

**Evaluación de la respuesta cronoamperométrica de la oxidación de glucosa sobre
electrodos de níquel**

María Angélica Mantilla Martínez

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Metalúrgico

Director:

Sergio Ismael Blanco Vásquez

Doctor en Ingeniería

Codirectora:

Viviana Raquel Güiza Argüello

Doctora en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios, por ser mi guía y formar mi carácter a través de cada una de las experiencias que me ha permitido vivir, y dirigirme hacia cada uno de mis sueños.

A mi padre Enrique, mi madre Marlene, mi hermana Marcela y mi linda sobrina Amaia por ser los instrumentos de Dios, quienes siempre me apoyaron en mis decisiones y me acompañaron, dándome la fuerza en los momentos difíciles y demostrándome la importancia de la unión y el amor. A mis amigos Maye y Juan Camilo quienes fueron un apoyo constante en el camino hacia este logro.

Agradecimientos

A Dios, por ser mi guía y formar mi carácter a través de cada una de las experiencias que me ha permitido vivir, y dirigirme hacia cada uno de mis sueños.

Al Semillero de Investigación “*Síntesis y evaluación de recubrimientos protectores contra la corrosión*” (www.recubrimientosmultifuncionales.com), y al “*Grupo de investigación en Bioquímica y Microbiología*”, por su disposición y colaboración en la realización de este proyecto.

A mi amigo y mi compañero Juan Camilo por acompañarme desde inicio a fin en la realización de esta investigación.

A mis directores Sergio Blanco y Viviana Güiza por confiar en mis capacidades, por orientarme mediante su conocimiento y sembrar en mí el amor a la investigación. A cada uno de los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica quienes hicieron parte de mi formación como Ingeniera Metalúrgica, a la Universidad Industrial de Santander por permitirme ser parte de ella, a mis compañeros, amigos, y cada una de las personas que puso una semilla para la realización de este proyecto.

Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Antecedentes	16
1.1 Consideraciones fundamentales de Electrodeposición	16
1.2 Mecanismos de control en electrodeposición potencioestática	17
1.3 Oxidación de compuestos orgánicos en electrodos de níquel.....	18
1.4 Ensayos de análisis electroquímico	19
1.4.1 Voltametrías cíclicas.....	20
1.4.2 Cronoamperometrías.....	21
2. Objetivos	23
2.1 Objetivo General.....	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3. Metodología experimental	24
3.1 Materiales y Reactivos.....	24
3.1.1 Electrodeposición de Níquel.	25
3.1.2 Evaluación de la oxidación de la glucosa sobre electrodos de níquel mediante técnicas electroquímicas.	25
4. Resultados.	26

4.1. Síntesis de electrodos	26
4.1.1 Selección del intervalo de potencial aplicado.	26
4.1.2 Electrodeposición potencioestática.....	28
4.2 Evaluación de la respuesta electroquímica de los electrodos de Níquel en una solución alcalina KOH 0.1M.....	30
4.3 Oxidación electro catalítica de glucosa en el electrodo de níquel.	35
4.4 Análisis por cronoamperometría.....	40
5. Conclusiones.....	47
6. Recomendaciones	47
Referencias Bibliográficas	49
Apéndices.....	52

Lista de Tablas**Pág.**

Tabla 1. <i>Comparación de resultados relacionados a electrodos de níquel para detección de glucosa.</i>	44
--	----

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Voltametría cíclica a 10mVs ⁻¹ , Intervalo de pontecial. Límite superior -200mV vs Ag/AgCl, Límite inferior: -1200mV vs Ag/AgCl.....	28
<i>Figura 2.</i> Respuesta cronoamperométrica obtenida al depositar una capa de Ni homogéneo sobre la superficie de un electrodo de Cu de diámetro 2,05mm, aplicando un potencial de -850mV vs Ag/AgCl, usando como electrolito la solución Watts.....	29
<i>Figura 3.</i> Voltaamperometrías cíclicas del electrodo de Niquel en KOH 0.1M, a diferentes velocidades: 10mV.s ⁻¹ -50mV.s ⁻¹	32
<i>Figura 4.</i> Linealización i pico anódico vs Velocidad de barrido mVs ⁻¹	32
<i>Figura 5.</i> Linealización i pico anódico vs v ^{1/2}	33
<i>Figura 6.</i> Pico anódico correspondiente al ensayo llevado a cabo a 50mV.s ⁻¹ , el área bajo la curva se relaciona con la cobertura superficial. Área bajo la curva = $\Gamma = 5,037 \times 10^{-7}$ mol/cm ..	34
<i>Figura 7.</i> Voltametrías cíclicas del electrodo de níquel en KOH 0.1M + 120 μ L de glucosa 100mM, a diferentes velocidades 10mVs ⁻¹ -50mVs ⁻¹	36
<i>Figura 8.</i> Linealización i pico (mAcm ⁻²) vs Velocidad de barrido mVs ⁻¹	37
<i>Figura 9.</i> Linealización i pico (mAcm ⁻²) vs v ^{1/2}	37
<i>Figura 10.</i> Voltametrías cíclicas del electrodo de níquel en KOH 0.1M (a) y en KOH 0.1M+ 0.1 M de glucosa. Velocidad de barrido: 30mVs ⁻¹	38

<i>Figura 11.</i> Voltametría cíclica del electrodo de níquel en KOH 0.1M, variación de la respuesta electroquímica adicionando alícuotas de 30 μ L glucosa 0.1M cada una. Velocidad de barrido: 10mVs-1.....	39
<i>Figura 12.</i> Relación i pico (mAcm ⁻²) vs Concentración mM.....	40
<i>Figura 13.</i> Relación i (mAcm ⁻²) vs Concentración (mM) Mediciones realizadas a $E=550$ mV vs Ag/AgCl.....	40
<i>Figura 14.</i> Respuesta cronoamperométrica del electrodo de níquel. La concentración de la solución aumentaba en intervalos de 60 segundos. Electrolito soporte: KOH 0.1M potencial aplicado: 550mV vs Ag/AgCl.....	41
<i>Figura 15.</i> Curva de calibración del electrodo de Níquel, los puntos representan el promedio de la respuesta en la corriente por cada alícuota de glucosa agregada a la solución. Electrolito base: KOH 0.1M, $E= 550$ mV vs Ag/AgCl.	43
<i>Figura 16.</i> Curva de calibración del electrodo de Níquel, cada punto representa la desviación estandar de la respuesta de la corriente despues de cada alícuota de glucosa agregada. Electrolito base: 0.1M KOH. Potencial: 550mV vs Ag/AgCl.....	45

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Diagrama de Pourbaix del Cu.....	52
Apéndice B. Diagrama de Pourbaix del Ni.....	53
Apéndice C. Recubrimiento de Níquel obtenido por electrodeposición potencioestática a -850mV vs Ag/AgCl.	54
Apéndice D. Perfil de Rugosidad de la superficie del electrodo de níquel.....	55
Apéndice E. Pico anódico correspondiente al ensayo de voltaamperometría cíclica llevado a cabo a 50mV en presencia de glucosa, el área bajo la curva se relaciona con la cobertura superficial,56	56

Resumen

Título: Evaluación de la respuesta cronoamperométrica de la oxidación de glucosa sobre electrodos de níquel*

Autor: María Angélica Mantilla Martínez**

Palabras Claves: Níquel, Glucosa, Voltametrías cíclicas, Cronoamperometrías.

Descripción:

En este trabajo se utilizaron electrodos de Níquel (Ni) para analizar el mecanismo de reacción de la glucosa en una solución KOH 0.1M. La técnica de electrodeposición potenciostática fue utilizada para recubrir electrodos de Cu con capas homogéneas de Ni, usando como electrolito una solución Watts. Se utilizaron técnicas como voltametrías cíclicas (CV) y cronoamperometrías para estudiar el comportamiento electrocatalítico del recubrimiento de Ni en la detección de glucosa, las pruebas fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato.

Los resultados mostraron que, para la detección de glucosa, los electrodos de níquel tienen una relación lineal en el rango de concentración de 0.059-1.25 mM con un límite de detección (LOD) 2,75 μM y una sensibilidad de 1706.77 $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Se comprobó el comportamiento auto catalítico de las especies $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ donde el Níquel en su estado de mayor oxidación (NiOOH) actúa como catalizador en el proceso de la oxidación de la glucosa, regenerando al final del proceso a la especie $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Las corrientes máximas anódicas muestran una dependencia lineal con la velocidad de barrido de potencial lo cual es característico de un proceso controlado por adsorción. La respuesta amperométrica al variar la concentración de la glucosa y manteniendo el potencial de oxidación fijo, mostró oscilaciones de la corriente las cuales eran linealmente dependientes de la concentración de glucosa y eran consecuencia de su mecanismo de reacción.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez, Doctor en Ingeniería. Codirectora: Viviana Raquel Güiza Argüello, Doctora en Ingeniería Química

Abstract

Title: Evaluation of the chronoamperometric response of glucose oxidation on nickel electrodes*

Author: María Angélica Mantilla Martínez**

Keywords: Nickel, Glucose, Cyclic Voltammetry, Chronoamperometry.

Description:

In this work, Nickel electrodes were used to analyze the reaction mechanism of glucose in a 0.1M KOH solution. The potentiostatic electrodeposition technique was used to coat Cu electrodes with homogenous Ni layers, using a Watts solution as electrolyte. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry techniques were used to study the electrocatalytic behavior of the Ni coating in the detection of glucose, the tests were performed on a potentiostat / galvanostat.

