

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Químicas

Doctorado en Ciencias Químicas



Tesis doctoral

“Estudio sobre la modificación de electrodos con películas orgánicas para el análisis de especies fenólicas”

Autor: Sabrina N. Vettorelo

Director: Fernando S. Garay

Índice

Tabla de símbolos	5
Lista de abreviaturas y siglas	7

PARTE I – GENERALIDADES

I. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	11
I.1 COMPUESTOS FENÓLICOS: CARACTERÍSTICAS GENERALES	13
I.1.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS	13
I.1.2 ÁREAS DE INTERÉS	14
I.1.2.1 Alimentos	14
I.1.2.2 Contaminación y toxicidad	15
I.1.2.3 Otras aplicaciones	16
I.1.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS	17
I.1.3.1 Ensayos espectrofotométricos	17
I.1.3.2 Cromatografía gaseosa	18
I.1.3.3 Cromatografía líquida de alto desempeño	18
I.1.3.4 Otros métodos para cuantificación	19
I.1.3.5 Electroquímica	19
I.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	21
I.2.1 CELDA ELECTROQUÍMICA	23
I.2.2 SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA	24
I.2.2.1 Solvente	24
I.2.2.2 Electrolito soporte	25
I.2.3 ELECTRODOS	26
I.2.3.1 Electrodo de trabajo	26
I.2.3.2 Electrodo de referencia	27
I.2.3.3 Contraelectrodo	28
I.2.4 ADQUISICIÓN DE DATOS	28
I.2.4.1 Señal de fondo	29
I.2.4.2 Registro del voltamperograma	30
I.2.5 PROCESOS FARADAICOS	30
I.2.6 TRANSPORTE	31
I.2.7 CRONOAMPEROMETRÍA	32

I.2.8	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	35
I.2.9	VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA	40
I.2.10	MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS	43
I.2.10.1	Partición	44
I.2.10.2	Conductividad eléctrica	45
I.2.10.3	Electroneutralidad	45
I.2.11	ELECTROQUÍMICA DE INSERCIÓN	45
I.3	BIBLIOGRAFÍA	47

II. CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS **61**

II.1	PREPARACIÓN DE SOLUCIONES Y MATERIALES	62
II.1.1	SOLUCIONES REGULADORAS DE PH	62
II.1.2	SOLUCIONES ESTÁNDARES DE ANALITO	62
II.1.3	PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN PARA MEMBRANA	63
II.2	PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	63
II.2.1	ELECTRODOS	63
II.2.2	COLOCACIÓN DE MEMBRANA	64
II.3	MODELADO Y SIMULACIÓN	65
II.3.1	FUNDAMENTOS	65
II.3.2	RESOLUCIÓN DE SISTEMAS DE ECUACIONES DIFERENCIALES	66
II.3.2.1	Diferencias finitas	66
II.3.2.2	Transformada de Laplace (TL)	68
II.4	OTROS ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS	70
II.4.1	ESPECTROSCOPÍA DE ABLACIÓN INDUCIDA POR LÁSER	70
II.4.2	MICROSCOPÍA DE SONDA DE BARRIDO/MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA	71
II.4.3	ANÁLISIS DE ESPESOR CON RUGOSÍMETRO	73
II.5	BIBLIOGRAFÍA	74

PARTE II – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. CAPÍTULO III: MODELADO DE REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA **77**

III.1	ESPECIES EN SOLUCIÓN	78
III.1.1	ANÁLISIS POR CV	84

III.1.2	ANÁLISIS POR SWV	87
III.2	ESPECIES ADSORBIDAS	90
III.2.1	ANÁLISIS POR CV	94
III.2.2	ANÁLISIS POR SWV	101
III.3	SISTEMAS CONFINADOS EN UNA PELÍCULA O CAPA FINA	106
III.3.1	ANÁLISIS POR CV	110
III.3.2	ANÁLISIS POR SWV	116
III.4	CONCLUSIONES PARCIALES	120
III.5	BIBLIOGRAFÍA	122
IV.	CAPÍTULO IV: MODELADO DE REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA CON REACCIONES QUÍMICAS ACOPLADAS	125
IV.1	MECANISMO EC	127
IV.1.1	ANÁLISIS POR CV	131
IV.1.2	ANÁLISIS POR SWV	135
IV.2	MECANISMO CE	143
IV.2.1	ANÁLISIS POR CV	146
IV.2.2	ANÁLISIS POR SWV	149
IV.3	MECANISMO $E_{(ADS)}C$	157
IV.3.1	ANÁLISIS POR CV	161
IV.3.2	ANÁLISIS POR SWV	165
IV.4	MECANISMO $C_{(ADS)}E$	179
IV.4.1	ANÁLISIS POR CV	184
IV.4.2	ANÁLISIS POR SWV	186
IV.5	MECANISMO $E_{(ADS)}C'$	199
IV.5.1	ANÁLISIS POR CV	202
IV.5.2	ANÁLISIS POR SWV	204
IV.6	MECANISMO ECE	214
IV.6.1	ANÁLISIS POR CV	217
IV.7	CONCLUSIONES PARCIALES	224
IV.8	BIBLIOGRAFÍA	227
V.	CAPÍTULO V: RESULTADOS EXPERIMENTALES	231
V.1	ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE FERROCENMETANOL EN CAPA FINA	232

V.1.1	RESULTADOS EXPERIMENTALES POR CV	233
V.1.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES POR SWV	238
V.1.3	RESULTADOS EXPERIMENTALES POR CRONOAMPEROMETRÍA	240
V.1.4	ESTUDIO LIBS DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEMBRANA	248
V.1.5	ESTUDIO DEL ESPESOR DE LA MEMBRANA	249
V.1.5.1	Análisis con equipo de AFM	249
V.1.5.2	Análisis con Rugosímetro	250
V.1.6	AJUSTE DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON DATOS TEÓRICOS	252
V.1.6.1	Análisis por CV	253
V.1.6.2	Análisis por SWV	257
V.1.7	DISCUSIÓN SOBRE RESULTADOS OBTENIDOS CON FEME ₂ OH	260
V.2	ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ESPECIES FENÓLICAS	260
V.2.1	CATECOL	263
V.2.1.1	Resultados experimentales por CV	263
V.2.1.2	Resultados experimentales por SWV	266
V.2.1.3	Análisis de sensibilidad	274
V.2.2	HIDROQUINONA	275
V.2.2.1	Resultados experimentales por CV	275
V.2.2.2	Resultados experimentales por SWV	278
V.2.2.3	Cuantificación en una mezcla de catecol e hidroquinona	279
V.2.3	AJUSTE CON MECANISMO ECE	281
V.2.4	DISCUSIÓN SOBRE RESULTADOS OBTENIDOS CON CATECOL E HIDROQUINONA	284
V.3	BIBLIOGRAFÍA	286
VI.	CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES GENERALES	291
VI.1	CONCLUSIONES VINCULADAS AL MODELADO DE SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS	292
VI.1.1	REACCIONES ELECTROQUÍMICAS EN CAPA FINA	292
VI.1.2	PROCESOS DE ELECTRODO ACOPLADOS A REACCIONES QUÍMICAS	294
VI.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	299
VI.2.1	ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE FEME ₂ OH.	299
VI.2.2	ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ESPECIES FENÓLICAS.	300
VI.3	PROYECTOS FUTUROS	302
VI.4	BIBLIOGRAFÍA	304
VII.	PUBLICACIONES	305

Tabla de Símbolos

A	Área de superficie del electrodo
α	Coefficiente de transferencia de carga catódico
a	Variable auxiliar
c	Concentración
c^*	Concentración en el seno de la solución
D	Coefficiente de difusión
δ	Diferencial de tiempo
dE	Altura de escalón de voltamperometría de onda cuadrada, diferencial de potencial de voltamperometría cíclica
E^0	Potencial estándar de la reacción de transferencia de carga
$E^{0'}$	Potencial formal de la reacción de transferencia de carga
E_{SW}	Amplitud de pulsos de voltamperometría de onda cuadrada
$E_{(t)}$	Función de potencial aplicado
f	Frecuencia de voltamperometría de onda cuadrada
F	Constante de Faraday
Γ	Concentración superficial
$\varphi_{(t)}$	Función de sobrepotencial adimensional
ϕ	Variable auxiliar
$I_{(t)}$	Función de corriente
J	Constante de integración
k_1	Constante de velocidad homogénea directa de la reacción química
k_{-1}	Constante de velocidad homogénea inversa de la reacción química
K_A	Parámetro adimensional de adsorción
K_{ad}	Constante de adsorción
K_C	Parámetro cinético adimensional de la reacción química
K_C^*	Parámetro cinético adimensional de la reacción química para voltamperometría de onda cuadrada
$K_C^\#$	Parámetro cinético adimensional de la reacción química para voltamperometría cíclica
k_{cat}	Constante de velocidad directa homogénea de la reacción catalítica
k_{chem}	Parámetro cinético general de la reacción química
K_{eq}	Constante de equilibrio termodinámico de la reacción química

k_s	Velocidad estándar de transferencia de carga heterogénea
K_S	Parámetro cinético adimensional de la reacción de transferencia de carga
K_S^*	Parámetro cinético adimensional de la reacción de transferencia de carga para voltamperometría de onda cuadrada
$K_S^\#$	Parámetro cinético adimensional de la reacción de transferencia de carga para voltamperometría cíclica
k_{sur}	Velocidad estándar superficial de transferencia de carga heterogénea
L	Espesor de la capa fina
\mathcal{L}	Transformada de Laplace
\mathcal{L}^{-1}	Transformada inversa de Laplace
Λ	Parámetro adimensional de espesor de la capa fina
Λ^*	Parámetro adimensional de espesor de la capa fina para voltamperometría de onda cuadrada
$\Lambda^\#$	Parámetro adimensional de espesor de la capa fina para voltamperometría cíclica
m	Número de intervalos de tiempo
μ	Variable auxiliar
n	Número de electrones intercambiados
$\Psi_{(t)}$	Función de corriente adimensional
Ψ_d	Componente directa de corriente de voltamperometría de onda cuadrada
Ψ_i	Componente inversa de corriente de voltamperometría de onda cuadrada
$\Delta\Psi$	Corriente neta o diferencial de voltamperometría de onda cuadrada
Ψ_p	Valor máximo de corriente
q	Número de subintervalos para los pasos de integración numérica
R	Constante universal de los gases
r_s	Constante auxiliar
s	Frecuencia compleja de Laplace
t	Tiempo
T	Temperatura absoluta
θ	Variable auxiliar
v	Velocidad de barrido de voltamperometría cíclica

Lista de abreviaturas y siglas

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BBR	Buffer Britton Robinson
CE	Contraelectrodo
CF	Compuestos Fenólicos
CV	Voltamperometría Cíclica
DCC-	Dicarbonil Cobaltato
DDFF	Diferencias Finitas
EC	Electroforesis Capilar
ED	Ecuaciones Diferenciales
EDOs	Ecuaciones Diferenciales Ordinarias
EDPs	Ecuaciones Diferenciales Parciales
FeMeOH	Ferrocenmetanol
FeMeOH⁺	Ferrocenmetanol
GC	Cromatografía Gaseosa
GCE	Electrodo de Carbono Vítreo
HPLC	Cromatografía Líquida de Alto Desempeño
LIBS	Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser
MS	Espectroscopía de Masas
PCET	Transferencia Electrónica Acoplada a Protones
PVC	Policloruro de Vinilo
RE	Electrodo de Referencia
SCE	Electrodo de Calomel Saturado
SHE	Electrodo de Hidrógeno Estándar
SPM	Microscopía de Barrido de Sonda
SWV	Voltamperometría de Onda Cuadrada
THF	Tetrahidrofurano
TL	Transformada de Laplace
WE	Electrodo de Trabajo

Parte I – GENERALIDADES

Capítulo I

INTRODUCCIÓN



La cuantificación de especies fenólicas y sus derivados es sumamente importante tanto en muestras farmacológicas, en tecnología de los alimentos, en estudios de interés ambiental y otros. Es necesario contar con técnicas para la cuantificación de estas especies que sean selectivas, preferentemente portables y con capacidad de automatización, para permitir el análisis sistemático de muestras complejas. A tal fin se planteó como objetivo general de esta tesis el desarrollo de un sensor electroquímico para la cuantificación de especies fenólicas basado en la modificación de la superficie de un electrodo con películas orgánicas. La presencia de la membrana orgánica permitiría contrarrestar los inconvenientes que existen al cuantificar estas especies en fase acuosa, detallados más adelante en la Sección I.1.3.5. Además, la membrana proporciona un medio orgánico reducido donde las

especies fenólicas, y sus productos de reacción, podrían difundir sin afectar la superficie activa del electrodo. Este tipo de modificación condujo al desarrollo de dos grandes líneas de trabajo en que se puede dividir la presente tesis. En primer lugar fue necesario desarrollar modelos matemáticos de mecanismos de reacción de distinta complejidad, que explicasen las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de electrodos. El objetivo de esta línea de trabajo fue establecer y caracterizar un mecanismo de reacción que explicase el sistema experimental a desarrollar, compuesto por un electrodo modificado con una membrana orgánica empleado para cuantificar especies fenólicas. Si bien está claro que la transferencia electrónica transcurre en la superficie del electrodo, esta reacción consume o genera especies cargadas dentro de la membrana orgánica, por lo que también se debe estudiar la manera en que se restablece el equilibrio de cargas en la película. Además, el mecanismo de reacción se propone con el objetivo de entender cómo optimizar la señal analítica mediante una metodología fundamentada en aspectos conceptuales del mecanismo de reacción, y no en una estrategia sistemática basada en prueba y error. A tal fin se estudió en profundidad el comportamiento de mecanismos de reacción de complejidad creciente, donde se incorporaron progresivamente reacciones que complicaban la respuesta obtenida e incrementaban la cantidad de parámetros a analizar. La segunda línea de trabajo implicó el diseño de la membrana orgánica y el sensor, y la realización de experimentos en el área de electroquímica y otras áreas de análisis con diversos analitos. A partir de los datos experimentales se buscó comprobar la efectividad del sensor diseñado para cuantificar los analitos mencionados, y evaluar los mecanismos de reacción estudiados a fin de proponer un esquema de reacción para el sistema experimental.

A continuación, en la Sección I.1, se detallan las características de las especies que se desea analizar, para conocer qué parámetros fisicoquímicos permitirán incrementar la sensibilidad y selectividad del análisis. También se presentan las técnicas empleadas comúnmente para cuantificar las mismas. Luego, en la Sección I.2, se desarrolla una introducción a la Electroquímica y sus fundamentos, y se describen las técnicas específicas que se emplearon en este trabajo de tesis.

I.1 Compuestos Fenólicos: características generales

I.1.1 Características fisicoquímicas

Los compuestos fenólicos (CF) son un complejo grupo de sustancias de origen vegetal o sintético, que en el primer caso son generados por las plantas parcialmente como respuesta a presiones ecológicas y fisiológicas tales como el ataque de patógenos e insectos, la radiación UV y lesiones [1–4]. Estos compuestos tienen un rol importante en el crecimiento y la reproducción, brindando protección contra patógenos y predadores [5], además contribuyen en las características sensoriales y el color de frutas y verduras [6].

La estructura básica de los CF se compone de un anillo aromático y uno o más grupos hidroxilos [7], Figura I-1. Dentro del grupo de los CF, las estructuras pueden comprender desde una molécula fenólica individual hasta un polímero complejo de alto peso molecular. En la actualidad se han registrado más de 8000 CF diferentes, como sustancias que se encuentran naturalmente en plantas [8,9].

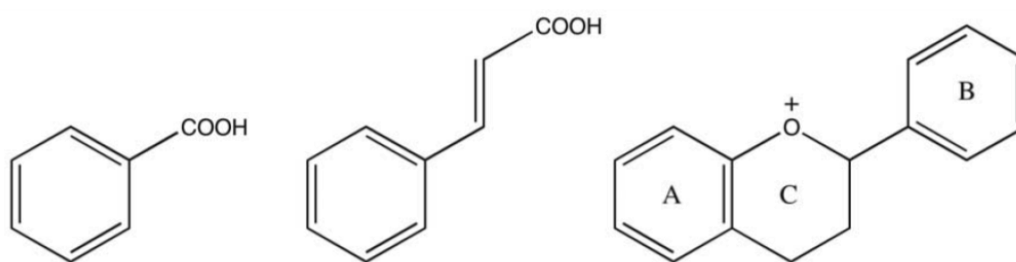


Figura I-1: Estructuras básicas de ácidos fenólicos y flavonoides. De izq. a der.: ácidos hidroxibenzoicos, ácidos hidroxicinámicos, flavonoides [10].

Los CF vegetales se pueden clasificar como fenoles simples o polifenoles de acuerdo al número de unidades fenólicas en la molécula. Los dos grupos principales de polifenoles son los ácidos fenólicos y los flavonoides [11]. Los ácidos fenólicos pueden ser clasificados en ácidos benzoicos y sus derivados y ácidos cinámicos y sus derivados. Las principales subclases de flavonoides son los flavanoles (catequinas y compuestos relacionados), flavonoles (quercetina y sus glucósidos relacionados), flavonas (apigenina y luteolina), flavanonas (naringina) e isoflavonas (genisteína y daidzeína) [11]. Todos ellos están presentes en la naturaleza principalmente como estructuras glucosídicas [12].

La capacidad antioxidante de los CF depende de su estructura, particularmente el número y la posición de los grupos hidroxilos y la naturaleza de las sustituciones en los anillos aromáticos [13]. Esta capacidad se basa en su habilidad de eliminar los radicales libres, donar protones o electrones, o quelar cationes metálicos [14,15]. La estructura de los compuestos fenólicos es un determinante clave de su actividad de eliminación de radicales y quelación de metales, y esto se conoce como relación estructura/actividad. En el caso de los ácidos fenólicos, por ejemplo, la actividad antioxidante depende de los números y las posiciones de los grupos hidroxilo en relación con el grupo funcional carboxilo [16,17]. Los flavonoides por su parte poseen una relación estructura/actividad generalmente más complicada que la de los ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinámicos debido a la relativa complejidad de sus moléculas.

I.1.2 Áreas de interés

Los CF comprenden un amplio grupo de químicos bioactivos con diversas funciones biológicas, lo cual permite que sean empleados para diversas aplicaciones como se verá a continuación.

I.1.2.1 Alimentos

Los CF presentan muchos beneficios sobre la salud vinculados a su acción antioxidante (antialérgicos, antimicrobianos, vasodilatadores). Esa capacidad ha permitido su uso para la prevención de enfermedades cardíacas [18–20], reducir inflamaciones [21–23], disminuir la incidencia de cánceres [24–27] y diabetes [28,29], así también como para reducir las tasas de mutagénesis en células humanas [24,30,31]. Los alimentos de origen vegetal, es decir frutas, granos de cereal, legumbres y verduras, y las bebidas como té, café, jugos de fruta y cacao, son la principal fuente de CF en la dieta humana [10]. La protección otorgada por el consumo de productos vegetales está principalmente asociada con la presencia de CF en estos productos. Es importante destacar que estos beneficios dependen de la absorción y el metabolismo de los CF [32], los cuales están determinados por su estructura, incluyendo su conjugación con otros CF, el grado de glicosilación/acilación, su tamaño molecular y solubilidad [5]. El sitio primario de metabolismo depende de la dosis. Las dosis más pequeñas se metabolizan en la

mucosa intestinal con el hígado desempeñando un papel secundario, mientras que las dosis más grandes se metabolizan en el hígado [33]. Estas biotransformaciones enzimáticas, que generalmente resultan en la conjugación de grupos hidroxilo, producen metabolitos que tienen una actividad antioxidante reducida [34,35].

1.1.2.2 Contaminación y toxicidad

Si bien en la Sección I.1.1 se dijo que los CF son de origen principalmente vegetal, existe otro grupo de CF que son de origen antropogénico. Este grupo de CF ejerce efectos tóxicos sobre el ambiente y los seres vivos, algunos ejemplos son los clorofenoles, nitrofenoles, metilfenoles y aminofenoles. Estos compuestos de origen antropogénico existen en el ambiente debido a la actividad de las industrias químicas, petroleras, farmacéuticas, entre otras. Los compuestos penetran los ecosistemas como resultado del drenaje de las aguas residuales municipales o industriales a las aguas superficiales [36]. Además, la presencia de fenoles en el medio ambiente proviene de la producción y el uso de numerosos pesticidas, en particular fenoxi-herbicidas como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) [37] o el ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) y también biocidas fenólicos como el pentaclorofenol (PCP) [38], dinoseb o pesticidas de diariléter [39]. Por otra parte, algunos fenoles también pueden formarse como resultado de procesos naturales, como la formación de hidroxibenceno y p-cresol durante la descomposición de la materia orgánica o la síntesis de fenoles clorados por hongos y plantas [40].

La toxicidad de los CF está relacionada con dos procesos principales, la toxicidad no específica relacionada con la hidrofobicidad del compuesto y la formación de radicales libres y especies reactivas de oxígeno [41]. La penetración de los CF al organismo se relaciona con la difusión del compuesto a través de la membrana celular. La hidrofobicidad afecta a la solubilidad del fenol en las fracciones celulares y, por lo tanto, la posibilidad de interacción del compuesto con estructuras específicas de células y tejidos. Por ejemplo, el aumento de la hidrofobicidad de los clorofenoles está relacionado con el creciente número de átomos de cloro que aumenta la toxicidad del compuesto individual [42]. La fuerza de la influencia tóxica del compuesto también proviene de la localización del sustituyente. Por ejemplo, un átomo de cloro sustituido en posición *-orto* en la molécula de fenol disminuye su toxicidad y la sustitución *-meta* aumenta la acción

tóxica del compuesto. Los fenoles, luego de penetrar en la célula, experimentan una transformación activa, principalmente en la participación de oxidasas dentro del citocromo P450. A veces, los procesos de transformación conducen a un aumento de la toxicidad de los compuestos individuales por la formación de metabolitos electrofílicos que pueden unirse y dañar al ADN o a las enzimas. La influencia nociva de los fenoles y sus derivados se refiere a toxicidad aguda, cambios histopatológicos, mutagenicidad y carcinogenicidad [43].

1.1.2.3 Otras aplicaciones

Los CF poseen además muchas aplicaciones industriales gracias a sus propiedades, por ejemplo como colorantes naturales. Extractos de CF se emplean para otorgar color a alimentos como así también a materiales como textiles, pinturas, cerámicos y otros [44–46].

Otra aplicación de los CF es como conservadores de alimentos. Los antioxidantes sintéticos, como el hidroxianisol butilado (BHA), el hidroxitolueno butilado (BHT) y la tertbutilhidroquinona (TBHQ), se han utilizado ampliamente como antioxidantes en los alimentos, pero existen preocupaciones sobre la seguridad de su uso, lo cual ha llevado a un creciente interés en el uso de antioxidantes naturales [47]. Como los antioxidantes sintéticos son en realidad CF sustituidos, gran parte de la investigación en antioxidantes naturales se ha centrado en CF, en particular los flavonoides y los ácidos hidroxicinámicos [48]. Las actividades antioxidantes de los CF extraídos de diferentes fuentes se han estudiado en varios alimentos y sistemas de modelos alimentarios [13].

El uso de CF en la industria cosmética también ha ganado popularidad ya que estos pueden proteger y curar la piel [49–51]. En comparación con los productos cosméticos sintéticos, los productos herbales son suaves y biodegradables [52] y tienen actividades biológicas y terapéuticas. El uso de cosmecéuticos para el cuidado de la piel, para mejorar la apariencia de la piel y para tratar varias afecciones dermatológicas, reúne las ventajas de los productos cosméticos y farmacéuticos para aplicarlas de manera simultánea, por lo que su consumo ha aumentado drásticamente en los últimos años [53]. El uso de CF en las formulaciones aprovecha las propiedades antioxidantes, antimicrobianas y

antiinflamatorias de estos compuestos, y además de sus efectos antienviejimiento y el hecho de que pueden permear a través de la barrera de la piel [54].

I.1.3 Métodos de análisis de compuestos fenólicos

Los pasos más importantes para el análisis de CF son la preparación de la muestra y la extracción. Dependiendo de la muestra de la que se parte existe una gran variedad de métodos para la extracción de CF, muchos de los cuales emplean solventes orgánicos o inorgánicos, y su efectividad depende en gran manera de parámetros como la temperatura, el tiempo de extracción, la relación solvente/muestra, entre otros [10]. A continuación, se realiza la clasificación y cuantificación, para lo cual se suelen emplear métodos de espectrofotometría, cromatografía gaseosa (GC), cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC) o electroforesis capilar (EC) [10]. Sin embargo, la cuantificación de varios grupos estructurales fenólicos continúa siendo un asunto complicado [55,56], relacionado además a la gran cantidad de estructuras conocidas actualmente de CF que refleja la complejidad de estos compuestos. Este hecho dificulta la identificación completa de todos los CF debido a que muchos de ellos no se encuentran disponibles comercialmente como estándares, haciendo necesario el uso de técnicas como la EC y especialmente la HPLC con arreglo de diodos, la espectroscopía de masas y la detección electroquímica para la identificación y la separación de CF en muestras complejas [12]. Esto indica que existe un gran campo de aplicación para el desarrollo de métodos de cuantificación basados en el tipo de grupo fenólico [57].

I.1.3.1 Ensayos espectrofotométricos

Estos ensayos constituyen técnicas relativamente sencillas. Los métodos de Folin-Denis y Folin-Ciocalteu fueron por muchos años los dos ensayos espectrofotométricos más empleados para medir la cantidad total de CF en una muestra [58,59]. En ambos métodos, una reacción de reducción, empleando reactivos con tungsteno y molibdeno [60], generaba un producto que en presencia de CF tenía un color azul con un amplio espectro de absorción alrededor de los 760 nm. Sin embargo, existía la complicación de que no eran técnicas específicas, ya que los reactivos reaccionaban con otras sustancias también, como ácido ascórbico, aminas aromáticas y azúcares [61].

Otras opciones son los métodos colorimétricos, que permiten cuantificar el contenido total de CF, de flavonoides, proantocianidina y taninos hidrolizables. Si bien las técnicas colorimétricas para determinar CF son simples y económicas, sólo brindan una estimación de las concentraciones de los CF por encima de un cierto nivel mínimo y no los cuantifican individualmente [10]. Sin embargo, son técnicas que pueden ser útiles para un examen rápido y relativamente económico de un gran número de muestras [55].

1.1.3.2 Cromatografía gaseosa

La GC se emplea para la separación, identificación y cuantificación de CF como ácidos fenólicos [62], taninos condensados [63] y flavonoides [64]. Las principales preocupaciones del análisis con GC, no aplicables a las técnicas de HPLC, son la derivatización y la volatilidad de los CF. Con GC, la cuantificación de CF a partir de muestras alimentarias puede implicar pasos de limpieza como la eliminación de lípidos del extracto, la liberación de CF de los enlaces con glucósidos y ésteres en medios enzimáticos [65], alcalinos [66] y ácidos [67] y etapas químicas de modificación, como la transformación a derivados más volátiles [57].

El uso de un detector de ionización de llama (FID) es el método más común para detectar CF, aunque recientemente se ha incorporado la espectroscopía de masas (MS) como método de detección [68]. Como era de esperar, se ha comprobado que la GC provee una mejor sensibilidad y selectividad cuando se combina con MS [55].

1.1.3.3 Cromatografía líquida de alto desempeño

La HPLC es la técnica preferida tanto para la separación como para la cuantificación de CF [69]. Sin embargo, existen varios factores que afectan el análisis de CF por HPLC, los cuales incluyen la purificación de muestras, la fase móvil, los tipos de columna y los detectores [60]. Comúnmente, para el análisis mediante HPLC de los CF purificados se emplea una columna C18 de fase inversa (RP-C18), un detector de matriz de fotodiodos (PDA) y solventes orgánicos polares acidificados [55]. Normalmente, la sensibilidad y la detección por HPLC se basa en la purificación de los CF y la preconcentración.

La etapa de purificación incluye la eliminación de los compuestos interferentes del extracto crudo con solventes particionables y el uso de cromatografía en columna abierta o un proceso de adsorción/desorción [10]. Luego, se emplean fases móviles orgánicas, como acetonitrilo y metanol. Es recomendable mantener el pH de la fase móvil en el rango de 2 a 4 para evitar la ionización de los CF durante la identificación [10].

La etapa de identificación se suele llevar a cabo con detectores del rango ultravioleta-visible (UV-VIS) y de matriz de fotodiodos (PDA) en longitudes de onda de 190–380 nm [70,71]. Otras técnicas empleadas son fluorimetría (FLD) [72], matrices colorimétricas [73], PDA junto con fluorescencia [74] y técnicas de detección de reacción química [75]. Para la caracterización estructural y la confirmación de distintos CF se han empleado además los detectores de MS acoplados a un HPLC [76,77], MS por ionización con electrospray (ESI-MS) [78,79], MS por desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-MS) [80,81], MS por bombardeo rápido de átomos (FAB-MS) [82,83] y MS por impacto de electrones [83].

1.1.3.4 Otros métodos para cuantificación

La electroforesis capilar (EC) es una técnica de alta resolución llevada a cabo con una solución de iones en una columna capilar estrecha. Es adecuada para identificar compuestos cargados de bajo y mediano peso molecular de forma rápida y eficiente con alta resolución y tiene bajos requisitos de volumen de muestra y reactivo [84]. Existen pocos estudios sobre el uso de EC para separar e identificar CF en productos de origen vegetal [85–89]. La cromatografía electrocinética micelar (MEKC), la electrocromatografía capilar (CEC) y la electroforesis de zona capilar (CZE) acopladas a detección UV, y detección electroquímica o de MS son las técnicas más utilizadas entre los diferentes tipos de separación por EC [90,92].

1.1.3.5 Electroquímica

Se han empleado diferentes técnicas electroquímicas para evaluar la capacidad antioxidante de CF. El potencial eléctrico de oxidación del compuesto analizado está relacionado conceptualmente con su capacidad antioxidante esperada. Dentro de las técnicas electroquímicas, la Voltamperometría Cíclica (CV,

del inglés Cyclic Voltammetry) se ha adaptado para la evaluación de la capacidad reductora total de antioxidantes de bajo peso molecular en plasma [93], homogeneizados de tejidos [94,95], y extractos vegetales [96]. La capacidad reductora se analiza desde tres parámetros que se obtienen de las curvas voltamperométricas: (a) el potencial de oxidación, que refleja la capacidad reductora específica; (b) la intensidad de la corriente anódica o de oxidación; y (c) el área bajo la curva de corriente anódica [97]. De estos parámetros, los puntos (b) y (c) están relacionados con la concentración de la especie de interés. Sin embargo, en muestras biológicas y vegetales por lo general se encuentra presente más de un componente, por lo que estos parámetros suelen estimar la capacidad reductora total [97].

En este contexto, la metodología CV permite la detección rápida de los perfiles electroquímicos de las muestras. Además, el perfil CV se puede obtener en medio acuoso o en solventes orgánicos como acetonitrilo, agua/acetonitrilo y mezclas de acetonitrilo/metanol, siempre que haya componentes rédox activos y suficientes electrolitos en la solución para soportar reacciones rédox en la superficie del electrodo [97]. Esta modificación permite la cuantificación de componentes solubles en lípidos [98].

Los ensayos basados en las propiedades electroquímicas de la muestra no requieren el uso de compuestos reactivos, ya que se basan en el comportamiento electroquímico y, en consecuencia, en sus propiedades fisicoquímicas [97]. Además, se pueden determinar muestras turbias y/o de colores intensos sin necesidad de preparación previa de la muestra. Sin embargo, la deficiencia de estas metodologías está relacionada con el hecho de que algunos antioxidantes biológicamente relevantes (por ejemplo, glutatión, cisteína y otros compuestos que contienen tioles) muestran baja respuesta cuando se emplean electrodos de carbono vítreo. En este caso, es necesario emplear electrodos de otros materiales como Au o Hg para la medición de glutatión [95]. Cabe destacar además una limitación práctica importante, relacionada al hecho de que el electrodo de trabajo debe limpiarse con frecuencia para eliminar los residuos de muestra de su superficie luego de efectuada una medición y así mantener su sensibilidad. La causa de este inconveniente es que la oxidación electroquímica de estas especies en solución acuosa genera

habitualmente depósitos de polímeros no conductores en la superficie del electrodo que ocasionan la pérdida de la señal de oxidación [99,100]. Esto constituye un verdadero inconveniente cuando se desean analizar especies fenólicas mediante técnicas electroquímicas, problema que se acentúa a medida que se incrementa la concentración de los mismos [10]. Por esta razón, en muchos casos se considera que es inútil tratar de implementar técnicas electroquímicas para cuantificar estas especies sobre la superficie de electrodos de platino [101] o carbono vítreo [102–104]. Una posibilidad considera el empleo de electrodos de pasta de carbono [105,106], electrodos modificados [107–111], o bien de trabajar en soluciones orgánicas, debido a que en ellas se disuelven mejor los productos de la reacción electroquímica [10,112,113]. No obstante, el empleo de medios orgánicos involucra otro tipo de complicaciones vinculadas a la baja conductividad del medio, el gran volumen de residuos orgánicos que se genera y, sobre todo, a que los sistemas de análisis en fase orgánica son difíciles de adaptar a sensores comerciales.

Como se mencionó al inicio del capítulo, el objetivo general de esta tesis es desarrollar un sensor electroquímico para la cuantificación de CF basado en la modificación de la superficie del electrodo con películas orgánicas. Hasta este punto se ha presentado una breve introducción sobre qué son los CF, sus usos y cuáles técnicas se emplean actualmente para su análisis. A continuación se va a profundizar en la descripción de los fundamentos de las técnicas electroquímicas en general y de las técnicas de análisis seleccionadas para este trabajo en particular. Dado que otro objetivo planteado es evaluar la capacidad del sensor desarrollado para cuantificar diferentes especies fenólicas, se presenta a continuación una introducción a la Electroquímica, a las técnicas específicas que se emplearon y la información que brinda cada una en el análisis de especies electroactivas.

1.2 Técnicas Electroquímicas

La Electroquímica es una rama de la Química interesada en la interrelación entre procesos eléctricos y químicos. Sus áreas de incumbencia son amplias, abarcando distintos fenómenos (por ejemplo, electroforesis y corrosión), dispositivos (sensores electroanalíticos, baterías y celdas de combustible), y

tecnologías (electrodeposición de metales) [114]. En este trabajo se la emplea como herramienta analítica para estudiar los sistemas químicos de interés.

Las técnicas electroquímicas permiten estudiar la interacción entre electricidad y química, es decir las medidas de cantidades eléctricas, como corriente, potencial, o carga, y su relación con parámetros químicos [115]. En química inorgánica, por ejemplo, el proceso químico resultante suele ser la oxidación o la reducción de una especie electroactiva a causa de su interacción con la superficie del electrodo [116].

Para aclarar la diferencia entre un proceso químico y uno electroquímico, se puede considerar la reducción de ferrocenio (Fc^+), Figura I-2. La especie Fc^+ se puede reducir a ferroceno (Fc) con un reductor químico, como cobalto $2+$ (Co^{2+}), según la siguiente reacción [116]:



o se puede reducir sobre la superficie de un electrodo según:



El primer caso se trata de un proceso químico. Se transfiere un electrón de Co^{2+} a Fc^+ ya que el orbital molecular desocupado más bajo de Fc^+ se encuentra en un nivel energético menor que el electrón en el orbital molecular ocupado más alto de Co^{2+} . Bajo estas condiciones, la transferencia de un electrón es termodinámicamente favorable y la diferencia entre los niveles de energía es la fuerza impulsora de la reacción [116].

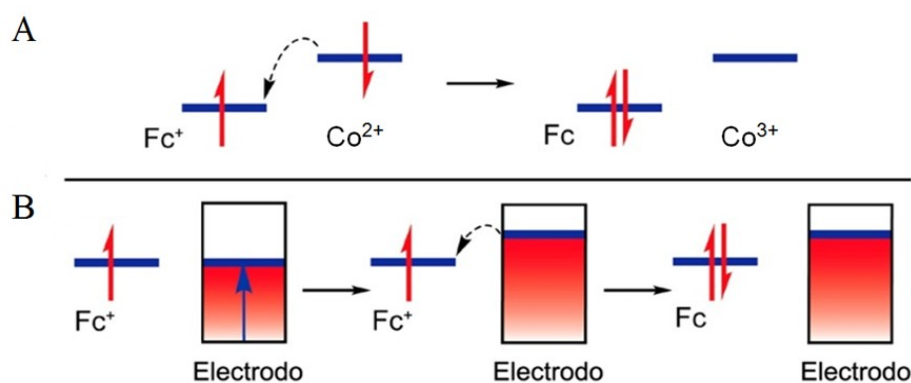


Figura I-2: Reducción de Fc^+ a Fc , reacción en medio homogéneo (A) y en medio heterogéneo (B) [117].

El segundo caso se trata de una reducción electroquímica. En contraste con muchas reacciones químicas donde la transferencia de electrones se lleva a cabo en una solución, los procesos electroquímicos ocurren en la interfase electrodo/solución, por lo que se considera que ocurren en medios heterogéneos [115]. La transferencia de electrones en este caso obtiene su fuerza impulsora de una fuente de alimentación externa, por ejemplo, un potencióstato. El voltaje aplicado al electrodo modula la energía de los electrones en él. Una vez que se supera el nivel energético del orbital desocupado más bajo de Fc^+ , la transferencia del electrón desde el electrodo hacia Fc^+ se hace termodinámicamente favorable [116].

Un aspecto a destacar de la Electroquímica es la simplicidad con la que se puede modificar la fuerza impulsora de una reacción, y la facilidad con la que se pueden obtener los parámetros termodinámicos y cinéticos de un sistema dado [116]. A tal fin, existe una gran diversidad de técnicas electroquímicas. El tipo de técnica utilizada determina la función de potencial que se aplica, y por lo tanto el tipo de respuesta obtenida. Las técnicas de potencial controlado (potenciostáticas) estudian los procesos de transferencia de carga en la interfase electrodo/solución, y se basan en situaciones dinámicas. Antes de profundizar en estas técnicas, es necesario conocer algunos aspectos relacionados al experimento, los cuales se exponen a continuación. El arreglo experimental para trabajar con cualquier técnica electroquímica consiste básicamente en una celda electroquímica, dentro la cual se coloca la solución electrolítica en la que se encuentra presente el analito a medir, y un arreglo de electrodos. Este último se conecta con un equipo (potenciostato) que genera la función de potencial a aplicar y que posee además un sistema de adquisición de datos.

I.2.1 Celda electroquímica

El recipiente empleado para realizar los experimentos se denomina celda electroquímica. En la Figura I-3 se muestra una representación esquemática de una celda electroquímica. Las siguientes secciones describen el papel de cada componente y explican cómo ensamblar una celda electroquímica para recopilar datos durante los experimentos electroquímicos.

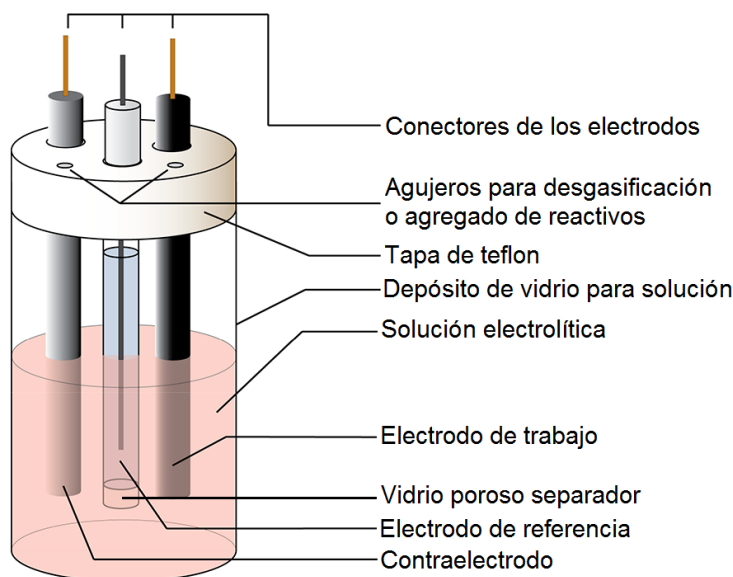


Figura I-3: Representación esquemática de una celda electroquímica [116].

I.2.2 Solución electrolítica

A medida que se produce la transferencia de electrones en la interfase electrodo/solución durante un experimento electroquímico, la neutralidad eléctrica se mantiene a través de la migración de iones en solución. A medida que los electrones se transfieren del electrodo al analito, los iones se mueven en la solución para compensar la carga y cerrar el circuito eléctrico. Comúnmente se disuelve una sal inerte en el solvente, llamada electrolito de soporte, para ayudar a disminuir la resistencia de la solución. La mezcla del solvente y el electrolito de soporte se denomina comúnmente *solución electrolítica*.

I.2.2.1 Solvente

Un buen solvente tiene las siguientes características: es líquido a temperaturas experimentales, permite que el analito se disuelva completamente, permite trabajar con altas concentraciones del electrolito soporte, es estable frente a la oxidación y la reducción en el intervalo de potencial del experimento, no tiene reacciones perjudiciales con el analito o con el electrolito soporte, y puede ser purificado apropiadamente. En la Figura I-4 se muestran los intervalos de potencial de estabilidad de algunos solventes comunes utilizados en electroquímica inorgánica, expresados con respecto a un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE).

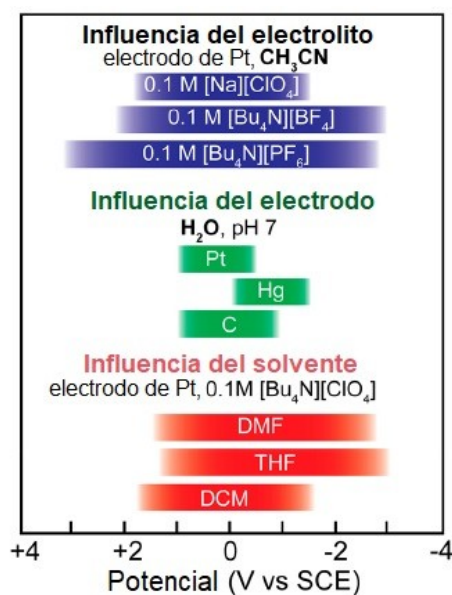


Figura I-4: Ancho del intervalo electroactivo. El electrolito, el solvente y la naturaleza del electrodo de trabajo influyen en el intervalo de potencial que se puede usar para un experimento electroquímico [114,118].

1.2.2.2 Electrolito soporte

Un buen electrolito soporte tiene las siguientes características: es altamente soluble en el disolvente elegido, es química y electroquímicamente inerte en las condiciones del experimento, y se puede purificar. Aunque depende del tipo de experimento, generalmente se requieren concentraciones de electrolito soporte cercanas a 0.1 M para aumentar la conductividad de la solución. A medida que se producen reacciones de transferencia de electrones en los electrodos, el electrolito soporte migra para equilibrar la carga y completar el circuito eléctrico. La conductividad de la solución depende de la concentración y el tipo de sal disuelta. Las soluciones sin electrolito soporte comúnmente son resistivas ya que las especies electroactivas generalmente serían las únicas especies cargadas con posibilidad de migrar para proseguir con la transferencia de carga electroquímica.

De esta forma, el uso de concentraciones de electrolito soporte relativamente altas permite minimizar el desplazamiento por migración de los analitos. El movimiento del analito hacia y desde la superficie del electrodo está afectado por tres modos de transporte de masa: convección, migración y difusión. Una especie que se mueve por convección está bajo la acción de fuerzas mecánicas (por ejemplo, agitación o vibraciones). En la migración, el soluto iónico se mueve por la acción de un campo eléctrico (por ejemplo, los iones positivos son atraídos

por los electrodos negativos). La difusión surge de una diferencia de concentración entre dos puntos dentro de la celda electroquímica; este gradiente de concentración da como resultado el movimiento del analito desde áreas de alta concentración hacia áreas de baja concentración. Comúnmente los tratamientos teóricos y modelos excluyen la migración y la convección del analito. Para garantizar que estos mecanismos de transporte de masa se minimicen, la convección se reduce por la ausencia de agitación o vibraciones, y la migración se minimiza mediante el uso de un electrolito soporte en alta concentración [114]. La alta concentración de electrolito en relación con la concentración de analito asegura que sea estadísticamente más probable que, para lograr el equilibrio iónico, el electrolito soporte migre a la superficie del electrodo, en lugar de la especie electroactiva.

1.2.3 Electroodos

En una celda electroquímica, la función de potencial se aplica desde la fuente externa a través de los electrodos. Además, los electrodos conducen el flujo de electrones (corriente) resultante de las reacciones de transferencia de carga que se producen en su superficie.

Una configuración típica de experimentos electroquímicos es la de tres electrodos, los cuales se denominan: electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia. Mientras la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, el electrodo de referencia se usa para controlar con precisión el potencial aplicado al electrodo de trabajo en relación con una reacción de referencia estable.

1.2.3.1 Electrodo de trabajo

Sobre la superficie del electrodo de trabajo (WE, del inglés Working Electrode) ocurre la reacción electroquímica de interés. Para esto, se emplea un potenciostato que controla el potencial aplicado al WE en función del potencial del electrodo de referencia. En muchos casos, la superficie electroactiva del WE se compone de un material inerte para la reacción de transferencia de carga que se desea estudiar en el intervalo de potencial de interés, por ejemplo platino, carbono vítreo, pasta de carbono, oro. El tipo de electrodo puede variar de un experimento a

otro para proporcionar diferentes intervalos de potencial de trabajo, o bien para reducir/promover la adsorción en su superficie de las especies de interés (ver ejemplos de la Figura I-4). Debido a que el evento electroquímico de interés ocurre en la superficie del WE, es imperativo que se establezcan protocolos de limpieza y preparación de su superficie de manera que se obtengan respuestas reproducibles.

Los diferentes materiales de los electrodos también pueden conducir a distintas respuestas electroquímicas, por ejemplo, comúnmente se observa que las velocidades de transferencia de electrones difieren sustancialmente entre los diferentes tipos de electrodos. También ocurre que la adsorción de una especie se produce con más fuerza en ciertos materiales de electrodo que en otros, o en algunos casos se produce una reactividad específica de los electrodos con ciertos sustratos [119].

1.2.3.2 Electrodo de referencia

El electrodo de referencia (RE, del inglés Reference Electrode) posee un potencial de equilibrio bien definido y estable. Se utiliza como punto de referencia contra el cual se puede medir el potencial de otros electrodos en una celda electroquímica. Por lo tanto, el potencial aplicado es típicamente reportado como “vs” una reacción de referencia específica. Hay algunos ensambles de RE de uso común (y generalmente disponibles comercialmente) que tienen un potencial de electrodo independiente del electrolito usado en la celda. Algunos electrodos de referencia comunes que se utilizan en medios acuosos son el electrodo de calomel saturado (SCE), el electrodo de hidrógeno estándar (SHE) y el electrodo de AgCl|Ag. Comúnmente se emplean electrodos de referencia basados en el par $Ag^+|Ag$. Estos últimos consisten en un alambre de plata en una solución que contiene una sal Ag^+ , típicamente Ag_2SO_4 o $AgCl$, las cuales son sales poco solubles. Generalmente, estas sales se encuentran formando un depósito alrededor del alambre de Ag, dentro de un tubo de vidrio y en cuyo extremo se encuentra un vidrio poroso o un polímero semipermeable que lo separa de la solución de estudio, Figura I-3. Si se tiene en cuenta que el valor de la actividad de las especies sólidas es unitario, lo único que puede modificar su potencial de referencia es la concentración del anión que interviene en la hemicupla redox. Por este motivo, el tubo del electrodo de referencia se llena con una solución saturada (o bastante concentrada) de una sal

soluble como Na_2SO_4 o KCl con el mismo tipo de anión que la sal poco soluble que se deposita alrededor de Ag . De este modo se asegura que los pequeños cambios que ocurran durante el estudio de reacciones electroquímicas en el WE no afecten al potencial del RE. Existen tablas de conversión que permiten la referenciación de los datos obtenidos con un electrodo de $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ a otros tipos de electrodos de referencia para diversas combinaciones de sal, disolvente y concentración de plata [120].

1.2.3.3 Contraelectrodo

Cuando se aplica un potencial al WE de manera que pueda ocurrir una reducción (u oxidación) del analito, la corriente comienza a fluir. El propósito del contraelectrodo (CE) es cerrar el circuito eléctrico y evitar que se despolarice el electrodo de referencia al impedir que circule corriente en él. La corriente se registra como un flujo de electrones entre el WE y el CE. Para garantizar que la cinética de la reacción que se produce en el contraelectrodo no inhiba a las que ocurren en el WE, la superficie activa del CE generalmente es mucho mayor que el área activa del WE. Como material de CE se usa típicamente un alambre o disco de platino, aunque también están disponibles CE a base de carbono [118]. Al estudiar una reducción en el WE, se produce una oxidación en el CE. Por lo tanto, el CE debe ser elegido para ser lo más inerte posible.

1.2.4 Adquisición de datos

Como se vio en el ejemplo al inicio de la Sección 1.2, el potencial del electrodo se emplea para regular una reacción de transferencia de electrones y la corriente resultante es registrada. Esta corriente, denominada *faradaica*, refleja la tasa a la que los electrones se mueven a través de la interfase electrodo/solución, es decir la velocidad a la que se produce la reacción de transferencia de carga [115]. El potencial se puede mantener constante durante todo el experimento o puede variarse con el tiempo de una manera predeterminada. En cualquiera de estos casos, la corriente que circula por el sistema se mide como una función del tiempo o del potencial [114]. El gráfico resultante corriente–potencial se conoce como *voltamperograma* y muestra la señal de corriente, en el eje de las ordenadas, versus la función de potencial aplicado, en el eje de las abscisas. La forma exacta y la

magnitud de la respuesta voltamperométrica está gobernada por los procesos involucrados en la reacción de electrodo.

1.2.4.1 Señal de fondo

Una vez que todos los componentes de la celda electroquímica se ensamblan, el siguiente paso consiste en el registro de los voltamperogramas. Antes de agregar las especies electroactivas a la solución electrolítica, al aplicar una función de potencial comúnmente se observa una pequeña corriente que fluye entre los electrodos, pero no se observan características distintivas, Figura I-5 curva (a). Esta corriente de fondo suele denominarse corriente capacitiva, residual, de doble capa o no faradaica. Es una corriente que está relacionada con el cargado de la doble capa, y no con los procesos faradaicos de transferencia de carga, bajo condiciones ideales. Por otra parte, la ventana de potencial de trabajo está limitada a potenciales elevados por la oxidación del material del WE, o de aniones del electrolito soporte o del solvente. A valores bajos de potencial, la limitación está dada por la reducción de iones H^+ o de O_2 , u otros cationes del electrolito soporte o del solvente, e incluso en algunos casos del material del WE [121].

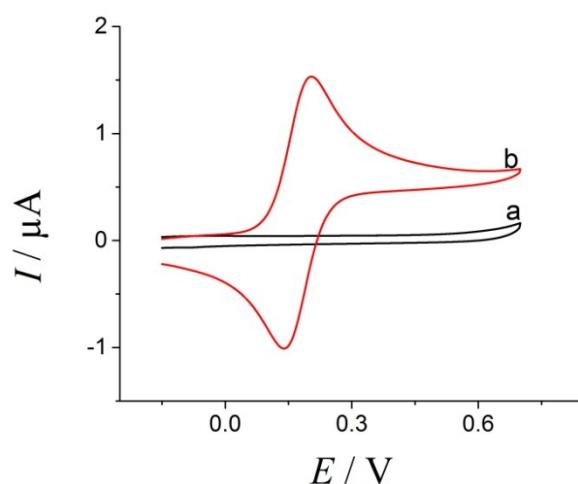


Figura I-5: Voltamperogramas cíclicos obtenidos a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ en solución reguladora de pH Britton Robinson pH 7, curva (a), y en la misma solución pero con agregado de ferrocenmetanol, curva (b).

