



Microsistema para la determinación colorimétrica de cobalto utilizando tecnología LTCC

Olga Natalia Bustos López¹, Hesner Coto Fuentes¹, Francisco Valdés Perezgasga¹, Julián Alonso Chamarro²

¹ Instituto Tecnológico de La Laguna, México, Cuauhtémoc y Revolución s/n, Torreón, Coahuila, 27000 México. bustosolga@yahoo.com.mx

² Universidad Autónoma de Barcelona, Edificio C, Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Cerdanyola del Vallés, España. julian.alonso@uab.es

RESUMEN / ABSTRACT

Se presenta el diseño y la implementación de un microsistema de flujo continuo para la determinación colorimétrica, automatizada y en tiempo real de cobalto en disoluciones acuosas. La tecnología LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) es usada para construir la plataforma fluidica del instrumento con vistas a la miniaturización del dispositivo. Las medidas de absorbancia se realizan a través de las ventanas transparentes de una celda de flujo integrada monolíticamente en la plataforma. El sistema de detección óptico está constituido por un LED verde, que emite luz a una longitud de onda de 540 nm, un fotodetector y una tarjeta adquisitora de datos. Se hace uso de instrumentación virtual para el procesamiento, almacenaje y despliegue de las señales adquiridas. Los resultados obtenidos son comparados con un espectrofotómetro convencional.

Palabras claves: Colorimetría, análisis por inyección de flujo, LTCC.

The design and construction of a colorimetric microsystem in continuous flow for the automated, real-time measurement of cobalt in aqueous solutions is presented. Low temperature cofired ceramics (LTCC) technology is used to build the fluidic platform aiming at the miniaturization of the device. Absorbance measurements are done through the clear windows of a flow cell integrated monolithically in the platform. The detection system is a green LED, emitting light at a wavelength of 540 nm, a photodetector and a data acquisition card. Virtual instrumentation is used to process, store and display the acquired signals. The results are compared to those produced with a benchtop spectrophotometer.

Key words: Colorimetric, flow injection analysis, LTCC.

Microsystem for the colorimetric detection of cobalt using LTCC technology.

INTRODUCCION

La necesidad de dispositivos electrónicos de tamaño cada vez más pequeños y multifuncionales ha hecho patente la necesidad de obtener circuitos multicapa a costos y tiempos de producción reducidos. En las últimas décadas ha aumentado la necesidad de determinar concentraciones cada vez más pequeñas en espacios más cortos de tiempo, con una mayor precisión y exactitud¹. Con esta finalidad, se requiere instrumentación que permita realizar análisis cuantitativos y cualitativos para obtener medidas *in-situ* con una alta selectividad. Lo que ha dado lugar a los llamados *Lab-on-a-chip* o microsistemas de análisis total (μ TAS)².

El vidrio y el silicio son los materiales comúnmente empleados en este tipo de sistemas. Sin embargo, la tecnología LTCC (*Low Temperature Cofired Ceramics*), también llamada cerámicas verdes presenta una alternativa para la construcción de microanalizadores que permitan realizar pruebas *in situ* y obtener resultados confiables en tiempo real³. Una de las alternativas es la combinación de técnicas de flujo y detectores de flujo con base en LED's y fotodetectores⁴.

Los métodos colorimétricos figuran entre los procedimientos analíticos con alta sensibilidad. Además muchos de los reactivos utilizados en el trabajo colorimétrico presentan un grado notable de selectividad, como resultado, el análisis de un ión dado se puede realizar frecuentemente en presencia de concentraciones elevadas de otros iones⁵.

La tecnología LTCC resulta adecuada debido a que permite la fabricación de dispositivos multicapa, robustos, simplicidad de micromecanizado en "estado verde" (de 25 micras a milímetros), facilidad de integración de circuitos microelectrónicos (mediante técnicas híbridas o monolíticas), así también como técnicas de fabricación simples y baratas⁶.

La miniaturización de diversas técnicas de análisis permiten la posibilidad de construir y diseñar equipos muy completos por lo que este trabajo tiene como fin la detección y análisis de cobalto en flujo continuo, y la adaptación de metodologías colorimétricas para su análisis, utilizando la tecnología LTCC.