The results showed that for the detection of glucose, the electrodes have a linear relationship in the concentration range of 0.059-1.25 mM with a detection limit (LOD) of 2.75 μM and a sensitivity of 1706.77 $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$. The self-catalytic behavior of the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ species was verified where Nickel in its state of greatest oxidation (NiOOH) acts as a catalyst in the process of glucose oxidation, regenerating the species $\text{Ni}(\text{OH})_2$ at the end of the process. The maximum anodic currents show a linear dependence with the scan potential which is characteristic of a process controlled by adsorption. The amperometric response by varying the concentration of glucose and applying a fixed oxidation potential, showed current oscillations which were linearly dependent on the concentration of glucose and were a consequence of its reaction mechanism.

* Degree project

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez, Doctor of Engineering. Co-director: Viviana Raquel Güiza Argüello, Doctor of Chemical Engineering

Introducción

La alimentación pobre o no saludable en el mundo occidental ha provocado un desbalance en la salud de los seres humanos. Este es el factor principal que ocasiona problemas de azúcar y a su vez, una gran población de las personas afectadas por diabetes también desarrolla obesidad. (Organization W.H., 2018) De acuerdo con las estadísticas publicadas por la Organización Mundial de la Salud, el número de personas con diabetes ha aumentado de 108 millones desde 1980 a 422 millones en 2014. En porcentajes, esto representa un aumento del 4,7% al 8,5% de la población mundial. En el 2016 se evidenciaron 1,6 millones de muertes causadas por problemas de diabetes y otras 2.2 millones atribuidas a niveles altos de glucosa en la sangre en el año 2012. La organización mundial de la salud calcula que la diabetes fue la séptima causa de muerte en el 2016. (Mathers & Loncar, 2006. p. e442)

Este problema de salud debe ser atacado considerando tres ámbitos: prevención, tratamiento y diagnóstico. Para realizar este diagnóstico oportuno se crea la necesidad de implementar un método de mediciones rápidas y confiables de los niveles de azúcar en la sangre. El desarrollo de sensores electroquímicos diseñados para la detección de la glucosa ha sido un tema de investigación que ha generado progresivamente mayor interés en la ciencia y medicina (Zhao, Shao, Li, & Jiao, 2007. p. 1769–1773), (Petralia, Mirabella, Strano, & Conoci, 2017. p. 58–63). Los sensores electroquímicos son una herramienta confiable, de fácil uso y económica que ha sido utilizada en el control de problemas de salud; estos dispositivos facilitan la interpretación de datos y permiten que un paciente pueda controlar su medicación al conocer de manera apropiada su concentración de glucosa en la sangre.

Con base en lo anterior se realizó la presente investigación con el objetivo de evaluar la respuesta cronoamperométrica de la oxidación de glucosa sobre electrodos de níquel, además de relacionar los valores característicos de medición con el mecanismo de reacción de la glucosa, esta evaluación permite determinar una medida de glucosa con mayor exactitud y sin tener en cuenta la medición de una corriente referencia (blanco) ya que ésta puede variar dependiendo de factores como la temperatura y el pH. (Blanco, 2014)

1. Antecedentes

1.1 Consideraciones fundamentales de Electrodeposición

La técnica de electrodeposición potencioestática ha logrado resultados favorables en la síntesis de recubrimientos, para este proceso se pueden utilizar celdas electroquímicas de dos o tres electrodos, en el sistema más sencillo, utilizado a nivel industrial, la celda está compuesta principalmente por un cátodo, en este electrodo se produce la reacción de reducción y un ánodo en el cual se produce la reacción de oxidación, estos dos electrodos están separados por un electrolito que actúa como conductor iónico de las especies que se desean depositar en el cátodo.

Los procesos electroquímicos donde ocurre transferencia de carga se denominan procesos faradaicos y como su nombre lo dice están gobernados por la ley de Faraday la cual menciona que la cantidad de reacción electroquímica que se produce en un electrodo es proporcional a la cantidad de carga eléctrica [Q] que pasa a través de una celda electroquímica (Senderoff & Lowenheim, 1964). Este concepto está relacionado a la ecuación:

$$\omega = ZQ \quad (1.1)$$

Donde Z es el equivalente electroquímico, la constante de proporcionalidad, y Q es el producto de la corriente en amperios y el tiempo transcurrido en segundos. Entonces la cantidad de material que se obtiene como depósito está dada por:

$$\omega = \frac{Aw_t I t}{nF} \quad (1.2)$$

Siendo ω = Cantidad de material depositado, Aw_t = Peso atómico del metal depositado en el cátodo, n = Número de electrones involucrados en la reacción de deposición de material, F = Constante de Faraday, 96485 C/mol, $F=N_{Ae}$, I = Flujo de corriente (A), t = tiempo (s).

1.2 Mecanismos de control en electrodeposición potencioestática

Las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo de trabajo son una secuencia que involucra varios pasos; la velocidad de la reacción está determinada por el paso más lento de ésta secuencia en un potencial establecido donde la transferencia de electrones termodinámicamente es favorable (Wang, 2006). Un proceso está controlado por la transferencia de masa cuando la reacción general está controlada por la velocidad a la que las especies electro-activas alcanzan la superficie. El transporte de masa puede ocurrir por tres modos diferentes (Wang, 2006):

- **Difusión:** Movimiento debido al gradiente de concentración, desde regiones de alta concentración a regiones de bajas concentraciones, el movimiento se detiene cuando la diferencia de concentraciones se minimiza.
- **Convección:** El transporte es causa del movimiento en la solución ya sea por una fuerza mecánica, asociada generalmente a la agitación en la solución, o por vibraciones externas.
- **Migración:** Movimiento de partículas cargadas por efecto de la aplicación de un campo eléctrico externo.

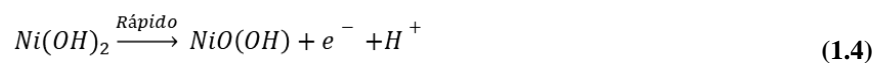
La ecuación que representa el flujo (J), es decir, el transporte de masa total que involucra los tres tipos de transporte de masa se conoce como la ecuación de Nernst - Planck (Wang, 2006):

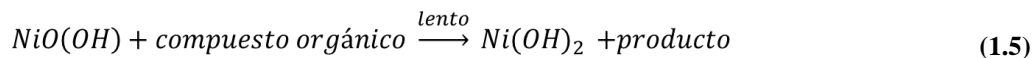
$$J(x, t) = \frac{-D\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{zFDC}{RT} - \frac{\partial\phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t)V(x, t) \quad (1.3)$$

Donde D es el coeficiente de difusión (cm^2/s); $\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$ es el gradiente de concentración, $\frac{\partial\phi(x, t)}{\partial x}$ es el gradiente de potencial; z y C son la carga y la concentración respectivamente, de las especies electro activas y $V(x, t)$ la velocidad hidrodinámica.

1.3 Oxidación de compuestos orgánicos en electrodos de níquel

Durante los últimos años el desarrollo de los sensores electroquímicos ha sido un tema de investigación importante, siendo los trabajos realizados por el Prof. Martin Fleischmann la principal referencia para entender los mecanismos de reacción para la oxidación de compuestos orgánicos sobre electrodos de níquel en soluciones básicas (Fleischmann, Korinek, & Pletcher, 1971. p. 39–49). Según el mecanismo establecido por Fleischmann, la oxidación de los compuestos orgánicos tiene lugar en el mismo rango de potencial donde el oxihidróxido de níquel se produce, esto señala que la oxidación sucede conforme las siguientes reacciones:





La oxidación del Níquel en soluciones básicas ha sido estudiada extensivamente y se ha encontrado que el oxihidróxido de Níquel cumple la función de catalizador para la oxidación de los compuestos orgánicos, mientras que la reacción entre el compuesto y el NiOOH regenera el Ni(OH)₂ (Fleischmann, Korinek, & Pletcher, 1971. p. 39–49). Este proceso se denomina autocatálisis, en el cual un compuesto químico promueve y controla la reacción química sobre sí mismo, regenerándose al final del proceso. Los constituyentes de los electrodos utilizados en el sistema de sensores han variado desde la propuesta original de Fleischmann, presentando diferentes morfologías y composiciones, e incluyendo el uso de nanomateriales (Petralia, Mirabella, Strano, & Conoci, 2017). Blanco y colaboradores estudiaron la respuesta en la detección de acetaldehído, etanol y acetilcolina sobre electrodos compuestos por nanoalambres de Níquel. Al analizar los resultados concluyeron que las oscilaciones observadas en el análisis cronoamperométrico estaban relacionadas directamente con la concentración de los compuestos estudiados. En el proceso de oxidación de compuestos orgánicos, la formación y el consumo de intermediarios modera la velocidad de las reacciones, y esta secuencia de reacciones se observa en la variación de la amplitud de las corrientes registradas al aumentar la concentración de glucosa en el electrolito. (Blanco, Vargas, Mostany, Borrás, & Scharifker, 2015. P. 61–67)

1.4 Ensayos de análisis electroquímico

La electroquímica es la rama de la química relacionada con la interrelación de los efectos eléctricos y químicos y permite analizar los procesos y factores que afectan el transporte de

carga a través de la interfaz entre fases químicas debido al paso de una corriente por la aplicación de un potencial eléctrico, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito) (Bard & Faulkner, 2004).