La señal de fondo es esencial para verificar que los componentes de la celda estén en buenas condiciones antes de agregar el analito, que no haya impurezas en la solución que afecten la señal de interés, así como para cuantificar la corriente capacitiva y tenerla en cuenta al momento de analizar los voltamperogramas

obtenidos en presencia del analito. Esto es porque luego la corriente total será la suma de las corrientes faradaicas y no faradaicas de la solución problema y la solución blanco [115].

1.2.4.2 Registro del voltamperograma

Una vez consideradas todas las precauciones mencionadas, se pueden realizar los experimentos. Los electrodos se conectan al potenciostato, y los parámetros experimentales se seleccionan a través de un Software que controla al potenciostato y que permite adquirir datos del experimento tales como corriente y potencial, entre otros. Los parámetros experimentales a definir dependen de la técnica electroquímica con la que se lleva a cabo el experimento. Algunos de estos parámetros son el intervalo de potencial, la velocidad de barrido del potencial, la cantidad de segmentos en los que se hace el barrido, etc.

A continuación, se explican las nociones básicas de las técnicas electroquímicas empleadas en esta tesis. El objetivo de estas técnicas de potencial controlado es obtener una respuesta de corriente que esté relacionada con la concentración del analito de interés [115]. De este modo, en primer lugar se presentan los procesos que determinan el valor de la corriente y luego se continúa con la explicación de cada técnica.

1.2.5 Procesos faradaicos

Dada una cupla rédox como la presentada en la ecuación I-3, las reacciones de reducción u oxidación ocurrirán cada una en una región de potencial donde la transferencia del electrón sea termodinámica o cinéticamente favorable, como se explicó en la Sección I.2. El potencial del electrodo se puede emplear para establecer la concentración de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, de acuerdo a la ecuación de Nernst [115], ecuación I-4.



$$E = E^{0'} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} \tag{I-4}$$

En esta última expresión $E^{0'}$ es el potencial formal de la reacción de transferencia de carga, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday, y los términos c_O y c_R se refieren a las concentraciones de las especies oxidada y reducida, respectivamente. A valores de potencial menores que $E^{0'}$ la especie O tendrá mayor tendencia a ser reducida, mientras que a mayores valores de potencial la reacción se desplazará hacia la formación de O debido a la oxidación de la especie R .

1.2.6 Transporte

El transporte es un proceso por el cual especies (como iones, átomos, moléculas y electrones), y otras cantidades (como momento de inercia y calor) se mueven de un lugar a otro. Los fenómenos más importantes de transporte comprenden la transferencia de masa, energía (calor), momento y carga. Los procesos de transporte son esenciales en electroquímica ya que la transferencia de masa y de carga acompaña a casi todos los procesos electroquímicos [121].

La transferencia de masa puede ocurrir de tres maneras diferentes y/o por una combinación de estos modos: a) migración, es decir el movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico; b) difusión, es decir el movimiento de especies a causa de un gradiente de concentración; c) convección, es decir el movimiento de especies inducido por la agitación o los gradientes de densidad. La ecuación de Nernst-Planck, ecuación I-5, relaciona el flujo unidireccional $J(x, t)$ de una especie debido a estos tres mecanismos de transporte [118].

$$J(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} - \frac{zFDc}{RT} \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} + c(x, t)V(x, t) \quad I-5$$

donde D es el coeficiente de difusión, $\partial c(x, t)/\partial x$ es el gradiente de concentración a la distancia x y al tiempo t , $\partial \phi(x, t)/\partial x$ es el gradiente de potencial, z es la carga y c la concentración de la especie electroactiva, y $V(x, t)$ es la velocidad hidrodinámica en la dirección x [115].

La difusión es el transporte de partículas debido a la diferencia local en el potencial químico [122]. El flujo J de partículas es proporcional al gradiente de

concentración que, de acuerdo a la primera ley de Fick, como se verá más adelante, corresponde al término difusional a la ecuación I-5. En este término, el factor de proporción D es el coeficiente de difusión que es inversamente proporcional al radio de las especies que difunden y a la viscosidad del medio. Este es un proceso que condiciona al gradiente de concentración que se establece en la cercanía del electrodo.

Las reacciones electroquímicas se producen en medios heterogéneos y por lo tanto se encuentran frecuentemente controladas por la difusión y, por lo tanto, dependen del valor de D . La difusión siempre se encuentra asociada a reacciones de transferencia de carga [121].

Estudiar el flujo de partículas cuando los tres mecanismos de transporte están ocurriendo simultáneamente es complicado, por lo que experimentalmente se toman previsiones para reducir la migración y la convección, de manera que el transporte ocurra sólo por difusión, como se explicó en la Sección I.2.2.2. Dado que la corriente es proporcional al flujo en la superficie del electrodo según la ecuación I-6, es posible combinar esta expresión con la ecuación I-5 para obtener la expresión general que describe la respuesta de corriente, ecuación I-7. En esta ecuación se puede apreciar que la corriente a cualquier instante de tiempo es proporcional al gradiente de concentración de las especies electroactivas.

$$I(t) = -nFAJ(0, t) \tag{I-6}$$

$$I(t) = nFAD \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} \tag{I-7}$$

En las próximas secciones se presentan las distintas técnicas electroquímicas con sus respectivas funciones de potencial, y las ecuaciones para la respuesta de corriente que se obtienen para cada una.

I.2.7 Cronoamperometría

La cronoamperometría pertenece a la familia de técnicas de escalón de potencial. El experimento consiste en el registro de la corriente faradaica, es decir la relacionada a los procesos rédox, en función del tiempo que se genera luego de

aplicar un potencial en forma de escalón, Figura I-6 (A). El potencial cambia de un valor al cual no se produce ningún proceso faradaico (E_1) a un potencial al cual sí (E_2). Consideremos por ejemplo una solución sin agitación donde se encuentra inicialmente la especie electroactiva O , sobre la cual se aplica, a través de electrodos, un escalón de potencial con un valor suficiente para que reduzca la especie O a R , ecuación I-3. La relación corriente-tiempo resultante durante este experimento se puede entender a partir de los perfiles de concentración-tiempo. Como la concentración de O (c_O) en la superficie es cero al aplicar el escalón de potencial, se establece un gradiente de concentración cerca de la superficie. Además, bajo estas condiciones la velocidad de la reacción es máxima y se alcanza un estado en que la corriente es controlada por difusión, siendo proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo [114], tal como se vio en la sección anterior, ecuación I-7. La región donde la concentración de O disminuye desde su valor en el seno hasta cero sobre la superficie del electrodo se denomina *capa difusional de Nernst*, y su espesor se representa por δ . Inicialmente, el gradiente de concentración es muy pronunciado y la capa difusional es fina, δ_1 al tiempo t_1 en Figura I-6 (B). Luego, a medida que transcurre el tiempo, la capa difusional se expande, δ_2 y δ_3 a tiempos t_2 y t_3 en Figura I-6 (B), y por lo tanto el gradiente de concentración disminuye [115].

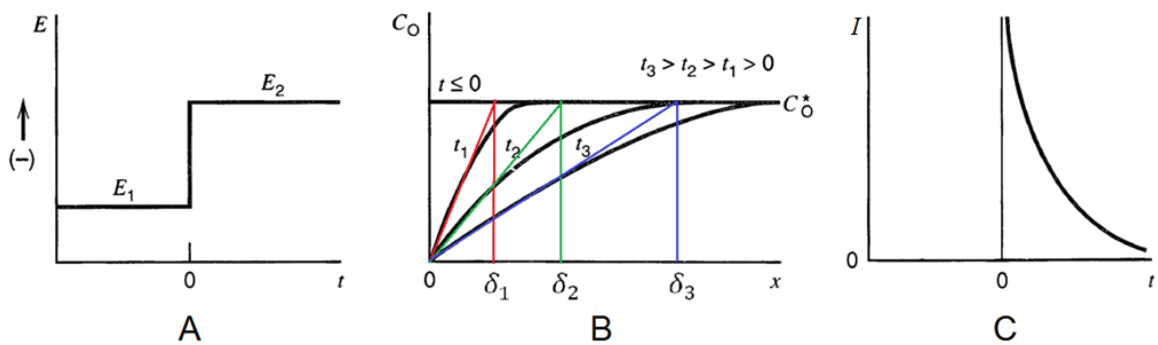


Figura I-6: Cronoamperometría. (A) Función de potencial aplicado. (B) Perfiles de concentración para diferentes tiempos. (C) Perfil de corriente en función del tiempo [114].

Las condiciones iniciales y de contorno incluyen:

a) $c_O(x, 0) = c_O^*$, es decir que a un tiempo $t = 0$ la concentración de O es uniforme a lo largo de todo el sistema y es igual a la concentración en el seno de la solución c_O^* ;

b) $c_O(0, t) = 0$ para $t > 0$, es decir que la concentración superficial de O una vez aplicado el potencial es cero;

c) $c_O(x, 0) \rightarrow c_O^*$ para $x \rightarrow \infty$, es decir que la concentración de O aumenta a medida que aumenta la distancia a la superficie del electrodo y tiende al valor c_O^* .

La resolución de las leyes de Fick para difusión lineal bajo estas condiciones resulta en un perfil de concentración dependiente del tiempo, ecuación I-8. Cuando se deriva esta ecuación respecto de x y se combina con la ecuación I-7 se obtiene la ecuación de Cottrell, que muestra que la corriente disminuye en proporción a $t^{1/2}$ y que es directamente proporcional a la concentración del analito en el seno de la solución, ecuación I-9. En esta expresión, $(\pi Dt)^{1/2}$ corresponde al espesor de la capa difusional δ .

$$c_O(x, t) = c_O^* \{1 - \text{erf}[x(4Dt)^{-1/2}]\} \quad \text{I-8}$$

$$I(t) = \frac{nFADc_O^*}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad \text{I-9}$$

Si bien la cronoamperometría es una de las técnicas más sencillas, es la más eficiente para la construcción de las curvas de calibración de sensores electroquímicos. El perfil de corriente resultante inicialmente es máximo y comienza a caer asintóticamente a medida que transcurre el tiempo, hasta alcanzar el estado estacionario. Esto ocurre porque la capa difusional luego de cierto tiempo también se mantiene constante al alcanzarse la condición de estado estacionario. Dada la ecuación I-9, la constante $It^{1/2}$ se suele denominar *comportamiento Cottrelliano*.

Una variante de esta técnica es la cronoamperometría de doble escalón de potencial, en la cual luego del primer escalón de potencial se aplica un segundo escalón para analizar la reacción electroquímica del producto generado en el primer escalón, Figura I-7 [114]. Durante un primer período τ , se produce la acumulación del producto de reducción en la región cercana al electrodo, R en ecuación I-3. Sin embargo, en la segunda fase del experimento, después de $t = \tau$, el potencial vuelve a E_1 donde sólo la forma oxidada O es estable en el electrodo. El producto R no puede coexistir allí, por lo que una gran corriente anódica fluye a medida que R comienza a reoxidarse. Luego, la corriente disminuye en magnitud, Figura I-7 (B), a medida que

R se agota, no sólo en la cercanía del electrodo sino también en el resto de la solución [114].

Este experimento, es un ejemplo de una técnica de inversión. Estos métodos comprenden la generación inicial de un producto electrofítico, y luego una inversión de la electrólisis para que el primer producto se examine electrofíticamente de manera directa. Los métodos de inversión constituyen una poderosa herramienta para estudios de reacciones complejas que ocurren en el electrodo de trabajo [114].

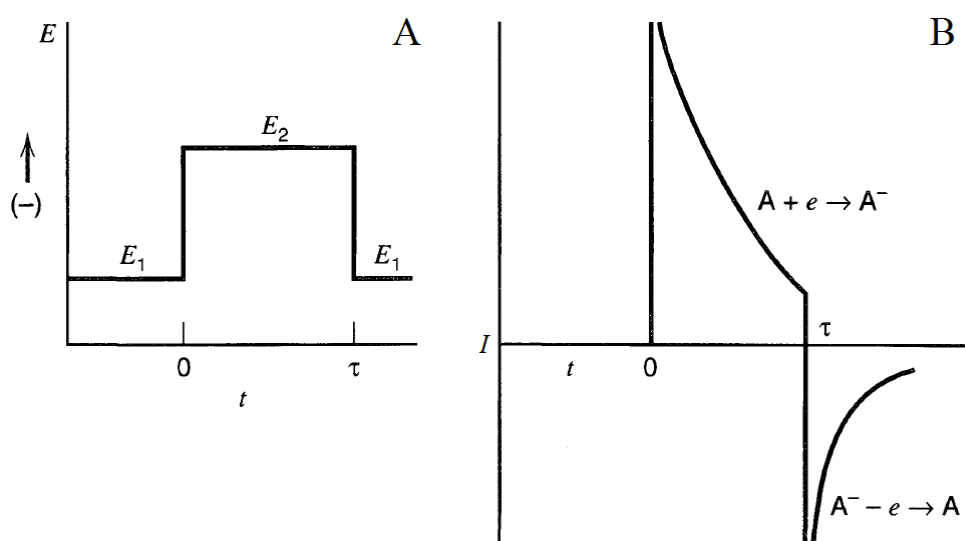


Figura I-7: Cronoamperometría de doble escalón de potencial. (A) Función de potencial aplicado. (B) Perfil de corriente en función del tiempo [114].

1.2.8 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica (CV, del inglés Cyclic Voltammetry) es una técnica muy empleada para obtener información cualitativa de reacciones electroquímicas. Provee rápidamente información sobre la termodinámica de procesos rédox, la cinética de reacciones de transferencia de electrones en medios heterogéneos, y sobre procesos de adsorción y de reacciones químicas acopladas [115]. Suele ser el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroanalítico, ya que permite observar inmediatamente los potenciales rédox de las especies electroactivas, y evaluar el efecto del medio sobre el proceso rédox [115].

La técnica consiste en realizar un barrido en el que el potencial cambia linealmente con el tiempo, mediante la aplicación de una forma de onda de potencial

triangular en el electrodo de trabajo. Durante el experimento se mide la corriente resultante y se representa en un sistema de ejes coordenados en función del potencial, denominado voltamperograma cíclico [115].

En la Figura I-8 se muestra la forma de onda de potencial (A) y la respuesta de corriente (B) obtenida para la cupla rédox ferrocenmetanol/ferrocenmetanol ($\text{FeMeOH}/\text{FeMeOH}^+$). Las flechas indican el inicio y la dirección del barrido. Como el barrido de potencial se efectúa en ambas direcciones, sobre la superficie del electrodo ocurren tanto procesos de oxidación como de reducción. A medida que el potencial aplicado se acerca al potencial estándar E^0 de la cupla, comienza a crecer una corriente anódica hasta alcanzar un valor máximo o pico. Luego de atravesar la región de potencial donde toma lugar el proceso de oxidación, la dirección del potencial cambia. Durante el barrido inverso, las moléculas oxidadas que se generaron en el primer semiciclo y que se encuentran acumuladas cerca de la superficie se reducen, y se observa el pico catódico [115].

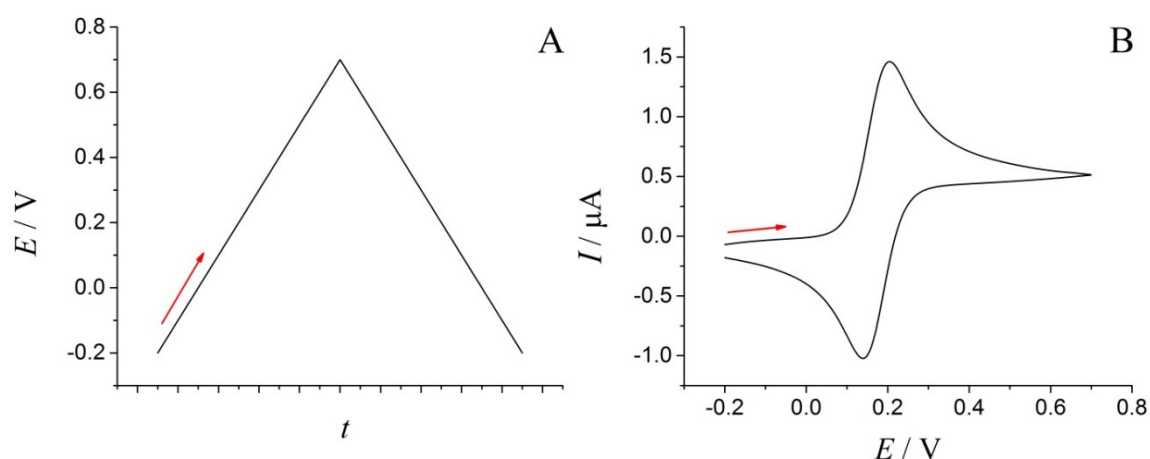


Figura I-8: Voltamperometría cíclica. (A) Barrido de potencial. (B) Voltamperograma resultante para FeMeOH sobre electrodo de carbono vítreo, obtenido a $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

En la Figura I-9 se muestra un ejemplo de un experimento de CV para una solución que inicialmente contiene ferroceno (Fc^+), que se puede reducir a ferroceno (Fc), y los gradientes de concentración que se observan a lo largo del experimento para ambas especies, cuadros (A – G). El cuadro (I) muestra la relación entre el tiempo y el potencial aplicado, donde el potencial se ubica en el eje de las abscisas para poder observar simultáneamente con el gráfico del cuadro (H). En este caso, a diferencia del ejemplo anterior, el barrido de potencial inicialmente es hacia potenciales negativos, desde E_1 hasta el potencial de cambio E_2 . Esto se denomina

barrido catódico. Luego el sentido de barrido se invierte, ahora hacia potenciales positivos, lo cual se conoce como barrido anódico [123–125]. Para seguir con el análisis, se puede tener en cuenta la ecuación de Nernst, ecuación I-4, la cual relaciona el potencial de la celda electroquímica con el potencial estándar de una cupla rédox E^0 y las concentraciones de las especies oxidada y reducida en el sistema en equilibrio. Esta ecuación originalmente está definida para las actividades de las especies electroactivas, pero en la práctica se emplean las concentraciones que son parámetros más accesibles experimentalmente, y el potencial estándar se reemplaza por el potencial formal $E^{0'}$. Este último es un potencial específico para las condiciones experimentales empleadas y se suele estimar a partir del valor $E_{1/2}$ determinado experimentalmente, ver cuadro (H) en Figura I-9.

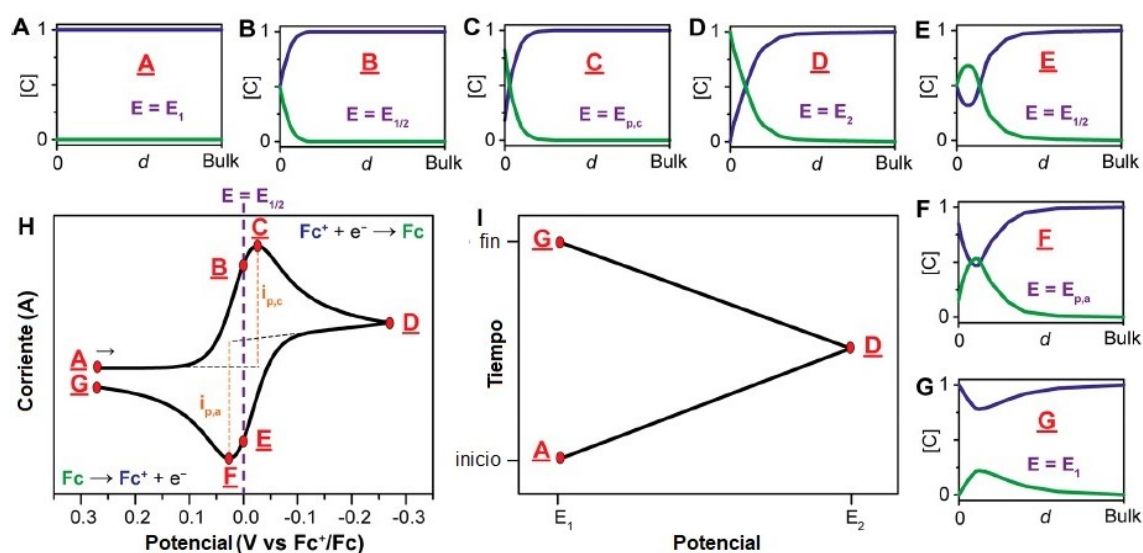


Figura I-9: (A – G): perfiles de concentración (normalizada) para Fc^+ (azul) y Fc (verde) en función de la distancia d desde la superficie del electrodo ($d = 0$) hasta el seno de la solución (bulk) en varios puntos durante el experimento de CV. (H): Voltamperograma de la reducción reversible de una solución de Fc^+ a Fc , a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . (I): potencial aplicado como una función del tiempo para el experimento de CV, con los potenciales inicial, de cambio y final representados por los puntos A, D y G, respectivamente. [116]

La ecuación de Nernst es muy útil para predecir cómo un sistema responderá a un cambio de concentración de especies en solución o a un cambio en el potencial del electrodo. Para ilustrar, si se aplica un potencial muy cercano a $E^{0'}$ o a $E_{1/2}$ a la solución de ejemplo de Fc^+ , la ecuación de Nernst predice que Fc^+ se reducirá a Fc hasta que sus concentraciones se igualen y se alcance el equilibrio. Alternativamente, cuando se barre el potencial durante el experimento de CV, la

concentración de la especie en solución cerca del electrodo cambia con el tiempo de acuerdo a la ecuación de Nernst.

Las concentraciones de Fc^+ y Fc en función de la distancia a la superficie del electrodo se muestran en los cuadros (A – G) de la Figura I-9, para los distintos instantes de tiempo del experimento de CV. Estas concentraciones dependen del potencial aplicado, la barrera energética correspondiente a la transferencia de carga entre las especies electroactivas y el electrodo, y la difusión de las especies entre la superficie del electrodo y el seno de la solución. Todos estos factores contribuyen a la forma del voltamperograma resultante. Durante el barrido catódico, Fc^+ se reduce a Fc , lo cual resulta en una corriente que se registra, y en el agotamiento de Fc^+ en la superficie del electrodo, Figura I-9 cuadros (A – D). En el cuadro (C) se produce la corriente catódica máxima $I_{p,c}$, ver punto C en cuadro (H). Hasta este punto, el valor de corriente está dado por la velocidad de la reacción de transferencia de carga y el suministro por difusión de Fc^+ .

La distancia entre la superficie del electrodo y la parte de la solución donde las concentraciones de Fc^+ y Fc no cambian es la capa difusional, la misma que se presentó en la Sección I.2.7. La capa difusional crece cuando el barrido continúa hacia potenciales cada vez más negativos que $E^{0'}$. Desde este punto en adelante, la cinética de transferencia de carga es máxima, y el único factor que puede limitar el valor de corriente es la difusión de Fc^+ hacia la superficie del electrodo. Si bien la velocidad de difusión de Fc^+ ocurre a una velocidad constante durante el barrido catódico, con el transcurso del tiempo se necesita que la especie Fc^+ difunda desde una posición cada vez más lejana al electrodo, lo que resulta en una disminución de la corriente a medida que continúa el barrido, Figura I-9 cuadros (C – D).

Una vez alcanzado el valor de potencial de cambio, punto D del cuadro (H), la dirección de barrido de potencial se invierte, y a partir de este punto el barrido es anódico. La concentración de Fc^+ en la superficie del electrodo se hizo prácticamente cero pero la concentración de Fc aumentó, de manera tal que su relación satisfaga la ecuación de Nernst. Cuando el potencial se aproxima nuevamente al valor de $E^{0'}$, el Fc presente en la superficie del electrodo se reoxida a Fc^+ y esta reacción se ve favorecida a medida que el potencial aplicado se vuelve más positivo. En los cuadros (B) y (E) se cumple que las concentraciones de Fc^+ y Fc en la superficie del electrodo

son iguales entre sí, de acuerdo a la ecuación de Nernst. En estos puntos, el valor de $E_{(t)}$ es igual a $E_{1/2}$, el cual corresponde al potencial intermedio entre los dos picos observados, puntos C y F, y proporciona una manera directa de estimar $E^{0'}$ para una reacción de transferencia de electrones reversible. Ambos picos se encuentran separados debido a la difusión del analito desde y hacia el electrodo. Es decir que los picos característicos del voltamperograma ocurren por la formación de la capa difusional cerca de la superficie del electrodo.

Si el proceso de reducción es reversible química y electroquímicamente, la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico, llamada separación pico a pico (ΔE_p), es de 57 mV a 25 °C ($2.22 RT/F$), y el ancho del pico a la mitad del máximo en el barrido catódico es de 59 mV [126]. La reversibilidad química se utiliza para indicar si el analito es estable al reducirse y si posteriormente se puede re-oxidar. Los analitos que reaccionan en procesos químicos homogéneos luego de la reducción (como la pérdida o degradación de ligandos) no son necesariamente químicamente reversibles. Esto puede observarse, por ejemplo, en la reducción de cationes metálicos acomplejados con ligandos orgánicos [127–130]. Los procesos electroquímicamente reversibles, donde las transferencias de electrones son rápidas y los procesos siguen la ecuación de Nernst, se suelen denominar *Nernstianos*. La reversibilidad electroquímica se refiere a la cinética de transferencia de electrones entre el electrodo y el analito. Cuando hay una baja barrera para la transferencia de electrones (reversibilidad electroquímica), el equilibrio Nernstiano se establece inmediatamente después de cualquier cambio en el potencial aplicado. Por el contrario, cuando hay una alta barrera para la transferencia de electrones (irreversibilidad electroquímica), las reacciones de transferencia de electrones son lentas y se requieren potenciales más negativos para observar las reacciones de reducción (o más positivos para observar reacciones de oxidación), lo que da lugar a un mayor ΔE_p [114].

Un parámetro importante del experimento de CV es la velocidad de barrido v , con la cual se controla la rapidez con la que se barre el potencial. Velocidades de barrido más rápidas conducen a una disminución aparente en el tamaño de la capa difusional, y como consecuencia, se observan amplitudes de corriente más elevadas respecto de las que se observarían a velocidades de barrido bajas [126,114]. Para

los procesos de transferencia de electrones electroquímicamente reversibles que involucran especies rédox de difusión libre, la ecuación de Randles–Sevcik (ecuación I-10) describe cómo el valor de la corriente de pico I_p aumenta linealmente con $v^{1/2}$ [114]. En esta ecuación, n es el número de electrones transferidos en el proceso rédox, A es el área de superficie del electrodo (generalmente tratada como el área de superficie geométrica), D es el coeficiente de difusión, y c^* es la concentración del analito en el seno de la solución.

$$I_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}c^*v^{1/2} \quad I-10$$

La ecuación de Randles–Sevcik puede indicar si un analito difunde libremente en solución. Para un proceso de transferencia de electrones electroquímicamente reversible, que involucre especies rédox de difusión libre, la ecuación describe la dependencia de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido, y revela que el gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ debe ser lineal.

A partir de lo presentado, se puede apreciar que analizando diversos aspectos del voltamperograma resultante del experimento de CV se pueden estudiar diversas características de una reacción. Por ejemplo, la reversibilidad de la reacción está relacionada con la separación de los picos de corriente catódica y anódica; también se puede estimar la concentración del analito ya que los valores pico de corriente dependen de la concentración de estos en el seno de la solución; y también se pueden identificar las especies implicadas, ya que el valor de potencial formal $E^{0'}$ es característico de cada cupla rédox.

I.2.9 Voltamperometría de onda cuadrada

Las técnicas de voltamperometría de pulso, introducidas por Barker y Jenkins [131], apuntan a disminuir los límites de detección de las medidas voltamperométricas. Mediante un aumento muy importante de la relación entre las corrientes faradaicas y no faradaicas se pueden cuantificar niveles de concentración del orden de 10^{-8} M [115]. La diferencia entre las distintas técnicas de pulso está en la forma de onda de potencial aplicada, y el régimen de muestreo de corriente. Son técnicas basadas en una secuencia de saltos de potencial de corta duración. Luego

del salto de potencial, la corriente de carga decae exponencialmente mientras que la corriente faradaica decae más lentamente. Entonces, muestreando la corriente hacia el final del pulso se obtiene una buena diferenciación entre ambas corrientes [115].

La voltamperometría de onda cuadrada (SWV, del inglés Square-wave Voltammetry) es una técnica diferencial de gran amplitud. El potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo consiste en una onda en forma de escalera, sobre la cual se superpone una onda cuadrada simétrica, Figura I-10. Los pulsos de cada ciclo o escalón se denominan -directo e -inverso, y hacia el final de cada uno de ellos se registra el valor de la corriente. Al final del pulso directo se toma el valor de corriente directa I_d , y al final del pulso inverso el valor de corriente inversa I_i . Dado que la modulación en amplitud es muy grande, durante los pulsos inversos generalmente se produce la reacción opuesta a la que corresponde a los pulsos directos [115]. Luego se grafica la diferencia entre los dos valores medidos de corriente, denominada corriente diferencial ΔI , en función del potencial del escalón correspondiente, Figura I-11.

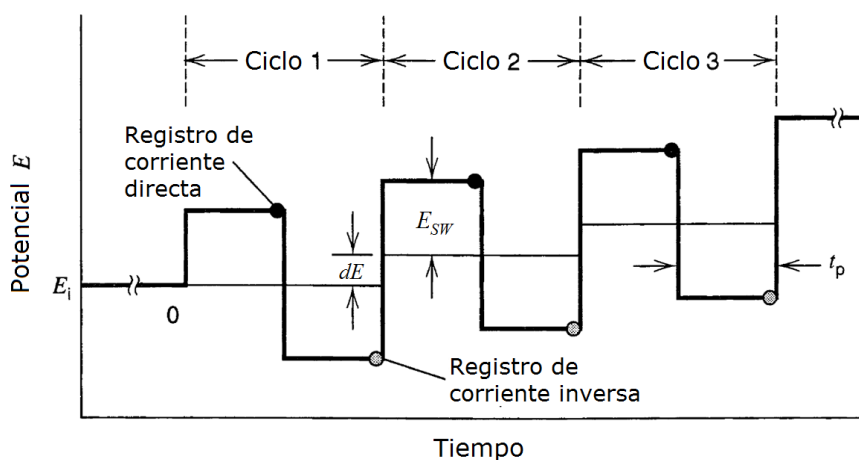


Figura I-10: Forma de onda de potencial (en negrita) y esquema de medición de SWV. Los puntos indican el momento de muestreo de corriente de cada semiciclo [114].

En la Figura I-11 se muestra un voltamperograma típico de SWV, donde se grafican las componentes de corriente I_d , I_i y ΔI en función del potencial de onda cuadrada. Para un sistema reversible como el de FeMeOH el voltamperograma es simétrico con respecto al potencial de media onda, y la corriente de pico es proporcional a la concentración. El hecho de que la corriente diferencial sea mayor que cualquiera de las otras dos componentes le otorga gran sensibilidad a la técnica con respecto a otras voltamperometrías de pulso [115].

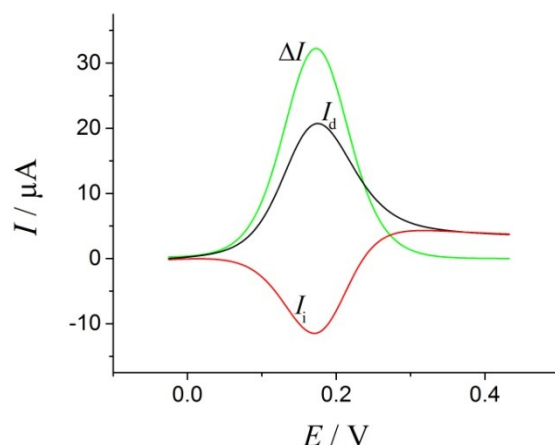


Figura I-11: Perfiles de corriente de SWV obtenidos para una solución de FeMeOH a $f = 20$ Hz, $dE = 2$ mV, $E_{SW} = 30$ mV.

La gran ventaja de SWV es su velocidad. Este experimento es lo suficientemente rápido como para confinar el comportamiento a la difusión lineal semi-infinita en la mayoría de los electrodos. En SWV la capa difusional no se renueva al inicio de cada ciclo de medición, por lo que no es posible tratar aisladamente cada ciclo y, en consecuencia, los tratamientos teóricos son más complejos que los mencionados para cronoamperometría. La condición inicial para cada ciclo es la compleja capa de difusión que ha ido evolucionando en todos los pulsos previos, y es una función que depende de la forma de onda del potencial, de la cinética y los mecanismos de la reacción química asociada al proceso del electrodo. El efecto resultante de aplicar la señal de SWV es que se maximizan los gradientes de concentración en la superficie del electrodo, que se traduce en una mayor amplitud de corriente con respecto a la obtenida con otros métodos y por lo tanto también se relaciona con la mayor sensibilidad de SWV frente a otras técnicas.

Respecto de la forma de onda de potencial, existen tres parámetros importantes que la definen, ver Figura I-10. Estos son: a) la altura de cada escalón, a la cual nos referiremos como dE ; b) la amplitud de los pulsos directo e inverso E_{SW} ; y c) la frecuencia f que es la cantidad de ciclos por segundo. Se suelen hacer experimentos de SWV variando f o E_{SW} , y manteniendo fijo el resto de los parámetros, para estudiar los mecanismos de transferencia de carga. Típicamente, el análisis de los resultados que se obtienen por SWV se basa en la dependencia del pico de la corriente neta ΔI_p con respecto a los parámetros experimentales mencionados, como f o E_{SW} . La dependencia de ΔI_p presenta diversas

características que ayudan a estimar el valor de parámetros como la constante cinética de la reacción de transferencia de carga k_s . No obstante, el análisis de los perfiles de I_d y I_i también brinda información importante respecto a los procesos de oxidación y reducción separadamente.

1.2.10 Modificación de electrodos

Como ya se explicó, un electrodo se compone de un material conductor. Para modificar las propiedades de este sustrato conductor de electrones, se depositan o inmovilizan sobre su superficie diferentes compuestos químicos. Estos electrodos comúnmente se denominan –de superficie modificada, –modificados electroquímicamente, o –modificados con polímero, dependiendo de los métodos y materiales empleados para la modificación. El propósito evidente de estos esfuerzos es la producción de electrodos con propiedades útiles y novedosas para aplicaciones especiales, pero también para obtener una mejor comprensión de los procesos fundamentales de transferencia de carga en las interfases. La modificación se puede realizar con el fin de mejorar la tasa de la reacción de electrodo, bloquear reacciones indeseadas, otorgar propiedades de selectividad y sensibilidad a un determinado ion o molécula, aumentar la superficie activa, aumentar la reactividad de la superficie, obtener estabilidad química y electroquímica, modificar el intervalo de potencial de trabajo, entre otros [121].

La capa superficial se puede formar por adsorción, quimisorción, reacción química (unión covalente), u otras técnicas. Cuando se produce una reacción química o quimisorción, o cuando se emplea un método de autoensamblaje, se forma una mono capa o sub-mono capa. Sin embargo, se pueden desarrollar más capas sobre la parte superior de la capa primaria. Por lo general, las películas multicapa se forman por la deposición de un polímero sobre la superficie del electrodo por electropolimerización, evaporación de solvente u otros métodos [121, 132–135].

La característica esencial de las capas modificadoras es que son capaces de transportar cargas, y muestran propiedades rédox. En algunos casos el recubrimiento es electroquímicamente inactivo, pero las especies rédox suelen incorporarse en estas estructuras, tal como se verá más adelante [121].

En esta tesis, la capa superficial que modifica al electrodo consiste en una membrana polimérica orgánica, elaborada a partir de policloruro de vinilo (PVC), un plastificante y una sal orgánica. La membrana se inmoviliza sobre la superficie del electrodo de trabajo por un proceso de spin-coating a partir del polímero disuelto. El anclaje de films poliméricos se logra a través de las mismas fuerzas que inmovilizan a otros films, estos son fácilmente fisisorbidos debido a su alto peso molecular y su hidrofobicidad [118].

La membrana empleada cumple importantes funciones: debido a su naturaleza orgánica evita que moléculas hidrofílicas la atraviesen, es decir que otorga selectividad por un lado, pero también crea un espacio orgánico donde la molécula de interés se puede particionar y difundir. Además, otorga mayor estabilidad a la respuesta ya que funciona como un filtro frente a perturbaciones mecánicas que puedan generarse en la solución. En este caso, la conductividad de la membrana está dada por la presencia de una sal orgánica en su interior. Sin embargo, el uso de una membrana puede traer aparejadas algunas desventajas, como la presencia de reacciones indeseadas dentro de la misma que afecten el análisis de las especies de interés, y una menor conductividad que la del material del electrodo, a pesar del agregado de la sal orgánica.

1.2.10.1 Partición

La partición es la distribución de un soluto S entre dos solventes inmiscibles, por ejemplo, entre una fase acuosa y una orgánica. Se trata de una condición de equilibrio descrita por la ecuación I-11. En esta condición de equilibrio, la constante de equilibrio correspondiente es K , ecuación I-12, donde $c_{S(\text{org})}$ y $c_{S(\text{ac})}$ son las concentraciones del soluto en las fases orgánica y acuosa, respectivamente. La constante de equilibrio K comúnmente es denominada *coeficiente de partición* o *de distribución* [136].



$$K = c_{S(\text{org})} / c_{S(\text{ac})} \tag{I-12}$$

En nuestro caso, la forma en que se distribuyen los distintos reactivos y otras moléculas en la membrana cuando esta se pone en contacto con una solución depende de múltiples factores, vinculados a las propiedades físicas y químicas de cada especie interviniente. No obstante, el factor que más influye es la carga eléctrica de cada una de estas especies, debido a la naturaleza orgánica de la membrana.

1.2.10.2 Conductividad eléctrica

Si bien la membrana con que se modifica el electrodo es a base de un polímero sintético orgánico, en la mayoría de los casos estos materiales no son conductores, sino que se emplean como aislantes. Es decir, que el PVC a partir del cual se elabora la membrana no está involucrado en la reacción de transferencia de carga. Sin embargo, la presencia de sales orgánicas en el interior de la membrana le confiere conductividad eléctrica al sistema membrana en su totalidad.

1.2.10.3 Electroneutralidad

La transferencia de electrones en electrodos modificados con membranas elaboradas a partir de polímeros orgánicos ocurre en la interfase membrana/electrodo, e involucra la transformación de una molécula electroactiva entre estados de oxidación estables. Debido a la naturaleza orgánica de la membrana, debe ocurrir el transporte de contraiones dentro de la misma para mantener su electroneutralidad [118].

1.2.11 Electroquímica de inserción

La electroquímica de inserción es una rama de la electroquímica de estado sólido que trata sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos de inserción. Estos electrodos consisten en redes/matrices de una, dos o tres dimensiones de un material "anfitrión" inorgánico (u orgánico) con cavidades o sitios inicialmente desocupados. Los sitios pueden ocuparse de una manera controlada electroquímicamente por iones, presentando una concentración dependiente del potencial en el seno del electrodo, y mostrando adicionalmente un cierto grado de movilidad en la matriz anfitriona [121]. Por ejemplo, en las baterías de Li-ion, se emplean redes de compuestos polianiónicos o de óxidos de metales de

transición como materiales anfitriones, y el ion Li^+ puede introducirse o removerse de esta red [137]. Debido a que los electrodos de inserción son eléctricamente neutros, el material anfitrión debería también proveer los sitios para una inserción concomitante de especies electrónicas [121].

Una característica esencial de cualquier compuesto de inserción es la conductividad iónica y electrónica. Ya sea que se trate de óxidos de metales de transición o de oligómeros o polímeros de conjugación π , en ambos casos la matriz constituye un conductor iónico-electrónico mixto [121]. Históricamente, se puede considerar que la intercalación de compuestos que permitan la inserción de aniones, cationes e incluso moléculas neutras de mayor tamaño, se ha estudiado desde 1970. Desde ese entonces se ha producido un gran avance en el tema, y sobre todo un gran interés en la inserción de cationes Na, Li e H, lo cual constituyó el fundamento para el desarrollo de las baterías de Li-ion y otros sistemas de almacenamiento de energía [121,137-140]. Al analizar estos mecanismos, se puede definir cuál es el paso determinante de la reacción, el cual puede ser una reacción interfacial de adsorción, absorción, transferencia de carga, o el subsecuente "transporte", considerando tanto difusión como migración. Sin embargo se debe tener en cuenta que este paso no sólo depende de un sistema específico electrodo/electrolito, sino que además está controlado por parámetros internos y externos del sistema, como la temperatura, la naturaleza de la rugosidad del electrodo, la presencia de múltiples fases, defectos estructurales, etc. [141].

1.3 Bibliografía

1. Diaz Napal, G. N.; Defagó, M. T.; Valladares, G. R.; Palacios, S. M. Response of *Epilachna paenulata* to two flavonoids, Pinocembrin and quercetin, in a comparative study. *J. Chem. Ecol.* **2010**, *36*, 898–904.
2. Kennedy, D. O.; Wightman, E. L. Herbal extracts and phytochemicals: Plant secondary metabolites and the enhancement of human brain function. *Adv. Nutr.* **2011**, *2*, 32–50.
3. Zulak, K. G.; Liscombe, D. K.; Ashihara, H.; Facchini, P. J. Alkaloids. En *Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet*; Crozier, A., Clifford, M. N., Ashihara, H., Eds.; Blackwell Publishing: Oxford, U.K., 2006; 102–136.
4. Chung, I. M.; Park, M. R.; Chun, J. C.; Yun, S. J. Resveratrol accumulation and resveratrol synthase gene expression in response to abiotic stresses and hormones in peanut plants. *Plant Sci.* **2003**, *164*, 103–109.
5. Bravo, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutr. Rev.* **1998**, *56*, 317–333.
6. Alasalvar, C.; Grigor, J. M.; Zhang, D.; Quantick, P. C.; Shahidi, F. Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 1410–1416.
7. Chirinos, R.; Betalleluz-Pallardel, I.; Huamán, A.; Arbizu, C.; Pedreschi, R.; Campos, D. HPLC-DAD characterisation of phenolic compounds from Andean oca (*Oxalis tuberosa* Mol.) tubers and their contribution to the antioxidant capacity. *Food Chem.* **2009**, *113*, 1243–1251.
8. Kumar S.; Pandey A. K. Chemistry and biological activities of flavonoids: An overview. *Sci. World J.* **2013**, *2013*, Article ID 162750, 1–16.
9. Ahmed S. I.; Hayat M. Q.; Tahir M.; Mansoor Q.; Ismail M.; Keck K.; Bates R. B. Pharmacologically active flavonoids from the anticancer, antioxidant and antimicrobial extracts of *Cassia angustifolia* Vahl. *BMC Complement. Altern. Med.* **2016**, *16*:460, 1–9.

10. Khoddami, A.; Wilkes M. A.; Roberts T. H. Techniques for Analysis of Plant Phenolic Compounds. *Molecules* **2013**, *18*, 2328–2375.
11. Blasco, J.; Rogerio, M. C.; González, M.C.; Escarpa, A. “Electrochemical Index” as a screening method to determine “total polyphenolics” in foods: A proposal. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *539*, 237–244.
12. Escarpa, A.; González, M. C. An Overview of Analytical Chemistry of Phenolic Compounds in Foods. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2001**, *31*, 57–139.
13. Balasundram, N.; Sundram, K.; Samman, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chem.* **2006**, *99*, 191–203.
14. Afanas'ev, I. B.; Dcrozsko, A. I.; Brodskii, A. V.; Kostyuk, V. A.; Potapovitch, A. I. Chelating and free radical scavenging mechanisms of inhibitory action of rutin and quercetin in lipid peroxidation. *Biochem. Pharmacol.* **1989**, *38*, 1763–1769.
15. Amarowicz, R.; Pegg, R. B.; Rahimi-Moghaddam, P.; Barl, B.; Weil, J. A. Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. *Food Chem.* **2004**, *84*, 551–562.
16. Rice-Evans, C. A.; Miller, N. J.; Paganga, G. Structure–antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biol. Med.* **1996**, *20*, 933–956.
17. Robards, K.; Prenzler, P. D.; Tucker, G.; Swatsitang, P.; Glover, W. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chem.* **1999**, *66*, 401–436.
18. Dai, J.; Mumper, R. J. Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules* **2010**, *15*, 7313–7352.
19. Wijngaard, H. H.; Rößle, C.; Brunton, N. A survey of Irish fruit and vegetable waste and by-products as a source of polyphenolic antioxidants. *Food Chem.* **2009**, *116*, 202–207.
20. Hoye, A. T.; Davoren, J. E.; Wipf, P.; Fink, M. P.; Kagan, V. E. Targeting mitochondria. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 87–97.

21. Mohanlal, S.; Parvathy, R.; Shalini, V.; Mohanan, R.; Helen, A.; Jayalekshmy, A. Chemical indices, Antioxidant activity and anti-inflammatory effect of extracts of the medicinal rice “Njavara” and staple varieties: a comparative study. *J. Food Biochem.* **2013**, *37*, 369–380.
22. Zhang, L.; Ravipati, A. S.; Koyyalamudi, S. R.; Jeong, S. C.; Reddy, N.; Smith, P. T.; Bartlett, J.; Shanmugam, K.; Münch, G.; Wu, M. J. Antioxidant and anti-inflammatory activities of selected medicinal plants containing phenolic and flavonoid compounds. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 12361–12367.
23. Jin, X. H.; Ohgami, K.; Shiratori, K.; Suzuki, Y.; Koyama, Y.; Yoshida, K.; Ilieva, I.; Tanaka, T.; Onoe, K.; Ohno, S. Effects of blue honeysuckle (*Lonicera caerulea L.*) extract on lipopolysaccharide-induced inflammation in vitro and in vivo. *Exp. Eye Res.* **2006**, *82*, 860–867.
24. Sawadogo, W. R.; Maciuk, A.; Banzouzi, J. T.; Champy, P.; Figadere, B.; Guissou, I. P.; Nacoulma, O. G. Mutagenic effect, Antioxidant and anticancer activities of six medicinal plants from Burkina Faso. *Nat. Prod. Res.* **2012**, *26*, 575–579.
25. Pieme, C. A.; Penlap, V. N.; Ngogang, J.; Costache, M. In vitro cytotoxicity and antioxidant activities of five medicinal plants of *Malvaceae* family from Cameroon. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2010**, *29*, 223–228.
26. Ramos, S. Cancer chemoprevention and chemotherapy: Dietary polyphenols and signaling pathways. *Mol. Nutr. Food Res.* **2008**, *52*, 507–526.
27. Slivova, V.; Zaloga, G.; DeMichele, S. J.; Mukerji, P.; Huang, Y. S.; Siddiqui, R.; Harvey, K.; Valachovicova, T.; Sliva, D. Green tea polyphenols modulate secretion of urokinase plasminogen activator (uPA) and inhibit invasive behavior of breast cancer cells. *Nutr. Cancer* **2005**, *52*, 66–73.
28. Kusirisin, W.; Srichairatanakool, S.; Lerttrakarnnon, P.; Lailerd, N.; Suttajit, M.; Jaikang, C.; Chaiyasut, C. Antioxidative activity, Polyphenolic content and anti-glycation effect of some Thai medicinal plants traditionally used in diabetic patients. *Med. Chem.* **2009**, *5*, 139–147.
29. Scalbert, A.; Manach, C.; Remesy, C.; Morand, C. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2005**, *45*, 287–306.

30. Pedreschi, R.; Cisneros-Zevallos, L. Antimutagenic and antioxidant properties of phenolic fractions from Andean purple corn (*Zea mays* L.). *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 4557–4567.
31. Gómez-Cordovés, C.; Bartolomé, B.; Vieira, W.; Virador, V. M. Effects of wine phenolics and sorghum tannins on tyrosinase activity and growth of melanoma cells. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 1620–1624.
32. Parr, A. J.; Bolwell, G. P. Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, *80*, 985–1012.
33. Scalbert, A.; Williamson, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *J. Nutr.* **2000**, *130*, 2073S–2085S.
34. Hollman, P. C. H. Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? *J. Sci. Food Agric.* **2001**, *81*, 842–852.
35. Manach, C.; Scalbert, A.; Morand, C.; Rémésy, C.; Jiménez, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.* **2004**, *79*, 727–747.
36. Michałowicz, J.; Duda, R. O. W. Analysis of chlorophenols, chlorocatechols, chlorinated methoxyphenols and monoterpenes in communal sewage of ŁÓDŹ and in the Ner river in 1999-2000. *Water, Air, Soil Pollut.* **2005**, *164*, 205–222.
37. Róžański, L. The transformations of pesticides in living organisms and the environment. *Agra-Enviro Lab. Poznań.* **1998**, 290–292. [En polaco]
38. Laine, M. M.; Jorgensen, K. S. Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol-contaminated soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **1996**, *62*, 1507–1513.
39. Schmidt, S. Biodegradation of Diaryl Ether Pesticides. En *Biodegradation of dioxins and furans*; Wittich, R. -M., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1998; 229–281.
40. Swarts, H. J.; Verhagen, F. J. M.; Field, J. A.; Wijnberg, J. B. P. A. Trichlorinated phenols from *Hypholoma elongatum*. *Phytochem.* **1998**, *49*, 203–206.
41. Hansch, C.; McKarns, S. C.; Smith, C. J.; Doolittle, D. J. Comparative QSAR evidence for a free-radical mechanism of phenol-induced toxicity. *Chem. Biol. Interact.* **2000**, *127*, 61–72.

42. Boyde, E. M.; Killham, K.; Meharg, A. A. Toxicity of mono-, di- and tri-chlorophenols to *lux* marked terrestrial bacteria, *Burkholderia* species *Rasc c2* and *Pseudomonas fluorescens*. *Chemosphere* **2001**, *43*, 157–166.
43. Michałowicz, J.; Duda, R. O. W. Phenols - Sources and Toxicity. *Pol. J. Environ. Stud.* **2007**, *16*, 347–362.
44. Lock Sing de Ugaz, O. Colorantes naturales. Fondo Editorial: PUCP, Lima, 1997.
45. Geetha, B.; Sumathy, J. Extraction of Natural Dyes from Plants. *Int. J. Chem. Pharm. Sci.* **2013**, *1*, 502–509.
46. Mortensen, A. Carotenoids and other pigments as natural colorants. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1477–1491.
47. Wanasundara, U. N.; Shahidi, F. Antioxidant and prooxidant activity of green tea extracts in marine oils. *Food Chem.* **1998**, *63*, 335–342.
48. Martínez-Valverde, I.; Periago, M. J.; Provan, G.; Chesson, A. Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato (*Lycopersicon esculentum*). *J. Sci. Food Agric.* **2002**, *82*, 323–330.
49. Saraf, S.; Kaur, C. Phytoconstituents as photoprotective novel cosmetic formulations. *Pharmacogn. Rev.* **2010**, *4*, 1–11.
50. Wu, Y.; Choi, M.-H.; Li, J.; Yang, H.; Shin, H.-J. Mushroom Cosmetics: The Present and Future. *Cosmetics* **2016**, *3*, 22.
51. Taofiq, O.; González-Paramás, A. M.; Barreiro, M. F.; Ferreira, I. C. F. R. Hydroxycinnamic Acids and Their Derivatives: Cosmeceutical Significance, Challenges and Future Perspectives, a Review. *Molecules* **2017**, *22*, 281.
52. Chanchal, D.; Swarnlata, S. Novel approaches in herbal cosmetics. *J. Cosmet. Dermatol.* **2008**, *7*, 89–95.
53. Abdullah, B. J.; Nasreen, R. Cosmeceuticals: A revolution in cosmetic market. *Int. J. Pharm. Technol.* **2012**, *4*, 3925–3942.
54. Soto, M. L.; Falqué, E.; Domínguez, H. Relevance of Natural Phenolics from Grape and Derivative Products in the Formulation of Cosmetics. *Cosmetics* **2015**, *2*, 259–276.