En la actualidad las técnicas de detección colorimétricas con sistemas de análisis en flujo continuo han recibido especial atención debido a la amplia aplicación en la Química Analítica, a su simplicidad, selectividad y sensibilidad. Por ello se presenta como estos elementos se pueden conjugar para lograr tener un sistema de detección en el cual se puedan optimizar tiempos de análisis, mediante el flujo continuo, el uso de reactivos y muestra mediante microsistemas con la tecnología LTCC, conjugando de igual manera la instrumentación electrónica necesaria para que dicho proceso cumpla su objetivo^{7,8}.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utiliza un espectrofotómetro UV/VIS JENWAY modelo 6305, para comparar los resultados en flujo continuo. Para fabricar el dispositivo LTCC, se utilizó una máquina LPKF ProtoMat C100 Hf en el mecanizado, una Presa Hidráulica uniaxial con control de temperatura (100°C) marca MAFSA en el laminado, y una mufla Cole-Parmer Box Furnace CBFL518C (Max. 1,100°C), en la última etapa del sinterizado.

Los reactivos utilizados son grado analítico, y para preparar las disoluciones se usó agua bidestilada. Los estándares de Co de diferentes concentraciones fueron preparadas a partir de una solución stock de 1000 mg l⁻¹ (Fluka, Analytical). El reactivo Nitroso-R Sal (NRS) se preparó a una concentración de 2.6 x 10⁻³ M. La solución Buffer fue preparada con Citrato de Sodio 0.5 M y Acetato de Sodio 2 M y como portador se utilizó Ácido Sulfúrico 0.25 M.

Con la intención de crear un dispositivo robusto y miniaturizado para la determinación de cobalto en procesos industriales aplicando la tecnología LTCC y el análisis por inyección en flujo, se ha considerado el trabajo propuesto por *Hayashibe et al.*⁹, para medir concentraciones de cobalto en el proceso electrolítico del zinc.

La primera etapa del trabajo desarrollado, consistió en realizar la reacción propuesta en discontinuo o *batch*, para hacer un barrido espectrofotométrico en la región de los 400 a los 600 nm, para posteriormente hacer la adaptación al microsistema de análisis de flujo continuo. Para ello, se prepararon disoluciones patrón de concentraciones de cobalto de 0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 5 y 10 mg l⁻¹.

Otros de los parámetros importantes a considerar son el caudal a trabajar y volumen de inyección de la muestra, ya que son variables que definen directamente que la reacción se lleve a cabo, para ello se procedió a realizar pruebas a diferentes caudales y con volúmenes de muestra distintos, para así determinar donde existen las absorbancias mayores en la reacción.

El diseño del sistema microfluídico utilizando la tecnología LTCC, fue fabricado en el Laboratorio de Sensores del Instituto Tecnológico de la Laguna, en la Figura 1 se presenta el diseño de los canales que componen el microanalizador, cuyo camino fluídico corresponde a 1mm.

Además de considerar la reacción química primeramente, el número de reactivos y el orden de mezcla de acuerdo al protocolo en batch; en todo momento se consideraron todos los parámetros con la finalidad de dotarle de flexibilidad para que en el posible caso de que fuera necesario realizar modificaciones en la reacción, se pudiesen usar todas las entradas y evitar con ello la re-fabricación del dispositivo.

La elaboración del dispositivo comienza con el diseño de cada una de las capas, en programa CAD, para continuar con el mecanizado de las mismas en el equipo CNC. Después continúa el proceso de alineación y laminación por termo-compresión (100°C) para finalizar con la etapa del sinterizado donde es rigurosamente necesario seguir una rampa de temperatura (20°-350°-850°).

El dispositivo final cuenta con un amino óptico que corresponde a 2 mm de longitud en la celda de flujo integrada monolíticamente.

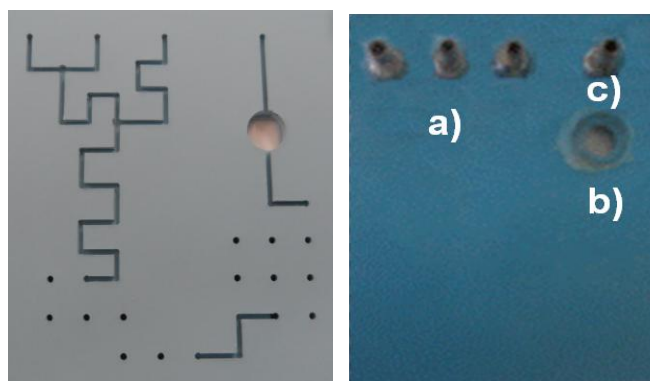


Figura 1. Dispositivo cerámico (interno) en estado verde y dispositivo final, a) entradas al sistema, b) ventana para detección óptica, c) salida del sistema.