1.4.1 Voltametrías cíclicas. Las reacciones de óxido-reducción en la superficie del electrodo pueden ser estudiadas mediante voltametrías cíclicas, siendo este uno de los ensayos más usados en el estudio de sistemas electroquímicos que impliquen reacciones electroquímicas consecutivas, reacciones en fase homogénea, procesos de pasivación, y fenómenos de adsorción (Wang, 2006). Esta técnica consiste en realizar un barrido en un rango de potencial sobre un electrodo estacionario, durante el ensayo el potencióstato realiza mediciones de las corrientes que generan el potencial suministrado. La gráfica resultante de un ensayo de voltametría cíclica se denomina voltagrama y en él se pueden observar cuatro características como base para un análisis a través de cuatro picos; dos corrientes de pico (anódico y catódico) y dos potenciales de pico (Wang, 2006). La posición de los picos está relacionada con el potencial redox de la reacción (E°).

$$E^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1.6)$$

Donde E_{pa} es el potencial de pico anódico y E_{pc} el potencial del pico catódico. La separación entre los dos picos ΔE_p está dada por la siguiente reacción:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} \quad (1.7)$$

La separación de los picos puede ser utilizada para determinar el número de electrones involucrados en una reacción (Wang, 2006).

Los sistemas reversibles y que involucran procesos controlados por difusión son descritos por la ecuación 1.8 y los procesos controlados por adsorción se describen por la ecuación 1.9.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1.8)$$

Donde n es número de electrones, A el área del electrodo (cm^2), C la concentración (mol/cm^3), D coeficiente de difusión (cm^2/s), ν la velocidad de barrido del potencial (V/s).

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A \nu}{4RT} \quad (1.9)$$

Donde Γ es la Cobertura de la superficie, n el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday, R la constante universal de los gases, T es la temperatura.

1.4.2 Cronoamperometrías. La cronoamperometría es una técnica de potencial controlado, que permite supervisar la variación de la corriente con el tiempo, en electrodeposición potencioestática, la gráfica corriente vs tiempo registra los valores de corriente que se relacionan con el gradiente de concentración, donde se observa un decrecimiento de la densidad de corriente con el tiempo. Este comportamiento está relacionado con la ecuación de Cottrell (1.10)

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.10)$$

Este ensayo también permite evaluar las características inherentes al electrodo de trabajo, obteniéndose mediante el análisis de los resultados alcanzados variables como: el límite de detección, el rango lineal, tiempo de respuesta, reproducibilidad, sensibilidad y estabilidad.

(Blanco S. I., 2014)

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar la respuesta cronoamperométrica de la oxidación de glucosa sobre electrodos de níquel.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar electrodos de níquel mediante electrodeposición potencioestática sobre superficies de cobre y evaluar su respuesta electroquímica en soluciones de KOH 0.1 M mediante el análisis por voltametrías cíclicas de barrido.
- Evaluar la oxidación de glucosa sobre la superficie de los electrodos sintetizados mediante el análisis de la respuesta cronoamperométrica obtenida al realizar ensayos potencioestáticos en soluciones de KOH 0.1 M agregando dosis de glucosa en el rango micromolar.
- Establecer una posible relación entre los valores característicos de la respuesta cronoamperométrica (corriente promedio y desviación estándar) con el mecanismo de reacción autocatalítico de la glucosa sobre electrodos de níquel en soluciones básicas.

3. Metodología experimental

3.1 Materiales y Reactivos

La electrodeposición de Níquel (Ni) se llevó a cabo sobre electrodos de Cobre (Cu), de diámetro: 2,05 mm. La solución utilizada como electrolito para la electrodeposición del Ni corresponde a una solución Watts, por lo tanto, para su preparación se consultó en la bibliografía las concentraciones típicas de los reactivos utilizados (Senderoff & Lowenheim, 1964). Las concentraciones presentes en la solución de Watts son: 225 g/L, 30 g/L, 45 g/L de Sulfato de Níquel (NiSO_4 98%), Cloruro de Níquel (NiCl_2 , 98%) y Ácido Bórico (H_3BO_3 99,8%) respectivamente. Los reactivos fueron diluidos, utilizando temperatura y agitación hasta obtener una solución homogénea; el solvente fue agua desionizada.

La evaluación electroquímica de los electrodos de níquel se realizó en una solución básica de Hidróxido de Potasio KOH 0.1 M diluido en agua desionizada, utilizando como analito glucosa.

La celda electroquímica, estaba conformada por un electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo. Los ensayos electroquímicos se realizaron en un potencióstato/galvanostato PGSTAT-101.

3.1.1 Electrodeposición de Níquel. Mediante electrodeposición potencioestática se crearon capas de Níquel sobre electrodos de Cobre, utilizando un baño de Watts tradicional, con las concentraciones nombradas en el inciso anterior. Se utilizaron electrodos de Cu de diámetro: 2,05 mm, los cuales fueron desbastados con papel lija desde número 120 hasta la número 1200 con el fin de obtener una rugosidad homogénea que permitiera obtener un depósito uniforme de Níquel. Posterior al lijado, se realizó una limpieza de la superficie de los electrodos en un baño con etanol en ultrasonido durante diez minutos para retirar la suciedad en la superficie. En la síntesis de los electrodos se aplicó un potencial de -850mV vs Ag/AgCl durante 20 minutos. Se realizaron cronoamperometrías para cada uno de los electrodos sintetizados para verificar que estos fueran reproducibles.

3.1.2 Evaluación de la oxidación de la glucosa sobre electrodos de níquel mediante técnicas electroquímicas. Con el objetivo de verificar el comportamiento electroquímico de los electrodos de Níquel se realizaron voltametrías cíclicas de barrido en soluciones básicas KOH 0.1M. En la siguiente etapa de la investigación se realizaron voltametrías cíclicas con adiciones de glucosa (0.1 M) para analizar y verificar la sensibilidad del electrodo en la detección de la oxidación de la glucosa sobre la superficie de los electrodos de níquel, observando cambios en los valores de corriente de los picos anódicos. También se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades en un rango entre $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para analizar su mecanismo de control.

Finalmente, para evaluar el mecanismo de reacción de la oxidación de la glucosa se realizaron cronoamperometrías a un potencial fijo de trabajo, el cual fue establecido mediante el análisis de las voltametrías realizadas en la etapa anterior. Una vez obtenida la respuesta

cronoamperométrica de la oxidación de la glucosa sobre los electrodos de Níquel se calculó el promedio de las corrientes y la desviación estándar de las mismas a diferentes concentraciones y con base en esto se realizaron las curvas de calibración del electrodo y se determinaron las propiedades relevantes del electrodo como lo son el límite de detección y la sensibilidad.

4. Resultados

4.1. Síntesis de electrodos

La electrodeposición potenciostática de Níquel sobre electrodos de Cu fue realizada utilizando como electrolito la solución Watts mencionada en el capítulo 3.

4.1.1 Selección del intervalo de potencial aplicado. Las voltametrías cíclicas se realizaron para analizar las posibles reacciones de reducción con el objetivo de estimar un rango de potencial en donde ocurre la deposición del Níquel sin afectar demasiado la superficie del electrodo debido a la evolución del hidrógeno, ya que esta reacción puede provocar porosidades en el depósito final.

Teniendo en cuenta el diagrama de Pourbaix del Cu se estimó un potencial límite en el cual el cobre no reaccione con el electrolito y no se presente oxidación sobre la superficie, lo cual no permitiría obtener el recubrimiento esperado. Como límite superior se estableció -200mV vs Ag/AgCl. Por otra parte, se analizó experimentalmente la evolución del Hidrógeno en la

superficie del electrodo (Reacción 4.1). Además el límite inferior de potencial aplicado debe originar la formación de una capa homogénea de Níquel sobre la superficie, partiendo de los iones Ni^{2+} presentes en la solución (Reacción 4.2), el límite inferior se fijó en -1200mV vs Ag/AgCl.



El análisis se realizó considerando el pH de la solución el cual era 2,31, usando el diagrama de pourbaix del Cu y del Ni (Apéndice A y Apéndice B) y analizando la voltametría cíclica se puede realizar una estimación de las posibles reacciones que ocurran sobre el electrodo en el rango de potencial que se estableció.

El intervalo de potenciales donde ocurre la reacción de reducción del Níquel se identifica en la gráfica como una variación de la curva (Figura 1), este cambio se observa en el intervalo de potencial -900mV vs Ag/AgCl hasta -800mV vs Ag/AgCl, a potenciales más negativos se observa significativamente la evolución de hidrógeno, y en la zona superior en donde se alcanzan valores de corriente positivos puede ocurrir la oxidación del Cu.

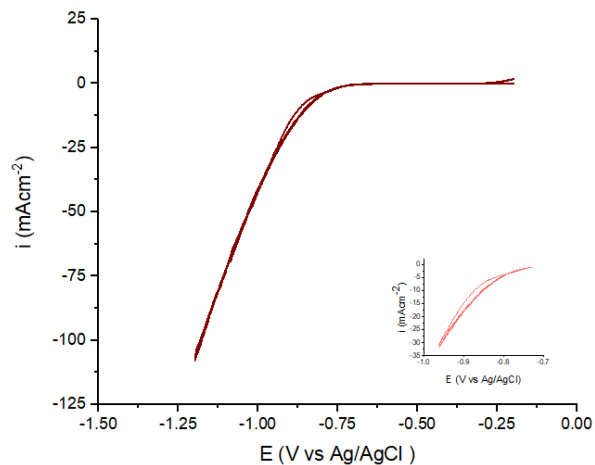


Figura 1. Voltametría cíclica a 10mVs^{-1} , Intervalo de pontencial. Límite superior -200mV vs Ag/AgCl, Límite inferior: -1200mV vs Ag/AgCl

4.1.2 Electrodeposición potenciostática. En la Figura 2 se observan los resultados característicos al depositar níquel sobre un electrodo plano de Cu utilizando electrodeposición potenciostática, aplicando un potencial de -850mV vs Ag/AgCl, durante un tiempo fijo de 20 minutos y usando como electrolito la solución Watts mencionada en el capítulo 3 (Apéndice C).