55. Ignat, I.; Volf, I.; Popa, V. I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chem.* **2011**, *126*, 1821–1835.
56. Rong, T.; Yang, R. Optimization of a new mobile phase to know the complex and real polyphenolic composition: Towards a total phenolic index using high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr., A* **2003**, *1018*, 29–40.
57. Liu, Q.; Cai, W.; Shao, X. Determination of seven polyphenols in water by high performance liquid chromatography combined with preconcentration. *Talanta* **2008**, *77*, 679–683.
58. Lapornik, B.; Prosek, M.; Golc, W. A. Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. *J. Food Eng.* **2005**, *71*, 214–222.
59. Naczki, M.; Shahidi, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **2006**, *41*, 1523–1542.
60. Stalikas, C. D. Review: Extraction, Separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 3268–3295.
61. Box, J. D. Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Water Res.* **1983**, *17*, 511–525.
62. Martin, J. G. P.; Porto, E.; Corrêa, C. B.; De Alencar, S. M.; Da Gloria, E. M.; Cabral, I. S. R.; De Aquino, L. M. Antimicrobial potential and chemical composition of agro-industrial wastes. *J. Nat. Prod.* **2012**, *5*, 27–36.
63. Shadkani, F.; Estevez, S.; Helleur, R. Analysis of catechins and condensed tannins by thermally assisted hydrolysis/methylation-GC/MS and by a novel two step methylation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85*, 54–65.
64. Proestos, C.; Boziaris, I. S.; Nychas, G. -J. E.; Komaitis, M. Analysis of flavonoids and phenolic acids in Greek aromatic plants: Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity. *Food Chem.* **2006**, *95*, 664–671.
65. Liggins, J.; Bluck, L. J. C.; Coward, A.; Bingham, S. A. Extraction and quantification of daidzein and genistein in food. *Anal. Biochem.* **1998**, *264*, 1–7.

66. Siess, M. H.; Le Bon, A. M.; Canivenc-Lavier, M. C.; Amiot, M. J.; Sabatier, S.; Aubert, S. Y.; Suschetet, M. Flavonoids of honey and propolis: characterization and effects on hepatic drug-metabolizing enzymes and benzo[a]pyrene-DNA binding in rats. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 2297–2301.
67. Wang, L. F.; Kim, D. M.; Lee, C. Y. Effects of heat processing and storage on flavanols and sensory qualities of green tea beverage. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 4227–4232.
68. Robbins, R. J. Phenolic acids in foods: An overview of analytical methodology. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 2866–2887.
69. Naczki, M.; Shahidi, F. Review: Extraction and analysis of phenolics in food. *J. Chromatogr., A* **2004**, *1054*, 95–111.
70. de Villiers, A.; Kalili, K. M.; Malan, M.; Roodman, J. Improving HPLC separation of polyphenols. *LCGC Eur.* **2010**, *23*, 466–478.
71. Cicchetti, E.; Chaintreau, A. Comparison of extraction techniques and modeling of accelerated solvent extraction for the authentication of natural vanilla flavors. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 3043–3052.
72. Selvaggini, R.; Servili, M.; Urbani, S.; Esposto, S.; Taticchi, A.; Montedoro, G. Evaluation of phenolic compounds in virgin olive oil by direct injection in high-performance liquid chromatography with fluorometric detection. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 2832–2838.
73. Kraushofer, T.; Sontag, G. Determination of some phenolic compounds in flax seed and nettle roots by HPLC with coulometric electrode array detection. *Eur. Food Res. Technol.* **2002**, *215*, 529–533.
74. Rostagno, M. A.; D'Arrigo, M.; Martínez, J. A. Combinatory and hyphenated sample preparation for the determination of bioactive compounds in foods. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2010**, *29*, 553–561.
75. de Pascual-Teresa, S.; Treutter, D.; Rivas-Gonzalo, J. C.; Santos-Buelga, C. Analysis of flavanols in beverages by high-performance liquid chromatography with chemical reaction detection. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 4209–4213.

76. Oh, Y. S.; Lee, J. H.; Yoon, S. H.; Oh, C. H.; Choi, D. S.; Choe, E.; Jung, M. Y. Characterization and quantification of anthocyanins in grape juices obtained from the grapes cultivated in Korea by HPLC/DAD, HPLC/MS, and HPLC/MS/MS. *J. Food Sci.* **2008**, *73*, 378–389.
77. Moze, S.; Polak, T.; Gasperlin, L.; Koron, D.; Vanzo, A.; Poklar Ulrih, N.; Abram, V. Phenolics in Slovenian bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.) and blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 6998–7004.
78. Wang, C.; Zuo, Y. Ultrasound-assisted hydrolysis and gas chromatography–mass spectrometric determination of phenolic compounds in cranberry products. *Food Chem.* **2011**, *128*, 562–568.
79. do Amaral, F. P.; Napolitano, A.; Masullo, M.; dos Santos, L. C.; Festa, M.; Vilegas, W.; Pizza, C.; Piacente, S. HPLC-ESIMSⁿ profiling, isolation, structural elucidation, and evaluation of the antioxidant potential of phenolics from *Paepalanthus geniculatus*. *J. Nat. Prod.* **2012**, *75*, 547–556.
80. Zhang, L.; Chen, J.; Wang, Y.; Wu, D.; Xu, M. Phenolic extracts from *Acacia mangium* bark and their antioxidant activities. *Molecules* **2010**, *15*, 3567–3577.
81. Wei, S. -D.; Zhou, H. -C.; Lin, Y. -M.; Liao, M. -M.; Chai, W. -M. MALDI-TOF MS analysis of condensed tannins with potent antioxidant activity from the leaf, stem bark and root bark of *Acacia confuse*. *Molecules* **2010**, *15*, 4369–4381.
82. Lee, J.; Rennaker, C.; Wrolstad, R. E. Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods. *Food Chem.* **2008**, *110*, 782–786.
83. Edenharder, R.; Keller, G.; Platt, K. L.; Unger, K. K. Isolation and characterization of structurally novel antimutagenic flavonoids from spinach (*Spinacia oleracea*). *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 2767–2773.
84. Caridi, D.; Trenerry, V. C.; Rochfort, S.; Duong, S.; Laughler, D.; Jones, R. Profiling and quantifying quercetin glucosides in onion (*Allium cepa* L.) varieties using capillary zone electrophoresis and high performance liquid chromatography. *Food Chem.* **2007**, *105*, 691–699.

85. Wang, S. C.; Zhang, Z.; He, L. C.; Li, H. Non-aqueous capillary electrophoresis for separation and simultaneous determination of magnoflorine, taspine, and caulophine in *Caulophyllum robustum* collected in different seasons. *Anal. Lett.* **2010**, *43*, 1534–1542.
86. Liu, E. -H.; Qi, L. -W.; Cao, J.; Li, P.; Li, C. -Y.; Peng, Y. -B. Review: Advances of modern chromatographic and electrophoretic methods in separation and analysis of flavonoids. *Molecules* **2008**, *13*, 2521–2544.
87. Fonseca, F. N.; Tavares, M. F. M.; C, H. Capillary electrochromatography of selected phenolic compounds of *Chamomilla recutita*. *J. Chromatogr., A* **2007**, *1154*, 390–399.
88. Chen, X. J.; Ji, H.; Wang, Y. T.; Li, S. P. Simultaneous determination of seven flavonoids in *Epimedium* using pressurized liquid extraction and capillary electrochromatography. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 881–887.
89. Cheung, R. H. F.; Marriott, P. J.; Small, D. M. CE methods applied to the analysis of micronutrient in foods. *Electrophoresis* **2007**, *28*, 3390–3413.
90. Rybarczyk, A.; Pegg, R. B.; Amarowic, R. Z. Capillary zone electrophoresis (CZE) of flaxseed phenolic constituent - A short report. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* **2008**, *58*, 263–267.
91. Wu, T.; Quan, Y. Q.; Ye, J. N. Determination of flavonoids and ascorbic acid in grapefruit peel and juice by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Food Chem.* **2007**, *100*, 1573–1579.
92. Zhang, S.; Dong, S. Q.; Chi, L. Z. Simultaneous determination of flavonoids in chrysanthemum by capillary zone electrophoresis with running buffer modifiers. *Talanta* **2008**, *76*, 780–784.
93. Chevion, S.; Berry, E. M.; Kitrossky, N.; Kohen, R. Evaluation of plasma low molecular weight antioxidant capacity by cyclic voltammetry. *Free Radic. Biol. Med.* **1997**, *22*, 411–421.
94. Shohami, E.; Gati, I.; Beit-Yannai, E.; Trembovler, V.; Kohen, R. Closed head injury in the rat induces whole body oxidative stress: overall reducing antioxidant profile. *J. Neurotrauma* **1999**, *16*, 365–376.

95. Kohen, R.; Beit-Yannai, E.; Berry, E. M.; Tirosh, O. Overall low molecular weight antioxidant activity fluids and tissues by cyclic voltammetry. *Methods Enzymol.* **1999**, *300*, 285–296.
96. Chevion, S.; Chevion, M.; Chock, P. B.; Beecher, G. R. Antioxidant capacity of edible plants: extraction protocol and direct evaluation by cyclic voltammetry. *J. Med. Food* **1999**, *2*, 1–10.
97. Magalhães, L. M.; Segundo, M. A.; Reis, S.; Lima, J. L. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *613*, 1–19.
98. Chevion, S.; Roberts, M. A.; Chevion, M. The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity. *Free Radic. Biol. Med.* **2000**, *28*, 860–870.
99. Wang, J.; Jiang, M.; Lu, F. Electrochemical quartz crystal microbalance investigation of surface fouling due to phenol oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 127–132.
100. Litescu, S.; Radu, G. -L.; Diaconu, M. Antioxidative Power Evaluation of Some Phenolic Antioxidants – Electroanalytical Approach. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 804–806.
101. Novak, I.; Šeruga, M.; Komorsky-Lovrić, Š. Square-wave and cyclic voltammetry of epicatechin gallate on glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *631*, 71–75.
102. Ni, Y.; Wang, L.; Kokot, S. Voltammetric determination of butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene, propyl gallate and *tert*-butylhydroquinone by use of chemometric approaches. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *412*, 185–193.
103. Langmaier, J.; Garay, F.; Kivlehan, F.; Chaum, E.; Lindner, E. Electrochemical quantification of 2,6-diisopropylphenol (propofol). *Anal. Chim. Acta* **2011**, *704*, 63–67.
104. Wang, J.; Freiha, B. A. Preconcentration and differential pulse voltammetry of butylated hydroxyanisole at a carbon paste electrode. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *154*, 87–94.

105. Diego, E.; Agüí, L.; González-Cortés, A.; Yáñez-Sedeño P.; Pingarrón, J. M.; Kaufmann, J. -M. Critical Comparison of Paraffin Carbon Paste and Graphite-Poly(tetrafluorethylene) Composite Electrodes Concerning the Electroanalytical Behavior of Various Antioxidants of Different Hydrophobicity. *Electroanalysis* **1998**, *10*, 33–38.
106. Malagutti, A. R.; Zuin, V. G.; Cavalheiro, E. T. G.; Mazo, L. H. Determination of Rutin in Green Tea Infusions Using Square-Wave Voltammetry with a Rigid Carbon-Polyurethane Composite Electrode. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1028–1034.
107. Cortina-Puig, M.; Muñoz-Berbel, X.; Rouillon, R.; Calas-Blanchard, C.; Marty, J. -L. Development of a cytochrome *c*-based screen-printed biosensor for the determination of the antioxidant capacity of orange juices. *Bioelectrochem.* **2009**, *76*, 76–80.
108. García, C. D.; Ortiz, P. I. Determination of tert-Butylhydroxytoluene by Flow Injection Analysis at Polymer Modified Glassy Carbon Electrodes. *Electroanalysis* **1998**, *10*, 832–835.
109. de la Fuente, C.; Acuña, J. A.; Vázquez, M. D.; Tascón, M. L.; Sánchez Batanero, P. Voltammetric determination of the phenolic antioxidants 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole and tert-butylhydroquinone at a polypyrrole electrode modified with a nickel phthalocyanine complex. *Talanta* **1999**, *49*, 441–452.
110. García, C. D.; Ortiz, P. I. BHA and TBHQ quantification in cosmetic samples. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1074–1076.
111. Ceballos, C.; Fernández, H. Synthetic antioxidants determination in lard and vegetable oils by the use of voltammetric methods on disk ultramicroelectrodes. *Food Res. Int.* **2000**, *33*, 357–365.
112. Adhikari, B.; Majumdar, S. Polymers in sensor applications. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 699–766.
113. Mathiyarasu, J.; Nyholm, L. Combined extraction and electrochemical detection of amines and phenols using microelectrodes in organic solvents. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1211–1214.

114. Bard, J. A.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
115. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, Second ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
116. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
117. Compton, R. G.; Banks, C. E. *Understanding Voltammetry*, Second ed.; Imperial College Press: London, U.K., 2011.
118. *Handbook of electrochemistry*; Zoski, C. G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007.
119. Hendel, S. J.; Young, E. R. Introduction to electrochemistry and the use of electrochemistry to synthesize and evaluate catalysts for water oxidation and reduction. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 1951–1956.
120. Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
121. *Electrochemical dictionary*; Bard, A. J.; Inzelt, G.; Scholz, F., Eds.; Springer Berlin, 2008.
122. Kittel, C. *Thermal physics*; Third edition; Wiley: New York, 1969.
123. Mabbott, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697–702.
124. Izutsu, K. *Electrochemistry in nonaqueous solutions*; Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
125. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702–706.
126. Savéant, J. -M. *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2006.

127. Gómez Avila, J.; Heredia, A. C.; Crivello, M. E.; Garay, F. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of an EC reaction mechanism complicated by the adsorption of the reagent. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *840*, 117–124.
128. Vettorelo, S. N.; Cuéllar, M.; Ortiz, P. I.; Garay, F. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of a CE reaction mechanism complicated by the adsorption of the reactant. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *852*, 113519.
129. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part III: theory. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 1–9.
130. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part IV: experimental applications on Hg-ferron complexes. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 11–17.
131. Barker, G. C.; Jenkins, I. L. Square-wave polarography. *Analyst* **1952**, *77*, 685–696.
132. Liu, Z.; Parvez, K.; Li, R.; Dong, R.; Feng, X.; Müllen, K. Transparent Conductive Electrodes from Graphene/PEDOT:PSS Hybrid Inks for Ultrathin Organic Photodetectors. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 669–675.
133. Shang, C.; Dong, S.; Zhang, S.; Hu, P.; Zhang, C.; Cui, G. A Ni₃S₂-PEDOT monolithic electrode for sodium batteries. *Electrochem. Commun.* **2015**, *50*, 24–27.
134. Cheng, L.; Liu, J.; Dong, S. Layer-by-layer assembly of multilayer films consisting of silicotungstate and a cationic redox polymer on 4-aminobenzoic acid modified glassy carbon electrode and their electrocatalytic effects. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *417*, 133–142.
135. Jabarullah, N. H.; Verrelli, E.; Mauldin, C.; Navarro, L. A.; Golden, J. H.; Madianos, L. M.; Kemp, N. T. Superhydrophobic SAM Modified Electrodes for Enhanced Current Limiting Properties in Intrinsic Conducting Polymer Surge Protection Devices. *Langmuir* **2015**, *31*, 6253–6264.
136. Chemicool Dictionary. <https://www.chemicool.com/definition/partitioning.html> (visitado en Octubre de 2019).
137. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264.

138. Barpanda, P.; Lander, L.; Nishimura, S. -I.; Yamada, A. Polyanionic insertion materials for Sodium-ion batteries. *Adv. En. Mater.* **2018**, *8*, 1703055.
139. Balogun, M. -S.; Qiu, W.; Luo, Y.; Meng, H.; Mai, W.; Onasanya, A.; Olaniyi, T. K.; Tong, Y. A review of the development of full cell lithium-ion batteries: The impact of nanostructured anode materials. *Nano Res.* **2016**, *9*, 2823–2851.
140. Eftekhari A.; Fang B. Electrochemical hydrogen storage: opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 25143–25165.
141. Pyun, S. -I.; Shin, H. -C.; Lee, J. -W.; Go, J. -Y. *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*; Monographs in Electrochemistry; Springer: Berlin Heidelberg, 2012.

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS



En este capítulo se detallan los distintos procedimientos que fueron necesarios realizar para llevar a cabo los experimentos de laboratorio, Sección II.1 y II.2. En la Sección II.3 se explican los fundamentos del modelado y simulación de mecanismos de reacción, como así también la utilidad de estos procedimientos para ajustar modelos experimentales con modelos teóricos. Finalmente, en la Sección II.4 se presentan los fundamentos de otras técnicas empleadas en el estudio mecanístico, además de las técnicas voltamperométricas ya mencionadas en el Capítulo I, Sección I.2.

II.1 Preparación de Soluciones y Materiales

Todas las soluciones acuosas utilizadas en este trabajo fueron preparadas con agua ultra pura obtenida de un sistema Milli-Q Millipore, con una resistividad de 18.2 M Ω cm. Todos los reactivos empleados son de grado analítico.

II.1.1 Soluciones reguladoras de pH

La solución reguladora de pH Britton Robinson para el uso diario se denomina buffer Britton Robinson (BBR) y se prepara disolviendo fosfato diácido de potasio (Merck, Alemania), ácido bórico (Anedra, Argentina) y ácido acético (Sigma-Aldrich, Argentina) en agua ultra pura. Se pesa la masa de fosfato diácido y ácido bórico, y se mide el volumen necesario de ácido acético para obtener una solución 8 mM de cada componente. La solución se conserva a 4 °C. El pH se ajusta mediante el agregado de soluciones concentradas de NaOH o HCl. En este trabajo se han preparado dos variantes de esta solución, una con ácido acético a la cual nos referiremos como BBR1 y otra sin ácido acético, denominada BBR2. A cada una de estas soluciones se le agrega además un electrolito soporte, para contrarrestar el transporte de especies por migración. El electrolito empleado es nitrato de potasio (Sigma-Aldrich, Argentina) y se pesa su masa para obtener una concentración de 0.1 M.

II.1.2 Soluciones estándares de analito

Solución de ferrocenmetanol: se pesa la masa de ferrocenmetanol (Sigma-Aldrich, Argentina) necesaria para obtener una concentración de 4 mM. Al momento de realizar los experimentos, la solución se diluye en proporción 1:10 utilizando las soluciones BBR1 o BBR2, dependiendo del objetivo del experimento.

Solución de catecol: se pesa la masa de catecol (Sigma-Aldrich, Argentina) necesaria para obtener una concentración 6 mM. Al momento de realizar los experimentos, la solución se diluye en proporción 1:50 utilizando las soluciones BBR1 o BBR2, dependiendo del objetivo del experimento.

Solución de hidroquinona: se pesa la masa de hidroquinona (Sigma-Aldrich, Argentina) necesaria para obtener una concentración 6 mM. Al momento de realizar

los experimentos, la solución se diluye en proporción 1:50 utilizando las soluciones BBR1 o BBR2, dependiendo del objetivo del experimento.

II.1.3 Preparación de solución para membrana

La membrana se elabora a partir de tres componentes: una sal orgánica, un plastificante y un polímero. Como sal orgánica se emplea dicarbonilcobaltato de sodio (Strem, USA), dioctil sebacato (Sigma-Aldrich, Argentina) como plastificante y policloruro de vinilo (PVC) (Sigma-Aldrich, Argentina) como polímero estructural. La proporción de cada componente se establece como un porcentaje en peso, siendo 25 % sal orgánica, 50 % plastificante y 25 % de PVC. Se pesa cada componente para preparar 1 g de membrana, y se añaden 4 g de tetrahidrofurano (THF) (Anedra, Argentina) para disolver la mezcla. Luego se expone esta preparación a agitación por ultrasonido hasta que no se observan partículas sin disolver. La solución se almacena en ese estado, en la heladera en un recipiente con tapa.

II.2 Preparación de Electroodos

II.2.1 Electroodos

En este trabajo de tesis se utilizan ocho electroodos de carbono vítreo a los cuales se les realiza el mismo tratamiento previo a su uso. En primer lugar, se pule la superficie de cada electrodo durante 3 minutos con alúmina de distintos tamaños de grano, de 1.0 a 0.3 μm , apoyando el electrodo sobre un paño para pulido adherido a una superficie plana de vidrio, humedecido con agua ultra pura. En algunos casos fue necesario emplear papel de lija de tamaño de grano 1500, 2000 y 2500, previo al pulido con alúmina. Luego, se lava el electrodo con abundante agua ultra pura y como último paso se emplea un paño para pulido humedecido. Para evaluar la uniformidad del pulido y la limpieza del mismo se emplea un microscopio digital de mano (Celestron, USA).

Los electroodos de carbono vítreo se utilizan como electroodos de trabajo y fueron adquiridos a la compañía CH Instruments, USA. La superficie reactiva de estos electroodos es un disco de 3 mm de diámetro, ya que el resto del cuerpo del

electrodo está recubierto por resina epoxi. Como electrodo de referencia se emplea un electrodo de Ag|AgCl y como contraelectrodo un alambre de platino.

II.2.2 Colocación de membrana

La membrana se deposita sobre el electrodo mediante la técnica de spin-coating, Figura II-1. Se deposita una gota de la solución que contiene los componentes de la membrana sobre la superficie del electrodo y se rota a 9000 RPM en un rotador de electrodos durante 1 minuto. Como resultado de este procedimiento el THF se evapora, se obtiene una capa delgada y uniforme de membrana sobre el electrodo, y el mismo ya se encuentra listo para ser utilizado. El espesor de la membrana se puede controlar por distintos parámetros de la técnica de spin-coating, como la velocidad angular ω , la aceleración angular $d\omega/dt$, el tiempo y la viscosidad de la solución. Por este motivo, todos estos parámetros se mantuvieron constantes para obtener membranas del mismo espesor. Para asegurar la invariabilidad de la viscosidad y la composición de la solución que contiene los componentes de la membrana, se pesó reiteradamente el frasco con la solución preparada. Las pesadas se realizaron inmediatamente después de preparar la solución, como así también antes y después de extraer la gota de solución para modificar la superficie del electrodo. Los valores que debían permanecer inalterables eran el peso del frasco con la solución luego de extraer una gota de la misma, y el peso de ese mismo frasco en los días consecutivos, al momento de extraer nuevamente una gota para preparar una membrana. En los casos en que se detectó una disminución en la masa, se compensó la evaporación de solvente ocurrida agregando la cantidad de THF correspondiente.

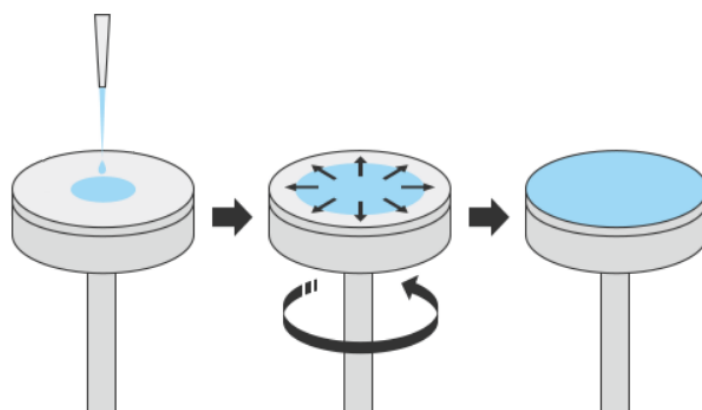


Figura II-1: Esquema de técnica spin-coating [1].

II.3 Modelado y Simulación

II.3.1 Fundamentos

Las técnicas de modelado y simulación de procesos son ampliamente usadas, y pueden ser aplicadas en ámbitos muy variados. Estas técnicas parten de una descripción matemática de un proceso dado, la cual intenta abarcar todas las posibles variables que afecten el comportamiento del proceso en cuestión. Se dispone entonces de un conjunto de ecuaciones, con diversas variables y constantes, que se puede resolver mediante técnicas numéricas. Luego, mediante simulaciones computacionales, por un lado es posible conocer y predecir el comportamiento del proceso frente a un conjunto de condiciones dadas, y explicar por qué ocurre de esa manera. Por el otro lado, esto también permite que se estimen las condiciones que hacen que un proceso real se comporte de una cierta manera, es decir ajustar el modelo teórico para que imite a un proceso real.

En nuestro caso, lo que se desea estudiar teóricamente son mecanismos de reacción. Para describir estos mecanismos se emplean reacciones de transferencia de carga, reacciones químicas, procesos de difusión y de adsorción, entre otros. Todos estos procesos permiten representar una amplia variedad de mecanismos de reacción, los cuales pueden ser estudiados por su respuesta de corriente en técnicas voltamperométricas, de la misma manera que se lleva a cabo experimentalmente.

Los sistemas de ecuaciones que describen la respuesta de los mecanismos de reacción frente a una técnica voltamperométrica contienen principalmente ecuaciones diferenciales parciales. Es decir, ecuaciones diferenciales que dependen de más de una variable. En lo que respecta al estudio de un mecanismo, una parte importante se encuentra en la resolución de este sistema de ecuaciones. En la siguiente sección se explican los métodos numéricos usualmente empleados para llevar a cabo esta tarea.

Finalmente, mediante sistemas de cálculo, se pueden llevar a cabo simulaciones computacionales para modelar el comportamiento de las reacciones que ocurren en el sistema de medición. De la simulación del experimento se pueden obtener funciones de corriente y perfiles de concentración, entre otros datos. En las simulaciones se pueden modificar tanto parámetros propios del mecanismo, como

aquellos vinculados a la técnica voltamperométrica empleada. Esta metodología de trabajo permite estudiar las dependencias del mecanismo, es decir de la respuesta voltamperométrica del mecanismo, respecto de esos parámetros. Del análisis de estas dependencias se caracteriza el mecanismo. Luego, a partir de datos experimentales se pueden realizar ajustes no lineales con los datos teóricos calculados, y de esta manera estimar los valores de distintos parámetros del sistema experimental.

II.3.2 Resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales

Como ya se mencionó, los procesos que componen un mecanismo de reacción se explican mediante un sistema de ecuaciones diferenciales (ED) que describen las transformaciones y movimientos de material. Estas por lo general son ecuaciones diferenciales parciales (EDPs), las cuales dependen de más de una variable, a diferencia de las ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) que sólo dependen de una variable. Los sistemas de EDPs presentan el inconveniente de que distintas ecuaciones pueden ser soluciones para un mismo sistema. En esto también se diferencian de los sistemas de EDOs, los cuales poseen una sola ecuación general como solución. A partir de esta solución general se puede evaluar el resultado de un problema dado, incorporando eventualmente condiciones de contorno que se necesiten para definir las constantes del problema. Por el contrario, los sistemas de EDPs dependen de las condiciones de contorno tanto para obtener la solución como para definir sus constantes [2].

A continuación se presentan dos métodos numéricos que pueden ser empleados para resolver sistemas de EDPs.

II.3.2.1 Diferencias finitas

El método de diferencias finitas (DDFF) es una herramienta comúnmente usada para abordar los sistemas de ED. El modelo numérico del sistema electroquímico se desarrolla bajo un conjunto de leyes algebraicas derivadas de las ED. La simulación explícita es un abordaje numérico para la solución de EDPs, pero conceptualmente es más simple que otros métodos numéricos [2].

En primer lugar, se simplifican las funciones de dominio continuo y se definen como funciones discretas. La solución de electrolito se considera en términos de pequeños elementos discretos de volumen. En cada elemento se asume que la concentración de todos los analitos es uniforme, pero que puede variar de un elemento a otro. De esta manera, se construye un modelo discreto de la concentración, que consiste en una secuencia de elementos de volumen que se extienden desde la superficie del electrodo, Figura II-2, cuyas propiedades (su concentración) se aproximan a las del sistema continuo. La superficie del electrodo se encuentra en el centro de la primera caja o elemento, y cada caja j representa la solución a una distancia $x = (j - 1)\Delta x$ de la interfase. En la Figura II-2 $c_A(j)$ representa la concentración de la especie A en la caja j , y la distancia Δx es la variable del modelo. Cuanto más pequeña sea Δx , más cantidad de elementos va a ser necesario emplear en el modelo, pero el resultado que se obtenga va a ser más preciso [2].

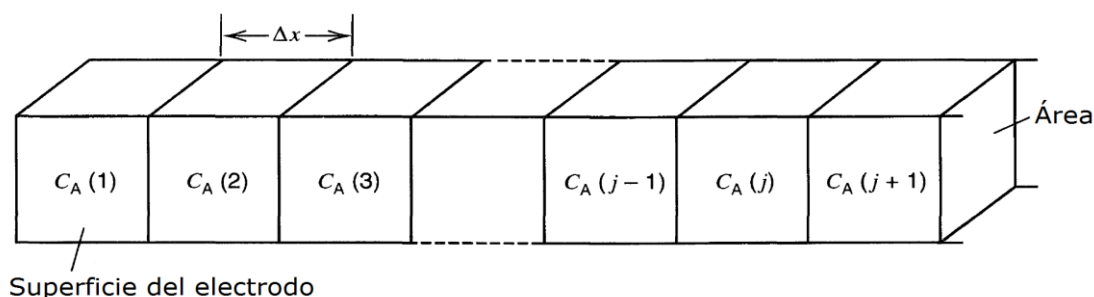


Figura II-2: Modelo discreto de la solución adyacente a un electrodo [2].

Si dos concentraciones adyacentes de un mismo analito difieren entre sí, la difusión del analito entre ambas cajas tenderá a igualarlas. Además, las reacciones químicas y electroquímicas que se produzcan también afectarán los valores de concentración. Por lo tanto, los valores de $c_A(j)$ y de los demás analitos (B, C, etc.) representan las concentraciones de estos analitos, pero para un instante de tiempo. De esto se deriva que el tiempo también se debe discretizar en elementos, donde cada uno tendrá una duración Δt . Para modelar la evolución del sistema se toman las leyes de transporte de masa y de cinéticas de reacción, y se las reescribe como relaciones algebraicas que describen los cambios en estos procesos en un intervalo Δt . Por ejemplo, para evaluar la difusión se parte de la primera ley de Fick, que por la definición de la derivada se puede reescribir como:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{II-1}$$

$$J(x, t) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} -D \frac{c(x + \Delta x, t) - c(x, t)}{\Delta x} \quad \text{II-2}$$

La esencia del método de DDFF es que en un modelo discreto, el valor de Δx puede hacerse lo suficientemente pequeño como para tomar la expresión de la ecuación II-2, y expresarla como:

$$J(x, t) = -\frac{D}{\Delta x} [c(x + \Delta x/2, t) - c(x - \Delta x/2, t)] \quad \text{II-3}$$

Luego, se considera la segunda ley de Fick y se la expresa como DDFF, tal como indica la ecuación II-4. Finalmente, con estas dos últimas ecuaciones se llega a la expresión que permite calcular la concentración en cualquier caja a un tiempo $t + \Delta t$ a partir de los valores de concentración en esa caja y sus adyacentes en el tiempo t , ecuación II-5. Esta se denomina *simulación explícita*, porque la concentración nueva se calcula solamente empleando la concentración de la iteración anterior [2].

$$-\frac{c(x, t + \Delta t) - c(x, t)}{\Delta t} = \frac{J(x + \Delta x/2, t) - c(x - \Delta x/2, t)}{\Delta x} \quad \text{II-4}$$

$$c(x, t + \Delta t) = c(x, t) + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} [c(x + \Delta x, t) - 2c(x, t) + c(x - \Delta x, t)] \quad \text{II-5}$$

II.3.2.2 Transformada de Laplace (TL)

En general, para una función del tiempo $f(t)$ definida en el intervalo $t = [0, \infty)$, su transformada de Laplace $F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}$ está dada por la ecuación II-6, donde s es la frecuencia compleja de Laplace. Las condiciones para que exista la TL de $f(t)$ son, que la función esté definida en ese intervalo de tiempo y que la integral de la ecuación II-6 converja en un número o en una función determinada. Se trata de una operación que transporta la función del dominio temporal al dominio de Laplace.

$$f(t) \xrightarrow{\mathcal{L}} F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt; \quad s = \sigma + j\omega \quad \text{II-6}$$

La TL es un operador muy útil que habitualmente es usado para la resolución de ED, ya que las mismas constituyen ecuaciones algebraicas en el dominio de Laplace. De esta manera se simplifica la resolución del sistema de ED, y luego mediante el operador transformada inversa de Laplace \mathcal{L}^{-1} se regresa al espacio temporal con la solución. En el caso de sistemas de EDPs que dependen del espacio y del tiempo, estos se transforman en EDOs que luego pueden ser resueltas de la forma convencional o por aplicación de otras técnicas de transformación [2].

La expresión de $F(s)$ se puede obtener resolviendo la integral de la ecuación II-6, o a partir de tablas que se encuentran en bibliografía y que abarcan una gran variedad de funciones simples y complejas [3]. Estas tablas permiten no solamente obtener $F(s)$ a partir de $f(t)$, sino también trabajar en sentido opuesto, es decir obtener $f(t)$ a partir de $F(s)$ por transformada inversa de Laplace. También resulta útil conocer las propiedades del operador TL al momento de abordar una ecuación, pudiendo simplificar el cálculo del problema general en la mayoría de los casos. Por ejemplo, la ecuación II-7 muestra la propiedad que tiene la TL sobre la derivada de $f(t)$, y la ecuación II-8 sobre la integral de $f(t)$. En ambos casos se observa que el resultado simplemente consiste en la TL de la función original, es decir $F(s)$, multiplicada o dividida por la frecuencia compleja s .

$$\mathcal{L}\{f'(t)\} = sF(s) - f(0) \tag{II-7}$$

$$\mathcal{L}\left\{\int_0^t f(\tau)d\tau\right\} = \frac{1}{s}F(s) \tag{II-8}$$

Como se verá en los próximos capítulos, todos los mecanismos estudiados en esta tesis fueron resueltos utilizando transformadas de Laplace. En los primeros mecanismos del Capítulo III se explica detalladamente la serie de pasos realizada para llegar a la expresión final de corriente en mecanismos que involucran sólo procesos de electrodo, difusión y adsorción. En el Capítulo IV se explica el procedimiento para resolver mecanismos que involucran reacciones químicas acopladas.

II.4 Otros Análisis Complementarios

A partir de lo expuesto en las secciones anteriores, es correcto pensar que empleando un modelo teórico se pueden estimar parámetros desconocidos en un sistema experimental. Sin embargo, este proceso no siempre resulta sencillo. En algunas ocasiones, la cantidad de parámetros a estimar es tal que no es posible realizar el ajuste a partir de un modelo teórico cambiando todas esas variables. Esto puede ocurrir ya sea porque existen infinitas soluciones para un mismo resultado, o bien porque implica un trabajo demasiado exhaustivo encontrar todas las incógnitas del problema. En tales casos es útil obtener los valores de algunos parámetros en forma experimental mediante técnicas accesorias. Estos valores reducirían la cantidad de variables a ajustar, o bien servirían como una primera aproximación al ajuste con el modelo teórico. Los valores de parámetros obtenidos experimentalmente también son útiles para corroborar que los resultados del ajuste sean acordes y se encuentren al menos en un mismo rango de magnitud.

A continuación se presentan tres tipos de análisis complementarios que se llevaron a cabo en electrodos modificados con la membrana de PVC, con el objetivo de estimar su espesor y de detectar cambios en la concentración de las especies presentes en la misma.

II.4.1 Espectroscopía de ablación inducida por láser

La espectroscopía de ablación inducida por láser (LIBS, del inglés Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica de análisis químico rápida, que permite identificar y en algunos casos cuantificar la composición química de una muestra. Consiste en aplicar un pulso láser de corta duración que crea un microplasma de alta temperatura sobre la superficie de la muestra, Figura II-3. Al incidir el pulso láser sobre la muestra, un volumen muy pequeño de masa es ablacionado en un proceso llamado *ablación láser*. La masa ablacionada interactúa con parte del láser para formar un plasma altamente energético que contiene átomos e iones excitados. Al finalizar el pulso, el plasma se enfría y los electrones de los átomos e iones en estado excitado caen a estados basales provocando la emisión de luz por parte del plasma con picos espectrales discretos. Cada elemento de la

tabla periódica está asociado con picos espectrales LIBS únicos, lo que permite que esta técnica sea empleada para determinar la composición química de una muestra. En algunos casos es posible realizar un análisis cuantitativo, con el uso de estándares y evaluando la amplitud de los picos del espectro.

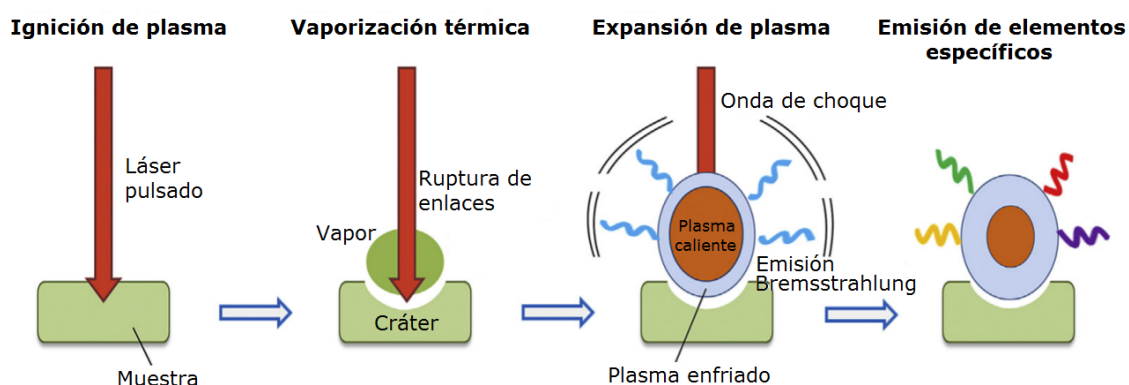


Figura II-3: Esquema secuencial de un experimento de LIBS [4]

II.4.2 Microscopía de sonda de barrido/Microscopio de Fuerza Atómica

La microscopía de barrido de sonda (SPM) comprende un conjunto de técnicas para investigar las propiedades de una muestra, en la superficie o en sus cercanías. El instrumento de SPM contiene una sonda (o punta) con un radio de curvatura del orden de nanómetros que se pone en contacto cercano, intermitente o continuo con la superficie de la muestra. En las técnicas de SPM, la punta se barre a lo largo de la superficie de la muestra, o la muestra se barre por debajo de la punta. Las interacciones entre la punta y la muestra se detectan y mapean. Las diferentes técnicas detectan distintas interacciones que pueden emplearse para describir la topografía, adhesión, elasticidad, carga electrostática, etc., de la superficie [5]. Las técnicas de SPM emplean materiales piezoeléctricos para mover la sonda a lo largo de la superficie a distancias micrométricas. Para cada par coordenado (x, y) se registra el dato de la interacción entre la punta y la superficie. Luego, el conjunto de datos constituye la “imagen de SPM”, que es un mapa 3D de la superficie examinada. Las imágenes más comunes de SPM son topográficas, donde la dimensión z es la altura relativa de la superficie de la muestra. Esta interpretación implica que la punta no deforma la superficie de la muestra, entonces cuanto más dura es la superficie, más precisa será la interpretación mencionada. En otro tipo de imágenes

SPM la dimensión z es una medida de la fuerza relativa de una interacción detectable entre la punta y la muestra, como se describe a continuación.

Una de las técnicas de SPM es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Esta técnica puede registrar detalles a nivel atómico, sobre muestras que pueden ser o no conductoras de la electricidad, y provee información tridimensional de alta resolución [5]. Para esto, la punta en el extremo libre del cantilever se pone en contacto con la superficie de la muestra, Figura II-4. Cuando la punta interactúa con la superficie el cantilever se dobla. Un punto láser se refleja desde el cantilever hasta un fotodiodo que actúa como detector sensible a la posición. A medida que el cantilever se dobla, la posición del punto cambia, y como resultado se obtiene del detector una señal que indica la deflexión, en voltios. La fuerza de interacción entre la punta y la superficie cambia a medida que estas se aproximan entre sí. En un principio la fuerza es de atracción, esta zona de interacción se denomina régimen de “no-contacto”. Cuando se aproximan más, predominan fuerzas de repulsión de van der Waals, y el régimen se denomina de “contacto intermitente”. Si la distancia llega al orden de unos pocos angstroms, las fuerzas se balancean y la fuerza total cae a 0. Bajo estas condiciones el régimen es de “contacto”.

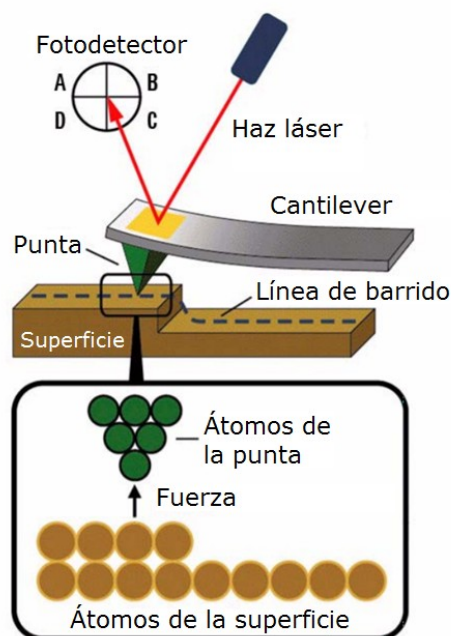


Figura II-4: Principios básicos de AFM [5].

El equipo que se utilizó es un microscopio AFM Agilent Technologies 5500.

II.4.3 Análisis de espesor con Rugosímetro

La metrología de superficie es una rama de la metrología relacionada a mediciones del acabado de las superficies, es decir la configuración a pequeña escala de las mismas. Un perfilómetro es un equipo electrónico que permite tomar medidas del perfil de una superficie a partir de la interacción entre una punta captadora y la superficie [6]. Esta interacción puede ser óptica, neumática o física. En este caso se emplea una medida por contacto, es decir por interacción física. La punta se desplaza sobre la superficie a medir a una velocidad constante. El equipo aplica sobre la punta una carga constante, que asegure que la misma esté siempre en contacto con la superficie [7]. Un transductor convierte los desplazamientos verticales de la punta en una señal que provee información sobre la configuración de la superficie estudiada, es decir los diferentes parámetros de la rugosidad superficial y su perfil.

El equipo que se utilizó es un rugosímetro por Contacto Taylor Hobson: modelo TalySurf S2, radio palpador 2 μm , transductor inductivo, excursión 130 mm, rango en altura 1 mm, Resolución 16 nm, del Centro de Metrología (CEMETRO) UTN-FRC.

II.5 Bibliografía

1. Keyence. <https://www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/spin.jsp> (visitado en Septiembre de 2019).
2. Bard, J. A.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
3. Spiegel, M. R. *Laplace Transforms*; Schaum's Outline Series; McGraw-Hill: New York, 1965.
4. Markiewicz-Keszycka, M.; Cama-Moncunill, X.; Casado-Gavalda, M. P.; Dixit, Y.; Cama-Moncunill, R.; Cullen, P. J.; Sullivan, C. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review. *Trends Food Sci. Technol.* **2017**, 65, 80–93.
5. 5500 Scanning Probe Microscope User's Guide. Agilent Technologies, Inc., 2008. (http://www.charfac.umn.edu/instruments/5500_Users_Guide.pdf)
6. *Servicios Científico - técnicos de la UPC. Rugosímetro - perfilómetro.* <https://www.upc.edu/sct/es/equip/512/rugosimetro-perfilometro.html> (visitado en Septiembre de 2019).
7. *Cim Upc - Servicio de calibración, medida y ensayo.* https://www.interempresas.net/Informatica_Industrial/FeriaVirtual/Producto-Medicion-de-rugosidad-140921.html (visitado en Septiembre de 2019).

Parte II – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo III

MODELADO DE REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA



En el presente capítulo se modelan mecanismos sencillos de reacciones de transferencia de carga electroquímicas, de la forma:



donde O corresponde a la especie oxidada, R es la especie reducida, n es el número de electrones intercambiados, y k_s es la constante de velocidad estándar de transferencia de carga heterogénea, expresada en cm s^{-1} . Esta última se emplea cuando las especies involucradas en la reacción de transferencia de carga se encuentran en solución. En caso de que se trate de especies adsorbidas, corresponde usar k_{sur} , que es la constante de velocidad estándar superficial de transferencia de

carga heterogénea, expresada en s^{-1} . En ambos casos el término *heterogénea* se debe a que la transferencia de carga ocurre en un medio heterogéneo, en la interfase electrodo/solución, como se mencionó en la Sección I.2.

En primer lugar se resuelven los sistemas de ecuaciones correspondientes a mecanismos de reacción simples, que involucran sólo una reacción de transferencia de carga electroquímica. Se analiza el caso en que ambas especies intervinientes se encuentran en solución, y cuando ambas se encuentran adsorbidas. Luego se estudia el mecanismo de reacción en capa fina, el cual constituye un caso intermedio entre los dos primeros y se corresponde con el arreglo experimental trabajado en esta tesis. Este último mecanismo se basa en la utilización de una membrana orgánica muy delgada (del orden de micrómetros) que modifica la superficie del electrodo de trabajo.

Para simplificar la resolución de los sistemas de ecuaciones, se asume un mismo coeficiente de difusión D para todas las especies. También se considera que la transferencia de masa ocurre por difusión unidimensional, siguiendo el modelo de difusión de un electrodo plano. Todas las reacciones de transferencia de carga son analizadas en sus distintos grados de reversibilidad. La corriente catódica ha sido definida como positiva, convención de signos que normalmente se emplea para la simulación y el análisis de mecanismos de reacción.

Una vez resuelto el sistema de ecuaciones que describe a cada mecanismo, a continuación se procede a describir el comportamiento del mismo en función de distintos parámetros, ya sean propios del mecanismo como experimentales. Este análisis se lleva a cabo mediante la simulación de experimentos de dos técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada, CV y SWV, respectivamente. Las funciones de barrido de potencial de estas técnicas son diferentes, por lo que se busca comprender los alcances y las limitaciones de cada técnica al momento de estudiar los mecanismos presentados.

III.1 Especies en Solución

Se analiza una reacción de oxidación que ocurre entre especies que se encuentran en solución, definida de la siguiente manera:



donde $O_{(sol)}$ corresponde a la especie oxidada, y $R_{(sol)}$ es la especie reducida, y el subíndice de ambas indica que se encuentran en solución. El parámetro k_s es la velocidad estándar de transferencia de carga heterogénea y n el número de electrones intercambiados.

A continuación se definen las condiciones de contorno para este sistema, descritas por las ecuaciones III-3 a III-8. Se considera que a un tiempo inicial ($t = 0$) sólo la especie O se encuentra presente en la solución, y su concentración en la superficie del electrodo ($x = 0$) es igual a la del seno de la solución (c_O^*).

$$t = 0, x = 0: \quad c_O = c_O^*; \quad c_R^* = 0 \quad III-3$$

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies electroactivas en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indica la ecuación III-4. Por su parte, el gradiente de concentración de estas especies en $x = 0$ se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo, de acuerdo a las ecuaciones III-5 y III-6. La ecuación III-7 es la ecuación de Butler-Volmer [1], la cual muestra la dependencia de la densidad de corriente en el electrodo con respecto al potencial aplicado en cada instante del barrido ($E_{(t)}$). En la misma, α es el coeficiente de transferencia de carga catódico, A es el área del electrodo, y la variable $\varphi_{(t)}$ es el sobrepotencial adimensional, definido en la ecuación III-8. Este último es función del potencial aplicado $E_{(t)}$ y del potencial formal del proceso de transferencia de carga $E^{0'}$.

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_O \rightarrow c_O^*; \quad c_R^* \rightarrow 0 \quad III-4$$

$$t > 0, x = 0: \quad D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_{(t)}}{nFA} \quad III-5$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I_{(t)}}{nFA} \quad III-6$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = k_s \exp[-\alpha\varphi(t)] \{c_{O,x=0} - c_{R,x=0} \exp[\varphi(t)]\} \quad III-7$$

$$\varphi(t) = nF[E(t) - E^{0'}](RT)^{-1} \quad III-8$$

Las ecuaciones diferenciales que describen los gradientes de concentración de las especies oxidada y reducida, de acuerdo a la segunda ley de Fick, son las siguientes:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) \quad III-9$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) \quad III-10$$

Estas ecuaciones dependen del modo en que cambian las concentraciones en el espacio y en el tiempo. Respecto a la dependencia temporal, esta puede evaluarse aplicando transformada de Laplace (\mathcal{L}), que por definición es una integral en el tiempo de las variables estudiadas. Transformando la ecuación III-9 se tiene:

$$s\mathcal{L}c_O - c_O^* = D \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}c_O}{\partial x^2} \right) \quad III-11$$

dividiendo por D y agrupando términos:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{L}c_O}{\partial x^2} - \frac{s}{D} (\mathcal{L}c_O - c_O^* s^{-1}) = 0 \quad III-12$$

Para simplificar la ecuación III-12, se sustituye la expresión $(\mathcal{L}c_O - c_O^* s^{-1})$ por el término Z . Teniendo presente que $(c_O^* s^{-1})$ es una constante respecto de la variable espacial x , la segunda ley de Fick puede escribirse como:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} - sD^{-1}Z = 0 \quad III-13$$

Al integrar esta ecuación se obtiene: $Z = J \exp[-x(sD^{-1})^{1/2}]$, donde J es una constante de integración. El resultado de sustituir nuevamente por el equivalente de Z es:

$$\mathcal{L}c_O - c_O^*s^{-1} = J \exp[-x(sD^{-1})^{1/2}] \quad \text{III-14}$$

Para encontrar el valor de J , es necesario derivar la ecuación III-14 con respecto a x para obtener la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \mathcal{L}c_O}{\partial x} = -(sD^{-1})^{1/2} J \exp[-x(sD^{-1})^{1/2}] \quad \text{III-15}$$

la que, evaluada en $x = 0$, resulta en:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}c_O}{\partial x}\right)_{x=0} = -(sD^{-1})^{1/2} J \quad \text{III-16}$$

Por otra parte, se transforma la ecuación III-5 al espacio de Laplace:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}c_O}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{I(s)}{nFAD} \quad \text{III-17}$$

y se igualan las ecuaciones III-16 y III-17 para despejar J :

$$J = -\frac{I(s)}{nFA(sD)^{1/2}} \quad \text{III-18}$$

Luego se reemplaza esta expresión en la ecuación III-14 para obtener:

$$\mathcal{L}c_O = c_O^*s^{-1} - \frac{I(s)}{nFA(sD)^{1/2}} \exp[-x(sD^{-1})^{1/2}] \quad \text{III-19}$$

que en $x = 0$ adopta la siguiente forma:

$$\mathcal{L}c_{O_{x=0}} = c_O^*s^{-1} - \frac{I(s)}{nFA(sD)^{1/2}} \quad \text{III-20}$$

Realizando la transformada inversa (\mathcal{L}^{-1}) de la ecuación III-20 se encuentra la expresión que describe cómo cambia la concentración de la especie oxidada sobre la superficie del electrodo, en el tiempo real:

$$c_{O_{x=0}} = c_O^* - \int_0^t \frac{I(\tau)}{nFAD^{1/2}[\pi(t-\tau)]^{1/2}} d\tau \quad \text{III-21}$$

Esta última expresión indica que la concentración superficial $c_{O_{x=0}}$ en un dado instante de tiempo t depende no sólo de la corriente que fluye en ese momento, sino

también de los valores que fue tomando la corriente desde el comienzo del experimento. Es decir, la concentración superficial depende del valor inicial c_o^* , y del resultado de la integral que comprende los valores de corriente desde $\tau = 0$ hasta $\tau = t$, donde τ es una variable auxiliar del tiempo empleada luego de aplicar el operador \mathcal{L}^{-1} . Una forma de resolver la integral consiste en desarrollar una relación recursiva que evalúa numéricamente la ecuación III-21, siguiendo el método de Nicholson y Olmstead [2]. Para ello, el tiempo t se divide en m intervalos de duración δ , durante los cuales se asume que la corriente permanece constante. El diferencial de tiempo δ se define según la técnica voltamperométrica empleada. En SWV, la relación entre δ y la frecuencia de barrido es: $\delta = (qf)^{-1}$, mientras que en CV se emplea la velocidad de barrido, $\delta = RT(qFv)^{-1}$ [2]. Donde q es el número de subintervalos para los pasos de integración numérica [2]. En cada caso, f^{-1} y $RT(Fv)^{-1}$ corresponden al período de cada técnica, durante el cual el potencial se mantiene constante y al final del mismo se registra el valor de corriente resultante. El valor de m depende del valor de q y de la cantidad de escalones de potencial que se consideren para cubrir el intervalo de potencial que se analiza. Con estas consideraciones, la ecuación III-21 puede expresarse como:

$$c_{O_{x=0}(m)} = c_o^* - \sum_{j=1}^m \frac{I_{(j)}}{nFAD^{1/2}} \int_{(j-1)\delta}^{j\delta} [\pi(m\delta - \tau)]^{-1/2} d\tau \quad \text{III-22}$$

A continuación se realiza el siguiente cambio de variables: $m\delta - \tau = \mu$, para facilitar la evaluación numérica de la integral de la ecuación III-22 y obtener como resultado:

$$\pi^{-1/2} \int_{\delta(m-j)}^{\delta(m-j+1)} \mu^{-1/2} d\mu = 2(\delta\pi^{-1})^{1/2} [(m-j+1)^{1/2} - (m-j)^{1/2}] \quad \text{III-23}$$

La expresión final para $c_{O_{x=0}}$ es:

$$c_{O_{x=0}(m)} = c_o^* - D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \quad \text{III-24}$$

donde $\mathbb{S}_{(i)} = \lambda[(i)^{1/2} - (i-1)^{1/2}]$, $\lambda = 2(\delta\pi^{-1})^{1/2}$, $i = m - j + 1$.