El buffer (acetato de sodio 2M y citrato de sodio 0.5M), el reactivo (NRS, $2.6 \times 10^{-3} \text{M}$) y el diluyente o portador que lleva la muestra (H_2SO_4 0.25M) entran al dispositivo fabricado con la tecnología LTCC mediante la propulsión de una bomba peristáltica de cuatro canales, de tal manera que al encenderse el sistema comienza en flujo continuo.

La muestra llena un bucle que permite definir un volumen de inyección que posteriormente se inserta al sistema de flujo mediante una válvula de inyección de 6 vías, mezclándose con el resto de las soluciones para permitir la reacción y la detección del cobalto en la cámara diseñada especialmente dentro del dispositivo cerámico. En la Figura 2 se muestra el esquema general del sistema empleado.

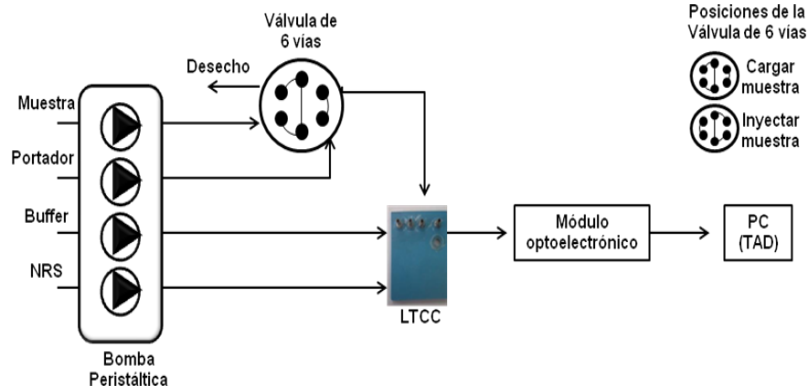


Figura 2. Representación general del sistema FIA implementado.

Para implementar el sistema de detección óptico basado en medidas de absorbancia, se empleó un LED con una longitud de onda a 540 nm y fibra óptica como medio de transmisión a la placa de control y adquisición.

Como elemento detector se utilizó un fotodetector que integra, un fotodiodo y un amplificador de transimpedancia el cual convierte la corriente que entrega el fotodiodo en voltaje.

La señal generada por el fotodetector es posteriormente acondicionada mediante circuitería analógica (amplificadores operacionales) con el objeto de que sea una señal apropiada para la tarjeta de adquisición de datos. El diagrama eléctrico del circuito se presenta en la Figura 3.

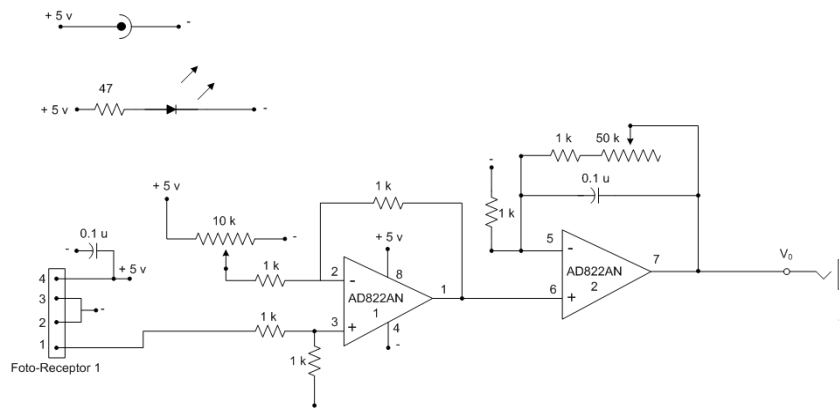


Figura 3. Diagrama Esquemático, diseñado por el Grupo de Técnicas Fotónicas de la Universidad de Zaragoza, España.

Enseguida se muestra en la Figura 4 el montaje del microsistema empleado y descrito anteriormente.