La gráfica permite realizar un análisis del control de la reacción de electrodeposición de níquel, el transporte de masa para este proceso puede ocurrir por un control mixto, por difusión y convección. Al iniciar el proceso, los iones de Ni^{2+} que están sobre y cerca de la superficie del electrodo se reducen formando el depósito de níquel sobre él. Una vez la capa de difusión disminuye, los iones de Ni^{2+} se trasladan desde la solución al electrodo, es decir desde las zonas de mayor a menor concentración. Este transporte por difusión se observa hasta aproximadamente 100 segundos después de comenzar la prueba lo que ocasiona el decaimiento de la corriente, lo cual se puede explicar teniendo en cuenta que el gradiente de concentración sobre la superficie disminuye con el tiempo. Desde un análisis teórico el decaimiento de la corriente con el tiempo se fundamenta por la ecuación de Cottrell (1.10), la variación de este comportamiento ocurre

después de los 100 segundos debido a las consecuencias de la convección forzada por medio de agitación, la corriente logra estabilizarse debido al continuo flujo de iones desde la solución hasta la superficie del electrodo, es decir, que la concentración en el bulk de la solución es la misma concentración de iones sobre la superficie del electrodo.

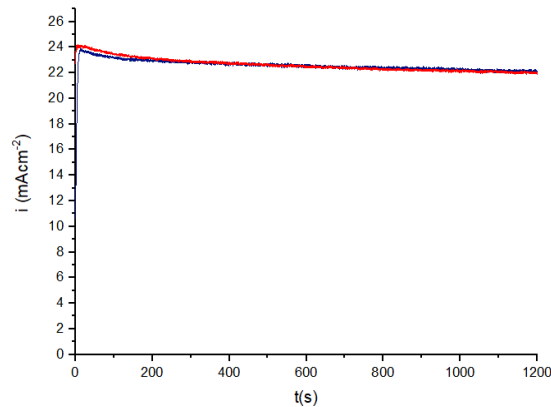


Figura 2. Respuesta cronoamperométrica obtenida al depositar una capa de Ni homogéneo sobre la superficie de un electrodo de Cu de diámetro 2,05mm, aplicando un potencial de -850mV vs Ag/AgCl, usando como electrolito la solución Watts.

La carga total Q es el producto de la corriente en Amperios y el tiempo transcurrido en segundos (Senderoff & Lowenheim, 1964); de la misma manera Q puede conocerse hallando el área bajo la curva de la gráfica i (A) vs t (s), y como resultado se obtuvo $Q = 0,893$ C.

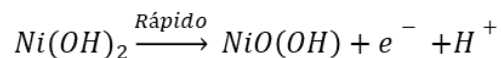
La relación entre la carga y la cantidad de producto formado está dada por la ley de Faraday, la cual establece que 96485 C causa 1 equivalente de reacción (El consumo de 1 mol de reactivo o producción 1 mol) (Bard & Faulkner, 2004). Por la tanto si la eficiencia de éste proceso fuera del 100% se podría conocer la cantidad de níquel depositado teniendo en cuenta la relación anterior de la siguiente manera:

$$0,893 \text{ C} * \frac{1 \text{ mol}}{96485 \text{ C}} = 9,255 \times 10^{-6} * \frac{58,69}{1 \text{ mol Ni}} = 0,00054 \text{ g Ni}$$

Durante la electrodeposición del níquel, es inevitable la reacción del Hidrógeno sobre la superficie por lo cual se conoce que los iones que reaccionan sobre la superficie no serán en su totalidad Ni^{2+} .

4.2 Evaluación de la respuesta electroquímica de los electrodos de Níquel en una solución alcalina KOH 0.1M.

Como método de investigación del comportamiento electroquímico y reproducibilidad de los electrodos de níquel se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido ($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ - $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). El intervalo del barrido de potencial se estableció de acuerdo a investigaciones hechas previamente por otros autores (Fleischmann, Korinek, & Pletcher, 1971), (Blanco, Vargas, Mostany, Borrás, & Scharifker, 2015), (Marioli, 1993. p. 11–15), (Hasanzadeh & Emamali Sabzi, 2015. p. 45–54) y se utilizó una solución KOH 0.1 M como electrolito, correspondiente a un pH: 12,80. El intervalo de potencial se fijó entre 0.200 mV vs Ag/AgCl y 0.650 mV vs Ag/AgCl como límite inferior y límite superior respectivamente. En la Figura 3 se observan los resultados de las voltametrías cíclicas a diferentes velocidades ($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ - $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), donde la zona de oxidación corresponde a la transformación del par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Este proceso de óxido-reducción ocurre en la superficie del electrodo cubierto de níquel en una solución básica y se describe mediante la reacción electroquímica 1.4. (Fleischmann, Korinek, & Pletcher, 1971)



Partiendo del Ni(OH)_2 , al avanzar en la exploración del potencial hacia valores más positivos, comienza la formación del NiOOH , donde el aumento de la corriente indica la adsorción constante de iones OH^- y el crecimiento de la cantidad de producto formado en la superficie del electrodo; en el pico anódico hay suficiente NiOOH y la velocidad de formación del NiOOH disminuye, observándose el decrecimiento de la corriente debido a la capa de difusión que ha crecido progresivamente durante el barrido de potencial. Por otro lado, durante el escaneo de potencial inverso ocurre la reacción inversa y NiOOH se reduce formando nuevamente al hidróxido de Níquel Ni(OH)_2 . De esta manera se interpreta el cambio de las corrientes picos como un reflejo de los cambios continuos del gradiente de concentración de las especies involucradas en la reacción que ocurre en la superficie durante el barrido de potencial.

El par de picos correspondientes a la reacción redox del par $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (Fleischmann, Korinek, & Pletcher, 1971) (Ecuación 1.4) se observan a 450mV vs Ag/AgCl y 390 mV vs Ag/AgCl y corresponden a los potenciales relacionados al pico anódico y catódico respectivamente. Empleando la ecuación 1.6 se obtiene un potencial oxido- reducción de 420 mV vs Ag/AgCl, y la ecuación 1.7 determina que por cada 59 mV hay 1 electrón involucrado en la reacción lo cual coincide con la reacción redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Se comprobó que las corrientes anódicas aumentan con el incremento de las velocidades de barrido; en el rango de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ las densidades de corrientes del pico anódico se relacionaron linealmente con las velocidades de escaneo (Figura 4) y con la raíz de las velocidades de escaneo (Figura 5) para determinar su mecanismo de control, el r^2 mayor corresponde a la Figura 4 la cual relaciona las densidades de corriente

pico vs las velocidades de escaneo lo que significa que el mecanismo de control del proceso electroquímico se da por un control de adsorción en la superficie del electrodo.

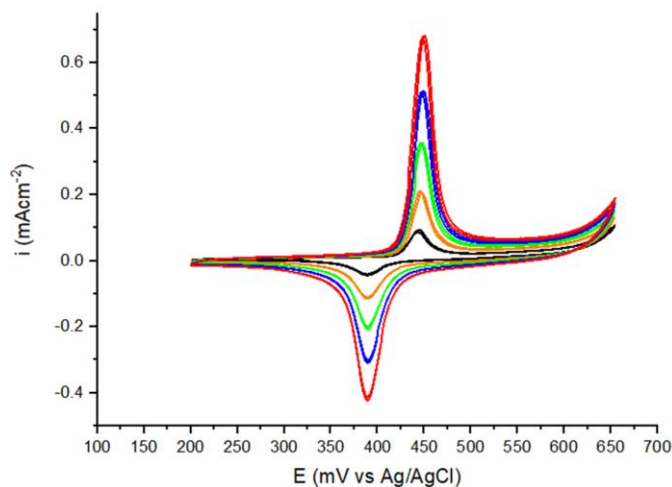


Figura 3. Voltaamperometrías cíclicas del electrodo de Niquel en KOH 0.1M, a diferentes velocidades: 10mV.s⁻¹-50mV.s⁻¹

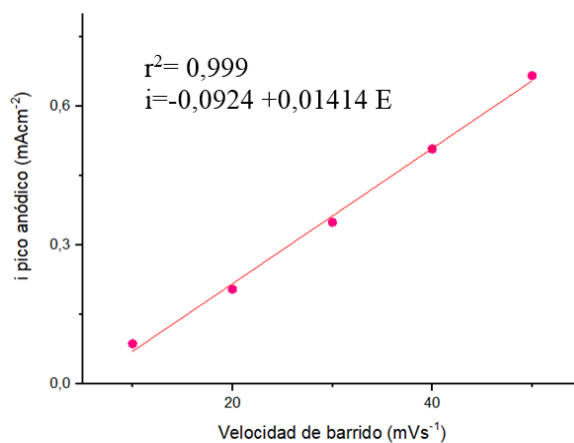


Figura 4. Linealización i pico anódico vs Velocidad de barrido mVs⁻¹

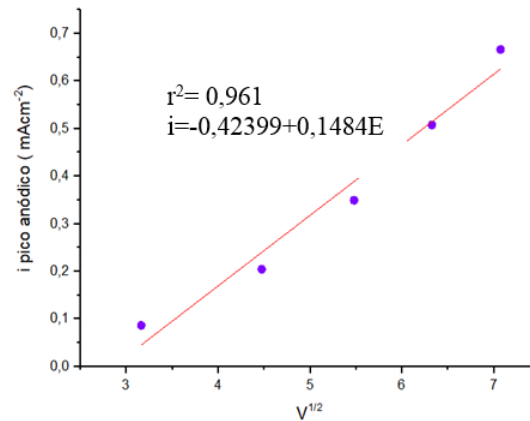


Figura 5. Linealización $i_{\text{pico anódico}}$ vs $v^{1/2}$

$$i_p = -0,0601 + 0,01414v$$

Utilizando la ecuación 1.9 que describe el mecanismo del control por adsorción, y conociendo la pendiente de la recta que relaciona las corrientes pico con las velocidades de barrido se puede calcular la cobertura de la superficie Γ de la siguiente manera:

Ecuación de la recta:

Ecuación mecanismo control por adsorción:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT}$$

$$\Gamma = \frac{0,01414 * 4 * 8,314 * 298,15}{1 * (96485)^2 * 0,033}$$

$$\Gamma = 4,5634 * 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$$

Otro método para hallar la cobertura superficial es conociendo el área bajo la curva del pico anódico en la gráfica I (A) vs E (V vs Ag/AgCl) (Wang, 2006), para este caso se calculó el área bajo la curva del pico anódico correspondiente al ensayo que se llevó a cabo a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El resultado calculado teóricamente presenta un error del 10,38% en relación al valor experimental, y es causa del valor del área que se tuvo en cuenta para realizar el cálculo teórico, ya que la rugosidad (Apéndice D) que presenta el electrodo afecta el área real, pues habrán sitios en la superficie que se verán impedidos de aceptar iones, además el área bajo la curva del pico anódico calculada experimentalmente es una aproximación y puede tomar en cuenta sitios que no hacen parte del pico anódico directamente.