De manera similar puede obtenerse la expresión correspondiente a la concentración superficial de la especie R :

$$c_{Rx=0(m)} = D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \quad \text{III-25}$$

Tomando las ecuaciones III-24 y III-25, y sustituyendo en la ecuación de Butler–Volmer (ecuación III-7) se llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{I(m)}{nFA} = k_s \exp[-\alpha\varphi(m)] & \left\{ c_o^* - D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \right. \\ & \left. - \exp[\varphi(m)] D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \right\} \end{aligned} \quad \text{III-26}$$

Luego se separa el término m -ésimo de la sumatoria para evaluar la relación recursiva:

$$\begin{aligned} \frac{I(m)}{nFA} = k_s \exp[-\alpha\varphi(m)] & \left\{ c_o^* - D^{-1/2} \left[\sum_{j=1}^{m-1} \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} + \frac{I(m)}{nFA} \mathbb{S}_{(1)} \right] \right. \\ & \left. - \exp[\varphi(m)] D^{-1/2} \left[\sum_{j=1}^{m-1} \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} + \frac{I(m)}{nFA} \mathbb{S}_{(1)} \right] \right\} \end{aligned} \quad \text{III-27}$$

Finalmente se obtiene la expresión final que describe el comportamiento de la corriente respecto del potencial aplicado, dada por la ecuación III-28. La función $\mathbb{S}_{(i)}$ resulta de la integración numérica y representa la contribución a la corriente por la difusión de las especies electroactivas [3].

$$\begin{aligned} \frac{I(m)}{nFA} = & \left\{ c_o^* D^{1/2} - \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \right. \\ & \left. - \exp[\varphi(m)] \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \right\} \{ \exp[\alpha\varphi(m)] D^{1/2} k_s^{-1} \\ & + \{ 1 + \exp[\varphi(m)] \} \mathbb{S}_{(1)} \}^{-1} \end{aligned} \quad \text{III-28}$$

III.1.1 Análisis por CV

En este caso la corriente se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}(\pi RT)^{1/2}}{nFAc_0^*(2DvF)^{1/2}} \quad \text{III-29}$$

y la expresión para la corriente queda definida como:

$$\Psi_{(m)} = \left\{ \varepsilon - \{1 + \exp[\varphi_{(m)}]\} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \mathbb{S}_{(j)} \right\} \left\{ \sigma + \{1 + \exp[\varphi_{(m)}]\} \mathbb{S}_{(1)} \right\}^{-1} \quad \text{III-30}$$

donde $\varepsilon = (\pi RT(2vF)^{-1})^{1/2}$ y $\sigma = \exp[\alpha\varphi_{(m)}]D^{1/2}k_s^{-1}$. Todos los cálculos se realizan con un valor de $q = 15$, que son los subintervalos considerados durante la integración numérica. Cabe destacar que en CV se analizan las corrientes de pico anódicas y catódicas, que corresponden a los procesos de oxidación y reducción respectivamente.

El parámetro que establece la cinética de transferencia de carga de la reacción es k_s . Para evaluar su influencia sobre los perfiles voltamperométricos, en la Figura III-1 (A) se muestra un conjunto de voltamperogramas calculados con distintos valores de la constante de velocidad k_s , para una misma velocidad de barrido de potencial $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Se observa que a medida que aumenta k_s , es decir a medida que crece el nivel de reversibilidad de la reacción de transferencia de carga, también crecen los valores máximos o pico de las corrientes de reducción y de oxidación. Incluso puede apreciarse que cuando $k_s > 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ los valores de corriente se independizan de este parámetro, y los perfiles voltamperométricos no muestran prácticamente ningún cambio. Otra consecuencia de esto es que los potenciales de los picos de reducción y de oxidación se desplazan hacia potenciales cada vez más cercanos al valor del potencial estándar $E^{0'}$, que en este cálculo se ha tomado como $E^{0'} = 0 \text{ V}$. Debido a esto, ambos potenciales de pico se acercan entre sí a medida que la reversibilidad del proceso electroquímico es mayor. Esto refleja que cada vez es menor la energía de activación que se requiere para invertir el sentido de la reacción, a medida que esta se vuelve más reversible.

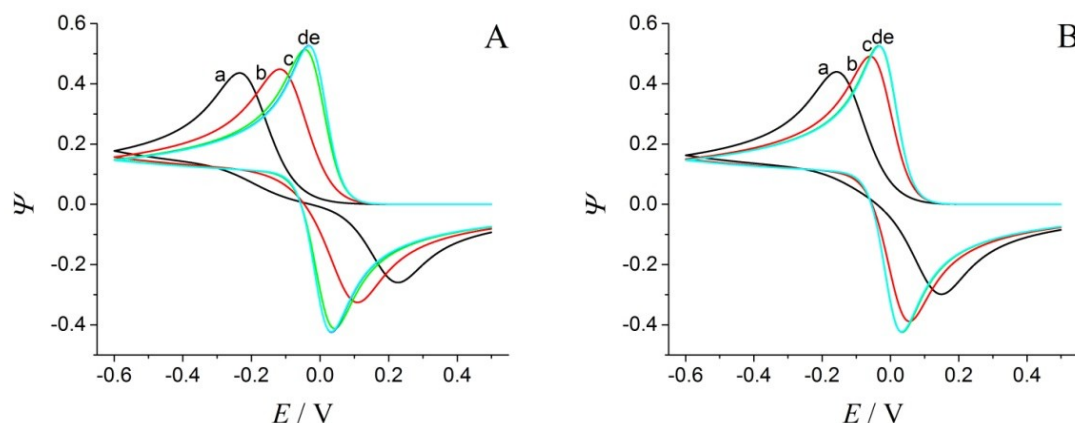


Figura III-1: Perfiles voltamperométricos calculados a $v / \text{mV s}^{-1} = 100$ (A), 5 (B); con $dE = 1 \text{ mV}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^{-4}$ (a), 10^{-3} (b), 10^{-2} (c), 10^{-1} (d), 1 (e).

Sin embargo, si se repite el cálculo para los mismos valores de k_s , pero para una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} se observa que cambian algunos de los valores de los potenciales y corrientes de pico, Figuras III-1 (A) y (B). Este efecto se observa particularmente comparando las curvas (a) y (b) de ambas figuras. Las curvas en (B) parecen más reversibles (y en realidad lo son) con respecto a las de (A). Esto ocurre porque la reversibilidad aparente es un concepto que depende de la velocidad de barrido, o más precisamente de la escala de tiempo del experimento. Esta influencia se describe mediante los denominados *parámetros cinéticos adimensionales*, que combinan datos propios del mecanismo y datos relacionados a la técnica experimental empleada. En este caso, se define $K_S = k_s(RT(DvF)^{-1})^{1/2}$, y constituye el parámetro más adecuado al momento de analizar experimentalmente la respuesta de un dado mecanismo de reacción.

En CV el análisis cinético se realiza variando la velocidad de barrido v , ya que es el parámetro más fácil de modificar y controlar experimentalmente de todos los que componen la expresión de K_S . Ya se mostró que los picos de corriente crecen con k_s , o K_S , hasta que llegan a un valor máximo a partir del cual son constantes e independientes del valor de K_S , y a partir del cual las reacciones se denominan reversibles, curva (e). La Figura III-2 (A) muestra el comportamiento de los valores de corriente de pico para los procesos de reducción y oxidación, cuando se modifica el valor de K_S . En reacciones con cinética reversible, $\log(K_S) > 0.5$, los valores máximos de corriente son independientes del valor de K_S . Bajo estas circunstancias, la corriente crece rápidamente debido a los términos exponenciales de la ecuación

de Butler–Volmer hasta que la difusión de las especies hacia la superficie del electrodo limita la reacción y se observan los picos de corriente. En la Figura III-2 (B) se aprecia que los potenciales de pico de los procesos reversibles son constantes, por lo tanto, si los cálculos son efectuados para una única velocidad de barrido, siempre transcurre el mismo tiempo hasta registrar el proceso de reducción. Por el contrario, cuando el proceso es cuasi-reversible o irreversible, los picos de corriente se van separando a medida que se considera un menor valor de k_s en los cálculos. Esto hace que la especie reducida tenga más tiempo para difundir y alejarse del electrodo, y por consiguiente que los perfiles de $\Psi_{p,red}$ y $\Psi_{p,ox}$ sean distintos. El perfil de $\Psi_{p,red}$ depende de la concentración de O en el seno de la solución, mientras que el perfil de $\Psi_{p,ox}$ depende de cuán lejos llegó a difundir la especie R . Las reacciones con $0.5 > \log(K_S) > -1.5$ se consideran cuasi-reversibles y aquellas para las que $\log(K_S) < -1.5$ se denominan irreversibles.

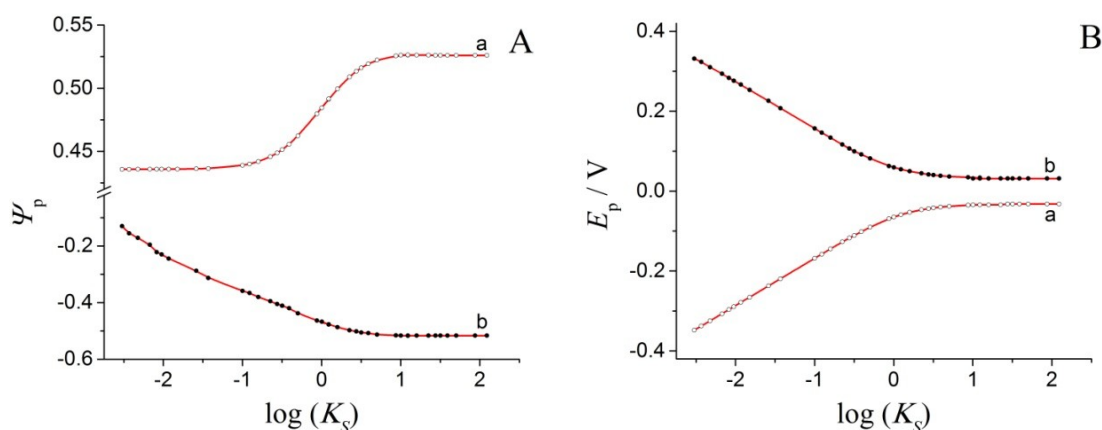


Figura III-2: Dependencia de Ψ_p (A) y de E_p (B) para los procesos de oxidación (b) y de reducción (a) con respecto a $\log(K_S)$, con $dE = 1 \text{ mV}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$.

En la Figura III-2 (B) se muestra la dependencia de los potenciales de pico de reducción y oxidación, $E_{p,red}$ y $E_{p,ox}$ respectivamente. En estas dependencias se puede advertir cómo, a medida que disminuye K_S , aumenta la separación entre ambos, desplazándose $E_{p,ox}$ hacia valores más positivos y $E_{p,red}$ hacia valores más negativos. Cuando $\log(K_S) < -0.5$ los potenciales presentan una dependencia lineal con una pendiente de 119 mV dec^{-1} y -114 mV dec^{-1} en los procesos de reducción y de oxidación, respectivamente. En este sentido, debe tenerse en cuenta que la diferencia observada en estas tendencias se debe principalmente a que sólo una de las especies rédox se encontraba presente en el seno de la solución. Si ambas

especies rédox hubiesen estado inicialmente presentes, entonces las dependencias de $E_{p,red}$ y $E_{p,ox}$ hubiesen sido ambas de 119 mV dec^{-1} . Cuando $\log(K_S) > 0.5$, el sistema se encuentra en la zona reversible y los valores de $E_{p,red}$ y $E_{p,ox}$ son independientes de K_S .

III.1.2 Análisis por SWV

Se define en la ecuación III-31 la función de corriente adimensional en SWV, para analizar su dependencia respecto de distintas variables experimentales. En esta expresión, f es la frecuencia de la señal de onda cuadrada.

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}\pi^{1/2}}{nFAc_0^*(2Df)^{1/2}} \quad \text{III-31}$$

El siguiente paso consiste en hacer adimensional la función de corriente en función del potencial aplicado, presentada en la ecuación III-28.

$$\Psi_{(m)} = \left\{ \varepsilon - \{1 + \exp[\varphi_{(m)}]\} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \mathbb{S}_{(j)} \right\} \left\{ \sigma + \{1 + \exp[\varphi_{(m)}]\} \mathbb{S}_{(1)} \right\}^{-1} \quad \text{III-32}$$

De esta manera se obtiene la ecuación III-32, donde $\varepsilon = (\pi(2f)^{-1})^{1/2}$, $\sigma = \exp[\alpha\varphi_{(m)}]D^{1/2}k_s^{-1}$.

Todos los datos que se presentan a continuación fueron obtenidos a partir de la ecuación III-32. Para realizar los cálculos de integración numérica se fijó un valor de $q = 40$, ya que en todos los casos se alcanza un error numérico inferior al 1 % con respecto a resultados analíticos o a aquellos obtenidos con un valor de q muy elevado.

El efecto de la cinética de transferencia de carga sobre la forma y posición de los perfiles voltamperométricos se analiza modificando el valor de k_s . Esto puede verse en la Figura III-3, donde se muestran las componentes de corriente directa e inversa (Ψ_d y Ψ_i , respectivamente) (A), y la corriente diferencial ($\Delta\Psi$) (B), calculadas a distintos valores de k_s . Cuando la cinética de la reacción es muy lenta, curvas (a) y (b), el sobrepotencial correspondiente al pulso inverso de cada escalón de la onda cuadrada no alcanza para regenerar la especie R , por lo que no se observa

un pico de corriente en la componente Ψ_i . A medida que aumenta la cinética de la reacción, disminuye la energía que se necesita para revertir el proceso redox y comienza a aparecer el pico de Ψ_i . También crece el valor pico de Ψ_d debido a que se regeneran los perfiles de concentración de ambas especies redox durante la secuencia de pulsos directo e inverso. Este aumento se observa también cuando se analiza el pico de la corriente diferencial $\Delta\Psi_p$. Sin embargo, de manera similar a lo observado en CV, para $K_s > 0.5$ la amplitud de $\Delta\Psi_p$ no cambia debido a que los procesos en este rango se consideran reversibles, curvas (d) y (e).

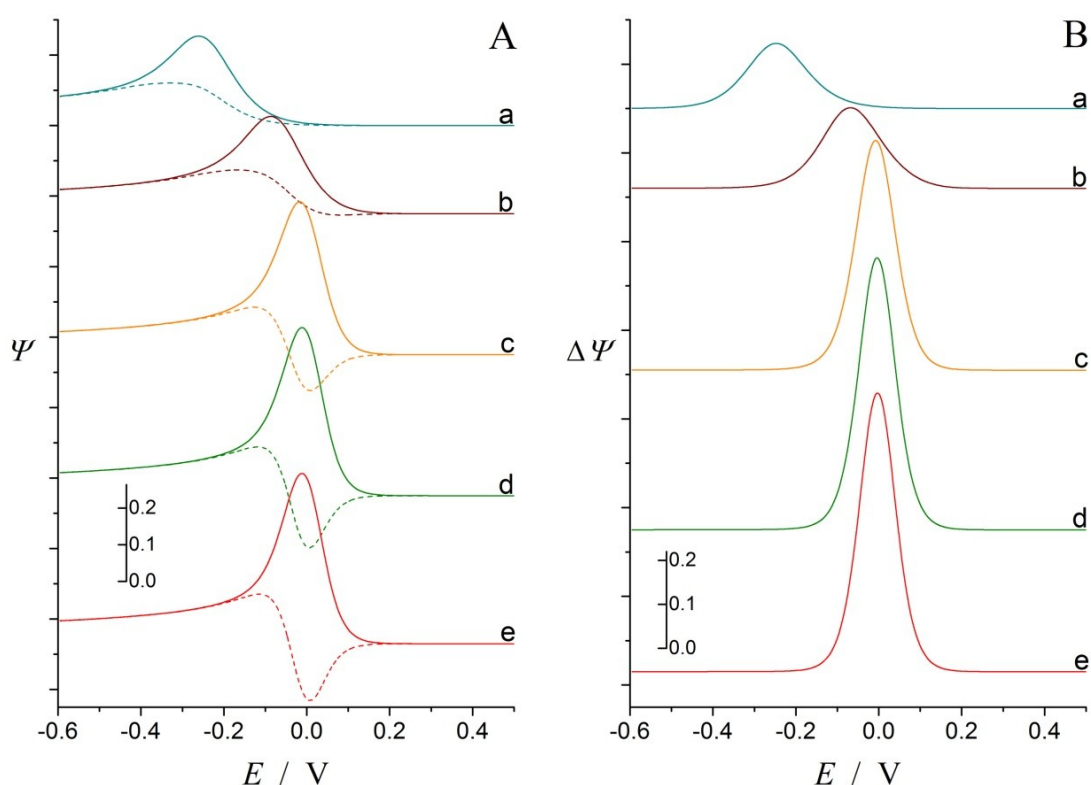


Figura III-3: Perfiles voltamperométricos de Ψ_d y Ψ_i (A), y de $\Delta\Psi$ (B), calculados para k_s /cm s $^{-1}$ = 10^{-4} (a), 10^{-3} (b), 10^{-2} (c), 10^{-1} (d) y 1 (e); $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 30$ mV, $dE = 5$ mV, $\alpha = 0.50$, $n = 1$, $D = 10^{-5}$ cm 2 s $^{-1}$. En (A): línea continua Ψ_d y línea discontinua Ψ_i .

Al igual que en CV, la cinética aparente de una reacción electroquímica se ve afectada no sólo por el valor de k_s , sino también por la frecuencia de barrido de SWV, la cual establece la ventana de tiempo del experimento. Para comprender esta dependencia, se define entonces el parámetro cinético adimensional $K_s = k_s(Df)^{-1/2}$, y se muestra en la Figura III-4 (A) la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto del logaritmo de esta variable. De manera similar a otras técnicas voltamperométricas [1], cuando la velocidad de transferencia de carga aparente decrece, también lo hace

el valor de $\Delta\Psi_p$. Se observa además, en la Figura III-4 (B), que el potencial de pico E_p de estos perfiles se desplaza hacia valores más negativos de potencial, con respecto a los valores correspondientes a los de una reacción reversible. Como se mencionó anteriormente, cuando $\log(K_S) > 1$ la ecuación de Butler-Volmer (ecuación III-7) tiende como límite a la ecuación de Nernst, correspondiente a reacciones reversibles. En cambio, para valores más bajos de K_S se dice que se trata de una reacción irreversible. Esto se observa cuando k_s es muy pequeña o cuando el tiempo en que se registra la corriente es muy breve, es decir a una frecuencia elevada. En la Figura III-4 (A), el perfil de $\Delta\Psi_p$ es sigmoideo, alcanzando sus valores máximos cuando la reacción es totalmente reversible. Se considera que cuando $\log(K_S) > 1$, el sistema es reversible y $\Delta\Psi_p$ se independiza del valor de K_S , siendo $\Delta\Psi_p = 0.628$ para $n = 1$ y $E_{SW} = 30$ mV [4]. Cuando $\log(K_S) < -2$, el sistema se considera irreversible y $\Delta\Psi_p$ también se independiza de K_S . En las situaciones intermedias, se dice que el sistema es cuasi-reversible y $\Delta\Psi_p$ disminuye a medida que decrece el valor de K_S .

Para un valor dado de coeficiente de difusión D , se puede estimar el valor de k_s de una reacción comparando las dependencias de $\Delta\Psi_p$ y E_p correspondientes a un rango de frecuencias en que trabaja un equipo comercial. Por el contrario, si las reacciones son enteramente reversibles, sólo se puede establecer que el valor de $\log(K_S) > 1$. Finalmente, también se puede indicar y destacar que las reacciones cuasi-reversibles en SWV comprenden un intervalo mayor de valores de K_S que en CV.

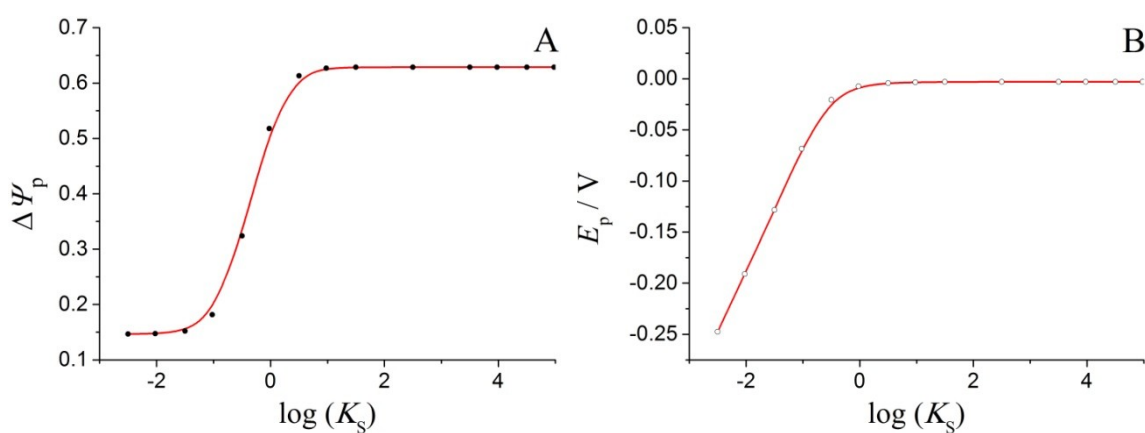


Figura III-4: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ (A) y de E_p (B) con respecto a $\log(K_S)$, con $dE = 5$ mV, $E_{SW} = 30$ mV, $D = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $n = 1$, $\alpha = 0.5$.

En la Figura III-4 (B) se muestra el comportamiento de E_p frente a distintos valores de K_S , es decir, para diferentes cinéticas aparentes de la reacción electroquímica. Cuando $\log(K_S) > 0.5$, el valor de E_p es igual al potencial formal $E^{0'}$, mientras que cuando $\log(K_S) < -0.5$, E_p presenta un comportamiento lineal de acuerdo a $\partial E_p / \partial \log(K_S) = -2.3RT(nF\alpha)^{-1} V$, igual a -118 mV dec^{-1} . Como se puede observar, los cambios en el potencial son menos sensibles a los intervalos en los que cambiaría la definición de reversibilidad de las reacciones reversibles o irreversibles. En consecuencia, es conveniente evaluar simultáneamente ambos comportamientos, es decir de $\Delta\Psi_p$ y de E_p , al momento de estudiar estos mecanismos de reacción.

III.2 Especies Adsorbidas

Se analiza una reacción de transferencia de carga donde reactivos y productos se encuentran adsorbidos sobre la superficie del electrodo, ambos en equilibrio con sus especies en solución. También se asume que la adsorción sigue una isoterma lineal, la cual es válida en sistemas donde el cubrimiento superficial de especies adsorbidas es bajo y donde son despreciables sus interacciones.



Las variables K_{adR} y K_{adO} son las constantes de adsorción de la especie reducida y oxidada, respectivamente, y se expresan en cm. Las condiciones de contorno para este sistema se describen por las ecuaciones III-34 a III-40. Se considera que a un tiempo inicial ($t = 0$) sólo la especie O se encuentra presente en la solución, y su concentración en la superficie del electrodo ($x = 0$) es igual a la del seno de la solución (c_O^*). Además, una fracción de la especie O se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo, y su concentración superficial está dada por $\Gamma_{O,ini}$.

$$t = 0, x = 0: \quad c_O = c_O^*; \quad \Gamma_{O,ini} = c_O^* K_{adO} \quad III-34$$

$$c_R^* = 0; \quad \Gamma_R = 0$$

III-35

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies electroactivas en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indica la ecuación III-36. En la superficie del electrodo, ambas especies presentan concentraciones superficiales de acuerdo a la ecuación III-37. Las variables Γ corresponden a la concentración superficial de las especies adsorbidas. El gradiente de concentración de estas especies en $x = 0$ se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo y también con su concentración superficial, de acuerdo a las ecuaciones III-38 y III-39. Estas últimas dos ecuaciones indican que la corriente tiene dos contribuciones, una por parte de las especies que difunden en la solución, y otra por parte de las que se encuentran adsorbidas. La ecuación III-40 es la ecuación de Butler-Volmer que considera la presencia de especies adsorbidas [5].

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_O \rightarrow c_O^*; \quad c_R^* \rightarrow 0 \quad \text{III-36}$$

$$t > 0, x = 0: \quad \Gamma_O = c_O K_{adO}; \quad \Gamma_R = c_R K_{adR} \quad \text{III-37}$$

$$D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(t)}{nFA} + \frac{d\Gamma_O}{dt} \quad \text{III-38}$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I(t)}{nFA} + \frac{d\Gamma_R}{dt} \quad \text{III-39}$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = k_{sur} \exp[-\alpha \varphi(t)] \{ \Gamma_O - \Gamma_R \exp[\varphi(t)] \} \quad \text{III-40}$$

La función de sobrepotencial adimensional $\varphi(t)$ que corresponde emplear es [6]:

$$\varphi(t) = \frac{nF[E(t) - E_{ad}^{0'}]}{RT} \quad \text{III-41}$$

donde $E_{ad}^{0'} = E^{0'} - RT(nF)^{-1} \ln(K_{adO} K_{adR}^{-1})$.

El mecanismo se puede describir además por las siguientes ecuaciones diferenciales, de acuerdo a la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) \quad \text{III-42}$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) \quad \text{III-43}$$

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales de acuerdo a sus correspondientes condiciones de contorno se utiliza la misma metodología de resolución que se empleó para el sistema anterior. Por este motivo, se comienza por transformar al espacio de Laplace la ecuación III-42, y agrupar los términos para obtener:

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}c_O}{\partial x^2} \right) - sD^{-1} \mathcal{L}c_O - c_O^* D^{-1} = 0 \quad \text{III-44}$$

La integral para la ecuación III-44 es:

$$\mathcal{L}c_O - c_O^* s^{-1} = J \exp[-x(sD^{-1})^{1/2}] \quad \text{III-45}$$

donde se emplea nuevamente J como constante de integración. Para conocer el valor de esta constante se deriva la ecuación III-45 con respecto a x , y se evalúa en $x = 0$ para obtener:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = -(sD^{-1})^{1/2} J \quad \text{III-46}$$

Posteriormente se transforma la ecuación III-38 al espacio de Laplace:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(s)}{nFAD} + K_{adO} D^{-1} (s \mathcal{L}c_O - c_O^*) \quad \text{III-47}$$

y con la ecuación III-46 se despeja la constante J :

$$J = -\frac{I(s)}{nFA(sD)^{1/2}} - \frac{1}{s^{1/2}} \frac{K_{adO}}{D^{1/2}} (s \mathcal{L}c_O - c_O^*) \quad \text{III-48}$$

Luego, se define la variable $a_O = D^{1/2} K_{adO}^{-1}$ y se reemplaza en la ecuación III-48, junto con la definición inicial de J (ver ecuación III-45) para obtener:

$$\mathcal{L}c_{O_{x=0}} = c_O^* s^{-1} - \frac{I(s)}{nFA(sD)^{1/2}} - \frac{1}{a_O s^{1/2}} (s\mathcal{L}c_O - c_O^*) \quad \text{III-49}$$

En este punto se despeja $\mathcal{L}c_O$ para aplicar a continuación la transformada inversa de Laplace (\mathcal{L}^{-1}) y volver al espacio temporal, ecuación III-51.

$$\mathcal{L}c_{O_{x=0}} = c_O^* s^{-1} - \frac{I(s)}{nFAD^{1/2}} \left(\frac{1}{s^{1/2}} - \frac{1}{a_O + s^{1/2}} \right) \quad \text{III-50}$$

$$c_{O_{x=0}} = c_O^* - \int_0^t \frac{I(\tau)}{nFAD^{1/2}} \{a_O \exp[a_O^2(t - \tau)] \operatorname{erfc}[a_O(t - \tau)^{1/2}]\} d\tau \quad \text{III-51}$$

Si se multiplica la ecuación III-51 por K_{ad_O} se obtiene la expresión que describe los cambios de Γ_O debidos a la contribución por difusión de la especie oxidada y a la etapa de transferencia electrónica. Integrando esta expresión numéricamente por el método de Nicholson y Olmstead [2] resulta:

$$\Gamma_O = \Gamma_{O,ini} - a_O^{-2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} [a_O \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a_O(i)}] \quad \text{III-52}$$

Nuevamente, el tiempo t se divide en m intervalos de duración δ , durante los cuales se asume que la corriente no cambia. Las variables son $\mathbb{S}_{(i)} = \lambda[(i)^{1/2} - (i - 1)^{1/2}]$, $\mathbb{R}_{a_O(i)} = \exp[a_O^2 \delta i] \operatorname{erfc}[a_O(\delta i)^{1/2}] - \exp[a_O^2 \delta(i - 1)] \operatorname{erfc}[a_O(\delta(i - 1))^{1/2}]$, $\lambda = 2(\delta\pi^{-1})^{1/2}$, $i = m - j + 1$.

Respecto de la especie reducida, se realiza el mismo procedimiento y se obtiene la siguiente expresión:

$$c_{R_{x=0}} = \int_0^t \frac{I(\tau)}{nFAD^{1/2}} \{a_R \exp[a_R^2(t - \tau)] \operatorname{erfc}[a_R(t - \tau)^{1/2}]\} d\tau \quad \text{III-53}$$

donde $a_R = D^{1/2} K_{ad_R}^{-1}$. Multiplicando por K_{ad_R} y luego integrando se obtiene:

$$\Gamma_R = a_R^{-2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} [a_R \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a_R(i)}] \quad \text{III-54}$$

con $\mathbb{R}_{a_R(i)} = \exp[a_R^2 \delta i] \operatorname{erfc}[a_R(\delta i)^{1/2}] - \exp[a_R^2 \delta(i - 1)] \operatorname{erfc}[a_R(\delta(i - 1))^{1/2}]$.

Finalmente se toman las ecuaciones III-52 y III-54 para reemplazarlas en la ecuación de Butler–Volmer para especies adsorbidas (ecuación III-40). En esta ecuación se debe despejar el último valor que adopta la corriente tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$\frac{I_{(m)}}{nFA} = \left\{ \Gamma_{O,ini} - a_o^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} [a_o \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a_o(i)}] \right. \quad \text{III-55}$$

$$- \exp[\varphi_{(m)}] a_R^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} [a_R \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a_R(i)}] \left. \right\} \left\{ \exp[\alpha \varphi_{(m)}] k_{sur}^{-1} \right.$$

$$+ a_o^{-2} [a_o \mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{R}_{a_o(1)}] + \exp[\varphi_{(m)}] a_R^{-2} [a_R \mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{R}_{a_R(1)}] \left. \right\}^{-1}$$

La ecuación III-55 muestra nuevamente una relación recursiva, donde la corriente m -ésima depende linealmente de los $m - 1$ valores que adquirió previamente y de las variables experimentales que condicionan al sistema. En esta ecuación, las funciones $\mathbb{S}_{(i)}$ y $\mathbb{R}_{a_{(i)}}$ representan la contribución a la corriente por los procesos de difusión y adsorción de las especies electroactivas, respectivamente. Además, las variables a_R y a_o vinculan ambos procesos, ya que surgen del cociente entre la raíz cuadrada del coeficiente de difusión y el valor de la constante de adsorción correspondiente a cada especie.

III.2.1 Análisis por CV

En este caso, la corriente se normaliza de acuerdo a la ecuación III-56. Luego de esto, la expresión de la corriente queda definida según la ecuación III-57, donde $\sigma = \exp[\alpha \varphi_{(m)}] k_{sur}^{-1}$. Con esta última ecuación se realizan todos los cálculos para obtener los datos que se presentan en las siguientes figuras. Para todos los cálculos de esta sección, se emplea un valor de $q = 15$, es decir de subintervalos para los pasos de integración numérica.

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)} RT}{nFA \Gamma_{O,ini} v F} \quad \text{III-56}$$

$$\Psi_{(m)} = \left\{ RT(vF)^{-1} - a_O^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [a_O S_{(j)} + \mathbb{R}_{a_O(j)}] \right. \\ \left. - \exp[\varphi_{(m)}] a_R^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [a_R S_{(j)} + \mathbb{R}_{a_R(j)}] \right\} \left\{ \sigma \right. \\ \left. + a_O^{-2} [a_O S_{(1)} + \mathbb{R}_{a_O(1)}] + \exp[\varphi_{(m)}] a_R^{-2} [a_R S_{(1)} + \mathbb{R}_{a_R(1)}] \right\}^{-1} \quad \text{III-57}$$

Para analizar el efecto de la cinética de transferencia de carga en el mecanismo que se discute en esta sección, se evalúan perfiles voltamperométricos obtenidos con distintos valores de k_{sur} , Figura III-5 curvas (a – e). El efecto de la adsorción de especies electroactivas puede notarse en el hecho de que, en todos los casos, las corrientes controladas por difusión caen prácticamente a cero. Estas corrientes se observan cuando el valor de sobrepotencial supera, en términos de energía requerida, a los respectivos picos de oxidación o reducción. Cuando el sistema es sólo difusional, en estos sobrepotenciales se observarían corrientes límite controladas por difusión, mientras que en el caso de adsorción, la corriente cae casi a cero porque el aporte difusional es proporcionalmente muy pequeño y está determinado por las ecuaciones III-38 y III-39. Otra característica de los sistemas con especies electroactivas adsorbidas es que el cociente entre los valores máximos de corriente de reducción y de oxidación es aproximadamente igual a 1 con respecto a la línea de base. Los cambios que se observen en la relación de estos picos corresponden principalmente a la presencia de un valor de $\alpha \neq 0.5$, mientras que las diferencias en los valores de K_{ad_O} y K_{ad_R} afectan mayormente a la posición de los picos de oxidación y reducción, ecuación III-41 [6].

El voltamperograma de la curva (a) de la Figura III-5 muestra la respuesta correspondiente a un sistema irreversible, donde los picos de oxidación y reducción tienen forma asimétrica. Si bien la forma de estos perfiles en buena medida se mantiene cuando se consideran reacciones con mayor velocidad de transferencia de carga, las respuestas calculadas con valores de $10 > k_{\text{sur}} / \text{s}^{-1} > 0.1$ se considera que corresponden al intervalo de reacciones cuasi-reversibles, curvas (b – d). En el caso de las curvas (c) y (d) se observa que los picos de oxidación y reducción tienen forma de campana simétrica, que los potenciales de pico se vuelven prácticamente

idénticos y que la amplitud de la corriente de pico es superior que la de los sistemas irreversibles. Finalmente, en el caso de reacciones reversibles se observa que la corriente disminuye notablemente con respecto a las otras situaciones analizadas. Esto se debe a que para modelar perfiles de CV se considera que el potencial cambia en forma escalonada. Durante el transcurso de cada escalón de potencial, las primeras especies en reaccionar son las adsorbidas, por lo que en las reacciones reversibles estas especies se agotan y sólo se registra la corriente de aquellas que llegan por difusión. Por este motivo, la amplitud de los picos de corriente es notablemente menor que en los casos cuasi-reversible e irreversible, y los picos se separan de manera similar a los de sistemas con especies solubles.

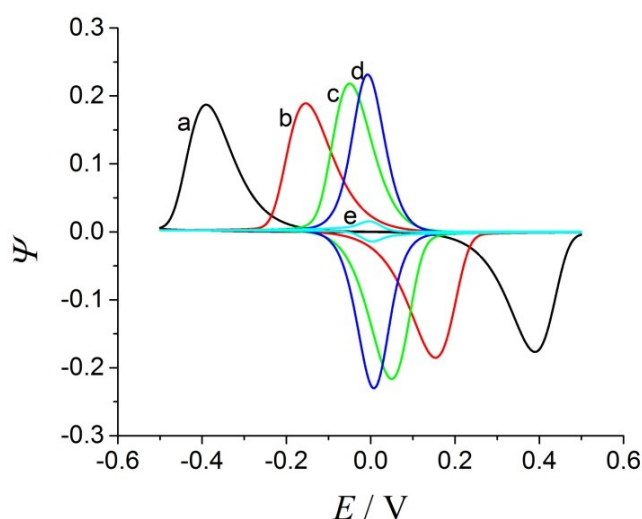


Figura III-5: Voltamperogramas teóricos, calculados con $k_{sur} / s^{-1} = 10^{-3}$ (a), 10^{-1} (b), 1 (c), 10 (d) y 3×10^2 (e); $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $K_{adO} = K_{adR} = 0.1 \text{ cm}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.50$, $n = 1$.

Al igual que en todos los sistemas voltamperométricos, la velocidad de barrido influye en la cinética de reacción. En este caso se define el parámetro cinético adimensional $K_S = k_{sur}RT(vF)^{-1}$, y se analiza cómo varían los valores de corriente máxima de reducción y de oxidación ($\Psi_{p,ox}$ y $\Psi_{p,red}$), y sus correspondientes potenciales de pico ($E_{p,ox}$ y $E_{p,red}$). Las Figuras III-6 (A) y (B) muestran la dependencia de estas variables respecto de $\log(K_S)$.

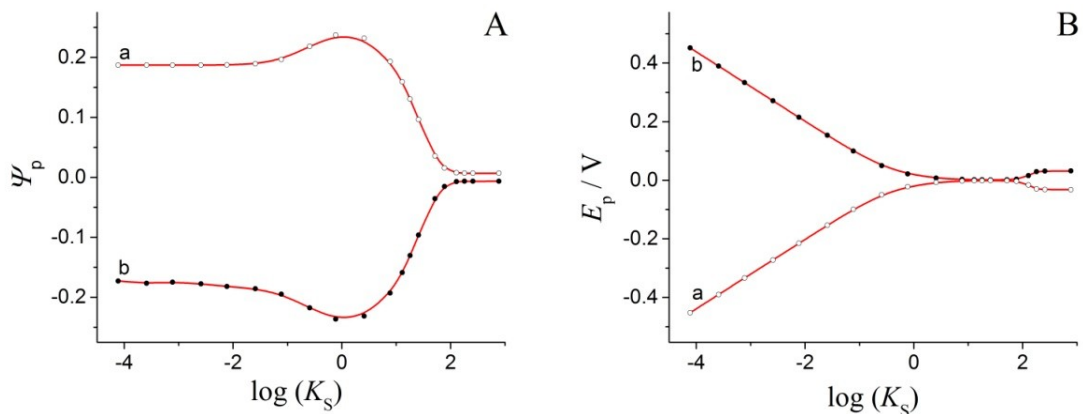


Figura III-6: Dependencia de Ψ_p (A) y de E_p (B) para los procesos de reducción (a) y de oxidación (b), con respecto a $\log(K_S)$, con $dE = 1 \text{ mV}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$.

En la Figura III-6 (A) se puede observar que, si se considera el valor absoluto en las dependencias de Ψ_p , cada curva presenta un máximo, cuando el valor de $\log(K_S) = 0$. Este máximo es un rasgo característico de sistemas en los que al menos una de las especies se encuentra adsorbida y se lo denomina máximo cuasi-reversible. El intervalo de reacciones cuasi-reversibles comprende a los sistemas con $-1.5 < \log(K_S) < 2.5$ y la velocidad de barrido en la que puede observarse este máximo está condicionada por el valor de k_{sur} [7]. A pesar de la utilidad que podría tener este máximo para determinar el valor de k_{sur} , comúnmente no se lo suele asociar ni utilizar con la técnica de CV, ya que con este perfil de barrido es muy difícil de observar experimentalmente un máximo en Ψ_p .

Para mayores valores de K_S la corriente disminuye notablemente hasta que el sistema puede considerarse totalmente reversible, para $\log(K_S) > 2.5$. En este último caso, las especies adsorbidas se consumen antes de registrar la corriente y en el momento de lectura sólo se lee la corriente correspondiente a las especies que llegan al electrodo por difusión. Por este motivo, en la Figura III-6 (B) se observa que para $\log(K_S) > 2.5$ los potenciales de los picos de oxidación y reducción están separados por 0.059 V. Como se indicó anteriormente, este comportamiento se relaciona con el agotamiento de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo, por eso su independencia en amplitud con K_S . Si se observan los perfiles voltamperométricos que se obtienen cuando el valor de K_S es elevado, Figura III-7, la amplitud de la respuesta de corriente es mucho menor que la correspondiente al caso cuasi-reversible y su aspecto es similar al de un sistema reversible en solución.

Esto ocurre porque se hace más notable la contribución por difusión (ecuaciones III-38 y III-39) al consumirse tan rápidamente las especies que se encontraban adsorbidas. Las líneas de trazos indicadas en la curva (a) muestran cómo crece la separación entre los picos de oxidación y reducción con el valor de K_S hasta alcanzar los 0.059 V, característicos de sistemas en solución.

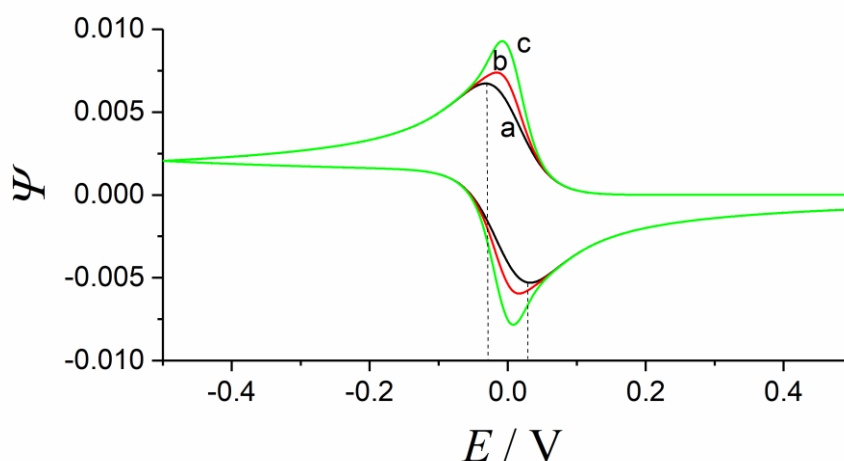


Figura III-7: Perfiles voltamperométricos calculados con $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $k_{sur} / \text{s}^{-1} = 1000$ (a), 500 (b) y 400 (c), que equivalen a $\log(K_S) = 2.4$ (a), 2.1 (b) y 2.0 (c).

En la Figura III-6 (B) se muestra la dependencia de los potenciales de pico de oxidación y reducción con respecto al parámetro K_S . Se observa que cuando $\log(K_S) < -1.5$ ambas curvas presentan una dependencia lineal con $\log(K_S)$, con una pendiente de $(0.116 \pm 0.001) \text{ V dec}^{-1}$ tanto para $E_{p,red}$ como para $E_{p,ox}$. En el intervalo de reacciones cuasi-reversibles, $-1.5 < \log(K_S) < 2.5$, los potenciales de pico se acercan entre sí a medida que aumenta el valor de K_S , e incluso llegan a tener valores idénticos cuando $1 < \log(K_S) < 1.5$, Figura III-5. No obstante, para $\log(K_S) > 1.5$ ambos picos se separan nuevamente debido a que comienza a prevalecer la contribución difusional en la respuesta voltamperométrica [1].

El efecto de la constante de adsorción sobre la respuesta voltamperométrica se analiza en la Figura III-8. En la misma se muestran tres gráficos (A – C) que corresponden a sistemas con distintos valores de constante de adsorción, considerando en todos los casos que $K_{adO} = K_{adR}$. Es decir, que se ha considerado que ambas especies poseen un mismo equilibrio de adsorción, sin embargo el modelo matemático obtenido permite modificar independiente cada parámetro para

simular distintas condiciones del sistema. En cada gráfico, el conjunto de curvas (a – g) corresponde a voltamperogramas cíclicos obtenidos a distintas velocidades de barrido. En la Figura III-8 (A) se puede observar que los perfiles calculados con $K_{ad} = 1$ cm presentan una respuesta máxima en la corriente normalizada cuando $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ($K_S = 4.93$). No obstante, en la Figura III-8 (B), calculada con $K_{ad} = 0.1$ cm, se observa que el valor máximo en las respuestas de corriente normalizada se encuentra para $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ($K_S = 5.11$). Finalmente en la Figura III-8 (C) se considera un valor bastante bajo de $K_{ad} = 0.01$ cm, lo cual hace que la contribución por difusión sea más importante que el aporte que recibe la corriente por parte de las especies adsorbidas. Por este motivo, en la Figura III-8 (C) se observa que los picos de corriente de las curvas disminuyen con el incremento de v ya que la corriente fue adimensionalizada dividiendo por v y no por $v^{1/2}$. Esto también se puede explicar a partir del análisis de la ecuación III-56, en la que la corriente se hace adimensional dividiendo por el valor de K_{ad} . Por este motivo, las curvas de la Figura III-8 (C) parecen de mayor amplitud que las de las Figuras III-8 (A) y (B), ya que la corriente real I se ha dividido por un valor pequeño de K_{ad} . Cuando el valor de K_{ad} es bajo, el aporte difusional a la corriente es más evidente, cuando se consideran voltamperogramas calculados a bajas velocidades de barrido. Como se dijo anteriormente, tanto el valor de corriente teórica como experimental que se guarda es el que se calcula o registra al final de cada escalón de potencial. Entonces, cuanto más largo sea el escalón, habrá más tiempo para que se consuman las especies adsorbidas, Figura III-8 (C) curvas (a) y (b). Por el contrario, el aporte difusional prácticamente no se logra distinguir si se comparan los perfiles calculados para las velocidades de barrido más altas, Figuras III-8 (A – C) curvas (f) y (g). Finalmente se puede concluir que para estudiar estos sistemas es necesario contar con un mayor conjunto de voltamperogramas, similares a los de la Figura III-6 a partir de los cuales se pueda contemplar la evolución de la corriente y el potencial en todas las posibilidades que se puedan presentar en un resultado experimental. Este conjunto de voltamperogramas permitiría elaborar superficies de valores de corrientes y potenciales de pico en función de K_S y K_{ad} .

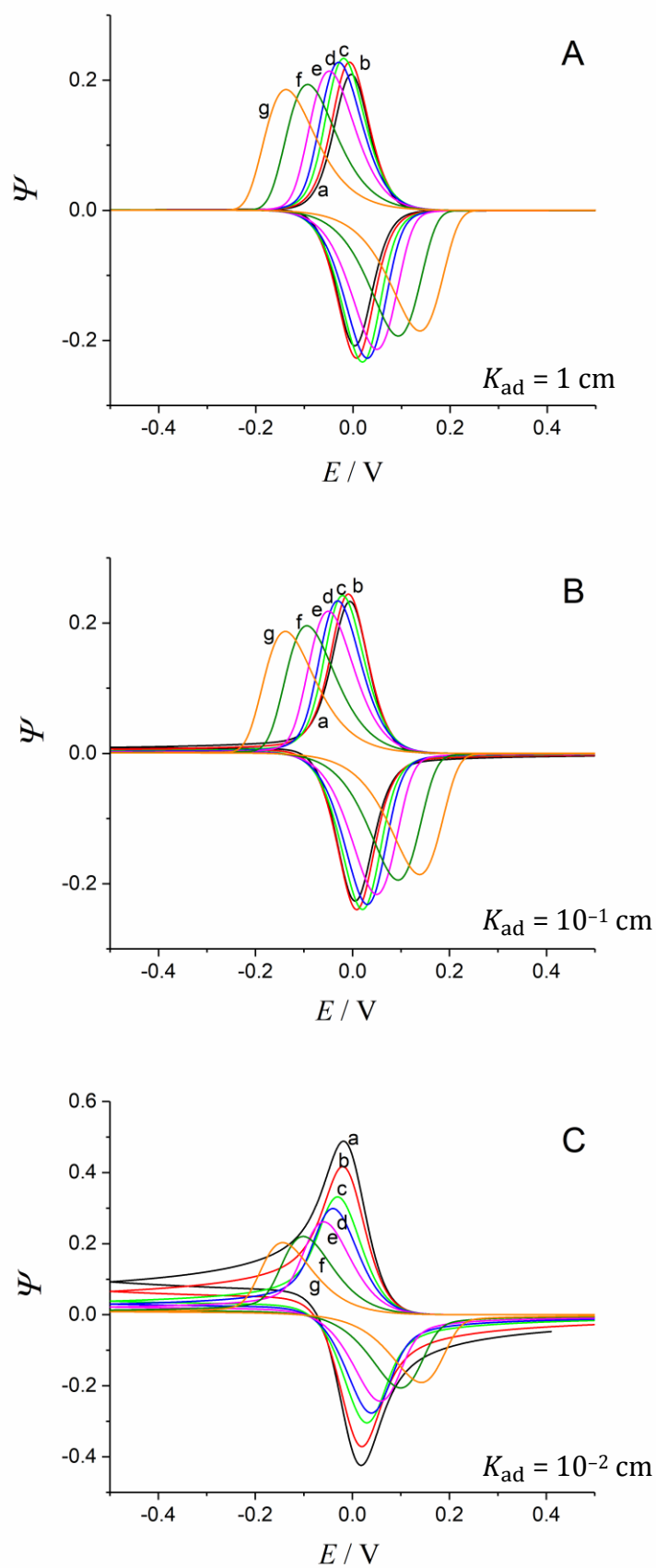


Figura III-8: Perfiles voltamperométricos calculados con: $v / \text{mV s}^{-1} = 5$ (a), 10 (b), 30 (c), 50 (d), 100 (e), 300 (f), 750 (g); $dE = 1 \text{ mV}$, $k_{sur} = 1 \text{ s}^{-1}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $K_{adO} = K_{adR} / \text{cm} = 1$ (A), 10^{-1} (B), 10^{-2} (C).

III.2.2 Análisis por SWV

En el caso de SWV, la expresión de corriente de la ecuación III-55 se hace adimensional con la ecuación III-58.

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}}{nFA\Gamma_{O,ini}f} \quad \text{III-58}$$

$$\Psi_{(m)} = \left\{ f^{-1} - a_o^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [a_o S_{(j)} + \mathbb{R}_{a_o(j)}] \right. \\ \left. - \exp[\varphi_{(m)}] a_R^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [a_R S_{(j)} + \mathbb{R}_{a_R(j)}] \right\} \left\{ \sigma \right. \\ \left. + a_o^{-2} [a_o S_{(1)} + \mathbb{R}_{a_o(1)}] + \exp[\varphi_{(m)}] a_R^{-2} [a_R S_{(1)} + \mathbb{R}_{a_R(1)}] \right\}^{-1} \quad \text{III-59}$$

donde $\sigma = \exp[\alpha\varphi_{(m)}] k_{sur}^{-1}$. Como se mencionó anteriormente, en la variable $\delta = (qf)^{-1}$ se emplea una cantidad de subintervalos $q = 40$, ya que ofrece un error inferior al 1 % en el cálculo de integración numérica.