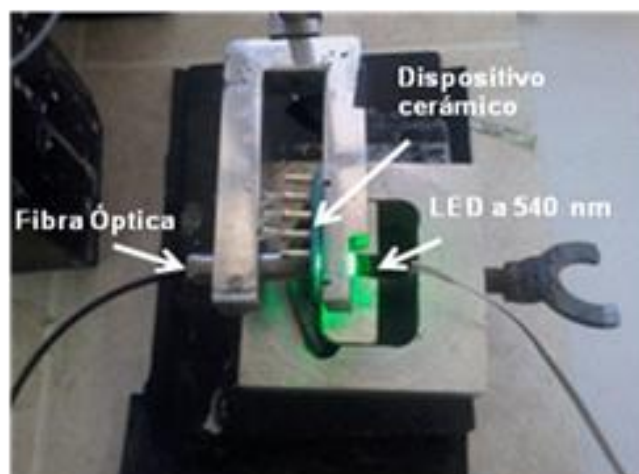


Figura 4. Microsistema de detección.

Resultados y Discusión

En la Figura 5 se presentan las absorbancias de las concentraciones desde 400 a 600 nanómetros. La longitud de onda que se tomo como base para los experimentos posteriores es 540 nm ya que en este punto todas las concentraciones cumplen con la Ley de Beer con un coeficiente de correlación mayor.

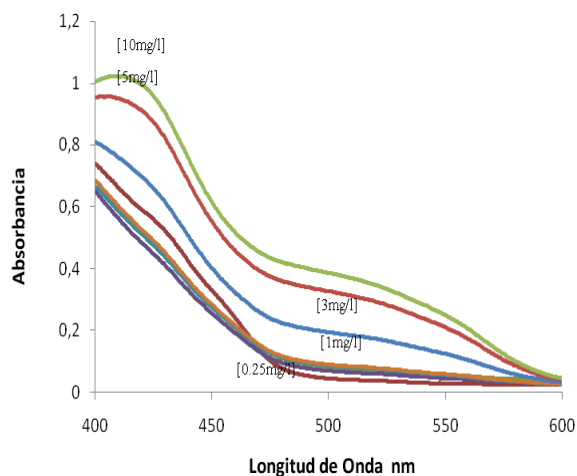


Figura 5. Barrido espectrofotométrico para definir la longitud de onda a trabajar.

Ya definida la longitud de onda, se procedió a encontrar experimentalmente los parámetros hidrodinámicos del sistema, midiendo las absorbancias generadas a diferentes concentraciones de cobalto, con caudal y volumen de muestra diferentes partiendo de 500 μ l tanto para generar un caudal por minuto, así como para la inyección de la muestra a utilizar. En la Figura 6 se observan las absorbancias obtenidas en dichos experimentos.

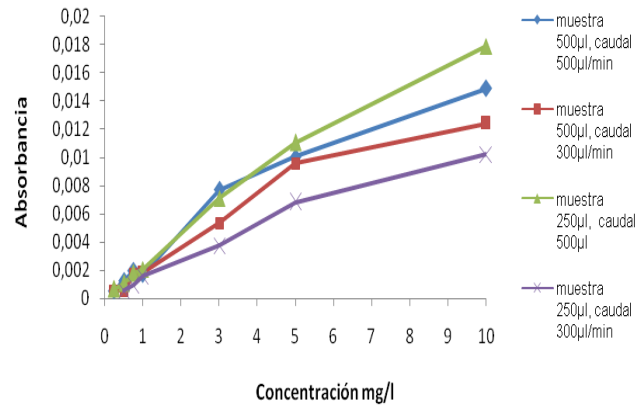


Figura 6. Barrido espectrofotométrico para definir los parámetros hidrodinámicos a trabajar.

De acuerdo a los resultados que se generaron con caudal y volumen de muestra diferentes, se tomo como referencia un caudal de 500 $\mu\text{l}/\text{min}$ y 250 μl como volumen de la muestra a inyectar en el sistema, ya que con estas condiciones se obtuvieron las mayores absorbancias y se aprecia claramente la tendencia de los puntos entre cada concentración monitoreada.

Todos los experimentos posteriores se llevaron a cabo respetando la longitud de onda y los parámetros hidrodinámicos anteriormente mencionados.

El sistema de flujo continuo se implemento satisfactoriamente, y la detección de las señales obtenidas mediante la circuitería electrónica y el uso del Labview, permitió observar como la reacción se lleva a cabo y como el método colorimétrico se desarrolla en el microsistema de detección.

El diseño interno del dispositivo cerámico demostró ser eficiente ya que no fue necesario utilizar mezcladores externos para que los reactivos formasen la reacción química.