La cobertura superficial indica el número de centros de adsorción equivalentes y capaces de aceptar una molécula de compuesto.

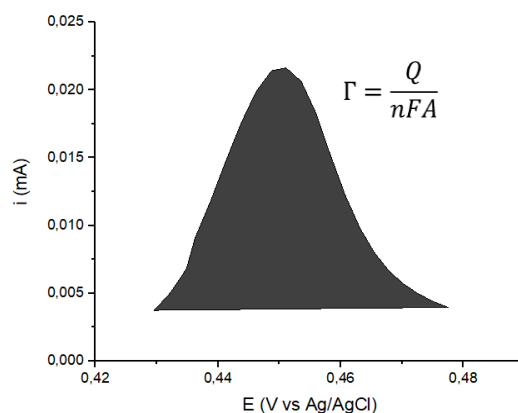
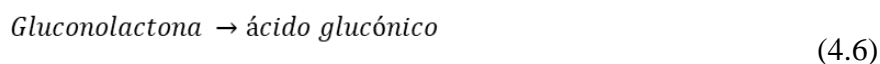
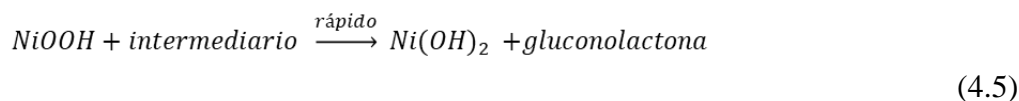
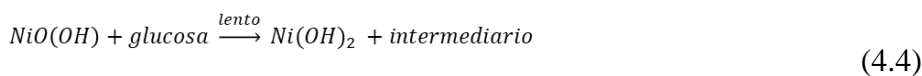
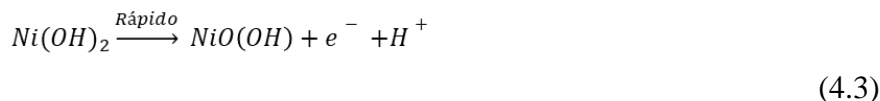
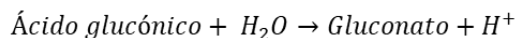


Figura 6. Pico anódico correspondiente al ensayo llevado a cabo a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, el área bajo la curva se relaciona con la cobertura superficial. Área bajo la curva = $\Gamma = 5,037 \times 10^{-7}$ mol/cm

4.3 Oxidación electro catalítica de glucosa en el electrodo de níquel.

Una vez analizado el comportamiento electro catalítico del electrodo de Níquel en ausencia de glucosa, se llevó a cabo el siguiente estudio con el objetivo de observar las variaciones de los picos anódicos y catódicos debido a la presencia de glucosa en el electrolito, modificando la concentración de analito en el electrolito de KOH 0.1 M. En la Figura 7 se presentan las voltametrías cíclicas obtenidas a una concentración fija de glucosa en KOH 0.1M a diferentes velocidades de barrido en un rango de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ - $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La relación de las corrientes de los picos anódicos y las variaciones de velocidad de barrido es una relación lineal, lo que determina un mecanismo de control por adsorción (Figura 8), característico de estudios en compuestos orgánicos (Wang, 2006). Los resultados de estos ensayos muestran en sus graficas un incremento progresivo y lineal en las corrientes anódicas, debido a la oxidación de la glucosa relacionada al mecanismo de detección de los compuestos orgánicos expuesto por Fleishman y presente en las ecuaciones (1.4) y (1.5). El mecanismo de oxidación de la glucosa ocurre de acuerdo a las siguientes reacciones. (Jafarian, Forouzandeh, Danaee, Gobal, & Mahjani, 2009. p. 1171–1179), (KE & RG, 2010. p. 1246–1301):





Donde la glucosa reacciona con el NiOOH regenerando el Ni(OH)₂ en la superficie del electrodo, así mismo el NiOOH funciona como catalizador de la reacción de oxidación del compuesto orgánico, y en este caso la glucosa experimenta una extracción de un H⁺ de la superficie para formar un intermedio o radical y nuevamente regenerar el Ni(OH)₂. La siguiente reacción involucra el NiOOH y el radical intermedio, y producto de ésta reacción se genera la gluconolactona (KE & RG, 2010), la cual se convierte rápidamente en ácido glucónico y finalmente este compuesto reacciona con moléculas de agua para formar iones gluconato e hidronio. (Mishra, Yogi, Sagdeo, & Kumar, 2018. p. 0–6)

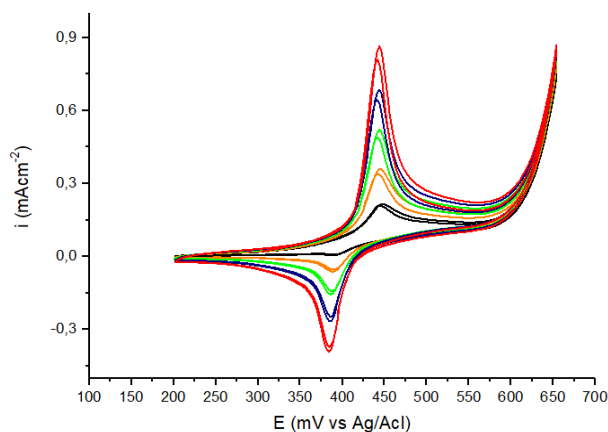


Figura 7. Voltametrías cíclicas del electrodo de níquel en KOH 0.1M + 120µL de glucosa 100mM, a diferentes velocidades 10mVs⁻¹-50mVs⁻¹

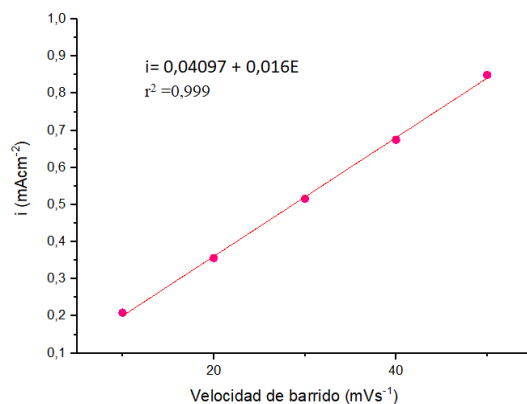


Figura 8. Linealización i pico (mAcm^{-2}) vs Velocidad de barrido mVs^{-1}

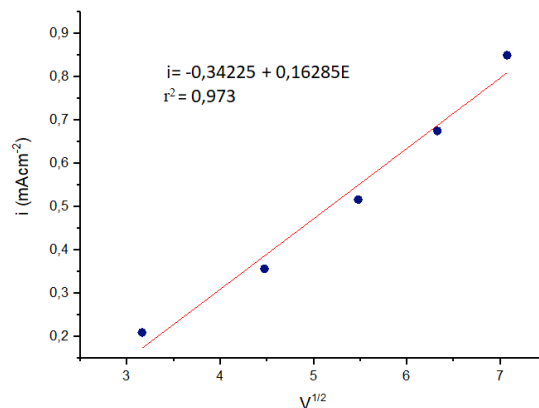


Figura 9. Linealización i pico (mAcm^{-2}) vs $v^{1/2}$

Mediante la ecuación 1.9 que permite calcular la cobertura superficial del electrodo, se realizó el proceso nuevamente, pero esta vez en presencia de glucosa, y se obtuvo una cobertura teórica de $5,1640 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$, por otra parte, calculando el área bajo la curva i (A) vs E (V), se obtuvo $8,356 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ (Apéndice E). Los resultados de la cobertura superficial son mayores en presencia de glucosa, esto puede representar el proceso progresivo de la adsorción y desorción de iones OH^- en la reacción auto catalítica del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ generado también por la oxidación de la glucosa, además este aumento en la cobertura superficial apoya el mecanismo de

control por adsorción, ya que si los productos o intermedios actuaran por difusión no se desprenderían de la superficie y por el contrario la cobertura superficial disminuiría puesto que las moléculas de compuesto orgánico, intermedios, o productos tienen un tamaño mayor con respecto a los iones OH^- y dificultarían el proceso de oxidación, además de envenenar la superficie del electrodo.