En la Figura III-9 se muestran las componentes de corriente directa e inversa Ψ_d y Ψ_i , respectivamente, (A), y corriente diferencial $\Delta\Psi$ (B), obtenidas con la ecuación III-59 para diferentes valores de k_{sur} , curvas (a - e). La flecha en la curva (a) indica el sentido del barrido durante cada cálculo. El voltamperograma (a) corresponde a un sistema con transferencia de carga irreversible, mientras que las respuestas voltamperométricas (b - e) corresponden a sistemas cuasi-reversibles. No se muestran reacciones con transferencia de carga reversible, porque tanto Ψ_d como Ψ_i tienden a cero cuando $k_{sur} > 10^4 \text{ s}^{-1}$. Al igual que en CV, en SWV también se registra la corriente al culminar cada pulso de potencial, pero en esta técnica el efecto es más marcado que en CV. Esto ocasiona que las reacciones entre especies adsorbidas que tienen transferencia de carga reversible no puedan analizarse por SWV debido a que los reactivos adsorbidos se agotan antes de realizar la lectura de corriente.

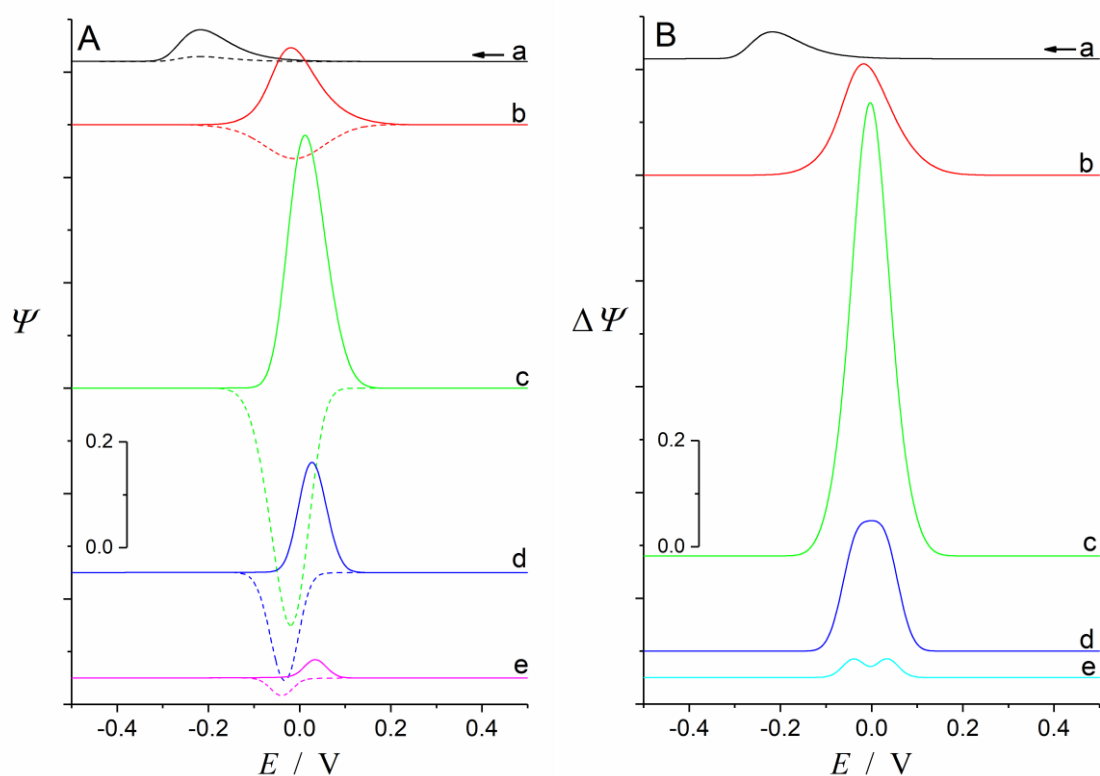


Figura III-9: Perfiles de Ψ_d y Ψ_i (A) y de $\Delta\Psi$ (B), con $k_{sur} / s^{-1} = 0.1$ (a), 10 (b), 100 (c), 300 (d) y 600 (e); $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $K_{adO} = K_{adR} = 0.1$ cm, $D = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $\alpha = 0.50$, $n = 1$. En (A): línea continua Ψ_d y línea discontinua Ψ_i .

En la Figura III-9 se observa un cambio notable en los perfiles de las reacciones cuasi-reversibles que depende del valor de k_{sur} . Cuando la velocidad de transferencia de carga es relativamente elevada, curva (c), tanto Ψ_d como Ψ_i tienen forma de campanas simétricas y el pico de Ψ_d se encuentra desplazado hacia potenciales más positivos que el de Ψ_i . Esta es una diferencia importante con respecto a los perfiles de CV, ya que en esa técnica la posición de los picos de Ψ_d y Ψ_i con respecto al potencial es opuesta a la de SWV. Este efecto se debe al programa de pulsos de potencial de SWV, y la separación entre picos está íntimamente ligada con el valor de E_{SW} . Para entender esto, se puede considerar que en SWV se realizan dos barridos lineales de potencial que son casi simultáneos y que están separados por un potencial igual a $2E_{SW}$. El valor empleado fue $E_{SW} = 50$ mV, por lo que el barrido directo aventaja por 100 mV al barrido inverso y esta diferencia de potencial es casi igual a la que se observa entre los picos de las respuestas más reversibles correspondientes a cada uno de estos pulsos.

Cuando la respuesta corresponde a un sistema reversible (o a uno cuasi-reversible relativamente rápido) el sobrepotencial que se necesita para que ocurra

la reacción es muy bajo y por eso el potencial de los picos directo e inverso son un reflejo casi directo del potencial instantáneo que se aplica al electrodo, curvas (d) y (e) de la Figura III-9. Cuando el sistema es menos reversible, se necesita un sobrepotencial mayor por lo que es necesario aplicar un potencial más negativo para que ocurra la reducción, y también es necesario aplicar un potencial más positivo para que ocurra la oxidación. Esto hace que los picos se acerquen, e incluso que ambos picos (de oxidación y reducción) puedan presentar el mismo potencial, curva (b). En el caso de reacciones irreversibles, la energía que se necesita para revertir el proceso redox supera al valor de $2E_{SW}$ y sólo se observa la respuesta del barrido directo, curva (a).

Tanto la separación ΔE que exhiben los picos de Ψ_d y Ψ_i , como el valor máximo que se observa en $\Delta\Psi$ para el caso de las reacciones cuasi-reversibles, han atraído notablemente la atención de muchos investigadores con el interés de ofrecer una forma sencilla de determinar parámetros mecanísticos que caracterizan al proceso de transferencia de carga.

En la Figura III-10 se muestran las dependencias de los valores teóricos de $\Delta\Psi_p$ (A) y E_p (B) en función de $\log(K_S)$. Cuando el sistema es reversible, $\log(K_S) > 1$, los voltamperogramas de $\Delta\Psi$ exhiben dos picos debido a la separación que existe entre Ψ_d y Ψ_i . Cuando $E_{SW} = 50$ mV, los picos están separados por 90 mV, ambos tienen forma de campanas gaussianas simétricas y tienen valores de $\Delta\Psi_p$ relativamente muy pequeños. Cuando el sistema es irreversible, la respuesta voltamperométrica es independiente de la etapa de adsorción del producto, por lo que su forma sólo depende de la adsorción del reactivo (en este caso la especie oxidada). El comportamiento irreversible se observa para $\log(K_S) < -2$, donde $\Delta\Psi_p = -0.0526$, $\partial E_p / \partial \log(K_S) = 0.12$ V dec⁻¹ y $\Delta E_{p/2} = 0.126$ V.

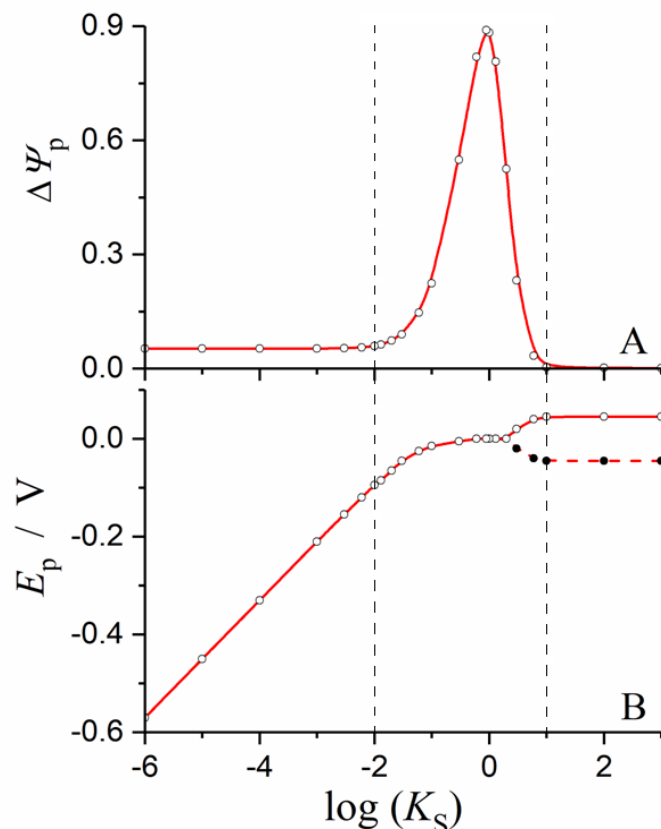


Figura III-10: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ (A) y E_p (B) en función de $\log(K_S)$ para $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $K_{adO} = K_{adR} = 0.1$ cm, $\alpha = 0.50$, $n = 1$.

Cuando el mecanismo de reacción involucra reactivos adsorbidos, las reacciones cuasi-reversibles abarcan aquellas con valores de $-2 < \log(K_S) < 1$. Como puede verse en la Figura III-10 (A), el valor de $\Delta\Psi_p$ muestra claramente un máximo en el caso de sistemas cuasi-reversibles. Este máximo se encuentra cuando $K_S = 1.0 \pm 0.2$, donde el signo \pm tiene en cuenta las variaciones en la posición de este máximo debido al valor de E_{SW} , a los valores de las K_{ad} y a la relación entre estas últimas. Precisamente, en el valor del máximo también se encuentra que las respuestas voltamperométricas muestran un mínimo en el valor de ancho de medio pico $\Delta E_{p/2}$ (no mostrado). Todas estas particularidades vinculadas al máximo sirven como parámetros para estimar el valor de k_{sur} de un dado sistema experimental. Por este motivo es que el máximo se denomina “máximo cuasi-reversible” y se usa la relación $k_{sur}f^{-1} = 1$ para estimar el valor de k_{sur} . En la última igualdad, el valor de frecuencia corresponde a la frecuencia del máximo (f_{max}) [6,8-10].

La separación entre los picos directo e inverso de corriente se ve reflejada en que $\Delta\Psi_p$ presenta dos máximos y por consiguiente dos valores de E_p cuando $0.5 < \log(K_S)$, Figura III-10 (B). Esta separación, al igual que los valores de $\Delta\Psi_p$, E_p y $\Delta E_{p/2}$, depende del efecto particular que tiene el incremento de E_{SW} en este tipo de reacciones. La Figura III-11 muestra perfiles de $\Delta\Psi$ (A), y de Ψ_d y Ψ_i (B), calculados a partir de la ecuación III-59 empleando distintos valores de E_{SW} y considerando un sistema cuasi-reversible bastante rápido con $K_S = 3$. Cuando el valor de E_{SW} es pequeño (< 10 mV), los perfiles de Ψ_d y Ψ_i tienen picos con el mismo valor de E_p , curvas (a). Con el aumento de E_{SW} , se incrementa la separación entre los picos de Ψ_d y Ψ_i , lo que provoca el desdoblamiento del perfil de $\Delta\Psi$ en dos componentes. En la práctica, el incremento de E_{SW} ocasiona la separación de $\Delta\Psi$ en dos picos sólo cuando las reacciones tienen $k_{sur} > 10/n$ s⁻¹, ya que por debajo de este valor se requieren amplitudes muy elevadas respecto a las capacidades experimentales habituales. Los picos están más separados para las reacciones con mayor valor de k_{sur} , no obstante, este efecto se desvanece conjuntamente con la respuesta de $\Delta\Psi$ para las reacciones totalmente reversibles.

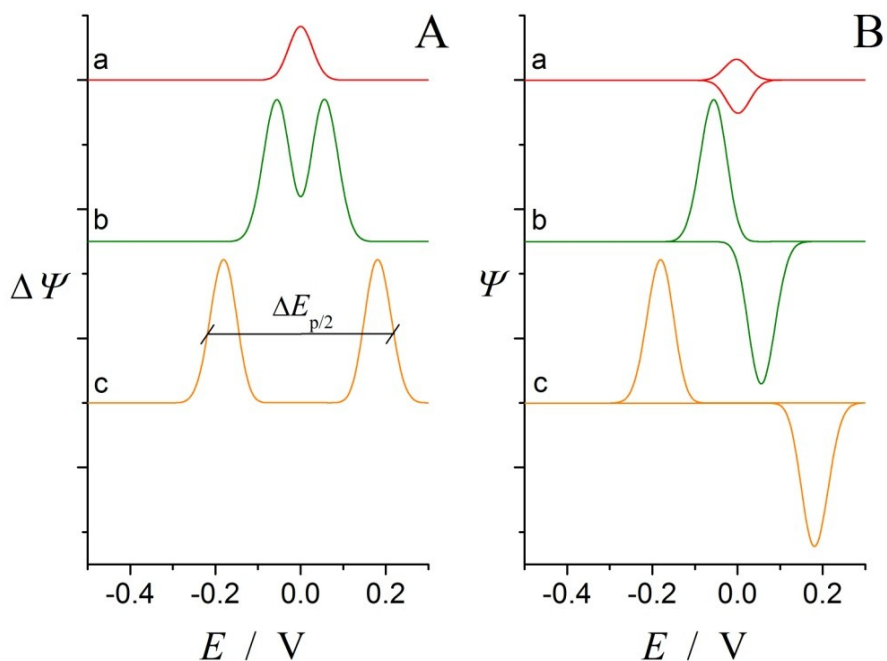


Figura III-11: Voltamperogramas teóricos de SWV, con $E_{SW} / \text{mV} = 5$ (a), 75 (b) y 200 (c); $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $k_{sur} = 300$ s⁻¹, $\alpha = 0.50$, $n = 1$.

Los sistemas con $k_{sur} > 100/n$ s⁻¹, corresponden a reacciones bastante reversibles y de acuerdo con la ecuación III-41 deberían presentar sus máximos

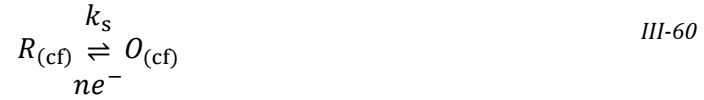
para Ψ_d y Ψ_i cuando $\varphi(t) = nF[E(t) - E_{ad}^{0'}](RT)^{-1}$ tiende a cero. La función $E(t)$ es el programa de barrido de SWV, en donde el valor de E_{SW} separa periódicamente los potenciales de los pulsos directo e inverso en $2E_{SW}$. Como se dijo anteriormente, si se aplica un valor de $E_{SW} = 150$ mV, en un período completo las especies oxidadas estarán sometidas a un potencial 300 mV más negativo que el de las especies reducidas. De este modo, si los potenciales de los pulsos directos hacen que el resultado de la ecuación III-41 tienda a cero, entonces los potenciales de los pulsos inversos tendrán valores muy positivos. En consecuencia, estos últimos oxidan instantánea y completamente a las especies adsorbidas y sólo existirán valores despreciables de Γ_R al calcular la Ψ_i . Ocurre un efecto similar pero opuesto cuando el potencial de la escalera ha cambiado hasta barrer 300 mV, ya que ahora son los pulsos inversos los que pueden definir el pico en Ψ_i cuando $\varphi(t)$ tiende a cero. En esta oportunidad, los pulsos de potencial que acompañan al sentido de barrido reducen tan rápidamente a las especies adsorbidas que al culminar el pulso no se obtienen valores significativos para la componente de Ψ_d .

III.3 Sistemas Confinados en una Película o Capa Fina

El mecanismo de reacción en capa fina tiene la particularidad de que la difusión de especies electroactivas ocurre en una región confinada del espacio delimitada por el espesor de la membrana L . El modelo planteado no contempla la difusión de especies electroactivas en la interfase membrana/solución, por lo que una especie electroactiva se puede agotar durante el experimento cuando la membrana es muy fina o cuando la velocidad de barrido es muy baja. Generalmente, se asume que la membrana es orgánica, hidrofóbica y que el equilibrio de partición favorece notablemente la incorporación o la permanencia de las especies electroactivas dentro de la misma. Esto puede ocurrir cuando se trabaja con especies electroactivas orgánicas sin carga, que tienen gran afinidad por solubilizarse en la membrana. Si bien bajo estas condiciones se puede considerar que la concentración de especies electroactivas fuera de la membrana es despreciable, también se debe suponer que los iones de electrolito soporte a ambos lados de la membrana están en exceso y en equilibrio, de modo tal que puedan

cancelar inmediatamente las cargas que se generen en cada fase, sin afectar la reversibilidad de los procesos faradaicos. Para esto, experimentalmente se debe trabajar con un exceso de electrolito soporte dentro y fuera de la membrana.

El mecanismo de reacción se presenta en la ecuación III-60. Se considera que reactivos y productos difunden libremente dentro de la capa fina, y que no quedan adsorbidos en la superficie del electrodo.



En este caso, se considera una reacción de oxidación debido a que posteriormente se evaluarán las reacciones de oxidación de ferrocenmetanol y fenoles. El subíndice cf indica capa fina. Las condiciones de contorno se describen por las ecuaciones III-61 a III-65. Se considera que a un tiempo inicial ($t = 0$) sólo la especie R se encuentra presente dentro de la membrana, que abarca $0 \leq x \leq L$, y su concentración es c_R^* . Las ecuaciones III-62 y III-63 indican que durante el transcurso del experimento, en la superficie del electrodo la densidad de corriente es proporcional al gradiente de concentración de las especies electroactivas, de manera similar al sistema de especies en solución estudiado en la Sección III.1. La ecuación III-7 es la ecuación de Butler–Volmer [1], la cual muestra la dependencia de la densidad de corriente en el electrodo con respecto al potencial aplicado en cada instante del barrido ($E_{(t)}$). La ecuación III-65 expresa que en la interfase membrana/solución el gradiente de concentración de las especies electroactivas es cero, restringiendo la difusión de estas especies a través de la interfase.

$$t = 0, 0 \leq x \leq L: \quad c_R = c_R^*; \quad c_O^* = 0 \quad \text{III-61}$$

$$t > 0, x = 0: \quad D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{I_{(t)}}{nFA} \quad \text{III-62}$$

$$D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_{(t)}}{nFA} \quad \text{III-63}$$

$$\frac{I_{(t)}}{nFA} = k_s \exp[-\alpha \varphi_{(t)}] \{c_{O_{x=0}} - c_{R_{x=0}} \exp[\varphi_{(t)}]\} \quad \text{III-64}$$

$$t > 0, x = L: \quad D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=L} = D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad \text{III-65}$$

La ecuación III-60 depende de la segunda ley de Fick de acuerdo a las ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) \quad \text{III-66}$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) \quad \text{III-67}$$

Para resolver el sistema de ecuaciones, se sigue un procedimiento similar a los ya mencionados en las secciones anteriores. Primero se aplica la transformada de Laplace a la ecuación III-66 y se ordenan los términos:

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}c_R}{\partial x^2} \right) - sD^{-1}(\mathcal{L}c_R - c_R^*s^{-1}) = 0 \quad \text{III-68}$$

La integral de la ecuación III-68 resulta:

$$\mathcal{L}c_R - c_R^*s^{-1} = J_1 \exp[-x(sD^{-1})^{1/2}] + J_2 \exp[x(sD^{-1})^{1/2}] \quad \text{III-69}$$

A diferencia de casos anteriores, en la resolución de la integral de la ecuación III-68 se tienen en cuenta las dos posibles constantes de integración (J_1 y J_2), ya que ambas exponenciales convergen en los límites establecidos por las condiciones de contorno ($x = 0$ y $x = L$). Luego, se deriva la ecuación III-69 con respecto a x y se evalúa en ambos límites para obtener las expresiones de J_1 y J_2 .

$$J_1 = J_2 \exp[2L(sD^{-1})^{1/2}] \quad \text{III-70}$$

$$J_2 = -\frac{I(s)}{nFAD} \left\{ (sD^{-1})^{1/2} \left[1 - \exp[2L(sD^{-1})^{1/2}] \right] \right\}^{-1} \quad \text{III-71}$$

Se reemplazan estas expresiones en la ecuación III-69 y se obtiene la expresión de $\mathcal{L}c_R$ en $x = 0$:

$$\mathcal{L}c_{R_{x=0}} = c_R^* s^{-1} - \frac{I(s)}{nFAD^{1/2}} \left[1 + \exp[2L(sD^{-1})^{1/2}] \right] \left\{ s^{1/2} \left[1 - \exp[2L(sD^{-1})^{1/2}] \right] \right\}^{-1} \quad \text{III-72}$$

Luego, se define $a = 2LD^{-1/2}$, quedando la ecuación III-72 expresada de la siguiente manera:

$$\mathcal{L}c_{R_{x=0}} = c_R^* s^{-1} - \frac{I(s)}{nFAD^{1/2}} \left[1 + \exp(-as^{1/2}) \right] \left\{ s^{1/2} \left[\exp(-as^{1/2}) - 1 \right] \right\}^{-1} \quad \text{III-73}$$

Posteriormente, se aplica la transformada inversa de Laplace siguiendo el teorema de la convolución:

$$c_{R_{x=0}} = c_R^* - \frac{1}{nFAD^{1/2}} \int_0^t I(\tau) f(t-\tau) d\tau \quad \text{III-74}$$

siendo $f(t)$ la transformada inversa de Laplace de la función $F(s) = \left[1 + \exp(-as^{1/2}) \right] \left\{ s^{1/2} \left[\exp(-as^{1/2}) - 1 \right] \right\}^{-1}$. Debido a la complejidad de esta última función, se debe implementar un procedimiento matemático basado en la modificación del método de la función de paso [11]. Esto implica subdividir nuevamente los intervalos de tiempo, dividiendo a δ en p subintervalos, es decir $\delta = pd'$. Luego se obtiene:

$$c_{R_{x=0}(m)} = c_R^* + D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{M}_{(i)} \quad \text{III-75}$$

donde $\mathbb{M}_{(i)} = d' \sum_{h=p(j-1)}^{pj} \Phi_{(h)}$ y

$$\Phi_{(h)} = \left\{ -\left[\exp(-a^2(4hd')^{-1}) + 1 \right] (\pi hd')^{-1/2} + \sum_{l=1}^{h-1} \Phi_{(l)} \mathbb{G}_{(g)} \right\} \left\{ 1 - \mathbb{G}_{(1)} \right\}^{-1} ,$$

$$\mathbb{G}_{(g)} = \operatorname{erfc} \left[a \left[2(nd')^{1/2} \right]^{-1} \right] - \operatorname{erfc} \left[a \left[2((n-1)d')^{1/2} \right]^{-1} \right] , \quad g = h - l + 1 ,$$

$$i = m - j + 1 .$$

Se trabaja de igual forma para obtener la función correspondiente a la especie oxidada:

$$c_{O_{x=0}(m)} = -D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{M}_{(i)} \quad \text{III-76}$$

A continuación, se reemplazan ambos términos en la ecuación III-64. Se separa el término m -ésimo de la sumatoria y se despeja la corriente.

$$\frac{I_{(m)}}{nFA} = \left\{ \exp[\varphi_{(m)}]c_R^* \right. \quad \text{III-77}$$

$$- D^{-1/2}\{1 + \exp[\varphi_{(m)}]\} \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{M}_{(j)} \left. \right\} \{ \exp[\alpha\varphi_{(m)}]k_s^{-1}$$

$$+ D^{-1/2}\{1 + \exp[\varphi_{(m)}]\} \mathbb{M}_{(1)} \}^{-1}$$

III.3.1 Análisis por CV

La expresión para normalizar la corriente en CV se define como:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}(\pi RT)^{1/2}}{nFAC_R^*(2DvF)^{1/2}} \quad \text{III-78}$$

De manera que la expresión final que se obtiene para la ecuación III-77 es:

$$\Psi_{(m)} = \left\{ \varepsilon - [1 + \exp[\varphi_{(m)}]] \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \mathbb{M}_{m-j+1} \right\} \left\{ \sigma + [1 + \exp[\varphi_{(m)}]] \mathbb{M}_1 \right\}^{-1} \quad \text{III-79}$$

donde $\varepsilon = \exp[\varphi_{(m)}](\pi RT(2vF)^{-1})^{1/2}$, $\sigma = \exp[\alpha\varphi_{(m)}](RT(vF)^{-1})^{1/2}k_s^{-1}$.

A continuación, se analiza la respuesta voltamperométrica para distintas velocidades de barrido. Como ya se indicó, este parámetro modifica la cinética aparente del mecanismo. Sin embargo, en este tipo de reacciones la velocidad de barrido no sólo afecta a la cinética aparente, sino también al espesor aparente del sistema. Para comprender esta afirmación conviene revisar la definición de estos dos parámetros adimensionales, ya que vinculan el efecto de la cinética de transferencia de carga y el espesor de la membrana con la velocidad de barrido y la rapidez con que ocurre el transporte de masa por difusión. La ecuación III-80 presenta la definición de los parámetros adimensionales para la técnica de CV. Debido a que en la Figura III-12 se hace referencia a ambas técnicas voltamperométricas, CV y SWV, en los próximos párrafos se mencionan las variables

K_S y Λ como expresiones generales, que pueden reemplazarse indistintamente por las expresiones particulares para CV y SWV.

$$K_S^\# = k_s(D\nu F(RT)^{-1})^{-1/2}; \quad \Lambda^\# = L(\nu F(DRT)^{-1})^{1/2} \quad \text{III-80}$$

Volviendo a la ecuación III-79, se puede afirmar que los cambios en los parámetros ε y γ afectan principalmente a la escala en los valores de corriente adimensional. No obstante, la función $\varphi_{(m)}$ está determinada por el perfil de barrido de cada técnica electroquímica, y es importante tener en cuenta que los perfiles de CV y SWV afectan de distinta manera a la capa difusional. Por este motivo, en la Figura III-12 se comparan perfiles voltamperométricos de CV y SWV para reacciones con distinto K_S y películas con distinto espesor. Las respuestas de la corriente diferencial de SWV $\Delta\Psi$ para sistemas con $k_s > 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ vinculados a películas relativamente gruesas son independientes de la frecuencia de la onda cuadrada f . Estos sistemas tendrían una velocidad de transferencia de carga prácticamente reversible y, de acuerdo a los perfiles de $\Delta\Psi$, no estarían afectados por el valor de Λ . Sin embargo, los perfiles de las componentes directa e inversa de la corriente Ψ_d y Ψ_i , respectivamente, presentan cambios menores en sus corrientes de pico. Particularmente, puede notarse que la corriente en el límite difusional (la que se observa para $E_{(t)} \gg E_p$) es mayor para los barridos que se efectúan a mayores f . En este sentido, debe recordarse que cada perfil de corriente está normalizado con su respectivo valor de f . Por lo que, para películas más gruesas, todos los voltamperogramas deberían ser como el de la curva (d) en la Figura III-12 (A). Claramente esto no se observa en todos los perfiles de Ψ_d y Ψ_i , ya que la corriente en el límite difusional decrece si se disminuye el valor de f .

Si el espesor aparente es pequeño, $\log(\Lambda) < 1$, los perfiles de Ψ_d y Ψ_i se vuelven casi idénticos a los de sistemas con especies electroactivas adsorbidas (Sección III.2). Para menores valores de $\log(\Lambda)$, simplemente disminuye la amplitud de los perfiles de Ψ_d y Ψ_i debido al agotamiento de las especies electroactivas en la película. Este agotamiento es más importante cuando el barrido se realiza por CV. Esto se debe a que en cada pulso de SWV se regeneran los gradientes de concentración de las especies rédox (de reacciones reversibles y cuasi-reversibles), mientras que en CV la especie oxidada se consume durante todo el tiempo en que

$E(t) < E^{0'}$, agotando esta especie rédox en la película. Una situación equivalente puede considerarse para los gradientes de concentración de la especie reducida durante el barrido de oxidación. En CV el agotamiento de las especies electroactivas ocurre más rápidamente cuando las reacciones son reversibles, pero este efecto no se observa cuando el valor de k_s corresponde a reacciones cuasi-reversibles o irreversibles, ver curvas de CV en las Figuras III-12 (A) y (B). Por el contrario, en SWV, la posibilidad de restablecer los gradientes de concentración se limita a reacciones reversibles o cuasi-reversibles. Esto se debe a que los pulsos directo e inverso de SWV sólo pueden invertir el sentido de las reacciones electroquímicas que ocurren cerca del potencial formal de la reacción. Para entender esto, conviene observar las curvas (d) de la Figura III-12 y comparar las respuestas de CV y SWV. Cuando el sistema es reversible o cuasi-reversible, en SWV los pulsos de potencial restablecen las especies involucradas y se observan valores pico en los perfiles Ψ_d y Ψ_i , ver curvas (d) de la Figura III-12 (A); mientras que cuando el sistema es irreversible los pulsos de SWV no alcanzan para invertir el sentido de la reacción y el perfil de Ψ_i se aplanan, ver curvas (d) de las Figuras III-12 (B) y (C).

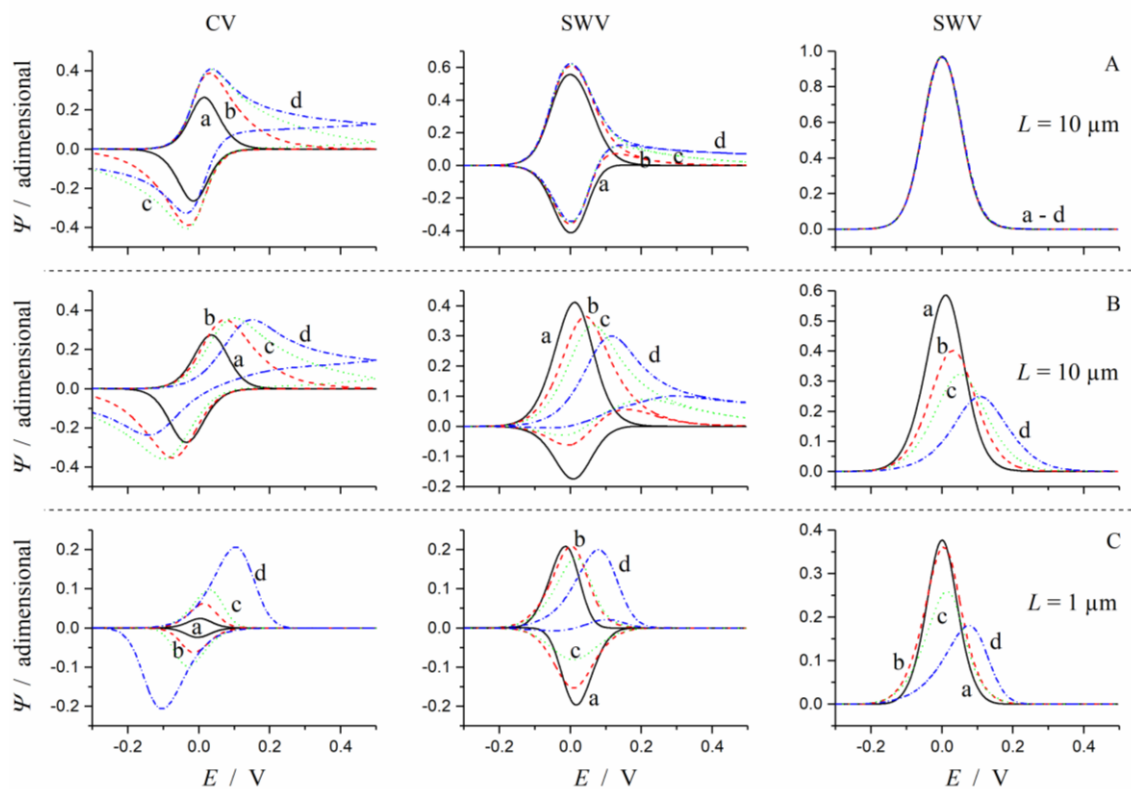


Figura III-12: Respuestas voltamperométricas de CV y SWV para diferentes valores de K_s y Λ calculados con $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. En CV: $dE = 2 \text{ mV}$, $v / \text{V s}^{-1} = 0.05, 0.2, 0.5$ y 3.75 . En SWV: $E_{SW} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $f / \text{s}^{-1} = 10, 40, 100$ y 750 . En la figura (A) $k_s = 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$, y en las figuras (B) y (C) $k_s = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

También es importante tener en cuenta que el agotamiento de especies depende principalmente del espesor de la película, lo que puede observarse comparando particularmente las curvas de CV en las Figuras III-12 (B) y (C). Si se comparan los picos de corriente en las curvas (a) de CV y SWV en estas últimas dos figuras, es relativamente claro que el agotamiento de especies redox es más importante en CV que en SWV. Si bien en SWV los valores de corriente también disminuyen cuando la película es muy fina, esta disminución es mucho menor que la observada en CV.

En SWV se manifiesta otro efecto que es más interesante que la disminución de corriente de pico. Sin embargo, para notar este efecto se debe notar primero la semejanza entre la curva (a) de la Figura III-12 (B) y la curva (c) de la Figura III-12 (C), y la diferencia entre los perfiles Ψ_d y Ψ_i (a) de estas dos figuras. Si se tiene en cuenta que la forma de los perfiles Ψ_d y Ψ_i está vinculada con el valor de k_s , podría decirse que la reacción es más reversible cuanto más delgada es la película. Por este motivo es que se observa un desplazamiento hacia valores más bajos de $\log(K_S)$ del eventual máximo cuasi-reversible cuanto menor es el valor de Λ , como muestra la Figura III-15, curvas (a - c).

Para analizar con mayor profundidad y más claramente esta doble influencia sobre los perfiles voltamperométricos, se grafican en una superficie los valores de la corriente pico de oxidación $\Psi_{p,ox}$ que se obtienen para distintos $K_S^\#$ y $\Lambda^\#$, Figura III-13. Los diferentes valores de los parámetros adimensionales se obtuvieron modificando el espesor L y la constante de transferencia de carga k_s . Sin embargo, es importante notar que comúnmente, el parámetro que se puede modificar experimentalmente es la velocidad de barrido (v) y que este parámetro afecta simultáneamente a los valores de $K_S^\#$ y $\Lambda^\#$ (ecuación III-80). Esto significa que, en la práctica, la dependencia de la corriente adimensional $\Psi_{p,ox}$ ocurre en una diagonal sobre la superficie de la Figura III-13, tal como lo indican las curvas (a - e) calculadas para distintos valores de v .

El espesor de la capa difusional se puede determinar a partir de un análisis muy semejante al realizado por Cottrell [1]. En este sentido es relevante recordar que, a bajas velocidades de barrido, la capa de difusión es grande, del orden de las decenas o centenas de micrómetros, mientras que a velocidades altas el grosor de la

capa de difusión típicamente puede ser de algunas decenas o centenas de nanómetros. Por este motivo es que se observa más el efecto de capa fina para bajas velocidades de barrido, ya que corresponden a menores valores de $\Lambda^\#$. En la superficie de la Figura III-13 se pueden observar diversas zonas vinculadas al comportamiento de la corriente del pico de oxidación $\Psi_{p,ox}$ frente a distintos valores de $K_S^\#$ y $\Lambda^\#$. En esta superficie, el perfil de $\Psi_{p,ox}$ que se observa para los valores mayores de $\Lambda^\#$, cuando $\log(\Lambda^\#) > 1$, tiene la forma de una curva sigmoidea que caracteriza a las reacciones de transferencia de carga que ocurren entre especies en solución (Sección III.1). Es decir, que para estos valores de $\Lambda^\#$, el espesor de la capa difusional es menor que L por lo que no se observa el efecto de la capa fina.

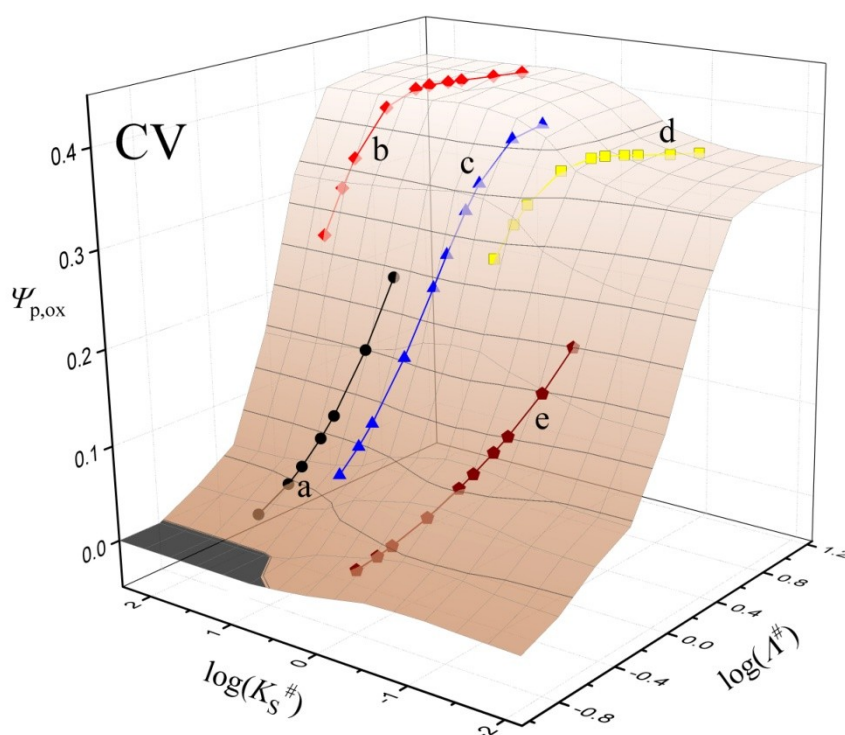


Figura III-13: Dependencia de $\Psi_{p,ox}$ respecto de $\log(K_S^\#)$ y $\log(\Lambda^\#)$, para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 2 \text{ mV}$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a – e) se calcularon variando el valor de v de 0.05 a 3.75 V s^{-1} , con $k_s / \text{cm s}^{-1}$: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); L / cm : 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c).

Siguiendo en la Figura III-13, cuando disminuye el valor de v para una reacción irreversible, es posible que ésta caiga en la zona cuasi-reversible, tal como ocurre en la curva (d). Si bien debería esperarse un incremento en $\Psi_{p,ox}$ debido a la mayor reversibilidad aparente del sistema, el valor de $\Psi_{p,ox}$ disminuye a causa del agotamiento de especies rédox. El agotamiento de especies electroactivas en la

membrana se vuelve notable a partir de $\log(\Lambda^\#) < 1$, y este efecto es prácticamente independiente del valor de k_s .

Con respecto a la dependencia del potencial pico de oxidación $E_{p,ox}$ en función de $K_S^\#$ y $\Lambda^\#$, en la Figura III-14 se observa que los valores de $E_{p,ox}$ tienden a 0 V cuanto más fina es la película. Esta disminución del sobrepotencial es una propiedad que se creía vinculada a una mayor facilidad para realizar efecto túnel de las especies adsorbidas con respecto a las especies en solución. No obstante, en este caso la disminución del sobrepotencial también ocurriría por un efecto de confinamiento de las especies electroactivas en sistemas micrométricos, sin tener en cuenta la interacción de estas especies con el electrodo. Las curvas incluidas con la superficie de la Figura III-14 muestran comportamientos interesantes. Si bien los valores de $E_{p,ox}$ en la curva (d) se desplazan en 0.06 V por cada orden en que se incrementa ν , se observa un cambio en la dependencia de la curva (e), a pesar de que ambas tienen el mismo valor de $K_S^\#$. El cambio más interesante se observa para la curva (b) que presenta valores de $E_{p,ox}$ constantes, característicos de reacciones reversibles para los valores de ν más elevados, pero que comienzan a disminuir para los valores de ν más bajos.

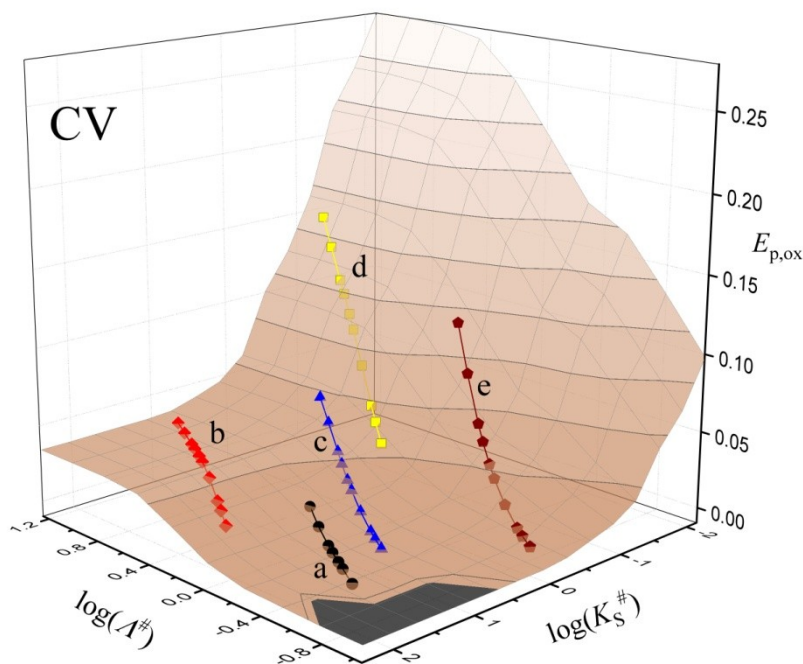


Figura III-14: Dependencia de $E_{p,ox}$ respecto de $\log(K_S^\#)$ y $\log(\Lambda^\#)$, para $\nu = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 2 \text{ mV}$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a - e) se calcularon variando el valor de ν de 0.05 a 3.75 V s^{-1} , con $k_s / \text{cm s}^{-1}$: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); L / cm : 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c).

III.3.2 Análisis por SWV

En el caso de SWV, la expresión para normalizar la corriente está dada por:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}\pi^{1/2}}{nFAc_R^*(2Df)^{1/2}} \quad \text{III-81}$$

Luego de normalizar la corriente con esta expresión, se obtiene una ecuación muy similar a la III-79, pero donde $\varepsilon = \exp[\varphi_{(m)}](\pi(2f)^{-1})^{1/2}$, $\sigma = \exp[\alpha\varphi_{(m)}]k_s^{-1}f^{-1/2}$.

En este caso, los parámetros adimensionales se definen de la siguiente manera:

$$K_S^* = k_s(fD)^{-1/2}; \quad \Lambda^* = L(fD^{-1})^{1/2} \quad \text{III-82}$$

A continuación, se analiza la respuesta voltamperométrica para distintas frecuencias de barrido. La Figura III-15 muestra el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ con respecto a los parámetros adimensionales K_S^* y Λ^* que corresponden a valores de cinética y espesor aparentes del sistema. Nuevamente se observa que, cuando Λ^* es lo suficientemente grande, la forma del perfil de $\Delta\Psi_p$ en función de $\log(K_S^*)$ tiene forma de sigmoidea, como si se tratase de especies en solución. Sin embargo, es importante destacar que la amplitud de esta sigmoidea es mucho mayor que la observada en la Figura III-13. Por este motivo, SWV es más sensible que CV para determinar el valor de k_s en reacciones cuasi-reversibles. Otro aspecto importante que surge a partir de la comparación de estas dos figuras es que en la Figura III-13 los valores de $\Psi_{p,ox}$ disminuyen cuando $\log(\Lambda^*) < 1$, mostrando que en el caso de CV el agotamiento de las especies electroactivas en la película es más importante que en el caso de SWV, donde la disminución de $\Delta\Psi_p$ se observa para $\log(\Lambda) < 0$.

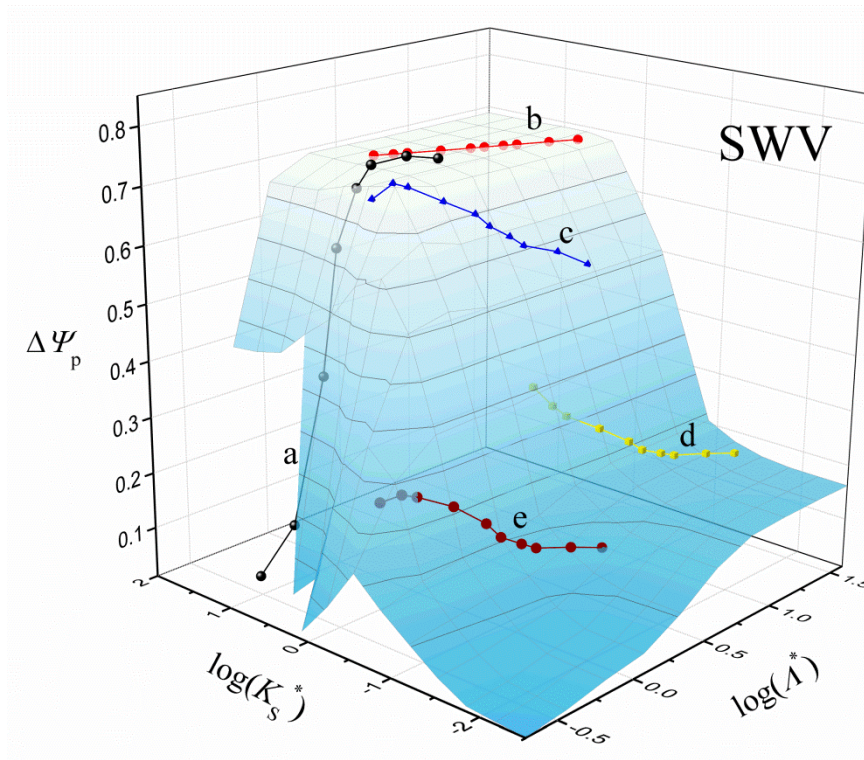


Figura III-15: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_s^*)$ y $\log(\Lambda^*)$, para $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $E_{SW} = 30$ mV, $D = 10^{-6}$ cm² s⁻¹, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a - e) se calcularon variando el valor de f de 10 a 750 Hz, con k_s / cm s⁻¹: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); L / cm: 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c).

Para el análisis de esta superficie conviene considerar primero los comportamientos relacionados a películas gruesas, donde $\log(\Lambda^*) > 1$, y luego las tendencias correspondientes a películas finas, en las que $\log(\Lambda^*) < 0$. Cuando la reacción tiene características cinéticas vinculadas a procesos reversibles y cuasi-reversibles, el espesor de la película es suficientemente grande, $\log(\Lambda^*) > 1$, el valor de $\Delta\Psi_p$ no cambia cuando se modifica la frecuencia de barrido. En otras palabras, si se toma como referencia la ecuación III-81, en la que la corriente se expresa en amperios, se puede decir que en esta zona el valor del pico de corriente ΔI_p cambia linealmente con la raíz cuadrada de la frecuencia, tal como ocurriría en un mecanismo simple que sólo involucra especies en solución. En esta zona también se observa que el valor de E_p permanece constante, Figura III-16. Sin embargo, es importante notar que, a pesar de que el potencial de pico todavía se mantiene constante para valores de $\log(\Lambda^*) < 0.5$, la $\Delta\Psi_p$ disminuye abruptamente debido al efecto de capa fina, Figura III-15 curva (a). Al igual que se mostró en CV, los sistemas con $\Delta\Psi_p$ constante no garantizan que el efecto de capa fina en la respuesta voltamperométrica sea despreciable si no se cumple la condición $\log(\Lambda^*) > 1$.

Del mismo modo que en los sistemas reversibles, las reacciones con transferencia de carga irreversible y cuasi-reversible no se ven afectadas por el efecto de capa fina cuando $\log(\Lambda^*) > 1$. En la parte derecha de la Figura III-15 se observa que la curva (d) alcanza un valor constante cuando $\log(\Lambda^*) > 1$, pero que sus valores crecen para espesores aparentes menores. En realidad, el incremento de los valores de $\Delta\Psi_p$ de la curva (d) no sólo se deben al efecto de capa fina, sino también a una mayor reversibilidad aparente del sistema. Las reacciones de transferencia de carga se pueden considerar cuasi-reversibles para $1 > \log(K_S^*) > -1.5$. En esta zona, el efecto conjunto de la cinética y el espesor aparente pueden llegar a definir valores máximos de $\Delta\Psi_p$ cuando se varía f . Estos máximos inicialmente fueron observados por V. Mirčeski y colaboradores [12,13], quienes consideraron que se trataba de una nueva manifestación del máximo cuasi-reversible, asociado con sistemas que presentan especies electroactivas adsorbidas. No obstante, su análisis se limitó a estudiar este máximo variando el valor de k_s , mientras que el valor que se puede modificar experimentalmente es f . En esta tesis se concluyó que es muy difícil observar respuestas de $\Delta\Psi_p$ máximas, vinculadas al máximo cuasi-reversible mientras se varía f . En este sentido, si se observa una respuesta máxima, esta correspondería principalmente a un efecto debido a la presencia de la capa fina más que a la reversibilidad aparente del sistema. Las curvas (c) y (e) muestran dos situaciones en las que se observa una respuesta máxima de $\Delta\Psi_p$. Aunque en ambos casos el máximo corresponde a reacciones cuasi-reversibles, claramente se puede observar que el valor de $\Delta\Psi_p$ disminuye debido al agotamiento de las especies electroactivas en la cercanía del electrodo.

Con respecto a la dependencia de E_p con $\log(K_S^*)$ en la Figura III-16 se puede observar que para $\log(K_S^*) > 0$ el valor de E_p es constante independientemente del espesor de la película, curvas (a) y (b). No obstante, la dependencia de E_p en sistemas cuasi-reversibles e irreversibles no es lineal, y cambia tanto con el valor de K_S^* como con el de Λ^* .

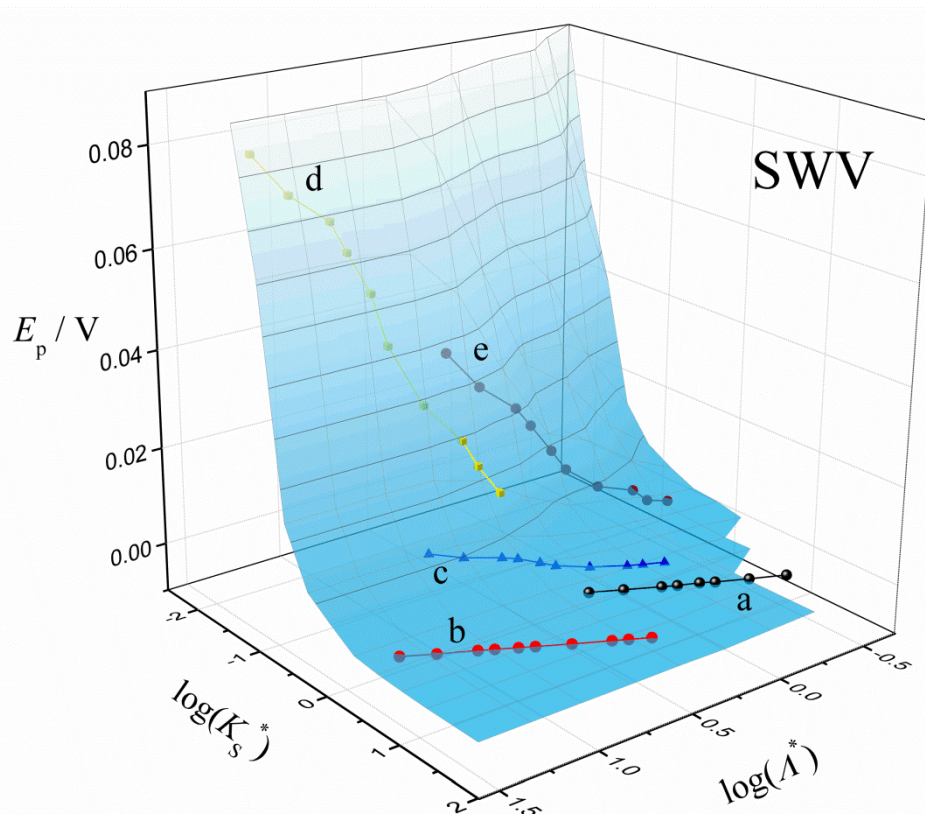


Figura III-16: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_s^*)$ y $\log(L^*)$, para $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $E_{SW} = 30$ mV, $D = 10^{-6}$ cm² s⁻¹, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a - e) se calcularon variando el valor de f de 10 a 750 Hz, con $k_s /$ cm s⁻¹: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); $L /$ cm: 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c).