La Figura 7 muestra los resultados obtenidos, mediante el voltaje que genera cada patrón de concentración de cobalto, para posteriormente realizar la conversión a la señal analítica de interés que es la absorbancia la cual debe cumplir la Ley de Beer.

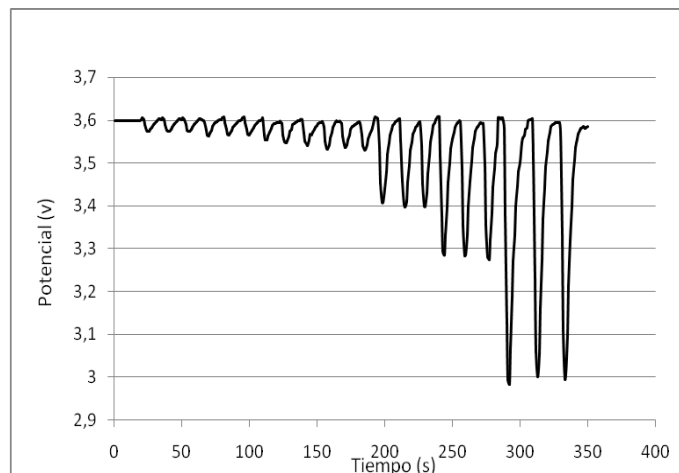


Figura 7. Señales de voltaje generadas por el sistema a diferentes concentraciones de cobalto 0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 5 y 10 mg/l.

Las señales analíticas se obtuvieron por triplicado para cada uno de los patrones de cobalto a diferente concentración como lo muestra la figura anterior, enseguida se muestra la señales analítica de interés respecto al tiempo para cada concentración. Figura. 8.

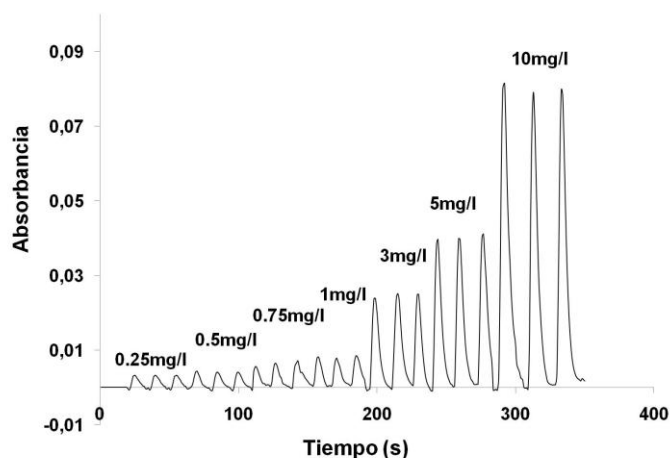


Figura 8. Señales de absorbancia generadas por el sistema en la detección de cobalto.

Como se puede apreciar conforme aumenta la concentración de los patrones de cobalto, la absorbancia de la reacción es mayor y sigue cierta proporcionalidad entre las concentraciones.

La Figura. 9. muestra la relación existente entre la señal analítica obtenida y los diferentes patrones de cobalto.

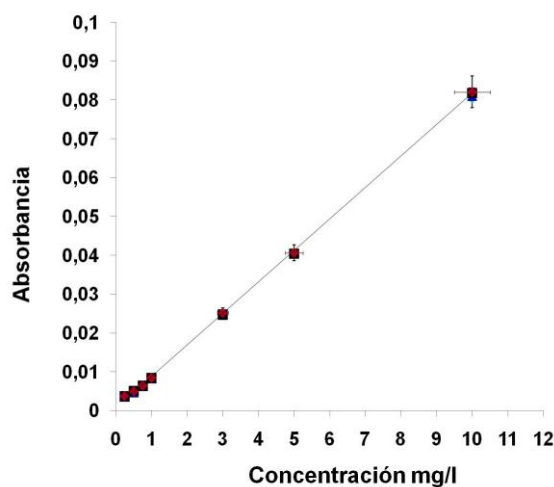


Figura 9. La ecuación generada por el análisis de regresión $A=60.85[Co^{+2}] + 13.83$ y el coeficiente de correlación lineal es $R^2=0.995$.

Los resultados obtenidos provienen de una serie de pruebas realizadas en 10 días y horarios diferentes con la intención de que el experimento sea reproducible y los datos obtenidos sean repetibles, Tabla. 1. cada uno de los diferentes patrones de cobalto se registró por triplicado como lo muestran las figuras anteriores y se consideró la media correspondiente a cada concentración.