En la Figura 10 se observan los resultados de dos ensayos de voltamperometrías cíclicas, uno de ellos en ausencia de glucosa (Figura 10.a), y en presencia de glucosa (Figura 10.b). Se comprobó una modificación en toda la región de oxidación, el incremento de la corriente pico anódica se debe al proceso de oxidación de la glucosa, el cual ocurre en el mismo potencial de formación límite del NiOOH . La regeneración química del hidróxido y su consecutiva oxidación electroquímica es lo que ocasiona el incremento en la corriente del pico anódico.

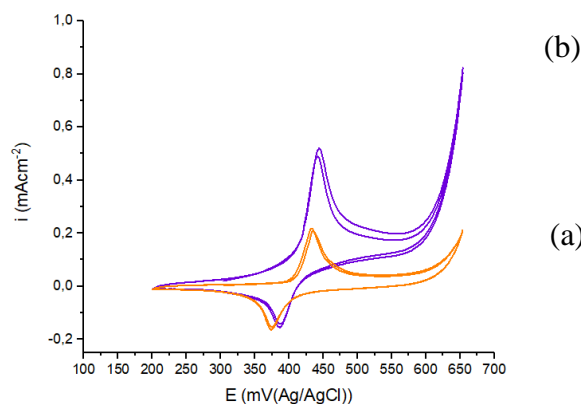


Figura 10. Voltametrías cíclicas del electrodo de níquel en KOH 0.1M (a) y en KOH 0.1M+ 0.1 M de glucosa. Velocidad de barrido: 30mVs^{-1}

A mayores concentraciones de glucosa el pico catódico disminuye significativamente, esto se debe a la regeneración catalítica del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ debido a la oxidación de la glucosa y por consiguiente se verá una corriente de reducción más pequeña (Hudson & Tsotsis, 1994. p. 1493–1572). Para este ensayo se realizaron 20 ciclos, en cada uno de ellos se adicionaban alícuotas de $30\ \mu\text{L}$ de glucosa $0.1\ \text{M}$, el aumento progresivo en la respuesta de las corrientes de oxidación indican un buen comportamiento electro catalítico del electrodo de Níquel relacionado a la detección de la glucosa, es decir que el electrodo muestra la capacidad de oxidación sobre la glucosa, permitiendo alcanzar la detección de glucosa en un amplio rango sin alcanzar la saturación. (Figura 11)

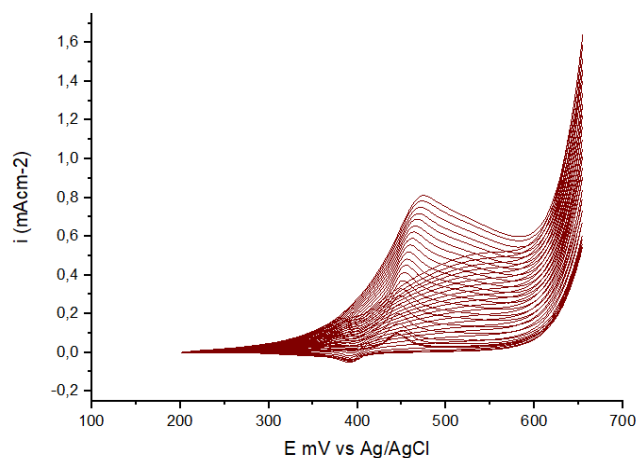


Figura 11. Voltametría cíclica del electrodo de níquel en $\text{KOH}\ 0.1\text{M}$, variación de la respuesta electroquímica adicionando alícuotas de $30\ \mu\text{L}$ glucosa 0.1M cada una. Velocidad de barrido: 10mVs^{-1}

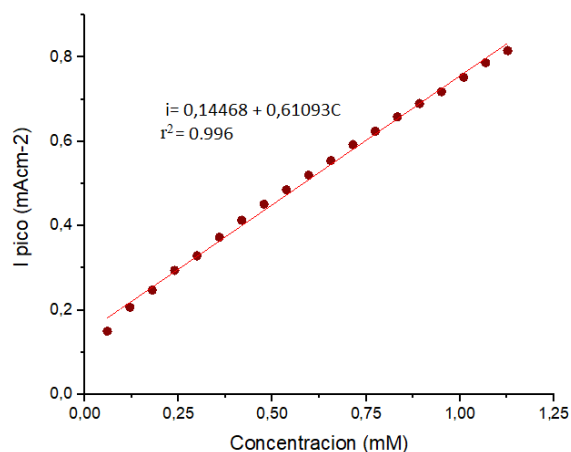


Figura 12. Relación i_{pico} (mAcm^{-2}) vs Concentración mM

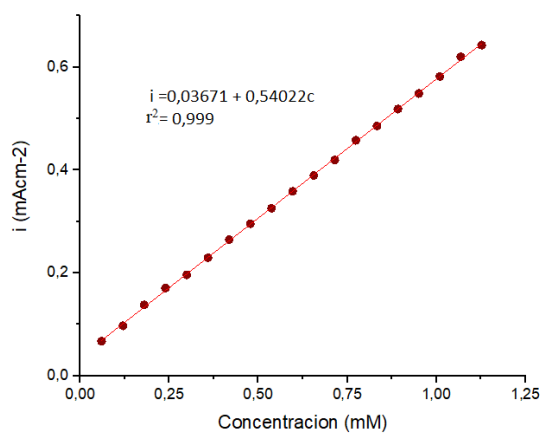


Figura 13. Relación i (mAcm^{-2}) vs Concentración (mM) Mediciones realizadas a $E=550\text{mV}$ vs Ag/AgCl .

4.4 Análisis por cronoamperometría.

La respuesta cronoamperométrica permite analizar y determinar las características electroquímicas del electrodo de níquel en función de aplicación como sensor y utilizando las curvas de calibración se puede determinar la sensibilidad, el coeficiente de correlación y el

límite de detección. Con base a la linealidad de las corrientes registradas en la zona de oxidación observadas en las voltametrías cíclicas se fijó un potencial de 550mV vs Ag/AgCl para realizar las cronoamperometrías, en este potencial se observó un mayor incremento en la corriente subsecuente a la adición de la glucosa. (Figura 12 y Figura 13)

En la Figura 14 se presentan las cronoamperometrías resultantes al evaluar el electrodo de níquel en la detección de glucosa al variar la concentración en la solución cada 60 segundos, y se estableció un Δt de 0,03 con el propósito de registrar mayor cantidad de puntos por escalón para obtener un mejor análisis de las oscilaciones de las corrientes observadas por escalón.

La Figura 15 presenta el cálculo del promedio de las corrientes por escalón observados en la Figura 14 y su respectiva corrección con el valor promedio de la corriente en ausencia de analito. Mediante el ajuste lineal de la curva de calibración se calculó el coeficiente de correlación (r^2), donde $r^2 = 0,999$.

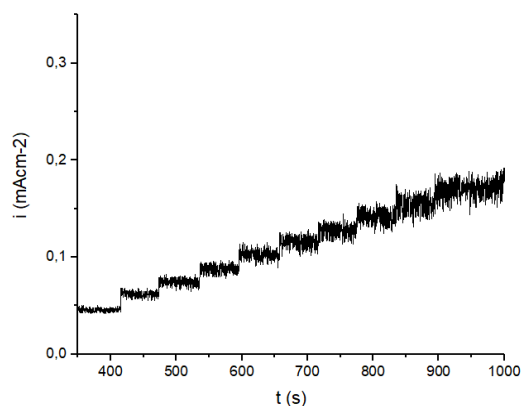


Figura 14. Respuesta cronoamperométrica del electrodo de níquel. La concentración de la solución aumentaba en intervalos de 60 segundos. Electrolito soporte: KOH 0.1M potencial aplicado: 550mV vs Ag/AgCl.

La sensibilidad del electrodo de níquel fue calculada con la siguiente ecuación:

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta CA} \quad (4.7)$$

Donde ΔI es la variación de la corriente relacionada a la variación en la concentración del analito (ΔC) y A es el área geométrica del electrodo. Al comparar con los resultados obtenidos en otras investigaciones, el electrodo de níquel evaluado en esta investigación es 21 veces más sensible que el reportado en el trabajo de los autores Petralia y Mirabella (Petralia, Mirabella, Strano, & Conoci, 2017), y tiene un valor similar, aunque mayor a los electrodos desarrollados por Xiaoling Li y colaboradores.

Para el cálculo del límite de detección (X_{LOD}) se utilizó la ecuación:

$$X_{LOD} = \frac{3s_a}{b} \quad (4.8)$$

Para esta ecuación S_a es la desviación estándar de las corrientes registradas en ausencia de glucosa y b es la pendiente calculada en el ajuste lineal, la cual coincide con la sensibilidad del electrodo. Se deduce mediante la ecuación que el límite de detección es inversamente proporcional a la sensibilidad, lo cual coincide con los valores de la Tabla 1.

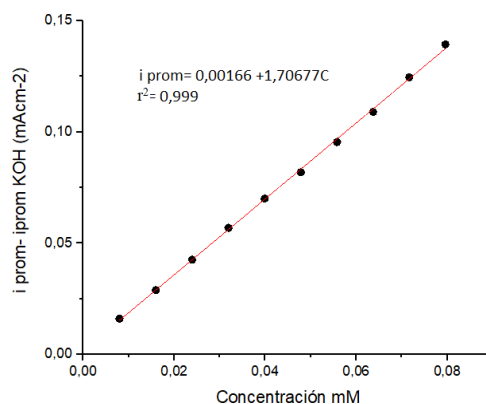


Figura 15. Curva de calibración del electrodo de Níquel, los puntos representan el promedio de la respuesta en la corriente por cada alícuota de glucosa agregada a la solución. Electrolito base: KOH 0.1M, $E = 550$ mV vs Ag/AgCl.