Debido al efecto conjunto de K_s y L sobre la forma de los perfiles voltamperométricos, es prácticamente imposible proponer una función que permita caracterizar estas variables en sistemas experimentales a partir de la tendencia observada en cada una de estas superficies. Sin embargo, el hecho de que los efectos de capa fina se manifiesten de diferente forma en las superficies de las Figuras III-13 a III-16, ofrece una gran posibilidad de caracterizar las componentes cinéticas y de espesor aparente comparando simultáneamente resultados experimentales con estas cuatro superficies. Por este motivo, se propuso complementar la información de las respuestas de CV y SWV para caracterizar este tipo de sistemas. Para esto se analizó el sistema experimental ferrocenmetanol (FeMeOH), una especie electroactiva neutra que puede particionarse entre el agua y la película orgánica. Cuando esta especie reacciona electroquímicamente se forma el catión ferrocenmetanol (FeMeOH⁺) que es mucho menos móvil y soluble en la fase orgánica que su forma reducida. Este análisis se presenta en el Capítulo V.

III.4 Conclusiones Parciales

En este primer capítulo de resultados se evaluaron de forma teórica mecanismos de reacción que involucran reacciones de transferencia de carga, que pueden ocurrir entre especies que se encuentran en solución, adsorbidas o confinadas en un espacio limitado. Sin embargo, las conclusiones parciales que se mencionarán a continuación hacen referencia principalmente a sistemas resueltos que no se encuentran descritos por otros autores en la bibliografía, es decir, aquellas vinculadas al estudio del mecanismo de reacción en capa fina.

Se estudió cómo cambian las respuestas electroquímicas de CV y SWV debido a la reversibilidad y el espesor aparente del sistema. En este sentido, el confinamiento de especies electroactivas en una capa fina en contacto con el electrodo de trabajo afecta a la reversibilidad de la reacción de transferencia de carga y el espesor aparente del sistema. La comparación entre las respuestas de ambas técnicas se enfocó en las diferencias de sus perfiles de concentración dentro de la capa fina, y de las implicancias que esto tiene en sus respuestas voltamperométricas. Se observó que la velocidad de barrido v y la frecuencia f afectan a la cinética aparente la reacción electroquímica, y también al espesor aparente del sistema [5]. A valores elevados de v o f se encontraron respuestas equivalentes a las de sistemas en solución, mientras que a valores bajos de v o f , las respuestas se asemejan a las de sistemas con especies adsorbidas. Para el análisis de estos sistemas se elaboró un método basado en el uso de cuatro superficies teóricas, que muestran el cambio de las corrientes y los potenciales de pico correspondientes a las técnicas de CV y SWV.

Al comienzo del capítulo se presentó una revisión sobre la respuesta de sistemas electroquímicos con y sin especies adsorbidas. Esto permitió introducir un concepto muy bien documentado en la bibliografía, que es la existencia de una respuesta máxima en los picos de corriente diferencial normalizada de SWV $\Delta\Psi_p$, denominada “máximo cuasi-reversible”. Generalmente, se considera que observar un máximo en $\Delta\Psi_p$, o en $\Delta I_p f^{-1}$, significa encontrar un parámetro que permite fácilmente estimar la constante de transferencia de carga k_s de sistemas cuasi-reversibles que involucran especies adsorbidas. Recientemente, V. Mirčeski y

colaboradores indicaron que el “máximo cuasi-reversible” también puede usarse en sistemas de capa fina para determinar el valor de la constante de velocidad de una reacción que ocurre en un sistema confinado [5]. No obstante, se concluyó que: en primer lugar, es muy difícil observar respuestas vinculadas al “máximo cuasi-reversible” mientras se varía f ; y en segundo lugar, que la existencia de una respuesta máxima en un sistema en capa fina corresponde principalmente a un efecto de confinamiento acoplado al efecto vinculado a la reversibilidad aparente del sistema. Por consiguiente, la simple detección de un máximo en $\Delta\Psi_p$ no es suficiente para determinar el valor de k_s .

También se observó que los efectos de capa fina se manifiestan de diferente forma dependiendo que el sistema se evalúe mediante CV o SWV. Las diferentes dependencias de corriente y potencial de estas técnicas permitieron obtener cuatro superficies que constituyen una gran herramienta para caracterizar las componentes cinéticas y de espesor aparente. Para esto, se propone una estrategia en la que se comparan simultáneamente datos de perfiles experimentales con estas cuatro superficies teóricas.

III.5 Bibliografía

1. Bard, J. A.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
2. Nicholson, R. S.; Olmstead, M. En *Electrochemistry: calculations, simulations and instrumentation*; Matson, J., Mark, H., Macdonald, H., Eds.; Vol. 2; Marcel Dekker: New York, 1972, 120–137.
3. Ramaley, L.; Krause, M. S. Theory of square wave voltammetry. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362–1365.
4. O'Dea, J. J.; Osteryoung, J. G. Square Wave Voltammetry. En *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1986.
5. Mirčeski, V.; Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M. *Square Wave Voltammetry Theory and Application*; Scholz, F., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2007.
6. Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M. Square-wave voltammetry of quasi-reversible surface redox reactions. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 115–122.
7. Lovrić, M.; Komorsky-Lovrić, Š. Square-wave voltammetry of an adsorbed reactant. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 239–253.
8. Lovrić, M. Modelling of surface electrochemical reactions. *Elektrokhemija* **1991**, *27*, 186–195.
9. Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M. Kinetika površinske redoks reakcije. *Kem. Ind.* **1995**, *44*, 355–360.
10. Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M. Kinetic measurements of a surface confined redox reaction. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *305*, 248–255.
11. Mirčeski, V. Modification of the step-function method for solving linear integral equations and application in modelling of a voltammetric experiment. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *545*, 29–37.
12. Mirčeski, V. Charge Transfer Kinetics in Thin-Film Voltammetry. Theoretical Study under Conditions of Square-Wave Voltammetry. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13719–13725.

13. Mirčeski, V.; Quentel, F.; L'Her, M.; Scholz, F. Studying the coupled electron–ion transfer reaction at a thin film-modified electrode by means of square-wave voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 86–97.

Capítulo IV

MODELADO DE REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA CON REACCIONES QUÍMICAS ACOPLADAS



En el presente capítulo se analizan seis mecanismos de reacciones de transferencia de carga que poseen una etapa química incorporada, ya sea precedente o posterior a la etapa electroquímica.

Uno de los mecanismos analizados tiene la particularidad de que la etapa química es de tipo catalítica, regenerando así a uno de los reactivos. Por su parte, el último mecanismo estudiado comprende dos reacciones de transferencia de carga, y una reacción química acoplada intermedia.

Al igual que en el capítulo anterior, se asume un mismo coeficiente de difusión D para todas las especies, y se considera que la transferencia de masa ocurre por difusión unidimensional y semi-infinita, siguiendo el modelo de difusión

de un electrodo plano. Todas las reacciones de transferencia de carga se analizan para sistemas con distintos grados de reversibilidad.

En algunos mecanismos se contempla la presencia de especies adsorbidas. Respecto del proceso de adsorción, se considera que sigue una isoterma lineal, que la cobertura superficial es baja y que no se producen interacciones significativas entre las especies adsorbidas. Además, se asume que estas especies se encuentran en equilibrio respecto de sus equivalentes solubles.

En primer lugar, se analizan mecanismos que ocurren exclusivamente en solución, y luego se continúa con mecanismos más complejos en los que la transferencia de carga tiene lugar entre una especie adsorbida y una especie en solución. Si bien estos últimos mecanismos son característicos de técnicas electroanalíticas de redisolución, cuando se desea maximizar la señal analítica rara vez se consideran los aspectos mecanísticos del sistema, y generalmente se emplean criterios empíricos. Comúnmente, en las técnicas de redisolución se incluye un paso de preconcentración en el programa de potencial, el cual por lo general comprende la acumulación electroquímica o adsortiva de especies electroactivas en la superficie del electrodo de trabajo [1-3]. Una vez que se han acumulado las especies electroactivas, se barre el potencial y se muestrea la corriente.

Los procesos involucrados en los mecanismos influyen de manera particular sobre la concentración de las especies, y es importante considerar cómo afectan el equilibrio de Nernst en la superficie del electrodo. Debido a esto, la función de sobrepotencial adimensional queda definida de la siguiente manera:

$$\varphi(t) = \frac{nF[E(t) - E^{0'}]}{RT} + \ln(K_{ad} r_s^{-1}) + \ln(K_{eq}) \quad IV-1$$

donde $E^{0'}$ es el potencial formal para una reacción rédox sencilla, K_{ad} es la constante de adsorción definida como en el Capítulo III, r_s es una constante auxiliar comúnmente introducida en la ecuación de Butler-Volmer para unificar las unidades de las especies $O_{(ads)}$ y $R_{(sol)}$ [4-8], como se verá más adelante, y K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción química. En la ecuación IV-1, los dos términos que se adicionan muestran la influencia de los procesos de adsorción y de equilibrio químico. De esto se deriva que ambos procesos causan un corrimiento del potencial

estándar de la reacción, desplazando los picos de potencial. Al momento de analizar cada mecanismo, no se tomaron en cuenta estos términos para la realización de los cálculos, ya que en algunos casos el estudio de la dependencia de la respuesta voltamperométrica con respecto a K_{ad} o K_{eq} hubiese implicado trabajar con un intervalo de potencial muy grande. Entonces, si bien los cálculos presentados no tienen en cuenta el corrimiento de potencial debido a K_{ad} o K_{eq} , no se debe desestimar su efecto ya que es un aspecto importante que no debe dejarse de lado al momento de ajustar datos experimentales con perfiles teóricos. En conclusión, cada uno de los mecanismos que se discuten en este capítulo presenta una expresión para el potencial semejante a la ecuación IV-1. Pero, a pesar de que en cada caso se presenta la expresión de potencial correspondiente, estos términos se omiten en el cálculo de los perfiles voltamperométricos para mantener el intervalo de potencial entre ciertos valores límite.

IV.1 Mecanismo EC

Este mecanismo consiste en una reacción de transferencia de carga, con una reacción química acoplada posterior, en la cual la especie R se convierte en un producto electroinactivo Y [9]. El sistema se describe mediante las siguientes ecuaciones:



donde O corresponde a la especie oxidada, R es la especie reducida, n es el número de electrones intercambiados, k_s es la constante de velocidad estándar de transferencia de carga heterogénea, expresada en cm s^{-1} , y k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad homogéneas directa e inversa de la reacción química, respectivamente. Esta clase de reacciones químicas, por lo general, tiene una cinética de segundo orden en su reacción directa. Es decir que k_1 se trataría en realidad de una constante de velocidad de segundo orden, que depende de la

concentración de una especie adicional X que se encuentra en exceso. Entonces, la etapa química se expresa de la siguiente manera:



Si la concentración de la especie X se mantiene constante durante todo el experimento, la reacción IV-4 se puede considerar de pseudo primer orden, donde la constante k_1 se reemplaza por $k'_1 = k_1 c_X$.

La aplicación de la segunda ley de Fick a las especies involucradas resulta en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) \quad IV-5$$

$$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2} \right) - k'_1 [c_Y - c_R K_{eq}^{-1}] \quad IV-6$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) + k'_1 [c_Y - c_R K_{eq}^{-1}] \quad IV-7$$

Aquí, $K_{eq} = k'_1 k_{-1}^{-1}$ es la constante de equilibrio termodinámico de la reacción química, y determina la proporción en que R se transforma en Y . Las condiciones de contorno a tener en cuenta se describen por las ecuaciones IV-8 a IV-16. Se considera que a un tiempo inicial ($t = 0$) sólo la especie O se encuentra presente en la solución, y su concentración en la superficie del electrodo ($x = 0$) es igual a la del seno de la solución (c_O^*).

$$t = 0, x \geq 0: \quad c_O = c_O^* \quad IV-8$$

$$c_R = 0; \quad c_Y = 0 \quad IV-9$$

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indican las ecuaciones IV-10 y IV-11.

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_O \rightarrow c_O^* \quad IV-10$$

$$c_R \rightarrow 0; \quad c_Y \rightarrow 0 \quad IV-11$$

El gradiente de concentración de las especies electroactivas en $x = 0$ se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo, de acuerdo a las ecuaciones IV-12 y IV-13. Por su parte, el gradiente de concentración de la especie electroinactiva Y no contribuye a la densidad de corriente en la superficie del electrodo, ecuación IV-14. La ecuación IV-15 es la ecuación de Butler–Volmer, la cual muestra la dependencia de la densidad de corriente en el electrodo con respecto al potencial aplicado en cada instante del barrido ($E_{(t)}$). En la misma, α es el coeficiente de transferencia de carga catódico, A es el área del electrodo, y la variable $\varphi_{(t)}$ es el sobrepotencial adimensional, definido en la ecuación IV-16.

$$t > 0, x = 0: \quad D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_{(t)}}{nFA} \quad IV-12$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I_{(t)}}{nFA} \quad IV-13$$

$$D \left(\frac{\partial c_Y}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad IV-14$$

$$\frac{I_{(t)}}{nFA} = k_s \exp[-\alpha \varphi_{(t)}] \{c_{O_{x=0}} - c_{R_{x=0}} \exp[\varphi_{(t)}]\} \quad IV-15$$

$$\varphi_{(t)} = \frac{nF[E_{(t)} - E^{0'}]}{RT} + \ln(K_{eq}) \quad IV-16$$

Como se dijo al comienzo de este capítulo, no se considera el segundo término en la ecuación IV-16 para acotar el intervalo de potencial en el que se realiza el cálculo. Para resolver las ecuaciones diferenciales IV-5 a IV-7 es necesario introducir el siguiente cambio de variables [10]:

$$\phi = c_Y + c_R \quad IV-17$$

$$\theta = (c_Y - c_R K_{eq}^{-1}) \exp(k_{chem} t) \quad IV-18$$

donde $k_{\text{chem}} = k'_1 + k_{-1}$, y es el parámetro cinético que representa la cinética general de la etapa química [10]. A continuación, se presenta el nuevo conjunto de ecuaciones en función de las variables ϕ y θ :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \quad \text{IV-19}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) \quad \text{IV-20}$$

$$D \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{I_{(t)}}{nFA} \quad \text{IV-21}$$

$$D \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_{(t)} \exp(k_{\text{chem}} t)}{nFAK_{\text{eq}}} \quad \text{IV-22}$$

Las ecuaciones IV-19 a IV-22 son luego transformadas al dominio de Laplace y evaluadas bajo las condiciones de contorno, siguiendo la misma metodología presentada en el Capítulo III [11]. Finalmente, se reemplazan las variables ϕ y θ por sus definiciones iniciales (ecuaciones IV-17 y IV-18), para obtener las expresiones de las concentraciones en función del tiempo de las especies electroactivas O y R en la superficie del electrodo:

$$c_{O_{x=0}} = c_O^* - D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \quad \text{IV-23}$$

$$c_{R_{x=0}} = \gamma D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I_{(j)}}{nFA} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \quad \text{IV-24}$$

donde $\gamma = K_{\text{eq}}(K_{\text{eq}} + 1)^{-1}$, $\mathbb{S}_{(i)} = \lambda[(i)^{1/2} - (i-1)^{1/2}]$, $\lambda = 2(\delta\pi^{-1})^{1/2}$, $\mathbb{P}_{(i)} = \rho \left\{ \text{erf}[(k_{\text{chem}}\delta i)^{1/2}] - \text{erf}[(k_{\text{chem}}\delta(i-1))^{1/2}] \right\}$, $\rho = (K_{\text{eq}}k_{\text{chem}}^{1/2})^{-1}$, $i = m - j + 1$. Siendo δ el diferencial de tiempo establecido durante el proceso de integración numérica, el cual se define según la técnica voltamperométrica empleada, como se presentó en el Capítulo III, Sección III.1.

Se reemplazan las ecuaciones IV-23 y IV-24 en la ecuación de Butler-Volmer, se extrae de la sumatoria el término m -ésimo de corriente y se despeja para obtener:

$$\frac{I_{(m)}}{nFA} = \left\{ c_0^* D^{1/2} - \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \right. \quad \text{IV-25}$$

$$\left. - \exp[\varphi_{(m)}] \gamma \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \right\} \{ \exp[\alpha \varphi_{(m)}] D^{1/2} k_s^{-1} \\ + \mathbb{S}_{(1)} + \exp[\varphi_{(m)}] \gamma [\mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{P}_{(1)}] \}^{-1}$$

La ecuación IV-25 es la expresión general que describe el comportamiento de la corriente respecto del potencial aplicado. En esta ecuación, la función $\mathbb{S}_{(i)}$ representa la contribución a la corriente por la difusión de las especies electroactivas [12], y la función $\mathbb{P}_{(i)}$, el aporte por la reacción química [10]. Ambas funciones resultan de la integración numérica efectuada.

IV.1.1 Análisis por CV

La corriente normalizada de CV que corresponde utilizar es:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)} (\pi RT)^{1/2}}{nFAc_0^* (vFD)^{1/2}} \quad \text{IV-26}$$

Entonces, se normaliza la ecuación IV-25 con esta última ecuación para obtener la expresión final para la corriente de CV:

$$\Psi_{(m)} = \left\{ \varepsilon - \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \mathbb{S}_{(i)} \right. \quad \text{IV-27}$$

$$\left. - \exp[\varphi_{(m)}] \gamma \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \right\} \{ \sigma + \mathbb{S}_{(1)} \\ + \exp[\varphi_{(m)}] \gamma [\mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{P}_{(1)}] \}^{-1}$$

donde $\varepsilon = (\pi RT (vF)^{-1})^{1/2}$, $\sigma = \exp[\alpha \varphi_{(m)}] D^{1/2} k_s^{-1}$. Todos los datos en las figuras que se muestran a continuación han sido calculados con la ecuación IV-27, y empleando un valor de $q = 10$, que son los subintervalos considerados para la integración numérica.

La Figura IV-1 presenta un conjunto de curvas voltamperométricas calculadas para distintos valores de K_{eq} , curvas (a – e), en un sistema donde la reacción de transferencia de carga es reversible, Figura IV-1 (A), y en otro donde es cuasi-reversible, Figura IV-1 (B). En ambos casos, se selecciona un valor de $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, para asegurar una contribución significativa de la transformación química de R a Y . En primer lugar, se puede advertir que a valores bajos de K_{eq} , curvas (a), el pico de reducción es más grande y tiene un perfil que pareciera ser más reversible que el de las otras curvas. Además, la corriente de oxidación no presenta un pico. Para entender esto, es importante tener en cuenta que bajo estas condiciones $k_1 = 10 \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} = 9990 \text{ s}^{-1}$, ver reacción IV-3. Por consiguiente, la especie R que se forma durante la etapa electroquímica se consume inmediatamente en la reacción química acoplada, desplazando por el principio de LeChatelier al proceso de electrodo hacia la formación de más producto R . Otra forma de explicar esto, es que tanto la ecuación de Nernst como la de Butler–Volmer se basan en una relación entre las concentraciones de O y R en $x = 0$. Por lo tanto, cuando $c_{R,x=0}$ disminuye, la reacción de transferencia de carga debe producir R a costas de O para restablecer la relación que corresponde para ese valor de potencial. Esto hace que el pico aparezca a potenciales más positivos y que sea más agudo que un proceso reversible simple. Por otro lado, a causa de que la reacción química inversa es relativamente lenta para producir R a partir de Y en el pulso inverso, la corriente de oxidación no presenta un pico. En las curvas (b – e) se observa que, con el aumento del valor de K_{eq} , el pico de reducción se desplaza a potenciales más negativos y crece el pico de la corriente de oxidación.

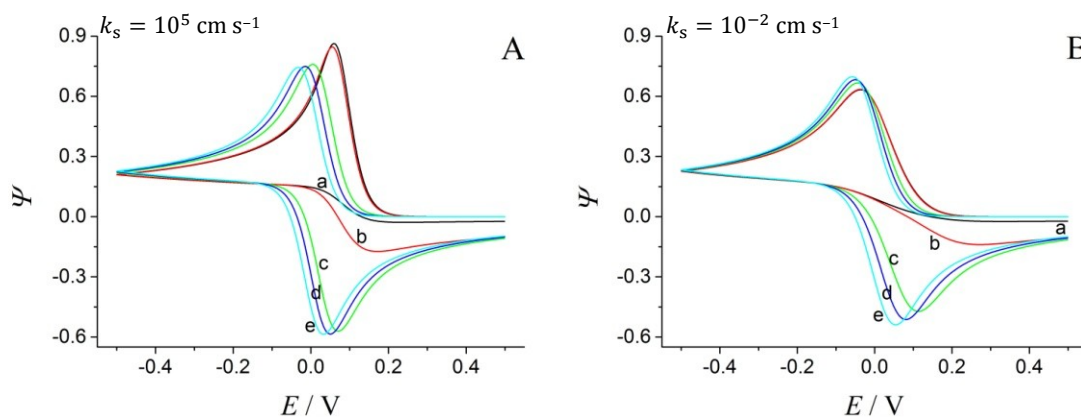


Figura IV-1: Perfiles teóricos $\Psi - E$ para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$ y $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (A) y 10^{-2} (B). $K_{eq} = 10^{-3}$ (a), 8×10^{-3} (b), 0.3 (c), 1 (d) y 10^3 (e).

Cuando la constante cinética electroquímica corresponde a un sistema cuasi-reversible, también se observa que el pico de reducción se desplaza a potenciales más negativos y crece el pico de corriente de oxidación, Figura IV-1 (B). Sin embargo, los picos de reducción de las curvas (a) y (b) son menos agudos y de menor amplitud que aquellos obtenidos con mayores valores de K_{eq} , curvas (c – e). En este caso se debe observar que las curvas (a) y (b) superan a las curvas (c – e) en el valor de potencial en que comienza a manifestarse el pico de corriente $E \cong 0.2 \text{ V}$. A este potencial comienza el drenaje de especies O y el consumo de O hace que su gradiente no sea tan grande como debiese ser, cuando el valor de potencial es suficiente como para consumir la totalidad de esta especie en $x = 0$.

Respecto del potencial, cuando la cinética electroquímica es reversible, el potencial de pico de reducción se posiciona a valores más positivos si K_{eq} es pequeña. Una vez que se forma el pico de oxidación, ambos potenciales de pico se mantienen separados 59 mV, y se van desplazando conjuntamente hacia potenciales más negativos a medida que aumenta K_{eq} . Si la cinética electroquímica es cuasi-reversible, estos dos potenciales se desplazan también hacia potenciales más negativos, pero la distancia entre ambos disminuye con el aumento de K_{eq} .

Para ver más claramente la influencia de K_{eq} , en la Figura IV-2 se presenta el comportamiento de cuatro parámetros que se obtienen de los perfiles voltamperométricos, en función de $\log(K_{eq})$, calculados para distintos grados de reversibilidad de la reacción de transferencia de carga. Estos parámetros son: los máximos, o valores pico, de las corrientes de reducción y oxidación, $\Psi_{p,red}$ y $\Psi_{p,ox}$, respectivamente, y sus correspondientes potenciales de pico, $E_{p,red}$ y $E_{p,ox}$. A modo de aclaración, en las curvas (d) y (e) de las Figuras IV-2 (B) y (D) no se muestran los datos correspondientes a los menores valores de K_{eq} ya que, bajo esas condiciones, Ψ_{ox} presenta un perfil plano y no puede identificarse un valor máximo de corriente ni su correspondiente potencial.

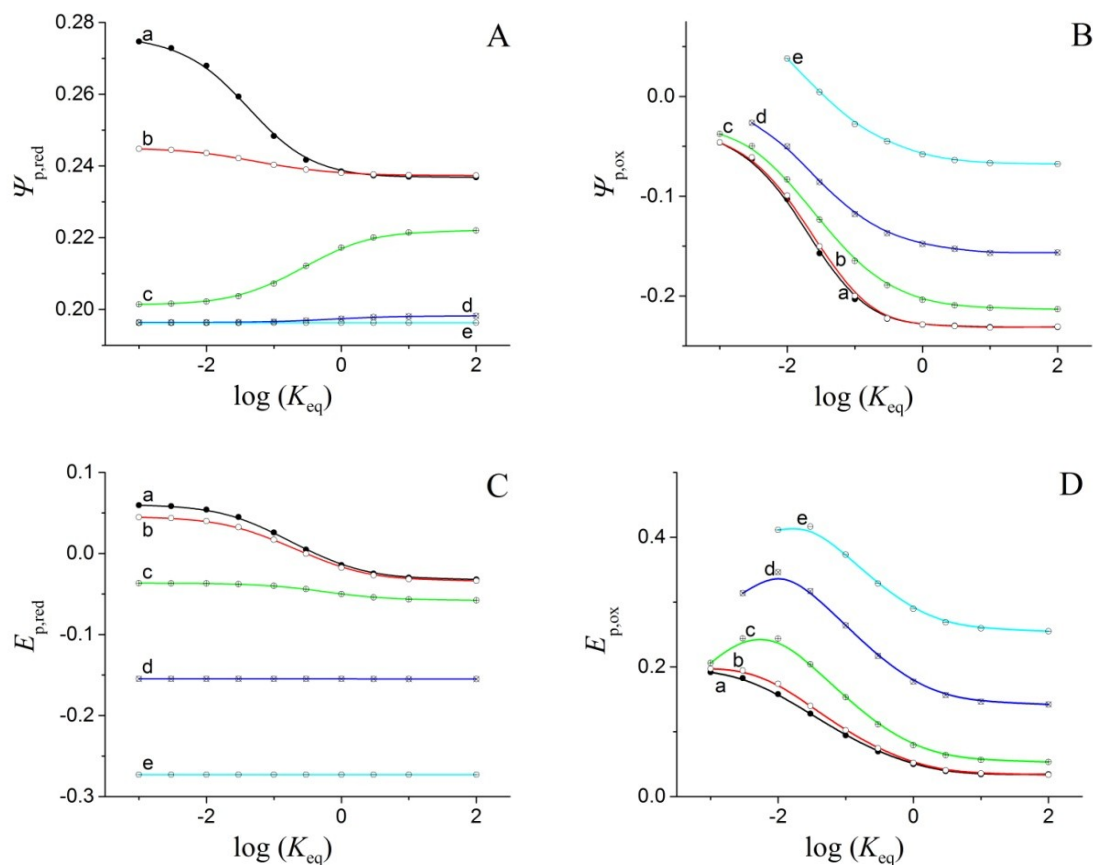


Figura IV-2: Dependencia de $\Psi_{p,red}$ (A), $\Psi_{p,ox}$ (B), $E_{p,red}$ (C) y $E_{p,ox}$ (D) respecto de $\log(K_{eq})$ para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (a), 0.1 (b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d) y 10^{-4} (e).

El comportamiento de $\Psi_{p,red}$ depende del grado de reversibilidad de la reacción electroquímica, Figura IV-2 (A). Cuando el sistema es cuasi-reversible, a medida que aumenta K_{eq} la reacción química forma más especie R que se puede oxidar a un potencial muy cercano al de reducción de las especies O , constituyendo un suministro adicional de éstas, y como resultado la corriente de reducción aumenta. Sin embargo, cuando la transferencia de carga es reversible, el comportamiento es el opuesto. Esto ocurre porque a valores bajos de K_{eq} la reacción química consume especies R e influye en el gradiente de concentración de éstas, facilitando la reducción de O tal como se describió anteriormente. De este modo, el motivo por el cual el valor de $\Psi_{p,red}$ pueda aumentar o disminuir depende de la velocidad relativa entre las reacciones químicas y electroquímicas, es decir k_{-1} y k_s . Debe tenerse en cuenta que k_{-1} va a cambiar con el valor de K_{eq} . El valor de $\Psi_{p,ox}$ simplemente depende de cuánto R puede generarse durante el barrido de oxidación, Figura IV-2 (B). Por este motivo, en todas las curvas se observa que a medida que el

equilibrio se desplaza hacia la formación de R , el valor de $\Psi_{p,ox}$ aumenta. En este sentido, para un dado K_{eq} el valor que alcanza $\Psi_{p,ox}$ va a depender de k_s . En el rango $-3 < \log(K_{eq}) < -1.5$, la velocidad con que la reacción química produce la especie Y es suficiente para afectar a la respuesta voltamperométrica. Para $\log(K_{eq}) > 1.5$, $\Psi_{p,ox}$ se independiza de este parámetro y el valor que alcanza depende sólo de k_s . En este punto se puede decir que la reacción química es demasiado lenta como para influir en la respuesta voltamperométrica.

El $E_{p,red}$ no se ve afectado por el valor de K_{eq} cuando la cinética de la reacción electroquímica es irreversible, Figura IV-2 (C). Cuando la cinética electroquímica es reversible, el consumo de especies R por parte de la reacción química afecta el equilibrio de Nernst en la superficie del electrodo y facilita la reducción de O , como se mencionó en la Figura IV-1 (A).

En cuanto al valor de $E_{p,ox}$, este parámetro sí se ve afectado por K_{eq} , indistintamente de la reversibilidad de la reacción electroquímica, Figura IV-2 (D). En todos los casos se observa que a medida que la reacción química se desplaza hacia la formación de R el potencial disminuye. Cuando $\log(K_{eq}) > 2$, $E_{p,ox}$ se independiza de este parámetro, su valor depende sólo de k_s y mantiene una distancia fija con $E_{p,red}$. En las curvas (c - e) se observa la presencia de un máximo, a valores bajos de K_{eq} y para una cinética de transferencia de carga cuasi-reversible e irreversible. Este máximo está relacionado con el punto a partir del cual la reacción química comienza a contribuir al corrimiento hacia valores menos positivos de $E_{p,red}$. Dependiendo del valor de k_1 , el cual cambia con K_{eq} , va a cambiar la disponibilidad de especies R en $x = 0$ y por consiguiente la reversibilidad aparente de la reacción electroquímica.

IV.1.2 Análisis por SWV

En SWV la corriente se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}\pi^{1/2}}{nFAc_0^*(fD)^{1/2}} \quad IV-28$$

A continuación, se llega a la expresión de corriente adimensional con la cual se realiza el análisis de dependencias respecto de distintos parámetros de SWV. Esta ecuación es igual a la ecuación IV-27, pero con $\varepsilon = (\pi f^{-1})^{1/2}$. En este análisis se emplea un valor de $q = 40$.

La Figura IV-3 muestra los perfiles teóricos de las componentes directa e inversa de corriente, Ψ_d y Ψ_i , respectivamente, para distintos valores de K_{eq} , curvas (a – e). En la figura se diferencia entre sistemas reversibles (A), y sistemas cuasi-reversibles (B). Al igual que en la Sección IV.1.1, se emplea un valor de $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$. En ambas columnas se observa que para los valores más bajos de K_{eq} , curvas (a), la corriente de pico inversa está ausente. No obstante, a pesar de la escasa labilidad (significativa irreversibilidad química) se observa una clara diferencia debida a la diferencia en las velocidades de transferencia de carga de cada proceso, curvas (a). En este sentido, el pico de reducción es más agudo que en el caso reversible y se desplaza hacia potenciales más positivos, tal como ocurre en CV y debido al rápido consumo de O .

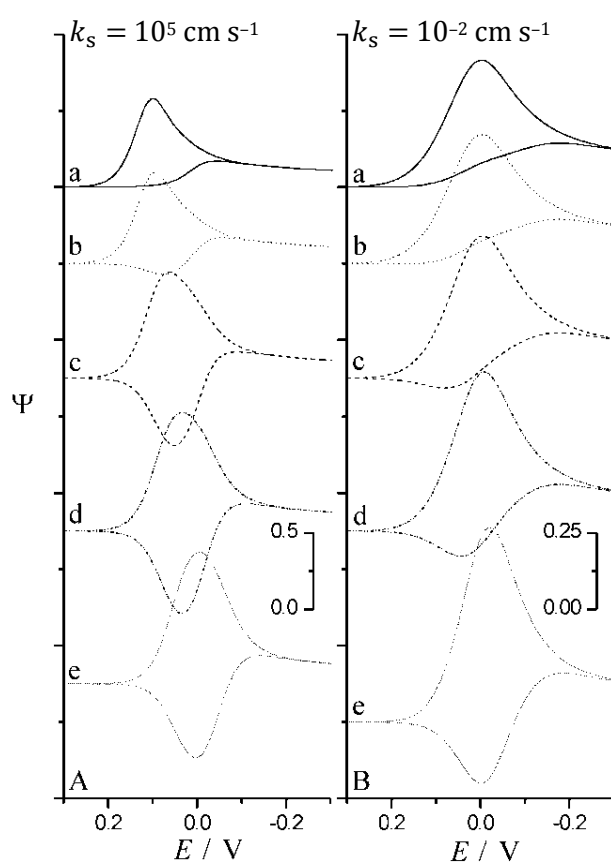


Figura IV-3: Perfiles teóricos $\Psi - E$ para $f = 100 \text{ Hz}$, $E_{SW} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$ y $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (A) y 10^{-2} (B). $K_{eq} = 10^{-3}$ (a), 3×10^{-2} (b), 0.3 (c), 1 (d) y 10^3 (e).

Como ya se dijo anteriormente, en SWV se aplican pulsos alternados de oxidación y reducción, por lo que la reacción química tiene mucho menos tiempo para consumir R cuando el valor de K_{eq} es bajo, No obstante, en SWV sólo se pueden reoxidar (o re-reducir) especies, dependiendo de la relación entre la separación de los picos y el valor de E_{SW} . Por este motivo, las curvas (b) y (c) de la Figura IV-3 (A) muestran picos de oxidación, y las de la Figura IV-3 (B) no. Para comprender esto, conviene consultar los perfiles de la Figura IV-1 (B), curvas (a) y (b), y compararlos con la amplitud total utilizada para la onda cuadrada $2E_{SW} = 0.1$ V. Las reacciones químicas cuasi-reversibles hacen que los procesos de transferencia de carga parezcan más irreversibles debido a que la especie R es consumida por la etapa química. A medida que aumenta el valor de K_{eq} se observa que el pico de corriente inversa comienza a crecer. Sin embargo, se requieren valores de $K_{eq} > 1$ para observar este crecimiento cuando la cinética electroquímica es cuasi-reversible. Respecto del potencial estándar, se observa que el potencial de pico se desplaza a 0.1 V para los valores más bajos de K_{eq} , curva (a) en la Figura IV-3 (A), cuando la cinética electroquímica es reversible. De manera similar se observaba en el experimento de CV, Figura IV-1 (A) curva (a). Cuando K_{eq} es lo suficientemente grande, mayor que 10^3 , su efecto sobre la reacción electroquímica es despreciable, curvas (e). Esto también se cumple cuando la reacción electroquímica es completamente irreversible.

En la Figura IV-4 se presentan las dependencias del máximo o valor pico de la corriente diferencial $\Delta\Psi_p$ (A), y su potencial de pico E_p (B), con respecto a $\log(K_{eq})$, para distintos valores de k_s . Cuando $K_{eq} > 10$, ambas funciones parecen ser independientes de este parámetro. La curva de $\Delta\Psi_p$ exhibe perfiles sigmoidales, con sus valores máximos y mínimos coincidentes con los valores máximos y mínimos de K_{eq} . En estos perfiles se puede observar que $\Delta\Psi_p$ comienza a disminuir cuando $\log(K_{eq}) = 0$, si la reacción electroquímica es reversible, o cuando $\log(K_{eq}) = 1$, en caso de que sea irreversible. Además, la disminución de $\Delta\Psi_p$ tiene lugar principalmente en el rango $10^{-3} < K_{eq} < 10$. Para menores valores de K_{eq} sólo se observa un ligero cambio entre los perfiles de $\Delta\Psi_p$, puesto que todos los casos corresponderían a un consumo casi total de R . Este consumo extra de la especie R hace que los potenciales de pico de las respuestas voltamperométricas

estén desplazados hacia valores más positivos que los que se observarían en ausencia de la reacción química, incluso para aquellas reacciones calculadas para $k_s > 0.01 \text{ cm s}^{-1}$. Sin embargo, es importante recordar que en SWV las variaciones de $\pm 5 \text{ mV}$ en E_p no son relevantes debido que la variación del potencial es del mismo orden que dE . Por este motivo es que las reacciones electroquímicas con $k_s < 0.01 \text{ cm s}^{-1}$ son equivalentes a reacciones totalmente irreversibles, donde la etapa química no influye en el valor de E_p (no mostrado). Con respecto a la dependencia de E_p en función de $\log(K_{eq})$, es necesario tener en cuenta que no se consideró el efecto de $\log(K_{eq})$ en la ecuación IV-16 y que esta contribución implicaría un desplazamiento adicional en la Figura IV-4 (B) de 0.059 V dec^{-1} .

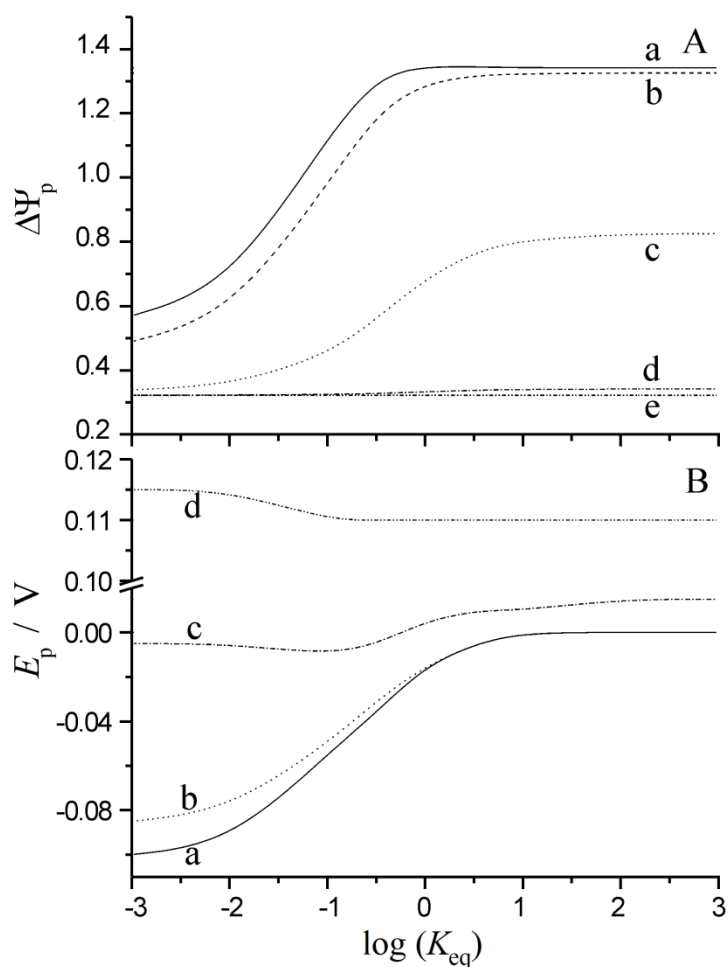


Figura IV-4: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ (A) y E_p (B) respecto de $\log(K_{eq})$ para $f = 100 \text{ Hz}$, $E_{SW} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (a), 0.1 (b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d) y 10^{-4} (e).

La reacción química afecta, al consumir o generar especies R , a los demás equilibrios en la superficie de electrodo y en consecuencia a la cinética de Butler-

Volmer. De este modo, principalmente cuando el equilibrio está desplazado hacia la formación de Y , la reacción química posterior facilita la reducción de la especie O a potenciales más positivos que el potencial formal de la cupla rédox ($E^{0'}$) al consumir la especie R . Si la reacción electroquímica es cuasi-reversible y la etapa química es relativamente rápida, es posible que el tiempo del barrido sea suficiente como para convertir Y nuevamente en R durante el pulso inverso. En estas condiciones, la reacción química constituiría una fuente adicional de R en la cercanía de la superficie del electrodo y desplazaría hacia potenciales más positivos la reducción de la especie O , con respecto a un sistema sin la etapa química acoplada.

La Figura IV-5 muestra perfiles voltamperométricos calculados para diferentes valores de k_{chem} en las columnas (A – C), y de k_s en las curvas (a – d). Cuando las reacciones químicas son lentas, con $k_{\text{chem}} < 0.1\text{s}^{-1}$, los perfiles de corriente–potencial prácticamente no cambian al compararlos con los de reacciones simples cuasi-reversibles, como se observa en la Figura IV-5 (A). Además, tal como se dijo antes, la etapa química no tiene efectos importantes sobre las respuestas voltamperométricas de reacciones electroquímicas completamente irreversibles, curvas (d). Sin embargo, aparece un efecto muy interesante para las reacciones electroquímicas reversibles y cuasi-reversibles, ya que las respuestas faradaicas exhiben mínimos en un cierto rango de valores de k_{chem} , en el que las reacciones químicas son cuasi-reversibles, Figura IV-5 (B) curvas (a – c). El conjunto de valores de k_{chem} y el grado de disminución de $\Delta\Psi_p$ dependen del valor de K_{eq} , como se ha demostrado anteriormente para reacciones electroquímicas reversibles [9,13]. En el caso de las reacciones químicas más lentas, Figura IV-5 (A), sólo una pequeña cantidad de R puede transformarse en Y , y en consecuencia las respuestas son bastante similares a las de reacciones rédox simples.

Cuando la reacción química es más rápida, Figura IV-5 (C), la especie R reacciona rápidamente tanto para producir la especie Y en el pulso directo, como para producir R (a partir de Y) en el pulso inverso de potencial. Por este motivo, en este caso también se puede esperar un perfil semejante al de un mecanismo rédox simple, aunque los potenciales de pico se desplacen hacia potenciales positivos de manera proporcional al valor de $\log(K_{\text{eq}})$. Las reacciones químicas cuasi-reversibles, Figura IV-5 (B), son lo suficientemente rápidas como para consumir una

fracción significativa de R durante los pulsos directos de potencial, pero aún son demasiado lentas para reconstruir la concentración de la especie R (a partir de Y) durante el pulso inverso de potencial.

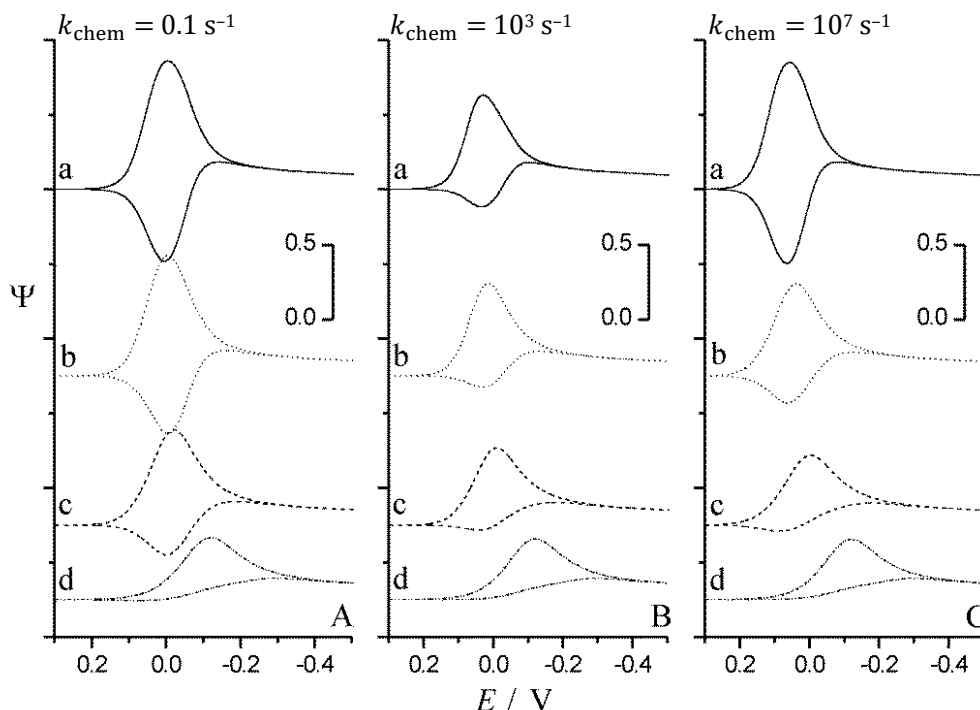


Figura IV-5: Perfiles teóricos $\Psi - E$ para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $K_{eq} = 0.1$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$ y $k_{chem} / s^{-1} = 0.1$ (A), 10^3 (B) y 10^7 (C); $k_s / cm s^{-1} = 10^5$ (a), 0.03 (b), 10^{-2} (c) y 10^{-3} (d).

Normalmente, en un experimento de SWV se varía la frecuencia de la onda cuadrada (f) para evaluar el comportamiento del sistema. En este caso, la variación de f afecta la cinética aparente de ambas reacciones, química y electroquímica. Esto se expresa en la definición de dos parámetros cinéticos adimensionales, uno para la reacción química y otro para la reacción electroquímica:

$$K_C = k_{chem} f^{-1}; \quad K_S = k_s (Df)^{-1/2} \quad IV-29$$

La Figura IV-6 muestra un gráfico 3D donde se observa simultáneamente la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_C)$ y de $\log(K_S)$. Se puede apreciar que, si los mecanismos se caracterizan por el mismo conjunto de parámetros cinéticos adimensionales, los valores de $\Delta\Psi_p$ son coincidentes. Por ejemplo, los valores de $\Delta\Psi_p$ son iguales en el dato de la curva (4) obtenido a $f = 1000$ Hz y el dato de la curva (5) obtenido a $f = 10$ Hz. Lo mismo ocurre para uno de los datos de las curvas (5) y

(6). La superficie muestra dos máximos para las reacciones electroquímicas más rápidas, mientras que $\Delta\Psi_p$ se hace independiente de k_{chem} para los valores más bajos de k_s . Estos dos máximos se obtienen para las reacciones de electrodo reversibles, pero como se mencionó anteriormente, la etapa química debe ser o reversible o totalmente irreversible para que las respuestas se encuentren en uno de estos máximos.

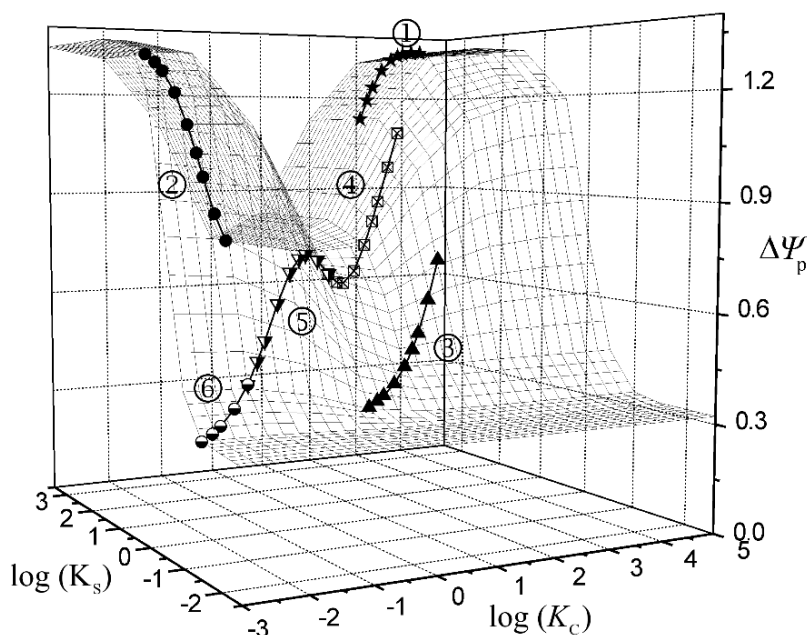


Figura IV-6: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_s)$ y $\log(K_c)$, con $E_{sw} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $K_{eq} = 0.1$, $\alpha = 0.5$. Curvas (1 - 6) fueron calculadas modificando el valor de f entre $10 \leq f \leq 10^3$, con $(k_{chem}, k_s) = (10^5, 10)$ (1), $(10, 10)$ (2), $(10^3, 10^{-2})$ (3), $(10^3, 0.1)$ (4), $(10, 10^{-2})$ (5) y $(0.1, 10^{-3})$ (6).

La dependencia de E_p con respecto a $\log(K_c)$ y $\log(K_s)$ se presenta en la Figura IV-7. Las reacciones químicas reversibles provocan el corrimiento de E_p hacia valores positivos, en comparación con reacciones totalmente irreversibles y con $E^{0'}$. Este es un hecho muy importante, ya que ambas reacciones químicas reversibles e irreversibles otorgan perfiles voltamperométricos similares. La dependencia de E_p con respecto a $\log(K_c)$ para reacciones electroquímicas reversibles presenta un perfil sigmoideo, pero para reacciones irreversibles se hace independiente de k_{chem} . En consecuencia, en el caso de reacciones electroquímicas reversibles, hay dos rangos de valores del parámetro cinético en los cuales el valor de E_p permanece constante. La diferencia entre los valores de E_p en estos dos rangos es de 0.060 V, de acuerdo con datos que se encuentran en la literatura [9,13].

Por otro lado, para $\log(K_S) < -0.75$ y $\alpha = 0.5$, la relación entre E_p y el parámetro cinético de la reacción de electrodo es lineal, con una pendiente $\partial E_p / \partial [\log(K_S)] = 0.12 \text{ V dec}^{-1}$.

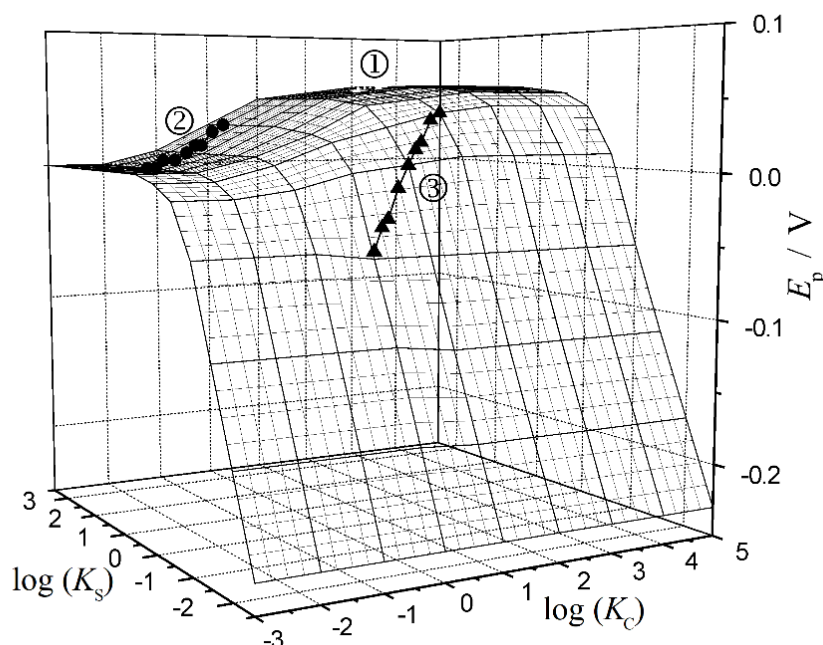


Figura IV-7: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_S)$ y $\log(K_C)$, con $E_{SW} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $n = 1$, $K_{eq} = 0.1$, $\alpha = 0.5$. Curvas (1 - 3) fueron calculadas modificando el valor de f entre $10 \leq f \leq 10^3$, con $(k_{chem}, k_s) = (10^5, 10)$ (1), $(10, 10)$ (2), $(10^3, 10^{-2})$ (3).

En la Figura IV-8 se muestran voltamperogramas de la corriente neta obtenidos para distintos valores de E_{SW} , curvas (a - e). Se observa un crecimiento casi lineal de $\Delta\Psi_p$ con E_{SW} , pero para los valores más grandes de E_{SW} los picos muestran un leve hombro a potenciales más negativos que E_p . El valor de $\Delta\Psi_p$ se incrementa por un factor de 30 cuando el valor de E_{SW} aumenta de 5 a 150 mV, mientras que el ancho de medio pico aumenta sólo 30 % bajo estas condiciones. Sin embargo, el ancho total de pico es 0.6 V. Este hecho debe ser considerado cuando se contemple alguna aplicación analítica de este método.

