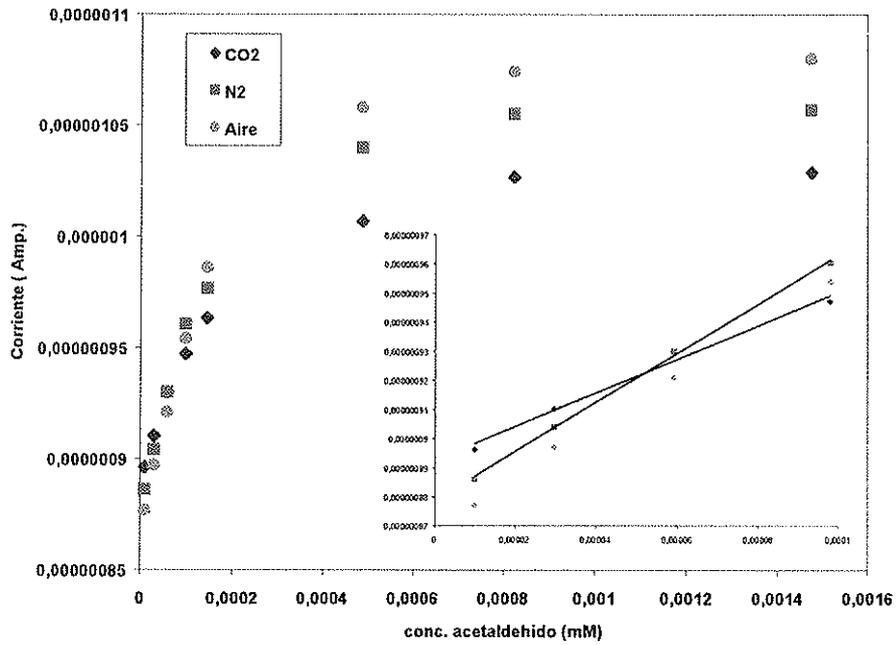


Figura 13. Curva de calibrado del microsensado amperométrico en corriente de CO₂, N₂ y aire sintético a un potencial de trabajo de 600 mV. Caudal: 4 cm³/min. Temperatura ambiente.

Conclusiones

Se ha desarrollado una membrana enzimática para la detección de acetaldehído en medio acuoso, mediante la inmovilización de la enzima aldehído deshidrogenasa y el cofactor la β -nicotinamida adenosin dinucleotido (β -NAD) en una matriz de tipo hidrogel basada en una formulación de curado UV que contiene pHEMA, poliuretano, agente reticulante y fotoiniciador. Posteriormente, la membrana se dispuso sobre un transductor amperométrico de platino, fabricado sobre sustrato de silicio. La respuesta del sensor a un potencial de trabajo de 200 mV ha mostrado una sensibilidad de unos 900 nA/mM en un rango lineal de entre 0.02 mM a 0.07 mM, con un límite de detección de 0.02 mM de acetaldehído. Por otro lado, la respuesta del transductor a acetaldehído mediante detección directa a un potencial de trabajo de 600 mV dio una curva similar a la anterior, con una sensibilidad de unos 750 nA/mM en un rango lineal de entre 0.02 mM a 0.07 mM y con un límite de detección de 0.02 mM de acetaldehído.

Una vez optimizado el microsensor amperométrico en solución acuosa se determinó su respuesta a acetaldehído disuelto en CO₂ húmedo. El microsensor mostró una sensibilidad de alrededor de 500 nA/mM en un rango lineal de entre 0.01 mM a 0.10 mM de acetaldehído y con un límite de detección de 0.01 mM. Finalmente, cabe destacar que la medida de acetaldehído en otro tipo de gases, tales como nitrógeno y aire sintético mostró respuestas de los sensores muy similares al observado con el CO₂, con sensibilidades aproximadas de entre 500 y 600 nA/mM y rangos de detección análogos.

Referencias

1. J.M. Kauffman, G.G. Guilbaut, in J. Blum and P.R. Coulet (Editors), *Biosensors Principles and Applications*, Marcel Dekker, NY, 1991, p. 63.
2. A. Bard, L. Faulkner, "Electrochemical methods: fundamentals and applications", John Wiley & Sons, Inc., (1980).
3. J. Watson, I. Khokura, G.S.V. Coles, "the tin dioxide gas sensor", *Meas. Sci. Technol.* 4 (1993) 711-719.
4. M. Gall, "The Si-planar-pellister array: a detection unit for combustible gases", *Sensors & Actuators B* 15/16 (1993) 260-264.
5. Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai, D. Manabe, "Solid state electrochemical CO₂ gas sensor using zircon-based sodium ionic conductors", *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 2035-2039.
6. J. Muñoz, C.A. Galan-Vidal, R. Mas, C. Domínguez, S. Alegret, "Thin-film amperometric biosensors", *Química Analítica* (aceptado para publicación en 1999).
7. M. Montero, Desarrollo de biosensores amperométricos por tecnología de capa delgada. Proyecto Final de Carrera. Escuela Técnica de Ingenieros Industriales de Terrassa. 1998.
8. C. Domínguez, J. Muñoz, Memoria final Proyecto PETRI CICYT95-0120-OP.