Tabla 1. Absorbancias obtenidas en los experimentos realizados en diferentes días.

Cobalto Concentración n mg/l	Absorbancias									
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Día 8	Día 9	Día 10
0.25	0.0030	0.003 0	0.004 1	0.003 9	0.003 4	0.003 8	0.003 5	0.003 7	0.003 8	0.003 6
0.5	0.0042	0.004 3	0.005 4	0.004 6	0.004 6	0.005 4	0.004 7	0.004 9	0.005 0	0.004 8
0.75	0.0065	0.006 1	0.006 2	0.006 4	0.006 3	0.006 6	0.006 4	0.006 3	0.006 4	0.006 4
1	0.0080	0.007 6	0.008 5	0.008 2	0.008 1	0.008 8	0.008 2	0.008 3	0.008 4	0.008 2
3	0.0212	0.024 8	0.023 7	0.026 2	0.023 2	0.025 6	0.025 5	0.024 2	0.025 3	0.024 7
5	0.0398	0.040 4	0.038 6	0.041 3	0.039 6	0.041 0	0.040 9	0.039 7	0.040 7	0.040 4
10	0.0778	0.078 8	0.079 1	0.083 1	0.078 6	0.084 3	0.082 1	0.079 9	0.082 4	0.081 0

En la Figura 10, se realiza la comparativa de los resultados obtenidos en la Tabla anterior, y muestra el coeficiente de correlación lineal existente entre los datos.

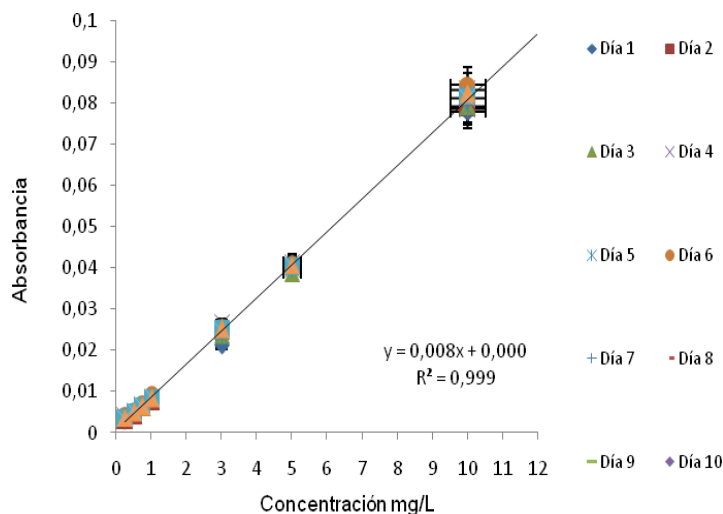


Figura 10

Relación lineal que existe entre la concentración y absorbancia obtenida en días diferentes, porcentaje de error 5%.

La Desviación Estándar Relativa (RSD%) para una serie de datos a una concentración de 3 mg/L es 2.59%, (n=15, 98% de confianza).

CONCLUSIONES

La integración de las técnicas colorimétricas a un microsistema de análisis en flujo continuo, ha tenido resultados favorables, la integración de metodología química, componentes electrónicos y fluidicos en el sensado y acondicionamiento de señales, combinados con el dispositivo cerámico en el análisis químico, permite de acuerdo a los resultados, seguir desarrollando microsistemas de análisis total fiables.

Por otra parte el uso de la tecnología LTCC en la elaboración de microsistemas analíticos permite la creación de una amplia gama de diseños de acuerdo a las necesidades del método a emplear, reduciendo altamente el uso de reactivos utilizados y por ende el costo del análisis, además de ser una tecnología relativamente barata por la facilidad en su fabricación.

El método colorimétrico empleado pudo ser adaptado a flujo continuo y miniaturizado a nivel de microlitros lo que indica que los microsistemas de análisis son una opción para trabajos futuros en el área de la química analítica entre otras.