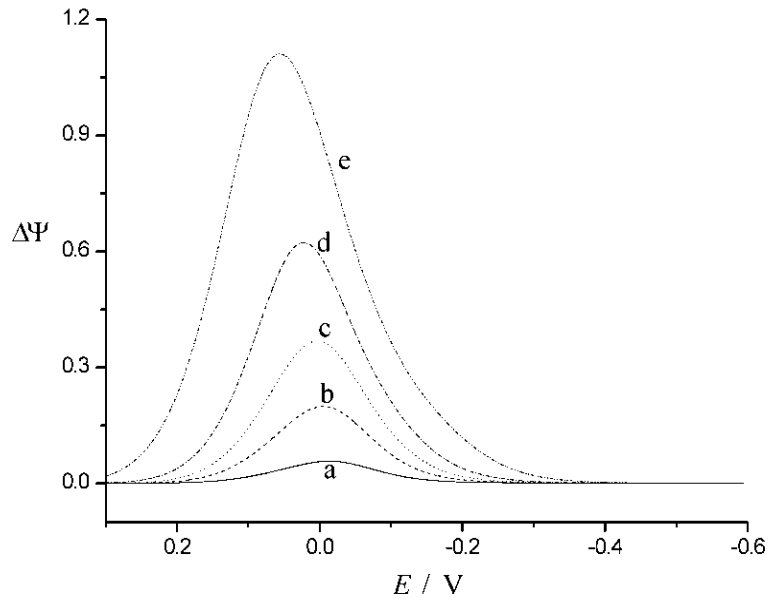


Figura IV-8: Perfiles teóricos $\Psi - E$ para $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $K_{eq} = 0.1$, $k_{chem} = 10^4$ s $^{-1}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_s = 10^{-2}$ cm s $^{-1}$ y $E_{sw} / mV = 5$ (a), 20 (b), 40 (c), 75 (d) y 150 (e).

IV.2 Mecanismo CE

El mecanismo que se describe a continuación comprende una reacción de transferencia de carga acoplada a una reacción química precedente [9]. Al igual que en la Sección IV.1, se considera que la reacción química tiene una cinética de pseudo primer orden.



Aplicando la segunda ley de Fick a las especies involucradas en este sistema se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2} \right) - k'_1 [c_Y - c_O K_{eq}^{-1}] \quad IV-32$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) + k_1' [c_Y - c_O K_{\text{eq}}^{-1}] \quad \text{IV-33}$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) \quad \text{IV-34}$$

Las variables están definidas igual que en la Sección IV.1, sólo que ahora la constante K_{eq} establece la relación entre la concentración de las especies O e Y en la solución. Las condiciones de contorno se describen por las ecuaciones IV-35 a IV-43. Se considera que las especies que se encuentran inicialmente en la solución ($t = 0$) son O e Y , y la relación entre sus concentraciones está dada por el equilibrio termodinámico de la reacción química, ecuación IV-35.

$$t = 0, x \geq 0: \quad c_Y + c_O = c_Y^* + c_O^* = c^*; \quad c_O c_Y^{-1} = c_O^* c_Y^{*-1} = K_{\text{eq}} \quad \text{IV-35}$$

$$c_R = 0 \quad \text{IV-36}$$

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indican las ecuaciones IV-37 y IV-38.

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_Y + c_O \rightarrow c^*; \quad c_O c_Y^{-1} \rightarrow K_{\text{eq}} \quad \text{IV-37}$$

$$c_R \rightarrow 0 \quad \text{IV-38}$$

El gradiente de concentración de las especies electroactivas en $x = 0$ se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo, de acuerdo a las ecuaciones IV-39 y IV-40. Por su parte, el gradiente de concentración de la especie electroinactiva Y no contribuye a la densidad de corriente en la superficie del electrodo, ecuación IV-41. La ecuación IV-42 es la ecuación de Butler–Volmer, la cual muestra la dependencia de la densidad de corriente en el electrodo con respecto al potencial aplicado en cada instante del barrido ($E_{(t)}$). En la misma, α es el coeficiente de transferencia de carga catódico, A es el área del electrodo, y la variable $\varphi_{(t)}$ es el sobrepotencial adimensional, definido en la ecuación IV-43.

$$t > 0, x = 0: \quad D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(t)}{nFA} \quad IV-39$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I(t)}{nFA} \quad IV-40$$

$$D \left(\frac{\partial c_Y}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad IV-41$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = k_s \exp[-\alpha \varphi(t)] \{c_{O_{x=0}} - c_{R_{x=0}} \exp[\varphi(t)]\} \quad IV-42$$

$$\varphi(t) = \frac{nF[E(t) - E^{0'}]}{RT} + \ln(K_{eq}) \quad IV-43$$

Se trabaja nuevamente con las dos variables auxiliares ϕ y θ para poder resolver el sistema de ecuaciones [10], bajo las condiciones de contorno, siguiendo la metodología ya presentada [14]. Por último, se obtienen las ecuaciones que describen las concentraciones superficiales en función del tiempo de las especies electroactivas O y R :

$$c_{O_{x=0}} = \gamma \left\{ c^* - D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \right\} \quad IV-44$$

$$c_{R_{x=0}} = D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \quad IV-45$$

donde $\gamma = K_{eq}(K_{eq} + 1)^{-1}$, $\mathbb{S}_{(i)} = \lambda[(i)^{1/2} - (i-1)^{1/2}]$, $\lambda = 2(\delta\pi^{-1})^{1/2}$, $\mathbb{P}_{(i)} = \rho \left\{ \text{erf}[(k_{chem}\delta i)^{1/2}] - \text{erf}[(k_{chem}\delta(i-1))^{1/2}] \right\}$, $\rho = (K_{eq}k_{chem}^{1/2})^{-1}$, $i = m - j + 1$, y δ es el diferencial de tiempo para los pasos de integración. A continuación se reemplazan las expresiones en la ecuación de Butler-Volmer, se extrae de la sumatoria el término m -ésimo de corriente y se despeja:

$$\frac{I_{(m)}}{nFA} = \left\{ \gamma c^* D^{1/2} - \gamma \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \right. \quad IV-46$$

$$\left. - \exp[\varphi_{(m)}] \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{S}_{(i)} \right\} \{ \exp[\alpha \varphi_{(m)}] D^{1/2} k_s^{-1} + \gamma [\mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{P}_{(1)}] + \exp[\varphi_{(m)}] \mathbb{S}_{(1)} \}^{-1}$$

La ecuación IV-46 es la expresión general que describe el comportamiento de la corriente respecto del potencial aplicado. En esta ecuación, la función $\mathbb{S}_{(i)}$ representa la contribución a la corriente por la difusión de las especies electroactivas [12], y la función $\mathbb{P}_{(i)}$, el aporte por la reacción química [10]. Ambas funciones resultan de la integración numérica efectuada.

IV.2.1 Análisis por CV

La corriente normalizada se define como:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}(\pi RT)^{1/2}}{nFAc_0^*(vFD)^{1/2}} \quad IV-47$$

Entonces, la ecuación IV-46 queda expresada de la siguiente manera:

$$\Psi_{(m)} = \left\{ \varepsilon - \gamma \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \right. \quad IV-48$$

$$\left. - \exp[\varphi_{(m)}] \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \mathbb{S}_{(i)} \right\} \{ \sigma + \gamma [\mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{P}_{(1)}] + \exp[\varphi_{(m)}] \mathbb{S}_{(1)} \}^{-1}$$

donde $\varepsilon = \gamma(\pi RT(vF)^{-1})^{1/2}$ y $\sigma = \exp[\alpha \varphi_{(m)}] D^{1/2} k_s^{-1}$. Con esta ecuación se estudia el comportamiento del mecanismo presentado a continuación. En todos los cálculos se emplea un valor de $q = 10$.

En la Figura IV-9 se muestran dos conjuntos de perfiles voltamperométricos calculados para distintos valores de K_{eq} , curvas (a - e), en los que se analiza la respuesta de sistemas con transferencia de carga reversible, Figura IV-9 (A), e irreversible, Figura IV-9 (B). En todos los casos, el valor de k_{chem} se fija en 10^{-4} s^{-1} ,

tomando el mismo criterio que en la Sección IV.1. En ambas figuras el valor de K_{eq} varía, comenzando con un valor elevado, curvas (a), donde el equilibrio se encuentra desplazado hacia la formación de O , y culmina con un valor relativamente bajo, curvas (e), donde el equilibrio químico favorece a la especie Y . A medida que K_{eq} disminuye, se observa que la amplitud del perfil de corriente de reducción Ψ_{red} también lo hace, reflejando la disminución de especies O disponibles para ser reducidas. Para los menores valores de K_{eq} se puede notar que Ψ_{red} decae en mayor proporción que el perfil de corriente de oxidación Ψ_{ox} , curvas (d) y (e). Cuando $K_{eq} = 10^{-3}$, no se llega a observar un pico de reducción a pesar de que sí se observa un pico de oxidación al invertir el sentido del barrido. Esto significa que la corriente de reducción es muy baja, pero no nula, en la parte del barrido de potencial donde $E_{(t)} < E^{0'}$, y donde se genera suficiente cantidad de la especie R como para observar el pico en el perfil de Ψ_{ox} . Bajo estas condiciones, el pico de Ψ_{ox} aparece a potenciales más bajos que $E^{0'}$ porque las especies O son consumidas por la reacción química, lo cual afecta a los gradientes de concentración de las especies electroactivas del mismo modo en que se discutió en la Sección IV.1.

En las curvas (a - c) de la Figura IV-9 (A) también se observa que la distancia entre los potenciales de pico de los perfiles de reducción y oxidación, $E_{p,red}$ y $E_{p,ox}$ respectivamente, se mantiene en 60 mV aproximadamente. Bajo estas condiciones el valor de $\Psi_{p,ox}$ no cambia, aunque sí lo haga $E_{p,ox}$. Cuando la reacción de transferencia de carga es irreversible, Figura IV-9 (B), el $E_{p,ox}$ se mantiene constante para todos los valores de K_{eq} .

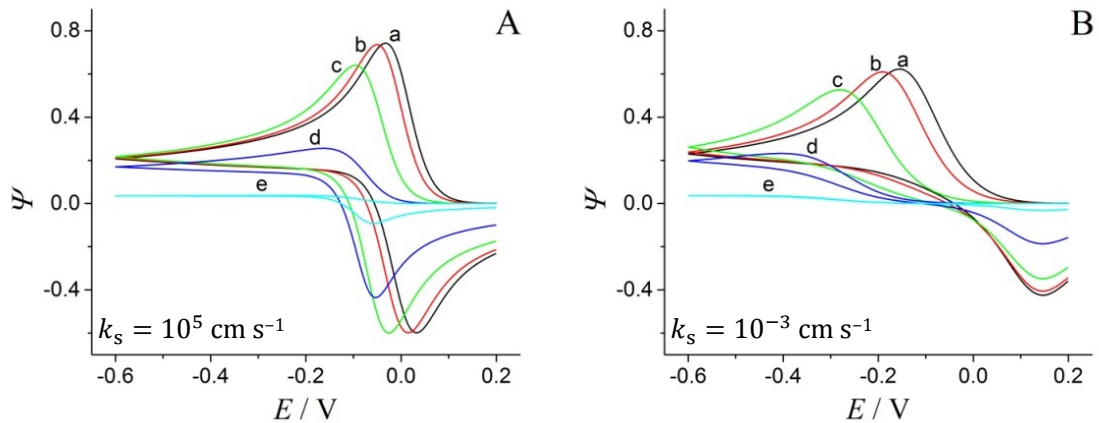


Figura IV-9: Perfiles teóricos $\Psi - E$ para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$ y $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (A) y 10^{-3} (B). $K_{eq} = 10^2$ (a), 1 (b), 0.1 (c), 10^{-2} (d) y 10^{-3} (e).

Para conocer más ampliamente estas dependencias, en la Figura IV-10 se presenta el comportamiento de los máximos o valores pico de los perfiles de reducción y oxidación, $\Psi_{p,red}$ (A) y $\Psi_{p,ox}$ (B) respectivamente, y sus correspondientes potenciales de pico, $E_{p,red}$ (C) y $E_{p,ox}$ (D), analizados en función del valor de K_{eq} , para distintos grados de reversibilidad de la reacción electroquímica, curvas (a – d). En la Figura IV-10 (A) se observa que el perfil de $\Psi_{p,red}$ es sigmoideo, en el que a medida que disminuye K_{eq} también lo hace $\Psi_{p,red}$. En todos los casos el valor de $\Psi_{p,red}$ tiende a 0, independientemente de la velocidad de transferencia de carga. La zona donde se produce la mayor variación en el pico de corriente es $-3 < \log(K_{eq}) < -0.5$. Cuando $\log(K_{eq}) > 0.5$, el valor que alcanza $\Psi_{p,red}$ depende de k_s y la reacción química ya no influye sobre el mismo. Esto ocurre porque, bajo estas condiciones, el equilibrio químico está desplazado hacia la formación de la especie O.

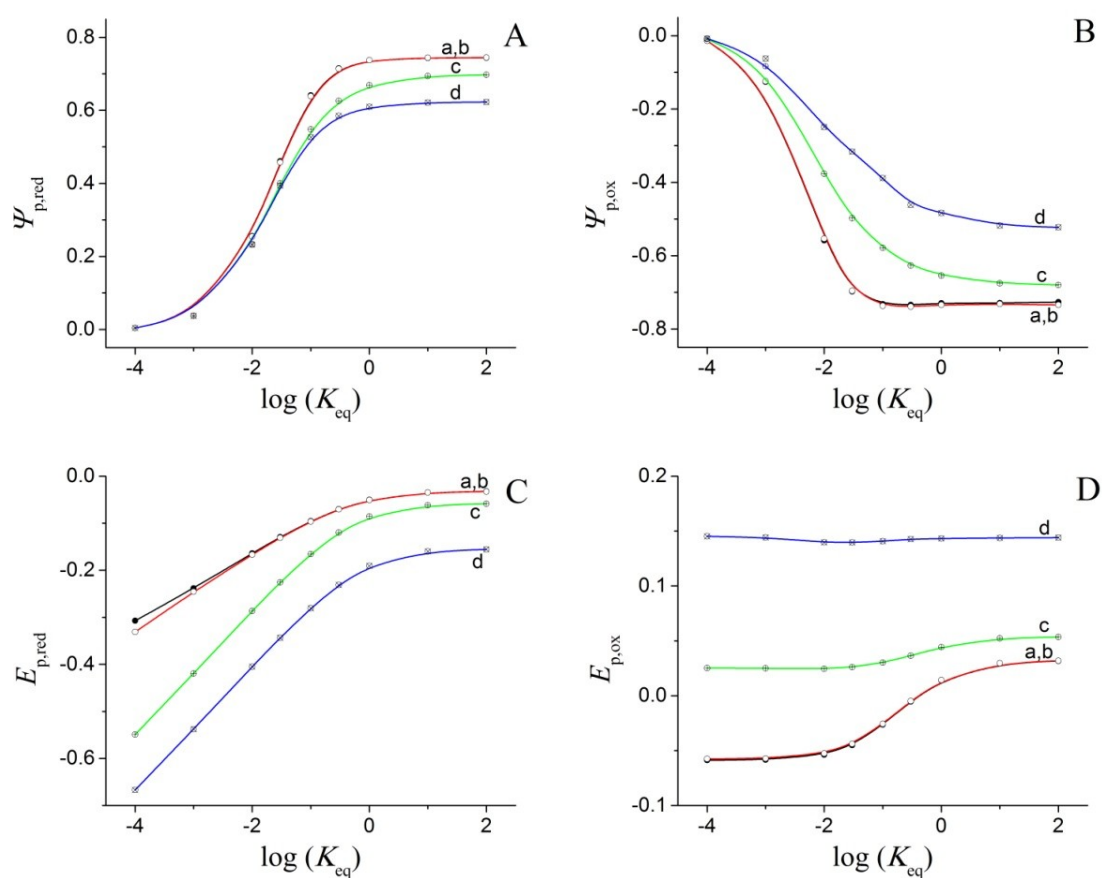


Figura IV-10: Dependencia de $\Psi_{p,red}$ (A), $\Psi_{p,ox}$ (B), $E_{p,red}$ (C) y $E_{p,ox}$ (D) respecto de $\log(K_{eq})$ para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (a), 1 (b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d).

En la Figura IV-10 (B) se observa que $\Psi_{p,ox}$ presenta una tendencia similar a la de $\Psi_{p,red}$. Es decir, que los perfiles también tienen forma sigmoidea, pero entre una curva y otra cambia el rango de valores de K_{eq} en los cuales se produce la mayor variación en el pico de corriente. Cuando la reacción electroquímica es reversible, la zona donde se producen cambios en el pico de corriente debido a K_{eq} se encuentra en $-4 < \log(K_{eq}) < -1$. No obstante, cuando la velocidad de transferencia de carga disminuye, el límite superior comprende mayores valores de K_{eq} , por lo que también es mayor el intervalo de valores de K_{eq} en el que la reacción química influye sobre $\Psi_{p,ox}$. Tal como se observó para $\Psi_{p,red}$, cuando $\log(K_{eq}) < -4$ todas las curvas tienden a cero.

Con respecto a la dependencia de $E_{p,red}$, Figura IV-10 (C), este parámetro se desplaza hacia valores cada vez más negativos a medida que disminuye K_{eq} . Cuando $K_{eq} > 1$, el valor de $E_{p,red}$ depende sólo de k_s , como ocurre con la corriente de reducción.

Finalmente, la Figura IV-10 (D) muestra que $E_{p,ox}$ presenta un perfil sigmoideo que se desplaza hacia valores más negativos a medida que disminuye K_{eq} . A medida que la reacción de transferencia de carga se hace más irreversible, los valores de $E_{p,ox}$ son más positivos que $E^{0'}$ y no se ven tan afectados por el valor de K_{eq} , curva (d).

IV.2.2 Análisis por SWV

En SWV la corriente se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}\pi^{1/2}}{nFAC_0^*(fD)^{1/2}} \quad IV-49$$

Seguidamente, se llega a la expresión de corriente adimensional con la cual se realiza el análisis de dependencias en función de distintos parámetros. Esta expresión es muy similar a la ecuación IV-48, pero con $\varepsilon = \gamma(\pi f^{-1})^{1/2}$. Se establece un valor de $q = 40$ para realizar todos los cálculos.

La Figura IV-11 muestra los perfiles voltamperométricos de corriente directa e inversa (Ψ_d y Ψ_i), obtenidos para distintos valores de K_{eq} , curvas (a – e).

Las Figuras IV-11 (A – C) muestran la dependencia de las curvas de corriente vs potencial con los distintos valores de K_{eq} , en sistemas con reacciones de transferencia de carga reversible, cuasi-reversible e irreversible, respectivamente. Al igual que en la Sección IV.1, se emplea un valor de $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, el cual es lo suficientemente elevado para que la contribución de la reacción química sea significativa, pero no tanto como para ser considerado como reversible. Cuando el valor de la constante termodinámica K_{eq} disminuye, las respuestas faradaicas son atenuadas y desplazadas a potenciales más negativos, independientemente de qué tan rápida sea la etapa electroquímica. Sin embargo, los anchos de pico permanecen constantes para cada valor de k_s . Esta clase de disminución de los perfiles voltamperométricos es esperable cuando K_{eq} disminuye, especialmente para $K_{eq} < 2$, ya que las respuestas están normalizadas con la concentración total de las especies oxidadas. No obstante, la forma de los perfiles voltamperométricos también cambia cuando este parámetro es pequeño. Bajo estas condiciones, la especie Y representa una fuente importante de O y es capaz de restablecer la concentración de O cerca de la superficie del electrodo. De esta manera, Y puede mantener el gradiente de $c_{O, x=0}$ cercano a cero al comienzo de los picos voltamperométricos y se necesitan potenciales más negativos que el potencial formal $E^{0'}$ para definir los picos de las componentes Ψ_d y Ψ_i , ver flechas en curvas (c) y (d). En todos los cálculos se tomó $E^{0'} = 0 \text{ V}$.

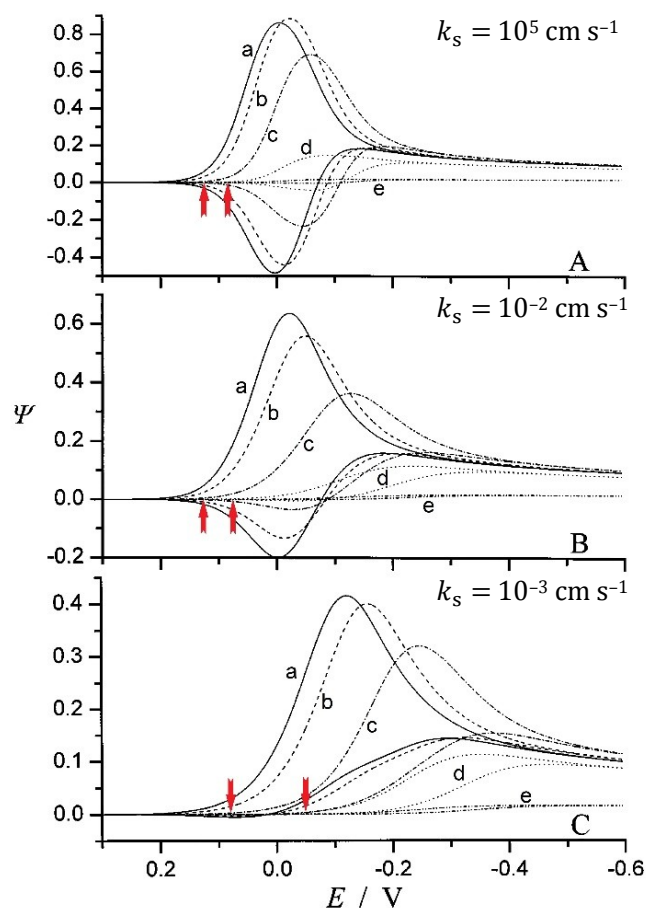


Figura IV-11: Perfiles teóricos $\Psi - E$, para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $k_{chem} = 10^4$ s $^{-1}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$ y $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (A), 10^{-2} (B) y 10^{-3} (C). $K_{eq} =$ (a) 100, (b) 1, (c) 0.1, (d) 10^{-2} y (e) 10^{-3} .

Los perfiles voltamperométricos de sistemas con reacciones químicas muy lentas son principalmente controlados por el valor de k_s , sin embargo, la cantidad de material oxidado que puede ser reducido y consecuentemente la magnitud de $\Delta\Psi_p$ va a depender linealmente del valor de K_{eq} . Entonces, la forma de los voltagramas será la misma que la de procesos simples de transferencia de electrones lenta, pero su amplitud disminuirá en función del valor de K_{eq} .

Las Figuras IV-12 (A) y (B) muestran la dependencia de la corriente pico diferencial $\Delta\Psi_p$ con respecto a $\log(K_{eq})$, para distintos valores de k_{chem} y diferentes valores de k_s , curvas (a – e). En ambos gráficos se observan perfiles sigmoideos que alcanzan su valor máximo cuando K_{eq} es lo suficientemente elevada como para despreciar la presencia de la especie Y. Bajo estas condiciones, el sistema se encuentra prácticamente controlado por la etapa electroquímica y la reacción química casi no tiene efecto en la respuesta voltamperométrica. Por el contrario,

cuando K_{eq} es pequeña, la concentración de O depende de la velocidad con la que pueda generarse esta especie a partir de Y , por lo que la magnitud de la reacción electroquímica va a depender directamente del valor de k_{chem} . A pesar de que para valores bajos de k_{chem} el sistema tendría muy baja concentración c_O^* , Figura IV-12 (A), la etapa química puede ser lo suficientemente rápida como para contribuir a la cinética global, y entonces el sistema estará controlado por ambas reacciones, Figura IV-12 (B). La magnitud en la cual k_{chem} afecta a la cinética total de las respuestas correspondientes a este mecanismo depende directamente del valor de K_{eq} .

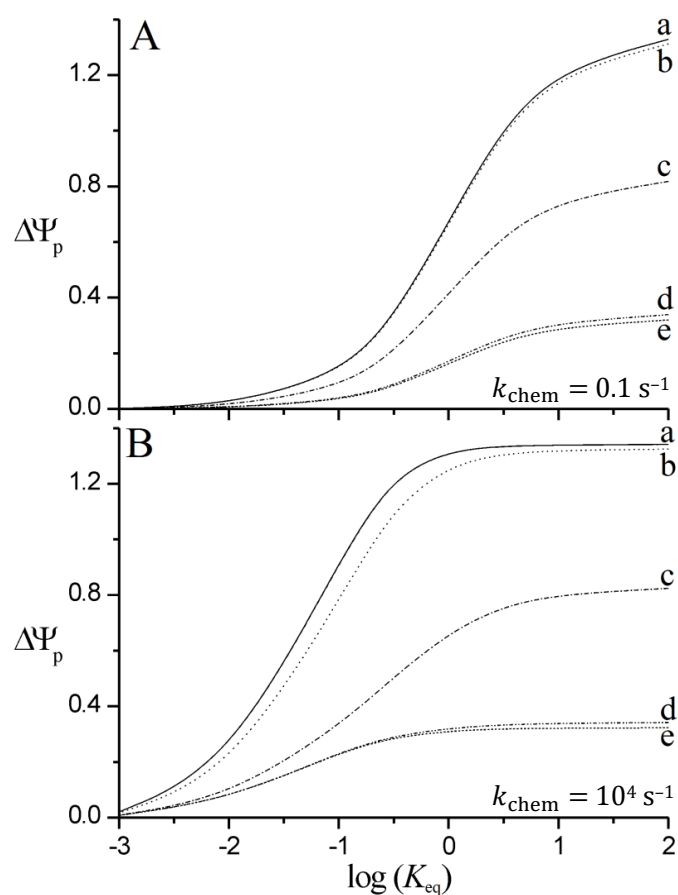


Figura IV-12: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_{eq})$, para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} / s^{-1} = 0.1$ (A) y 10^4 (B). $k_s / cm s^{-1} = (a) 10^5$, (b) 0.1, (c) 10^{-2} , (d) 10^{-3} y (e) 10^{-4} .

La Figura IV-13 presenta la dependencia de E_p con respecto a $\log(K_{eq})$, para distintos valores de k_s , curvas (a – e). En la misma figura se evalúa también el comportamiento de E_p para dos valores de k_{chem} , según el grosor de las curvas, o bien si la letra se encuentra con o sin comilla. Las curvas más gruesas corresponden

a $k_{\text{chem}} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, y las más finas a $k_{\text{chem}} = 0.1 \text{ s}^{-1}$. A valores elevados de K_{eq} el comportamiento está controlado principalmente por k_s , independientemente de qué tan rápida sea la etapa química, por lo que se puede despreciar la influencia de la especie Y. Además, cuando la reacción química es muy lenta el valor de E_p sólo será controlado por k_s , independientemente del valor de K_{eq} , curvas (a' - e'). Si la reacción química es rápida, curvas gruesas, se observa una dependencia en la que E_p cambia de manera sigmoidea en todo el rango $-3 < \log(K_{\text{eq}}) < 2$, indicando que la reacción química precedente tiene una contribución importante en el valor de E_p .

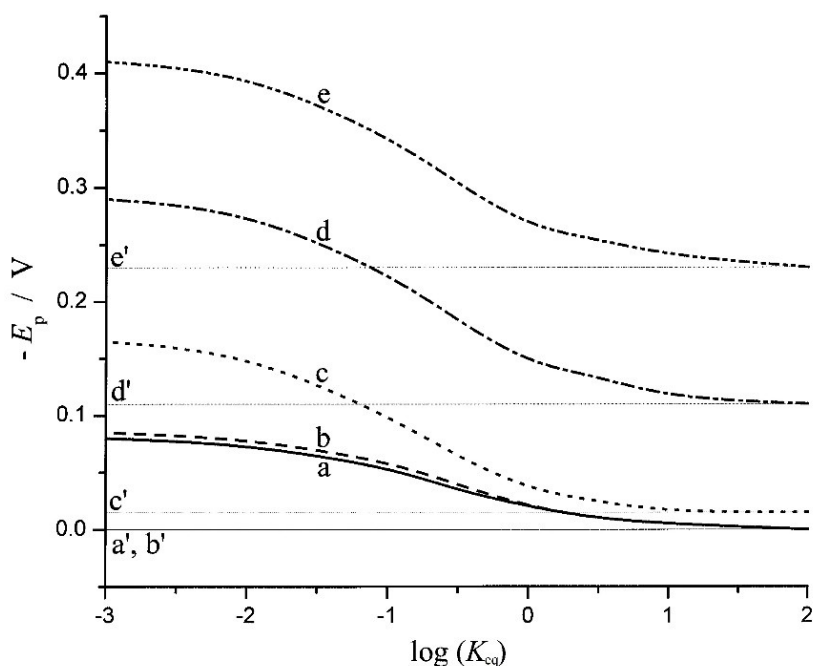


Figura IV-13: Dependencia de E_p con respecto a $\log(K_{\text{eq}})$, para $f = 100 \text{ Hz}$, $E_{\text{SW}} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{\text{chem}} / \text{s}^{-1} = 0.1$ (a' \rightarrow e') y 10^4 (a \rightarrow e). $k_s / \text{cm s}^{-1} = 10^5$ (a), 0.1 (b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d) y 10^{-4} (e).

En la Figura IV-14 se muestran perfiles voltamperométricos de Ψ_d y Ψ_i , obtenidos para distintos valores de k_s , curvas (a - d), y de k_{chem} , gráficos (A - C). Cuando el sistema se encuentra frente a reacciones químicas lentas, Figura IV-14 (A), la respuesta voltamperométrica es casi la misma que se obtiene en reacciones cuasi-reversibles simples, pero con los valores de pico disminuidos debido al valor de K_{eq} . A medida que k_{chem} aumenta, los valores de las corrientes pico también lo hacen, y los potenciales se desplazan en dirección negativa. Además, los cambios que se producen en la forma de los picos por el mayor valor de k_{chem} hacen que estos perfiles se asemejen a respuestas de reacciones electroquímicas totalmente

irreversibles. Este efecto se produce porque $c_O \ll c_Y$, y la fuente principal de especies para generar la corriente de reducción depende de cuánto Y puede cambiar a O en cada pulso de reducción. Esta reacción hace que el potencial del proceso global se encuentre desplazado hacia valores más negativos que los esperados en ausencia de la reacción química acoplada.

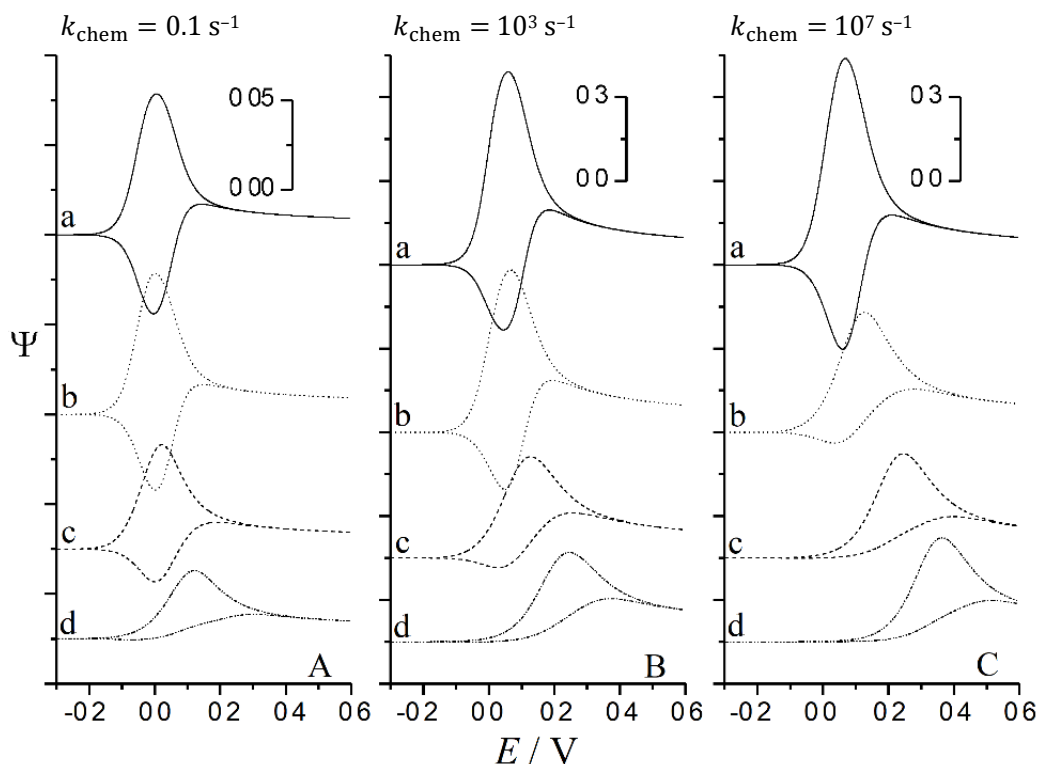


Figura IV-14: Perfiles teóricos $\Psi - E$ calculados para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $K_{eq} = 0.1$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} / s^{-1} = 0.1$ (A), 10^3 (B) y 10^7 (C). $k_s / cm s^{-1} = 10^5$ (a), 0.1 (b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d).

Los parámetros cinéticos adimensionales K_S y K_C son los mismos que se definieron en la Sección IV.1, ecuación IV-29. Estos reflejan el hecho de que f es una variable cinética común que afecta la reversibilidad de ambas reacciones. Para entender sus efectos sobre el sistema, se emplea un gráfico 3D donde se pueda observar el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ (Figura IV-15), y de E_p (Figura IV-16), frente a la variación simultánea de ambos parámetros adimensionales.

La Figura IV-15 muestra que los valores máximos de $\Delta\Psi_p$ se obtienen para sistemas totalmente reversibles, mientras que los valores mínimos se observan en el caso totalmente opuesto, es decir, cuando ambas reacciones son irreversibles. Las curvas (1 – 3) se calcularon cada una para valores fijos de k_{chem} y k_s , pero variando f , que es lo que se haría normalmente en un experimento. Estas curvas se ajustan

perfectamente sobre la superficie que fue calculada para $f = 100$ Hz, y variando los valores de k_{chem} y k_s . Si se analizaran por separado cada una de las líneas que definen la superficie de la Figura IV-15, estaríamos frente a diferentes perfiles sigmoideos vinculados en un sentido a la cinética de la reacción química y en otro a la velocidad de transferencia de carga. Los casos límite en los cuales tienen lugar las reacciones químicas más rápidas, cuando $\log(k_{\text{chem}}f^{-1}) = \log(K_C) = 3$, y las más lentas, cuando $\log(K_C) = -3$, describen cómo cambia $\Delta\Psi_p$ cuando la etapa electroquímica cambia de reversible a totalmente irreversible. La magnitud en que difieren estos dos casos está dada por el valor de K_{eq} . Analizando el gráfico en el otro sentido, se observa el efecto de $\log(k_s f^{-1}) = \log(K_S)$ sobre las reacciones químicas reversibles e irreversibles. Es interesante notar que, aunque las etapas química y electroquímica operan juntas en el mismo sistema, sus efectos cuasi-reversibles siguen involucrando la misma cantidad de órdenes de magnitud para alcanzar sus casos límite, como si fuesen independientes una de otra. De este modo se puede considerar que la zona en la que una reacción electroquímica puede considerarse cuasi-reversible comprende 4 órdenes de magnitud de K_S , mientras que los efectos cuasi-reversibles de una reacción química abarcan 6 órdenes de magnitud de K_C .

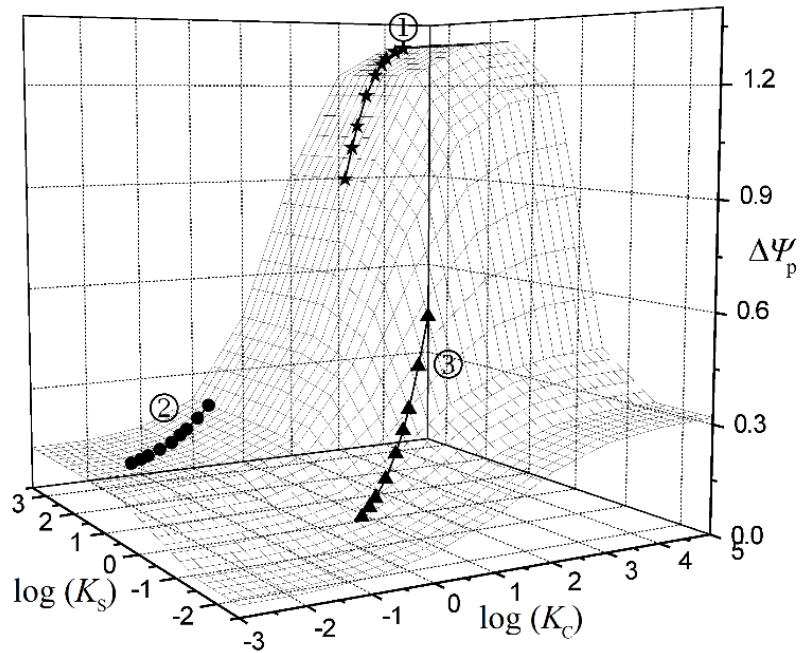


Figura IV-15: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_C)$ y $\log(K_S)$, con $E_{\text{SW}} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $K_{\text{eq}} = 0.1$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$. Las curvas (1 - 3) se calculan variando f de 10 a 1000 Hz, para $(k_{\text{chem}}, k_s) = (10^5, 10)$, $(10, 10)$ y $(10^3, 10^{-2})$, respectivamente.

En la Figura IV-16 se realiza un análisis equivalente, pero sobre el valor de E_p . Toda la superficie 3D y las curvas se corresponden con sus respectivos valores de corriente de la Figura IV-15. En este caso, los ejes x e y se han rotado 180° respecto de la Figura IV-15 para una mejor apreciación de los resultados. Para los valores más bajos de $\log(K_C)$ y los más altos de $\log(K_S)$ se observa que $E_p = 0$ V, indicando que la especie O cambia reversiblemente a R , prácticamente sin influencia de la etapa química. Si la reacción química es muy lenta, el sistema se comporta como si se tratase de una simple reacción electroquímica. Si $\alpha = 0.5$, la dependencia $\partial E_p / \partial [\log(K_S)] = 0.12 \text{ V dec}^{-1}$ es válida para $\log(K_S) < -0.75$, indistintamente del valor de k_{chem} . Sin embargo, como el efecto de ambas contribuciones cinéticas aumenta cuando se reduce el valor de f , la reacción química debe ser reversible o totalmente irreversible para poder observar experimentalmente esta relación. Al analizar la dependencia de E_p respecto de $\log(K_C)$ se observa un comportamiento sigmoideo para distintos valores de $\log(K_S)$. La diferencia entre los valores máximos y mínimos de estas curvas es de 0.130 V para procesos de electrodo totalmente irreversibles, y de 0.060 V para reversibles.

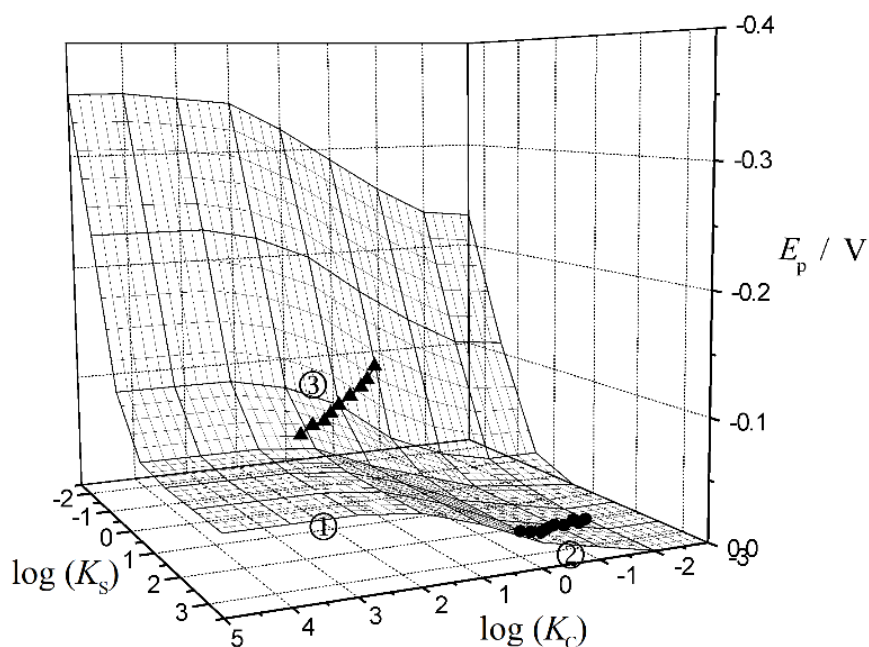


Figura IV-16: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_C)$ y $\log(K_S)$, con $E_{SW} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $K_{eq} = 0.1$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$. Las curvas (1 - 3) se calculan variando f de 10 a 1000 Hz, para $(k_{\text{chem}}k_S) = (10^5, 10)$, $(10, 10)$ y $(10^3, 10^{-2})$, respectivamente.

La Figura IV-17 muestra perfiles voltamperométricos de corriente neta $\Delta\Psi$ para distintos valores de E_{SW} , curvas (a – e). Estas curvas presentan forma de campana simétrica, y su magnitud crece linealmente con E_{SW} si es menor que 0.13 V, pero sin modificarse su forma. En el rango analizado, el ancho de pico aumenta en un 30 % pero el valor de $\Delta\Psi_p$ crece 30 veces. De esto se deduce que para fines analíticos es necesario emplear amplitudes elevadas.

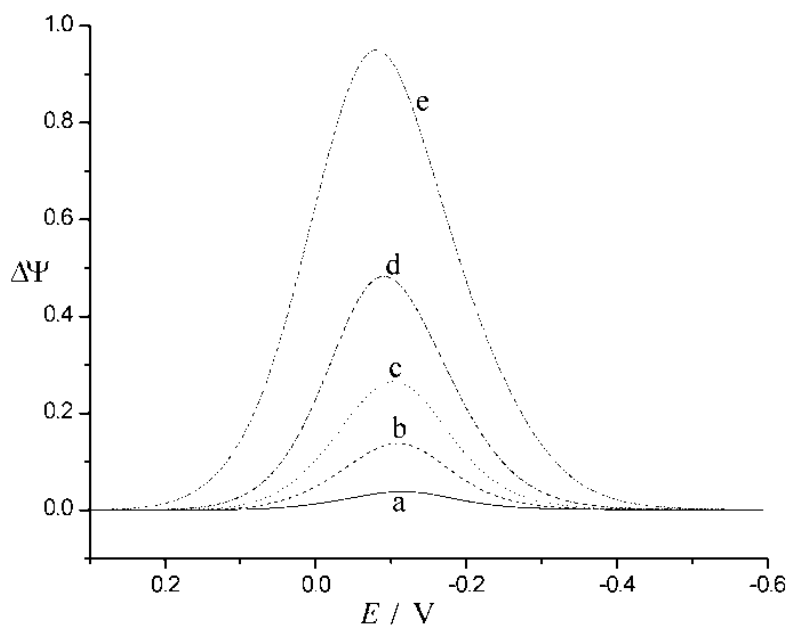


Figura IV-17: Perfiles teóricos $\Psi - E$ para $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $K_{eq} = 0.1$, $k_{chem} = 10^4$ s⁻¹, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_s = 10^{-2}$ cm s⁻¹ y $E_{SW} / mV = 5$ (a), 20 (b), 40 (c), 75 (d) y 150 (e).

IV.3 Mecanismo $E_{(ads)}C$

El esquema de reacción que se analiza es similar al presentado en la Sección IV.1, pero en este caso el mecanismo posee una primera etapa de transferencia de carga donde el reactivo se encuentra adsorbido y el producto se libera a la solución [15]. Al igual que en la Sección IV.1, el proceso es seguido por una reacción química que puede tener una cinética de primer o pseudo-primer orden, en la cual se genera el producto electroinactivo Y . El sistema se describe por el siguiente conjunto de ecuaciones:



donde K_{adO} es la constante de adsorción de la especie oxidada O , las demás constantes se definen como en las secciones anteriores.

La aplicación de la segunda ley de Fick a cada una de estas especies conduce a las siguientes ecuaciones diferenciales [14,16]:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) \quad IV-52$$

$$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2} \right) - k_1 [c_Y - c_R K_{eq}^{-1}] \quad IV-53$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) + k_1 [c_Y - c_R K_{eq}^{-1}] \quad IV-54$$

Las variables se definen igual que en la Sección IV.1. Las condiciones de contorno a tener en cuenta se describen por las ecuaciones IV-55 a IV-63. Se considera que a un tiempo inicial ($t = 0$) sólo la especie O se encuentra presente en la solución, y su concentración es igual a la del seno de la solución (c_O^*). Además, una fracción de la especie O se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo, y su concentración superficial inicial está dada por $\Gamma_{O,ini}$.

$$t = 0, x \geq 0: \quad c_O = c_O^*; \quad \Gamma_{O,ini} = c_O^* K_{adO} \quad IV-55$$

$$c_R = c_R^* = 0; \quad c_Y^* = 0 \quad IV-56$$

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indica la ecuación IV-57. En la superficie del electrodo ($x = 0$), el gradiente de concentración de las especies electroactivas se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo, y en el caso de la especie O , también con su

concentración superficial, de acuerdo a las ecuaciones IV-59 y IV-60. La ecuación IV-59 indica que la corriente tiene dos contribuciones por parte de la especie O , una por difusión y otra por adsorción. Por su parte, el gradiente de concentración de la especie electroinactiva Y no contribuye a la densidad de corriente en la superficie del electrodo, ecuación IV-61.

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_O \rightarrow c_O^*; \quad c_R, c_Y \rightarrow 0 \quad IV-57$$

$$t > 0, x = 0: \quad \Gamma_O = c_O K_{adO} \quad IV-58$$

$$D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(t)}{nFA} + \frac{d\Gamma_O}{dt} \quad IV-59$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I(t)}{nFA} \quad IV-60$$

$$D \left(\frac{\partial c_Y}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad IV-61$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = k_s \exp[-\alpha \varphi(t)] \{ \Gamma_O - c_{R,x=0} r_s \exp[\varphi(t)] \} \quad IV-62$$

$$\varphi(t) = \frac{nF[E(t) - E^{0'}]}{RT} + \ln(K_{ad} r_s^{-1}) + \ln(K_{eq}) \quad IV-63$$

La ecuación IV-62 es la ecuación de Butler-Volmer, donde $r_s = 1$ cm es una constante auxiliar comúnmente introducida para unificar las unidades de las especies $O_{(ads)}$ y $R_{(sol)}$ [4-7]. Su significado físico se asocia con el hecho de que una vez que $O_{(ads)}$ se transforma en $R_{(sol)}$, esta última especie aparecería exactamente en la misma posición donde se encontraba $O_{(ads)}$, pero manteniendo una interacción distinta con la superficie del electrodo. Por lo tanto, aunque $R_{(sol)}$ no interactúa ni física ni químicamente con la superficie, aparece en la superficie y luego difunde hacia el seno de la solución. Debido a que no hay ninguna clase de partición de $R_{(sol)}$ con la superficie, el valor de r_s siempre es igual a 1 cm.

Las ecuaciones diferenciales IV-52 a IV-54 se pueden resolver utilizando transformadas de Laplace, y siguiendo el conjunto de condiciones de contorno indicado por las ecuaciones IV-55 a IV-62. Sin embargo, antes de realizar esto es

necesario efectuar un cambio de variables siguiendo una metodología bien conocida [10]. Se introducen las variables θ y ϕ , y se expresan las ecuaciones diferenciales en función de las mismas:

$$\phi = c_Y + c_R \quad IV-64$$

$$\theta = (c_Y - c_R K_{eq}^{-1}) \exp(k_{chem} t) \quad IV-65$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \quad IV-66$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) \quad IV-67$$

$$D \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{I(t)}{nFA} \quad IV-68$$

$$D \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(t) \exp(k_{chem} t)}{nFA K_{eq}} \quad IV-69$$

A continuación, las ecuaciones IV-66 a IV-69 se transforman al espacio de Laplace para obtener las expresiones de c_O y c_R , y luego se regresa al espacio temporal. Finalmente, las integrales de convolución resultantes se resuelven mediante integración numérica [11]. Las soluciones obtenidas para las concentraciones superficiales c_O y c_R son:

$$I_{O_{x=0}} = I_{O_{ini}} - a_O^{-2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} [a_O \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a(i)}] \quad IV-70$$

$$c_{R_{x=0}} = \gamma \left\{ \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \right\} \quad IV-71$$

donde $\mathbb{S}_{(i)} = \lambda [(i)^{1/2} - (i-1)^{1/2}]$, $\mathbb{R}_{a(i)} = \left\{ \exp[a_O^2 \delta i] \operatorname{erfc}[a_O (\delta i)^{1/2}] - \exp[a_O^2 \delta (i-1)] \operatorname{erfc}[a_O (\delta (i-1))^{1/2}] \right\}$,

$\mathbb{P}_{(i)} = \rho \left\{ \operatorname{erf}[(k_{chem} \delta i)^{1/2}] - \operatorname{erf}[(k_{chem} \delta (i-1))^{1/2}] \right\}$, $\lambda = 2(\delta \pi^{-1})^{1/2}$,

$\rho = (K_{eq} k_{chem}^{1/2})^{-1}$, $\gamma = K_{eq} (K_{eq} + 1)^{-1}$, $i = m - j + 1$, $a_O = D^{1/2} K_{adO}^{-1}$.

Sustituyendo las expresiones de las concentraciones $\Gamma_{O_{x=0}}$ y $c_{R_{x=0}}$ en la ecuación IV-62, y despejando el término m -ésimo de la corriente, se obtiene la expresión general que describe el comportamiento de la corriente respecto del potencial aplicado, ecuación IV-72. En esta ecuación, la función $\mathbb{S}_{(i)}$ representa la contribución a la corriente por la difusión de las especies electroactivas [12], la función $\mathbb{P}_{(i)}$ por la reacción química [10], y la función $\mathbb{R}_{a(i)}$ por la adsorción [7,8]. Todas estas funciones resultan de la integración numérica efectuada, y a partir de sus definiciones se puede asociar cada una con una contribución dada del sistema electroquímico.

$$\begin{aligned} \frac{I_{(m)}}{nFA} = & \left\{ \Gamma_{O,ini} - a_O^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} [a_O \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a(i)}] \right. & IV-72 \\ & - \gamma r_s \exp[\varphi_{(m)}] \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \left. \right\} \left\{ \exp[\alpha \varphi_{(m)}] k_s^{-1} \right. \\ & \left. + a_O^{-2} [a_O \mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{R}_{a(1)}] + \gamma r_s \exp[\varphi_{(m)}] [\mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{P}_{(1)}] \right\}^{-1} \end{aligned}$$

IV.3.1 Análisis por CV

La corriente en CV se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)} RT}{nFA \Gamma_{O,ini} v F} \quad IV-73$$

Y la expresión explícita para la corriente es:

$$\begin{aligned} \Psi_{(m)} = & \left\{ \varepsilon - a_O^{-2} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [a_O \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a(i)}] \right. & IV-74 \\ & - \gamma r_s \exp[\varphi_{(m)}] \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} [\mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{P}_{(i)}] \left. \right\} \left\{ \sigma \right. \\ & \left. + a_O^{-2} [a_O \mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{R}_{a(1)}] + \gamma r_s \exp[\varphi_{(m)}] [\mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{P}_{(1)}] \right\}^{-1} \end{aligned}$$

donde $\varepsilon = RT(vF)^{-1}$ y $\sigma = \exp[\alpha\varphi_{(m)}]k_s^{-1}$. Para llevar a cabo todos los cálculos se emplea un valor de $q = 15$.