En la presente investigación se analizó la posible relación entre las oscilaciones de la corriente y el aumento en la concentración de la glucosa. En la Figura 14 se observaron oscilaciones de la corriente en función del tiempo, estas oscilaciones presentan diferente amplitud dependiendo de la concentración en solución. Calculando la desviación estándar se puede determinar si existe una tendencia en el registro de las corrientes de acuerdo a las concentraciones detectadas. La Figura 16 muestra los resultados obtenidos, donde se observa que la amplitud de las fluctuaciones aumenta en función de la concentración de la glucosa.

Tabla 1

Comparación de resultados relacionados a electrodos de níquel para detección de glucosa.

Electrodo	Sensibilidad ($\mu\text{AmM}\cdot\text{1cm}\cdot\text{2}$)	Límite de detección μM	REF
Ni(OH)₂/TiO₂	192	8	(Gao & et.al., 2016. p. 150–157)
3D NiO/NF	6657.5	0,46	(Guo, Wang, Zhao, & Xu, 2013. p. 1644–1647)
Nanofilm Ni	4020	1,7	(Casella & Gatta, 2002. p. B465)
3D Ni/NF	80	/	(Petralia, Mirabella, Strano, & Conoci, 2017)
Ni(OH)₂ modificado	202	6	(Safavi, Maleki, & Farjami, 2009. p. 1655–1660)
Ni/Cu Nanopartículas	1590	5	(Li & et.al., 2013. p. 501–508)
Ni	1706,77	2,75	Presente investigación

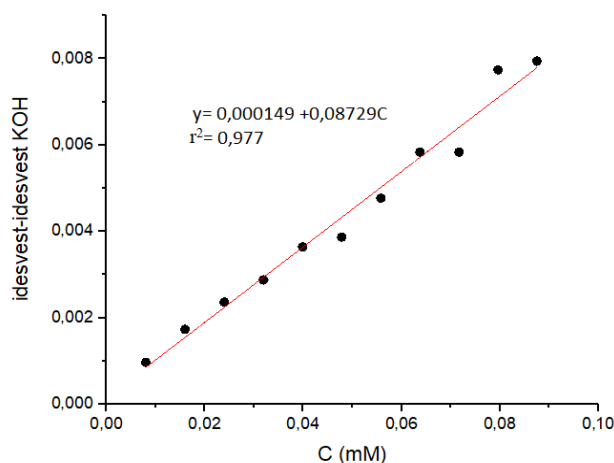


Figura 16. Curva de calibración del electrodo de Níquel, cada punto representa la desviación estandar de la respuesta de la corriente despues de cada alícuota de glucosa agregada. Electrolito base: 0.1M KOH. Potencial: 550mV vs Ag/AgCl.

Los sistemas que reaccionan químicamente pueden mostrar un comportamiento dinámico como oscilaciones periódicas simples y complejas variables en el tiempo. El comportamiento oscilatorio en la oxidación de compuestos orgánicos sobre metales nobles fue estudiado por Hudson en 1994. Esta investigación menciona la importancia de la formación de intermediarios o radicales, las reacciones auto catalíticas que generan la eliminación de la superficie de intermedios y la biestabilidad de al menos un compuesto involucrado en las reacciones (Hudson & Tsotsis, 1994), en el proceso de oxidación de la glucosa, la biestabilidad está dada por los posibles estados de oxidación del níquel ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$).

Para comprender la relación existente entre las oscilaciones y el mecanismo de reacción de la glucosa es necesario realizar un análisis de las reacciones químicas y electroquímicas involucradas en el proceso. En el proceso de oxidación de la glucosa está presente una reacción electroquímica ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) y dos reacciones químicas, en las cuales están implicados un compuesto orgánico (glucosa), un intermediario o radical y un producto (gluconolactona) que a

su vez reacciona instantáneamente para formar ácido glucónico. Estas reacciones ocurren paralelamente a la regeneración del Ni(OH)_2 (Reacción autocatalítica) durante la oxidación de la glucosa con la participación de la producción y consumo del intermediario. Las secuencias de estas reacciones pueden compararse con el modelo presa-depredador expuesto por Lotka-Volterra (Blanco, Vargas, Mostany, Borrás, & Scharifker, 2015), donde la velocidad de la reacción está determinada por el paso más lento de ésta secuencia (Wang, 2006). Siguiendo esta idea, el proceso limitante en el proceso de oxidación de la glucosa es la adsorción de ésta y de acuerdo a la velocidad de las reacciones 4.3 y 4.4 puede existir acumulación o consumo del intermediario. La reacción 4.3 indica una reacción lenta, es decir, que habrá mayor acumulación del radical intermedio lo cual reduce la velocidad de la regeneración del Ni(OH)_2 y así mismo la corriente registrada. Por el contrario, el consumo del intermediario en la reacción 4.4 acelera la regeneración del Ni(OH)_2 y aumenta la corriente. Por lo tanto, la producción y consumo del intermediario modera la regeneración del Ni(OH)_2 y por ende su subsecuente oxidación electroquímica a NiOOH (Blanco, Vargas, Mostany, Borrás, & Scharifker, 2015). El resultado de esta secuencia de reacciones se observa en las oscilaciones que presenta la corriente en cada escalón. Teniendo en cuenta esto las oscilaciones observadas en la respuesta cronoamperométrica son producto del mecanismo de reacción de la glucosa sobre el electrodo de níquel; la desviación que presentan los valores registrados de corriente están relacionados con la adsorción y desorción de las especies sobre el electrodo de Níquel, donde el intermediario retrasa o promueve la regeneración del Ni(OH)_2 .

5. Conclusiones

La respuesta amperométrica al variar la concentración de la glucosa y manteniendo el potencial de oxidación fijo, mostró oscilaciones de la corriente las cuales eran linealmente dependientes de la concentración de glucosa y eran consecuencia de su mecanismo de reacción.

El electrodo de níquel aquí propuesto, mostró un buen comportamiento electrocatalítico, se observó que éste tiene gran capacidad de oxidación de la glucosa en un amplio rango de concentraciones sin alcanzar la saturación.

Las técnicas electroanalíticas permitieron determinar las características importantes del electrodo de níquel como su sensibilidad, límite de detección, con el objetivo de usarlo como sensor electroquímico.

6. Recomendaciones

Se recomienda analizar la respuesta cronoamperométrica de la oxidación de la glucosa sobre electrodos de níquel nano estructurados con el objetivo de mostrar cuál es una mejor opción para la aplicación como sensor.

Evaluar la respuesta cronoamperométrica del electrodo de níquel aquí propuesto en la detección de otros compuestos orgánicos como la insulina.

Analizar la influencia de la rugosidad del electrodo en las mediciones electroquímicas, y calcular el área real del electrodo con el objetivo de lograr un valor de cobertura superficial más exacto.

Referencias Bibliográficas

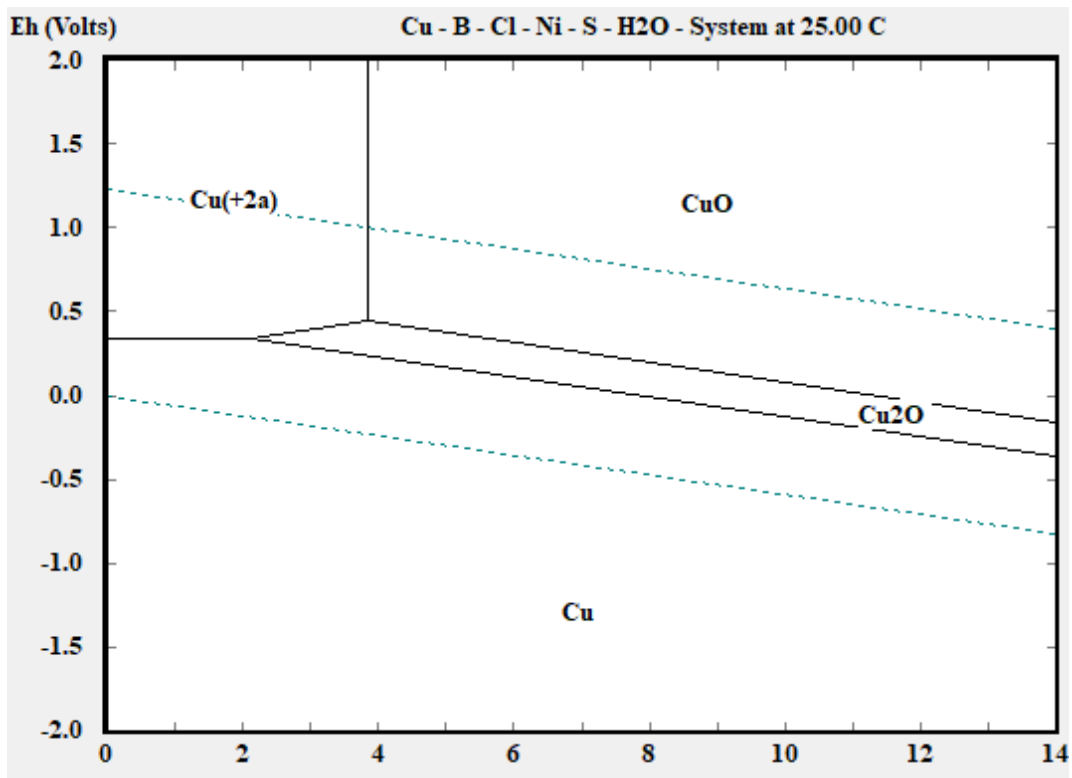
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2004). *Fundamentals and Applications Fundamentals and Applications*. .
- Blanco, S. I. (2014). *Nanoalambres Metálicos: Síntesis, caracterización y aplicación en el desarrollo de sensores*. .
- Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borrás, C., & Scharifker, B. R. (2015). *A novel nickel nanowire amperometric sensor: Direct current vs. alternating current strategies for ethanol, acetaldehyde and acetylcholine detection,*” . J. Electroanal. Chem., vol. 740, pp.
- Casella, I. G., & Gatta, M. (2002). *Electrodeposition and Characterization of Nickel-Copper Alloy Films as Electrode Material in Alkaline Media*. J. Electrochem. Soc., vol. 149, no. 10.
- Danaee, I.; Jafarian, M. and Forounzandeth, F. *Kinetic Studies of Glucose Electrocatalytic Oxidation on GC/Ni Electrode*. *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 14, p. 1–6, 2008
- Fleischmann, M., Korinek, K., & Pletcher, D. (1971). *The Oxidation of Organic Compounds at a Nickel Anode in Alkaline Solution,*” . J. Electroanal. Chem., vol. 31.
- Gao, A., & et.al. (2016). *In situ synthesis of Ni(OH)₂/TiO₂ composite film on NiTi alloy for non-enzymatic glucose sensing*. *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 232.
- Guo, C., Wang, Y., Zhao, Y., & Xu, C. (2013). *Non-enzymatic glucose sensor based on three dimensional nickel oxide for enhanced sensitivity*. *Anal. Methods*, vol. 5, no. 7. .
- Hasanzadeh, M., & Emamali Sabzi, R. (2015). *Preparation and characterization of nickel oxide nanoparticles and their application in glucose and methanol sensing*. *Curr. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 2, .