Los resultados obtenidos reflejan la sensibilidad del sistema y validez de la reacción química implementada, la señal sensada por medio del dispositivo optoelectrónico ha sido voltaje, la cual mediante la Ley de Beer y su correspondiente ecuación logaritmica se transforma en absorbancias, que es la señal analítica de interés en los métodos químicos colorimétricos, comprobando que a mayor concentración existe mayor absorbancia en el sistema además de cumplir con la tendencia lineal que se estipula. Esta metodología empleada abre la posibilidad de detección de otros analitos de interés industrial y medioambiental.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Grupo de Sensores y Biosensores de la Universidad Autónoma de Barcelona, y a la empresa Met-Mex Peñoles S.A. de C.V.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DEWEY D.W., MARSTON H.R.: "An improved method for the determination of cobalt in biological materials", *analytica chimica acta*, vol.57, no.1, pp. 45-49, 1971.
2. PINTO GANFORNINA J.J.: "Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales", Tesis de doctoradol, Universidad de Cádiz, 2008.
3. HARRIS, D.C.: "Quantitative Chemical Analysis". *WH Freeman and Company*, 5th ed., New York (2003), p. 429.
4. IBÁÑEZ G. N.: "Continuous flow analytical microsistemas base don low-temperature co-fired ceramic technology. Integrated potentiometric detection based on solvent polymetric ion-selective electrodes", *Analytical Chemistry*, 78 (9), 2985, 2006.
5. PYRZYNSKA K., JANISZEWSKA Z.: "Determination of Trace Amounts of Cobalt by Flow Injection with Spectrophotometric Detection", *Analyst*, Vol.119, pp. 1553-1556, July 1994.
6. RŮŽIČKA J., HANSEN E.H.: "Flow Injection Analysis", *Jonh Wiley & Sons, Inc. Pittsburgh, PA*. pp. 6, 1981.
7. DA ROCHA M., *et al.*: "Versatile and automated continuous flow colorimetric microanalyzer for environmental determinations", *Ibersensor*, Lisbon, Portugal, 2010.
8. IBÁÑEZ GARCÍA, NÚRIA, *et al.*: "Green-tape ceramics. New technological approach for integrating electronics and fluidics in Microsystems", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27 (1), 24-33. 2008.
9. HAYASHIBE Y., TAKEYA M.: "Method for measuring impurity concentration and removing impurities from electrolytic solution for electrowinning of zinc", *Patente No.5,178,771, U.S.A.*, enero 12, 1993.

AUTORES

Olga Natalia Bustos López. Ingeniera Química egresada del Tecnológico de Durango, Dgo., México, (2000). Realizó estudios de Maestría en Ingeniería Química en la misma institución, (2002). Ha sido docente en el Tecnológico Superior de Lerdo en el área de electrónica, actualmente estudiante de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Eléctrica en el Tecnológico de la Laguna, (Cuauhtémoc y Revolución s/n, Torreón, Coahuila, C.P. 27000, México). Sus líneas de interés son: remediación de agua y suelo, así como control de parámetros medioambientales. bustosolga@yahoo.com.mx

Hesner Coto Fuentes. Graduado de ingeniero en Automática en el Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (ISPJAE), La Habana, Cuba; con maestría en Diseño de Sistemas Electrónicos, se especializa en las ramas de Instrumentación Electrónica e Instrumentación Virtual. Durante 6 años impartió docencia en la institución que lo formó y realizó tareas de investigación en el Centro de Investigaciones en Microelectrónica (CIME). Se encuentra realizando sus estudios de doctorado en el Tecnológico de la Laguna, (Cuauhtémoc y Revolución s/n, Torreón, Coahuila, C.P. 27000, México), desarrollando instrumentación para la cuantificación de trazas de metales pesados. hesnercf@gmail.com

Francisco Valdés Perezgasga. Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México (1977). Maestro en Ciencias en Bioelectrónica en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Ciudad de México (1981). Doctor en Química en la Universidad de Newcastle upon Tyne en el Reino Unido (1990). Es Investigador Titular "C" en el Instituto Tecnológico de La Laguna (Cuauhtémoc y Revolución s/n, Torreón, Coahuila, C.P. 27000, México) desde 1982 y su línea de investigación es la instrumentación electrónica aplicada a problemas medioambientales. fvaldesp@gmail.com

Julian Alonso Chamarro. Licenciado en Ciencias Químicas en la Universidad Autónoma de Barcelona (1981). Doctor en Ciencias Químicas (1987). Es Catedrático de Química Analítica en el Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona (Edificio C, Campus de la UAB 08193 Bellaterra, Cerdanyola del Vallès). Sus líneas de investigación incluyen a los microsistemas analíticos integrados (microTAS) en tecnología LTCC. jul.alonso@gmail.com