- Hudson, J. L., & Tsotsis, T. T. (1994). *Electrochemical reaction dynamics: A review*. Chem. Enginrering Sci., vol. 49, no. 10,.
- Jafarian, M., Forouzandeh, F., Danaee, I., Gobal, F., & Mahjani, M. G. (2009). *Electrocatalytic oxidation of glucose on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode*. J. Solid State Electrochem., vol. 13, no. 8, .
- Ke, T., & RG, C. (2010). *Electrochemical non- enzymatic glucose sensors: a perspective and an evulation*. Int. J. Electrochem. Sci., vol. 5, no. September 2010.
- Li, X., & et.al. (2013). *Nickel/Copper nanoparticles modified TiO 2 nanotubes for non-enzymatic glucose biosensors*. Sensors Actuators, B Chem., vol. 181.
- Lu, L. M.; et.al., *A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: Enhancing sensitivity through a nanowire array strategy*. Biosens. Bioelectron., vol. 25, no. 1, p. 218–223, 2009
- Marioli, J. M. (1993). *Electrochemical detection of carbohydrates at nickel-copper and nickel-chromium-iron alloy electrodes*. Electroanalysis, vol. 5, no. 1.
- Mathers, C. D., & Loncar, D. (2006). *Projections of global mortality and burden of disease from 2002 to 2030*. PLoS Med., vol. 3, no. 11.
- Mishra, S., Yogi, P., Sagdeo, P. R., & Kumar, R. (2018). *Mesoporous Nickel Oxide (NiO) Nanopetals for Ultrasensitive Glucose Sensing*. Nanoscale Res. Lett., vol. 13.
- Organization W.H. (2018). *Obesity and overweight*.
- Petralia, S., Mirabella, S., Strano, V., & Conoci, S. (2017). *A Miniaturized Electrochemical System Based on Nickel Oxide Species for Glucose Sensing Applications*. Bionanoscience, vol. 7, no. 1.

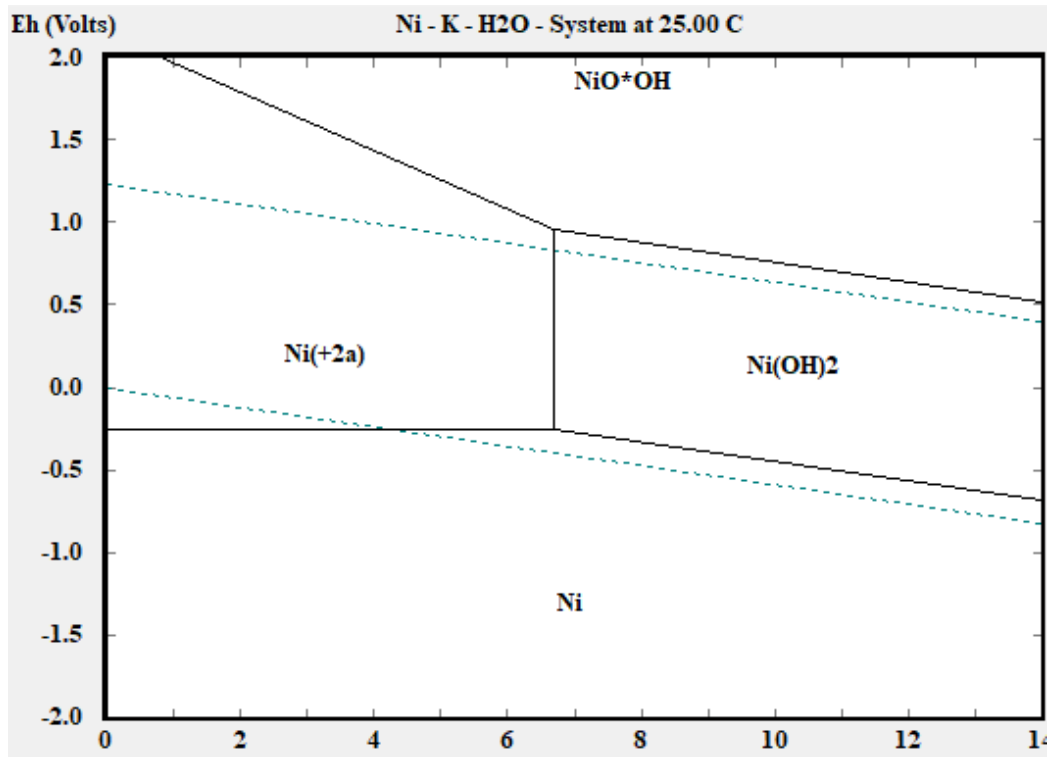
- Safavi, A., Maleki, N., & Farjami, E. (2009). *Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode*. *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 6.
- Schick, K. G.; Magearu, V. G. and Huber, C. “*Amperometric Nonenzymatic Determination Electrode of Serum Glucose by Means of a Nickel-Catalyst,*” vol. 24, no. 3, p. 448–450, 1978
- Senderoff, S., & Lowenheim, F. A. (1964). *Modern Electroplating*. vol. 111.
- Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*.
- Zhao, C., Shao, C., Li, M., & Jiao, K. (2007). *Flow-injection analysis of glucose without enzyme based on electrocatalytic oxidation of glucose at a nickel electrode,*” . *Talanta*, vol. 71, no. 4

Apéndices

Apéndice A. Diagrama de Pourbaix del Cu

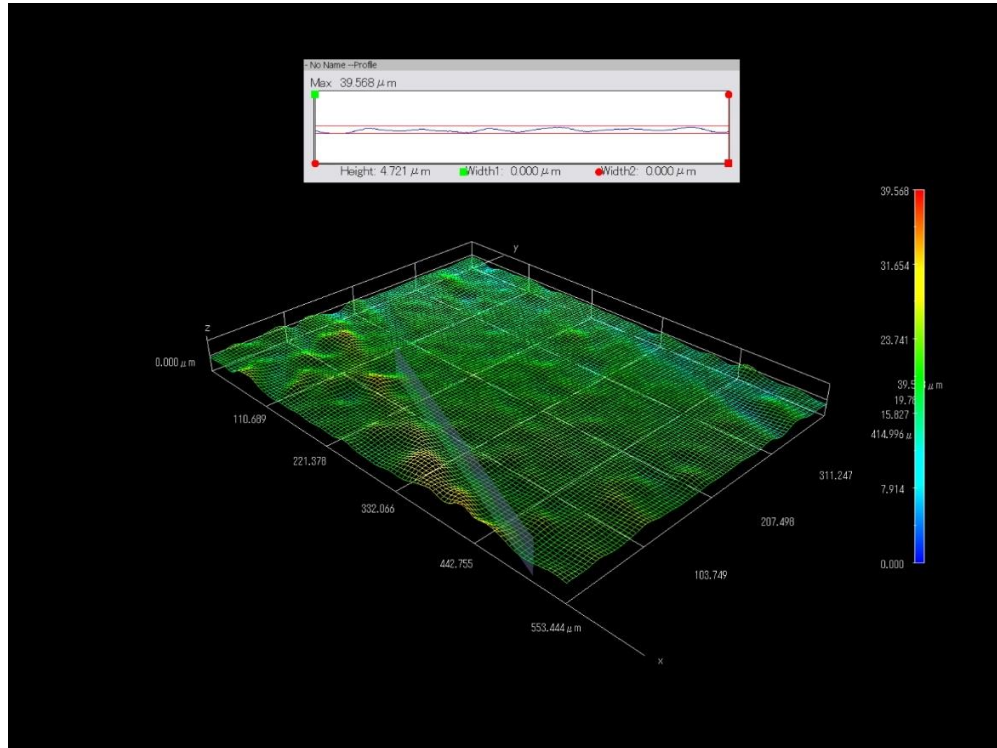


Apéndice B. Diagrama de Pourbaix del Ni



**Apéndice C. Recubrimiento de Níquel obtenido por electrodeposición potencioestática a -
850mV vs Ag/AgCl.**



Apéndice D. Perfil de Rugosidad de la superficie del electrodo de níquel.

Apéndice E. Pico anódico correspondiente al ensayo de voltamperometría cíclica llevado a cabo a 50mV en presencia de glucosa, el área bajo la curva se relaciona con la cobertura superficial,