A continuación, se muestran dos conjuntos de curvas voltamperométricas obtenidas para un sistema con transferencia de carga reversible, Figura IV-18 (A), y para uno cuasi-reversible, Figura IV-18 (B). En cada gráfico se modifica el valor de K_{eq} , curvas (a – e), mientras que el valor de k_{chem} se mantiene fijo. El efecto neto de simular el mecanismo bajo estas condiciones es que se van modificando las constantes cinéticas de la reacción química k_1 y k_{-1} , es decir las velocidades relativas a las cuales se forman las especies Y y R por parte de la reacción química. En primer lugar, se destaca la diferencia de amplitud que existe entre las corrientes de reducción Ψ_{red} y de oxidación Ψ_{ox} , esto se debe al hecho de que la especie O se encuentra adsorbida. Si la transferencia de carga es reversible, el máximo de la corriente de reducción $\Psi_{p,red}$ aumenta al disminuir K_{eq} , ya que se desplaza el equilibrio de la reacción química hacia la formación de Y . Esto ocurre porque la reacción química consume a la especie R a medida que esta se va formando, y facilita de esta forma la reacción de reducción. El valor del máximo de la corriente de oxidación $\Psi_{p,ox}$ decae debido a que la reacción química disminuye la cantidad de especies R que están disponibles para oxidarse. Se observa que ambos potenciales de pico se desplazan hacia valores más positivos a medida que K_{eq} disminuye. Si k_{chem} fuese menor que $10^{-2} s^{-1}$, los perfiles se volverían iguales a la curva (a) de la Figura IV-18 (A), y estos serían independientes del valor de K_{eq} . Esto ocurre porque, bajo estas condiciones, la reacción química siempre resulta demasiado lenta, y las distintas velocidades que alcanzan las reacciones químicas directa e inversa no llegan a influir en los procesos de reducción y oxidación. Por otro lado, si la velocidad de transferencia de carga corresponde a un sistema cuasi-reversible, el valor de Ψ_{red} disminuye levemente a medida que K_{eq} decrece, Figura IV-18 (B). El efecto sobre $\Psi_{p,ox}$ es similar al observado en la Figura IV-18 (A).

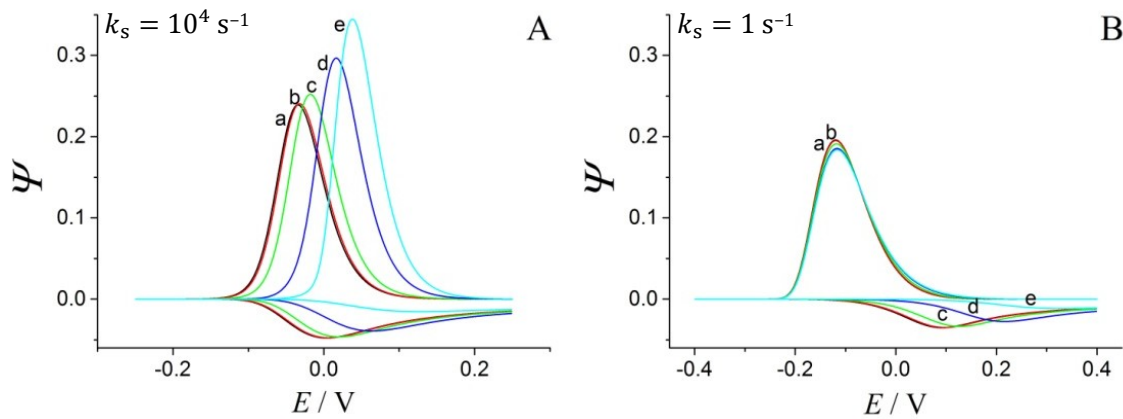


Figura IV-18: Perfiles teóricos $\Psi - E$ para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$ y $k_s / \text{s}^{-1} = 10^4$ (A) y 1 (B). $K_{eq} = 3 \times 10^2$ (a), 10 (b), 1 (c), 0.1 (d) y 10^{-2} (e).

Las dependencias mencionadas se pueden apreciar mejor en la Figura IV-19, donde se grafica el comportamiento de $\Psi_{p,red}$, $\Psi_{p,ox}$, y sus correspondientes $E_{p,red}$ y $E_{p,ox}$, en función de $\log(K_{eq})$. Las curvas que se presentan en cada gráfico de esta figura contemplan distintos grados de reversibilidad de la reacción de electrodo. En la curva (a) de la Figura IV-19 (A) se observa el comportamiento que se acaba de describir para los perfiles de la Figura IV-18 (A). Sin embargo, el efecto que tiene la reacción química cambia para menores valores de k_s . Cuando $k_s \leq 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, curvas (c) y (d), el valor de $\Psi_{p,red}$ no se ve afectado por el valor de K_{eq} ni de k_{chem} . Además, bajo estas condiciones la amplitud de $\Psi_{p,red}$ se mantiene constante cuando disminuye k_s . Respecto de $\Psi_{p,ox}$, Figura IV-19 (B), todas las curvas presentan un comportamiento similar. A medida que el equilibrio se desplaza hacia la formación de Y, la amplitud de corriente disminuye y tiende a cero. El valor de $\Psi_{p,ox}$ aumenta casi linealmente hasta que $K_{eq} \cong 1$, y a partir de este punto el valor de $\Psi_{p,ox}$ depende mayormente de k_s .

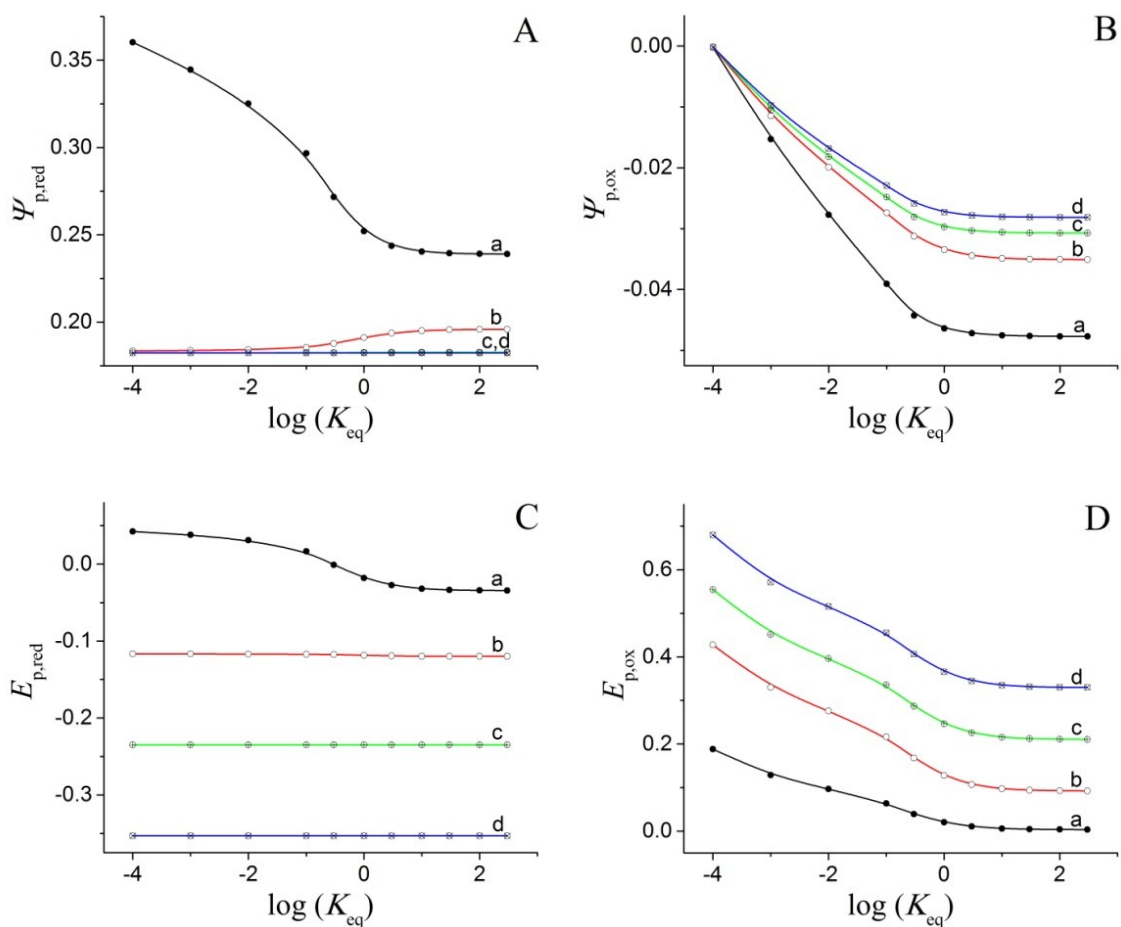


Figura IV-19: Dependencia de $\Psi_{p,red}$ (A), $\Psi_{p,ox}$ (B), $E_{p,red}$ (C) y $E_{p,ox}$ (D) respecto de $\log(K_{eq})$ para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_s / \text{s}^{-1} = 10^4$ (a), 1 (b), 10^{-1} (c), 10^{-2} (d).

El potencial de pico de reducción $E_{p,red}$ sigue el comportamiento de la corriente de reducción. Cuando la reacción es reversible, curva (a) de la Figura IV-19 (C), $E_{p,red}$ se desplaza hacia valores más positivos a medida que disminuye K_{eq} , indicando que el proceso rédox estaría favorecido por la reacción química. Cuando $k_s < 1 \text{ s}^{-1}$, el valor de $E_{p,red}$ no se modifica por la presencia de la reacción química, y su posición depende sólo del valor de k_s . Por otro lado, en la Figura IV-19 (D) se observa que $E_{p,ox}$ se desplaza hacia valores cada vez más positivos a medida que K_{eq} disminuye, al igual que como se observó en la Figura IV-18. Bajo estas condiciones, la presencia de una reacción química posterior puede favorecer o no al proceso de oxidación, dependiendo del grado de reversibilidad de esta última reacción.

IV.3.2 Análisis por SWV

La corriente se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}}{nFA\Gamma_{o,inf}f} \quad \text{IV-75}$$

Luego, la expresión final para la corriente adimensional en SWV es igual a la ecuación IV-74, pero con $\varepsilon = f^{-1}$. Con esta ecuación se realizan todos los cálculos para caracterizar el mecanismo. Se emplea un valor de $q = 50$, recordando que q es el número de subintervalos considerados para cada período de la onda cuadrada, en los que se realiza la integración numérica.

En la Figura IV-20 se pueden observar los perfiles voltamperométricos de sistemas con distintas constantes de transferencia de carga, abarcando desde sistemas reversibles (A) hasta irreversibles (C). En todos los casos se considera que el equilibrio de la reacción química se encuentra desplazado hacia la formación de Y. A primera vista, se destacan las diferencias en amplitud y ancho de pico en la corriente directa Ψ_d . Estas curvas son importantes porque estos cambios también pueden observarse si se modifica el número de electrones intercambiados n o el valor del coeficiente de transferencia de carga α , y pueden prestarse a confusión. Lo que realmente refleja la presencia de una reacción química posterior es la forma de la corriente inversa Ψ_i , la cual presenta un perfil plano cuando la irreversibilidad es causada por una reacción química en lugar de la reacción electroquímica, Figura IV-20 (A). La forma de Ψ_i es notablemente distinta cuando la irreversibilidad es electroquímica, como puede apreciarse en la Figura IV-20 (C).

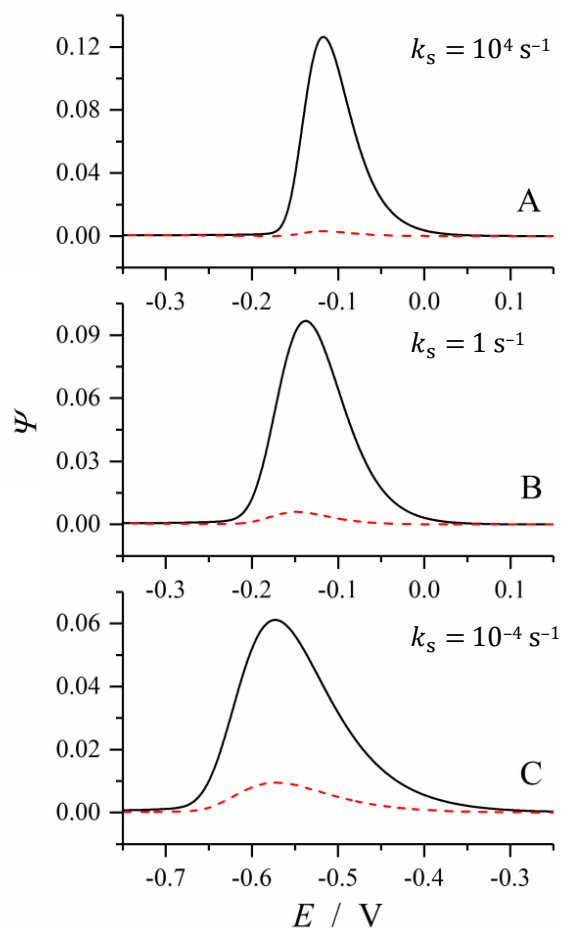


Figura IV-20: Perfiles teóricos $\Psi - E$ calculados con $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 1$ cm, $k_{chem} = 10^3$ s $^{-1}$, $K_{eq} = 10^{-4}$, $k_s / s^{-1} = 10^4$ (A), 1 (B), 10^{-4} (C).

Las Figuras IV-21 (A) y (B) muestran el comportamiento del máximo de la corriente diferencial $\Delta\Psi_p$ en función de K_{eq} , en sistemas con reacción de transferencia de carga reversible y cuasi-reversible, respectivamente. Como ya se mencionó, el efecto de la contribución química no se puede observar por SWV cuando la reacción electroquímica es irreversible, por lo que en estos sistemas la respuesta será igual que la de un sistema rédox irreversible sencillo. Las curvas (a – d) corresponden a la variación de la constante cinética global de la reacción química, k_{chem} . En estas condiciones, conviene distinguir tres situaciones principales en las que se puede encontrar el mecanismo. La primera corresponde a reacciones con $K_{eq} < 10^{-3}$, donde la reacción química puede consumir la mayoría del producto generado en la etapa electroquímica, y la especie Y resultante permanecería principalmente como el producto final. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el grado en que esto ocurre durante cada pulso de potencial depende del valor de k_{chem} .

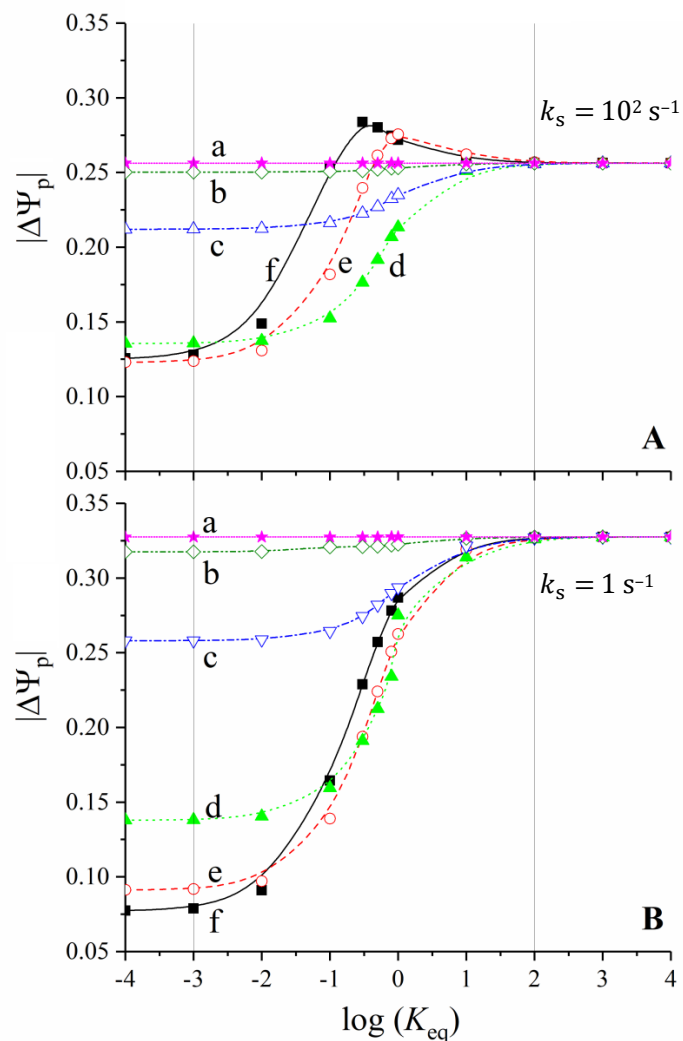


Figura IV-21: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de K_{eq} , con $k_s/s^{-1} = 10^2$ (A) y 1 (B), $E_{SW} = 50$ mV, $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 1$ cm, y $k_{chem}/s^{-1} = 10^{-2}$ (a), 1 (b), 10 (c), 10^2 (d), 10^3 (e), y 10^4 (f).

La segunda situación se presenta cuando $10^2 > K_{eq} > 10^{-3}$. Aquí el sistema se vuelve más complejo de estudiar ya que la forma de las curvas voltamperométricas está afectada por las propiedades cinéticas y termodinámicas de la etapa química. Bajo esta condición, el análisis sistemático de la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de la frecuencia f va a requerir la estimación de los valores de K_{eq} , k_{chem} y k_s .

La tercera situación corresponde a sistemas con $K_{eq} > 10^2$, donde la mayoría de los productos electroquímicos permanece como R en la ecuación IV-51, en presencia de una cantidad mínima de especies Y. Debido a esto, es difícil detectar la presencia de una reacción química acoplada posterior en SWV y sólo se puede obtener información relacionada al proceso de transferencia de carga [4,14,17].

A continuación, se analiza cada una de estas situaciones por separado, comenzando por la primera. La Figura IV-22 muestra las respuestas voltamperométricas de sistemas con reacciones electroquímicas reversibles y cuasi-reversibles, donde el equilibrio químico favorece significativamente la generación de especies Y , y donde su constante de velocidad varía de 1 a 10^3 s^{-1} . Los voltamperogramas de esta figura corresponden a los valores de $\Delta\Psi_p$ posicionados en el lado izquierdo de las Figuras IV-21 (A) y (B), respectivamente. Como se indicó en la Sección III.2, las reacciones electroquímicas cuasi-reversibles que involucran especies adsorbidas presentan las mayores respuestas de corriente [7,8]. La mayor contribución a la señal de corriente diferencial de sistemas electroquímicamente cuasi-reversibles y descritos por la ecuación IV-50, corresponde a Ψ_a , que es la parte de la etapa electroquímica donde el reactivo se encuentra adsorbido, curvas (a). Por el contrario, los valores de Ψ_i no son tan altos e incluso serían más bajos que los de Ψ_i correspondientes a reacciones electroquímicamente reversibles.

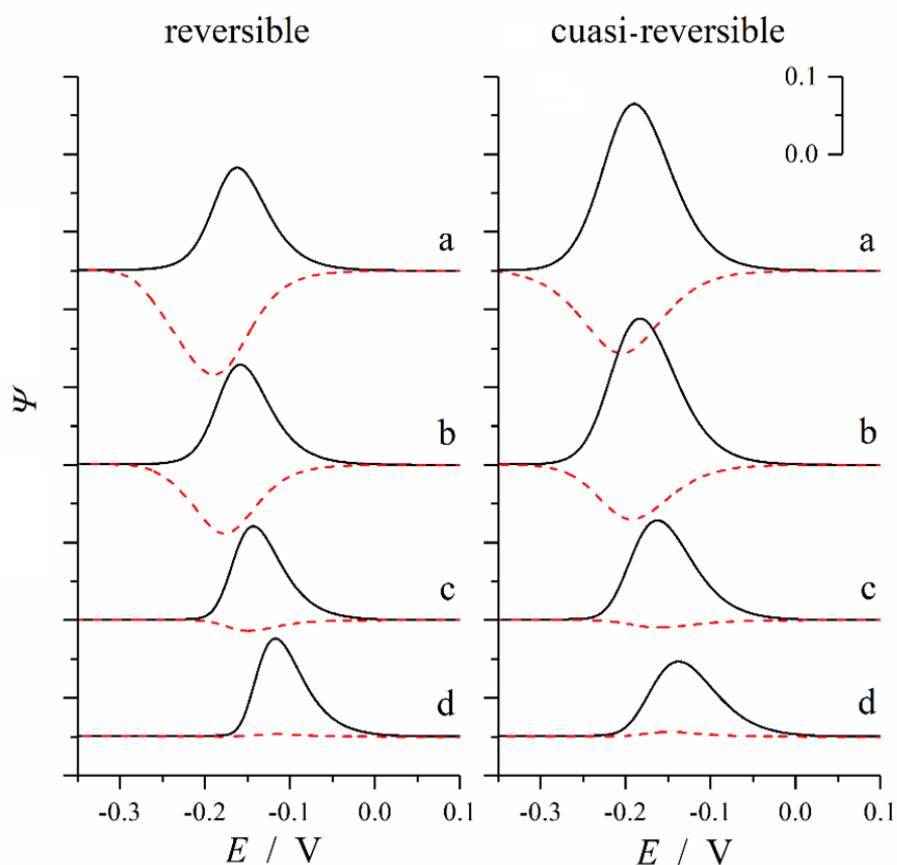


Figura IV-22: Perfiles teóricos $\Psi - E$ calculados para $f = 100 \text{ Hz}$, $E_{sw} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $K_{eq} = 10^{-4}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{ad_0} = 1 \text{ cm}$, $k_s / \text{s}^{-1} = 10^4$ (reversible), 1 (cuasi-reversible), $k_{chem} / \text{s}^{-1} = 1$ (a), 10 (b), 10^2 (c) y 10^3 (d).

El incremento de k_{chem} no sólo disminuye la altura de los picos de Ψ_d y Ψ_i , sino que también los desplaza hacia potenciales más positivos. Dado que la constante de equilibrio seleccionada contribuye considerablemente a la formación de especies Y , la especie R se consume casi por completo debido a la reacción química. Este efecto se puede observar en las curvas (c) y (d), donde el pico de Ψ_i básicamente se desvanece para valores de $k_{\text{chem}} > 10^2 \text{ s}^{-1}$. Con respecto al corrimiento de los picos, la reacción química consume especies R y, por lo tanto, favorece una mayor reducción de las especies O [4,9]. Como resultado, los picos se desplazan hacia potenciales más positivos y el efecto se vuelve más significativo cuando la reacción química es rápida.

Con respecto a la forma de Ψ_d , los picos son simétricos en forma de campana para sistemas con $k_{\text{chem}} < 10 \text{ s}^{-1}$, pero estos picos no se observan para reacciones químicas más rápidas y curiosamente sus perfiles se parecen a los de un proceso electroquímicamente irreversible. Finalmente, vale la pena mencionar que la forma y la altura de los picos permanecen prácticamente sin cambios en los perfiles calculados con valores de $k_{\text{chem}} < 1 \text{ s}^{-1}$ (no mostrado). Esto se debe a que las reacciones químicas con esta constante cinética son demasiado lentas con respecto a la velocidad de la etapa electroquímica.

Las Figuras IV-23 y IV-24 combinan los efectos que tienen k_{chem} y k_s sobre $\Delta\Psi_p$ y E_p , respectivamente. Dado que la variación de la frecuencia f afecta la reversibilidad aparente de las reacciones electroquímicas y químicas, se requiere una superficie para comprender el comportamiento de estas dos variables con la escala de tiempo del experimento. La ecuación IV-76 define los parámetros adimensionales que explican este efecto. A este respecto, el resultado de variar f manteniendo valores constantes de k_{chem} y k_s también se ha incluido en estas figuras como las curvas (a - i).

$$K_C = k_{\text{chem}}f^{-1}; \quad K_S = k_s f^{-1} \quad \text{IV-76}$$

El análisis de la Figura IV-23 puede dividirse en tres regiones, de acuerdo con la reversibilidad de la reacción electroquímica. En el lado izquierdo se observa una región donde el valor de $\Delta\Psi_p$ es prácticamente constante. Esa región corresponde a reacciones electroquímicamente irreversibles, ya que el valor de

$\log(K_S) < -4$. Bajo esta condición, la reacción química posterior tiene un efecto insignificante y la respuesta voltamperométrica es básicamente la misma que la de una reacción individual electroquímicamente irreversible.

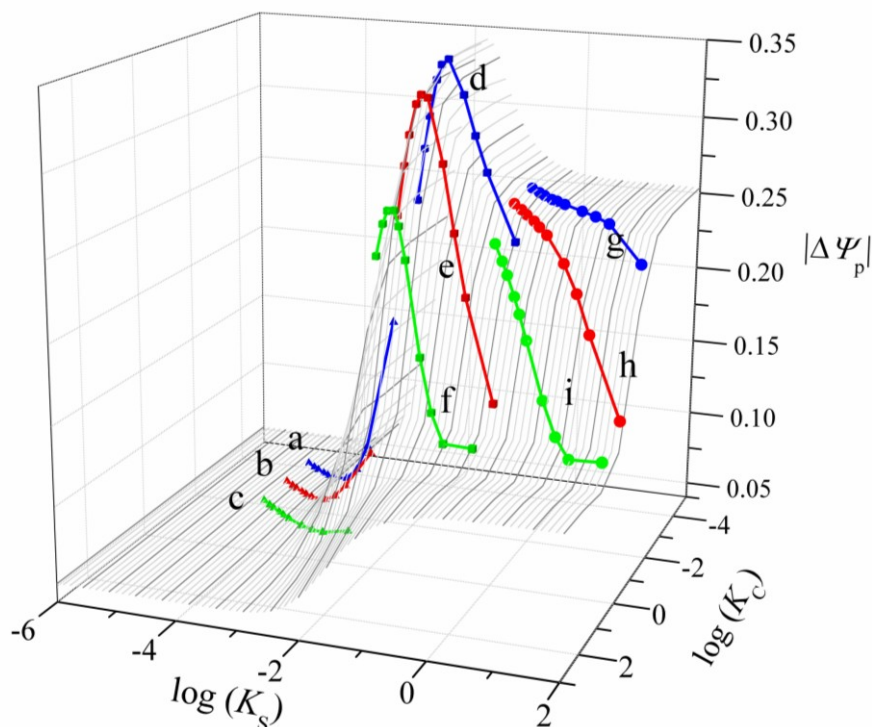


Figura IV-23: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_C)$ y $\log(K_S)$ para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{eq} = 10^{-4}$, $K_{adO} = 1$ cm. Las curvas (a - i) se calcularon variando f de 1 a 300 Hz, con $(k_s, k_{chem}) = (10^{-2}, 10^{-1})$ (a), $(10^{-2}, 1)$ (b), $(10^{-2}, 10)$ (c), $(1, 10^{-1})$ (d), $(1, 1)$ (e), $(1, 10)$ (f), $(10^2, 10^{-1})$ (g), $(10^2, 1)$ (h), $(10^2, 10)$ (i).

En el lado derecho de la Figura IV-23 se observa el comportamiento de los procesos electroquímicamente reversibles, cuando $\log(K_S) > 0$. Hay una curva sigmoidea que describe la disminución de $\Delta\Psi_p$ cuando el valor de k_{chem} cambia del caso químicamente irreversible, es decir, $\log(K_C) < -4$, a la situación químicamente reversible, donde $\log(K_C) > 0$. Por un lado, este comportamiento indica que la reacción química posterior no tiene básicamente ningún efecto en las curvas voltamperométricas si la reacción química es muy lenta, ver Figura IV-22, curva (a). Por otro lado, la reacción química acoplada consume a la mayor parte de la especie R, lo que produciría la desaparición del pico en Ψ_i , ver Figura IV-22, curva (d).

En la parte central de la pared posterior de la Figura IV-23 se observa el máximo cuasi-reversible. Sin embargo, este máximo no puede observarse si la velocidad de la reacción química acoplada posterior es relativamente rápida. Del análisis de las curvas (d - f), se puede apreciar que el uso del máximo cuasi-

reversible electroquímico requiere de una atención especial para estimar el valor de k_s en este tipo de sistemas. A este respecto, la reacción química debe ser lenta para garantizar que su efecto sobre el valor de f en el máximo cuasi-reversible (f_{\max}) sea insignificante. Esta condición se alcanza por completo en aquellos sistemas con $k_{\text{chem}} < 0.1 \text{ s}^{-1}$, curva (d). Sin embargo, la variable f_{\max} se desplaza hacia valores de frecuencia más bajos si $k_{\text{chem}} > 0.1 \text{ s}^{-1}$ y se convierte en la mitad del valor esperado cuando $k_{\text{chem}} = 10 \text{ s}^{-1}$, curva (f). Aunque los cálculos indican que el máximo cuasi-reversible podría observarse incluso para sistemas con $k_{\text{chem}} = 30 \text{ s}^{-1}$, a nivel experimental es aconsejable que se evalúe la posibilidad de disminuir el valor de k_{chem} para obtener condiciones en las que el valor de f_{\max} se vuelva constante. Esto podría lograrse, por ejemplo, modificando el pH de la solución. En ese punto, la estimación de k_{chem} debería ser bastante simple, ya que f_{\max} comenzará a variar para $k_{\text{chem}} > 0.1 \text{ s}^{-1}$.

La Figura IV-24 muestra la dependencia del potencial de pico E_p , correspondiente a los valores de $\Delta\Psi_p$ de la Figura IV-23, en función de $\log(K_C)$ y $\log(K_S)$. Nuevamente, la superficie se puede dividir en tres regiones. En el lado izquierdo se encuentra la región donde las reacciones electroquímicas son irreversibles, y el valor de E_p tiene una pendiente de -120 mV dec^{-1} . En esta región, las curvas (a – c) coinciden perfectamente con el comportamiento descrito por la superficie. En otras palabras, la dependencia de E_p con f es la misma que la observada cuando los valores de k_{chem} y k_s varían independientemente mientras que f se mantiene constante.

En el lado derecho de la Figura IV-24 hay una región asociada con reacciones electroquímicamente reversibles, y donde se esperaba que el valor de E_p fuera constante. Sin embargo, E_p es constante sólo cuando el efecto de la etapa química es muy bajo, es decir, para $\log(K_C) < -4$. Cuando $\log(K_C) > 0$, los valores de E_p cambian a -30 mV dec^{-1} . Se observan situaciones intermedias si $-4 < \log(K_C) < 0$, ya que la pendiente de E_p con respecto a $\log(f)$ varía de -5 a -30 mV dec^{-1} . Ni en esta región ni en la zona cuasi-reversible las curvas (d – i) coinciden con el comportamiento descrito por la superficie. Aunque la dependencia de E_p con f es siempre mayor que la de los valores calculados para la superficie, la pendiente observada para $\partial E_p / \partial [\log(f)] \leq -120 \text{ mV dec}^{-1}$.

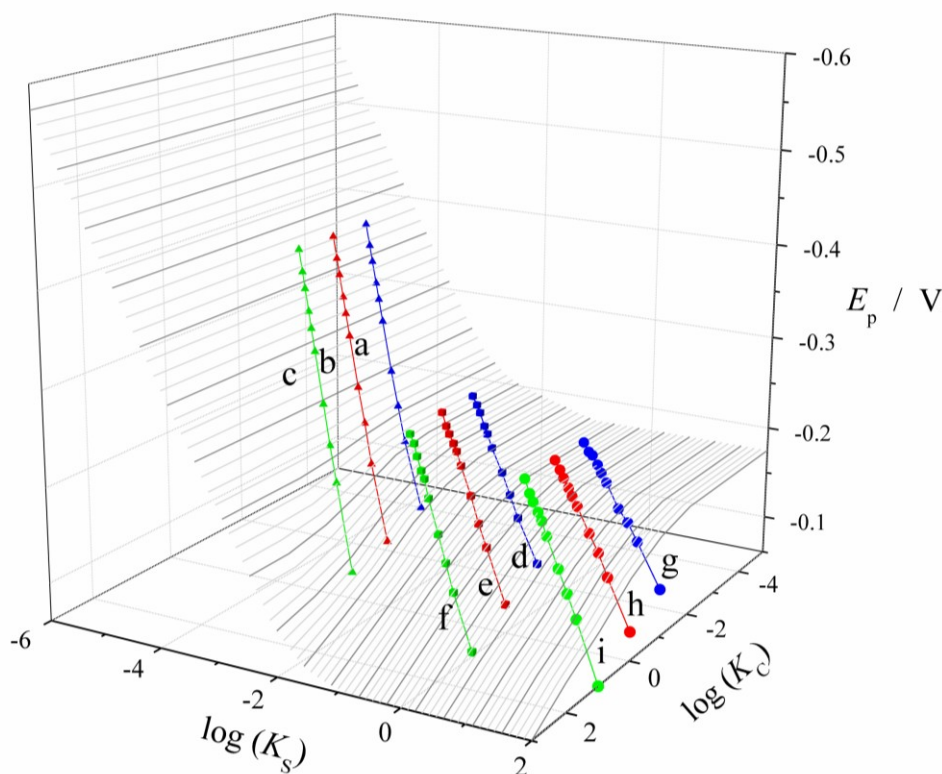


Figura IV-24: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_c)$ y $\log(K_s)$ para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{eq} = 10^{-4}$, $K_{ad_0} = 1$ cm. Las curvas (a – i) se calcularon variando f de 1 a 300 Hz, con $(k_s, k_{chem}) = (10^{-2}, 10^{-1})$ (a), $(10^{-2}, 1)$ (b), $(10^{-2}, 10)$ (c), $(1, 10^{-1})$ (d), $(1, 1)$ (e), $(1, 10)$ (f), $(10^2, 10^{-1})$ (g), $(10^2, 1)$ (h), $(10^2, 10)$ (i).

En la Figura IV-25 se muestra la dependencia respecto de f del valor de $\Delta\Psi_p$, para distintos valores de k_{chem} y k_s . Este análisis es muy importante porque este es el tipo de gráfico requerido para evaluar el máximo cuasi-reversible electroquímico a partir de un conjunto de datos experimentales. En este sentido, aunque los datos de las curvas (a – d) están en el intervalo cuasi-reversible, sólo las curvas (b) y (c) muestran el máximo. La curva (d) permitiría también la estimación de k_s mediante el uso del máximo cuasi-reversible ya que debería aparecer para $f_{max} = 500$ Hz en la Figura IV-25 (A). Sin embargo, los análisis que se muestran en la Figura IV-25 se limitaron a 300 Hz porque los experimentos de SWV generalmente se ven afectados por la presencia de corriente capacitiva y ruido en la señal a frecuencias tan altas. Por lo tanto, aunque la presencia de f_{max} puede evaluarse en reacciones con $0.1 < k_s / s^{-1} < 10$, es aconsejable analizar si el máximo depende del pH u otro parámetro experimental para descartar la presencia de una reacción química posterior y evitar errores en la estimación de k_s .

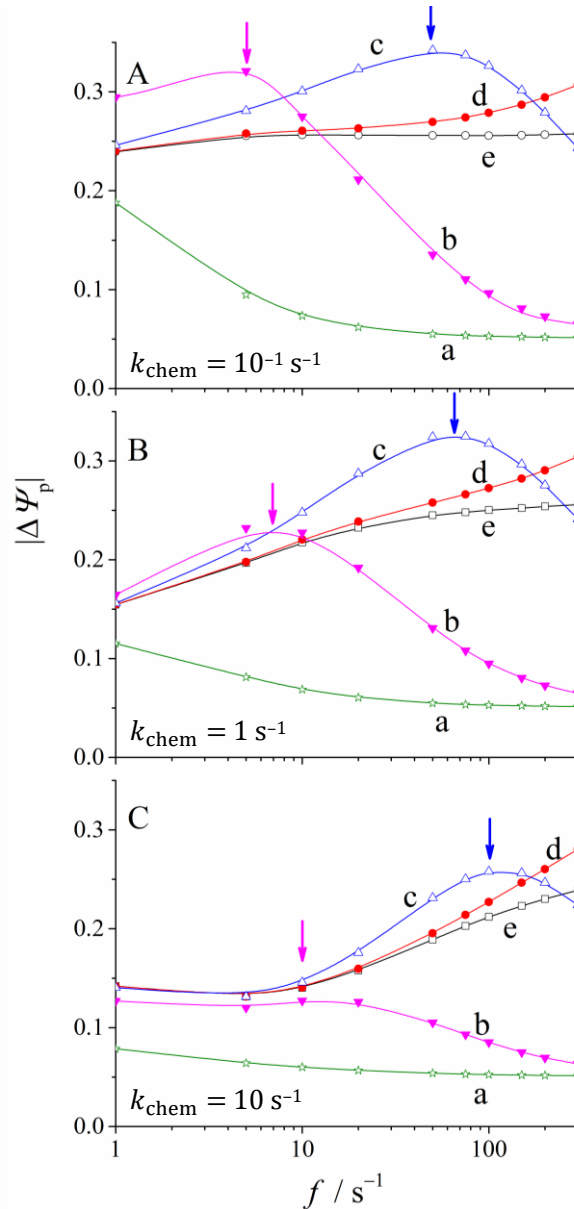


Figura IV-25: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de f en sistemas con $k_{chem} / s^{-1} = 10^{-1}$ (A), 1 (B), 10 (C); $k_s / s^{-1} = 10^{-2}$ (a), 10^{-1} (b), 1 (c), 10 (d) y 10^2 (e). $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 1$ cm, $K_{eq} = 10^{-4}$.

La Figura IV-25 (A) muestra un conjunto de curvas donde el efecto de k_{chem} es insignificante y las respuestas son iguales a las esperadas para sistemas sin reacciones químicas acopladas. En otras palabras, siempre que $k_{chem} < 0.1$ s⁻¹, la contribución de la reacción química posterior es muy baja como para afectar el valor de f_{max} . Además, en estas condiciones es posible evaluar f_{max} y k_s utilizando la misma estrategia sugerida para las reacciones electroquímicas sin etapa química posterior [7]. Como consecuencia de esto, el máximo cuasi-reversible electroquímico se observa para $K_{Smax} = k_s f_{max}^{-1} = 0.02$, ver flechas en la Figura IV-25 (A), curvas (b) y (c).

La estimación de k_s es más complicada cuando $k_{\text{chem}} > 0.1 \text{ s}^{-1}$, ya que f_{max} cambia linealmente con el valor de $\log(k_{\text{chem}})$. Más específicamente, el valor de $K_{\text{Smax}} = 0.02$ cuando $k_{\text{chem}} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, pero cambia a 0.01 para $k_{\text{chem}} = 10 \text{ s}^{-1}$, Figuras IV-25 (A - C). Además, debe tenerse en cuenta que el máximo cuasi-reversible no se debería observar para reacciones con valores de $k_{\text{chem}} > 10 \text{ s}^{-1}$, ver Figura IV-23, curva (f). Como resultado de esto, la dependencia lineal de f_{max} con $\log(k_{\text{chem}})$ se limita a reacciones con $0.1 < k_{\text{chem}} / \text{s}^{-1} < 10$.

Finalmente, las curvas (e) corresponden a sistemas con transferencia de carga electroquímica reversible. En ausencia de una reacción química acoplada, se esperaba observar un valor constante de $\Delta\Psi_p$ para esos sistemas. En este sentido, se podría considerar que la leve disminución de $\Delta\Psi_p$ observada para $k_{\text{chem}} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ podría despreciarse ya que es experimentalmente difícil de observar y es bastante raro usar $f = 1 \text{ Hz}$, Figura IV-25 (A), curva (e). Sin embargo, las curvas (e) incluidas en las Figuras IV-25 (B) y (C) indican claramente el efecto de la reacción química acoplada en sistemas con una etapa electroquímica reversible. Aunque el efecto de f sobre el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ depende del valor de k_{chem} , podría describirse como un caso en el que los valores de $\Delta\Psi_p$ aumentan en una zona de bajas frecuencias, hasta alcanzar una meseta para los valores de frecuencia más altos. Es interesante notar que, en aspectos generales, se observa el comportamiento opuesto para las reacciones más irreversibles, curvas (a).

A continuación, se analiza la segunda situación considerada en la Figura IV-21, para un valor de K_{eq} cercano a 1. En este caso, parte de la especie R puede ser transformada en Y durante el pulso directo, pero durante el pulso inverso Y puede ser nuevamente transformada en R . Dicho de otro modo, la condición $K_{\text{eq}} \cong 1$ también implica $k_1 \cong k_{-1}$. La Figura IV-26 muestra curvas voltamperométricas calculadas para $K_{\text{eq}} = 1$, y para distintos valores de k_{chem} y k_s . Estos voltamperogramas corresponden a los valores de $\Delta\Psi_p$ presentados en la zona central de las Figuras IV-21 (A) y (B), para $\log(K_{\text{eq}}) = 0$. Mientras que los valores de k_s corresponden a reacciones electroquímicamente reversibles y cuasi-reversibles en la Figura IV-26, los valores de k_{chem} varían de situaciones cuasi-reversibles a reversibles, curvas (a - d). Las reacciones químicamente irreversibles, es decir,

voltamperogramas calculados con $k_{\text{chem}} < 1 \text{ s}^{-1}$, muestran los mismos perfiles que las curvas (a).

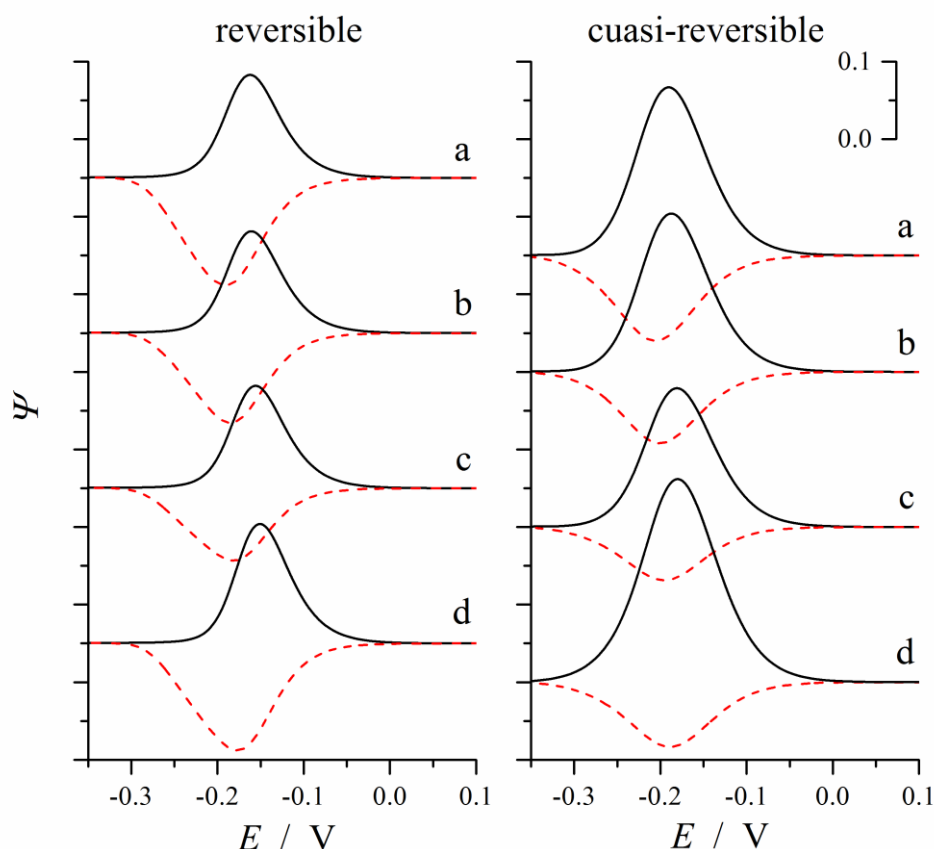


Figura IV-26: Perfiles teóricos $\Psi - E$ calculados para $f = 100 \text{ Hz}$, $E_{\text{SW}} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $K_{\text{eq}} = 1$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{\text{ad}_0} = 1 \text{ cm}$, $k_s / \text{s}^{-1} = 10^4$ (reversible), 1 (cuasi-reversible), $k_{\text{chem}} / \text{s}^{-1} = 1$ (a), 10 (b), 10^2 (c) y 10^3 (d).

Es muy difícil detectar el efecto de k_{chem} para este tipo de sistemas, ya que todas estas curvas son muy similares entre sí. Como resultado, la estimación de k_s y k_{chem} es mucho más complicada para este tipo de sistemas que para otros. La variación de k_{chem} no afecta significativamente ni la forma ni el valor de E_p . Los valores de Ψ_d y Ψ_i disminuyen ligeramente para los valores intermedios de k_{chem} , curvas (b) y (c). Sin embargo, la relación entre los picos de Ψ_d y Ψ_i cambia significativamente, lo que también complicaría la determinación del coeficiente de transferencia de carga α para este tipo de reacciones.

En la Figura IV-27 se analizan los efectos conjuntos de k_{chem} y k_s en el valor de $\Delta\Psi_p$, para sistemas con $K_{\text{eq}} = 1$. El efecto de f en $\Delta\Psi_p$ también se ha incluido en esta figura para entender el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ con respecto a la escala de tiempo del experimento, curvas (a - g). Hay una diferencia significativa entre esta

superficie y la observada en la Figura IV-23. Sin embargo, hay dos regiones que permanecen prácticamente sin cambios. Primero, en el lado izquierdo de la Figura IV-27, hay una región donde el valor de $\Delta\Psi_p$ es prácticamente constante. Esa región corresponde a reacciones electroquímicas irreversibles, y el efecto de la reacción química posterior en esa región es esencialmente nulo, independientemente de los valores de k_{chem} o K_{eq} . La segunda región sin cambios se ubica en la parte posterior de la Figura IV-27, donde $\log(K_C) < -4$, curva (a). Allí, la reacción química posterior es demasiado lenta para afectar la forma de $\Delta\Psi_p$, y las respuestas voltamperométricas serían idénticas a aquellas en las que la reacción química acoplada está ausente [7,8]. Bajo esas condiciones, es factible observar el máximo cuasi-reversible para procesos electroquímicos con $\log(K_S) \cong -2$, y se pueden encontrar análisis muy sistemáticos de este tipo de respuestas en la bibliografía [7,8].

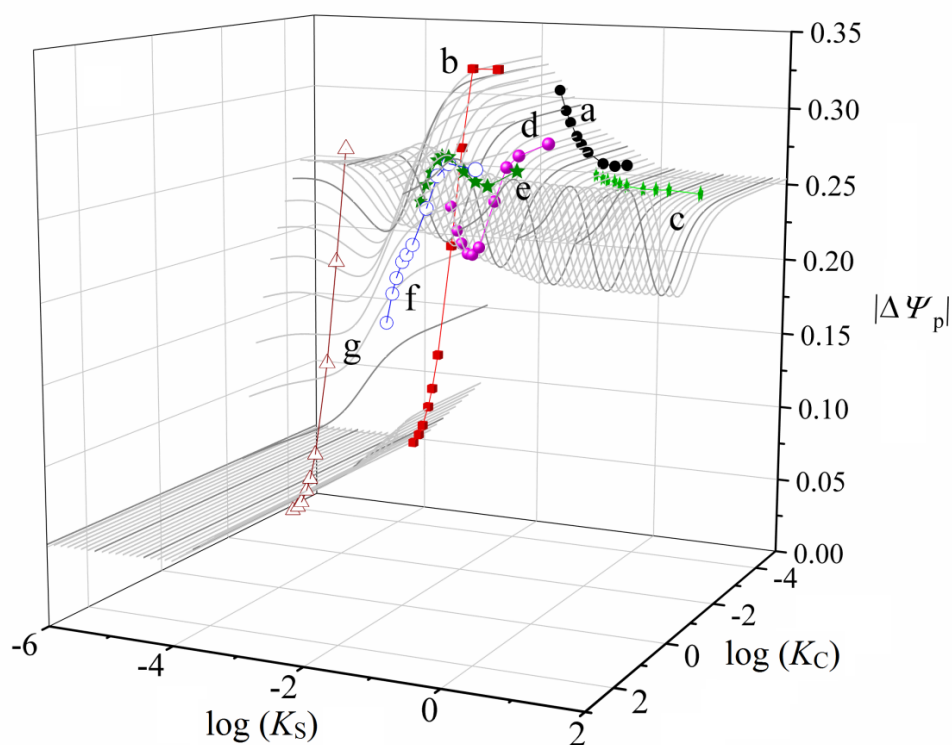


Figura IV-27: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_C)$ y $\log(K_S)$, para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $K_{eq} = 1$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 1$ cm. Las curvas (a - g) se calcularon variando f de 1 a 300 Hz, con $(k_s, k_{\text{chem}}) = (10, 10^{-2})$ (a), $(10^{-1}, 10^{-1})$ (b), $(10^2, 10^{-1})$ (c), $(10, 10^2)$ (d), $(10, 10^3)$ (e), $(1, 10^2)$ (f), $(10^{-1}, 10^3)$ (g).

Las diferencias entre las Figuras IV-23 y IV-27 son importantes cuando las reacciones químicas y electroquímicas son reversibles o cuasi-reversibles. Esta región corresponde al sector que da al frente y al lado derecho de cada superficie.

Uno de los resultados más relevantes de esta región es que el máximo cuasi-reversible se puede observar también cuando la reacción química acoplada es reversible. Dado que la reacción química es muy rápida, las especies R pueden transformarse en especies Y , cambiando de uno a otro sentido sin afectar la forma de la respuesta de corriente [9]. En consecuencia, la reacción química acoplada complicaría el análisis del máximo cuasi-reversible sólo para reacciones con $-3 < \log(K_C) < 3$. En este rango se tiene por un lado, a las reacciones con $-3 < \log(K_C) < -1$ que mostrarían el máximo cuasi-reversible cuando se varíe f , pero su valor cambiará de manera similar a la descrita para las Figura IV-23 y Figura IV-25. Por otro lado, en lugar de un máximo, las reacciones con $-1 < \log(K_C) < 3$ exhibirían una respuesta mínima cuando se varíe f , ver curva (d) de la Figura IV-27.

Aunque las formas de Ψ_d y Ψ_i correspondientes a reacciones electroquímicamente cuasi-reversibles no mostraron cambios significativos en la Figura IV-26, la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de f se ve notablemente afectada por la reacción química, Figura IV-27 curvas (d – f). A pesar de que parece bastante complicado determinar los parámetros cinéticos de los sistemas experimentales en esta región, el mínimo de reacciones químicas cuasi-reversibles podría ser una herramienta novedosa para estimar los parámetros cinéticos de este tipo de reacciones. Se requiere un análisis más profundo de este mínimo. Sin embargo, este estudio requerirá también la evaluación de variables como K_{eq} y eventualmente K_{adO} respecto del valor del mínimo.

El análisis del comportamiento de $\Delta\Psi_p$ con respecto a f es consistente con el de E_p . La Figura IV-28 muestra la dependencia de E_p en función de los valores de k_{chem} y k_s . La superficie muestra datos calculados para $f = 100$ Hz, mientras que cada curva corresponde a un par de valores de k_{chem} y k_s donde f varía de 1 a 300 Hz. Nuevamente, en el lado izquierdo hay una región de reacciones electroquímicas irreversibles donde $\partial E_p / \partial [\log(f)] = -120$ mV dec⁻¹. En esta región, la curva (a) de la Figura IV-28 coincide muy bien con el comportamiento descrito por la superficie. Además, en la parte posterior se observa la zona en la que la contribución de la reacción química es insignificante y la dependencia de E_p respecto de f se ajusta al comportamiento descrito por la superficie. La dependencia de E_p respecto del valor de f , descrita por las curvas (b – g), no coincide ni en el centro ni en el lado derecho

de la superficie. La diferencia se hace más notable para $f < 50$ Hz, y para el caso de reacciones con $k_{\text{chem}} > 0.1 \text{ s}^{-1}$. En este sentido, debe considerarse que la variación de f afecta el valor de los términos en la ecuación IV-72, vinculados a la contribución a la corriente por los procesos de difusión $S_{(i)}$, adsorción $R_{\alpha(i)}$, por la reacción química $P_{(i)}$, y la cinética electroquímica. Por el contrario, cuando se varía k_{chem} , se modifica el valor del término $P_{(i)}$ y a la ecuación IV-72, mientras que la variación de k_s sólo afecta a la ecuación IV-72. Por lo tanto, se puede decir que las superficies presentadas en este trabajo sólo se parecen al comportamiento de los sistemas reales. Esto es porque las superficies se calcularon variando k_s y k_{chem} para un único valor de f , mientras que los experimentos reales implican la variación de f .

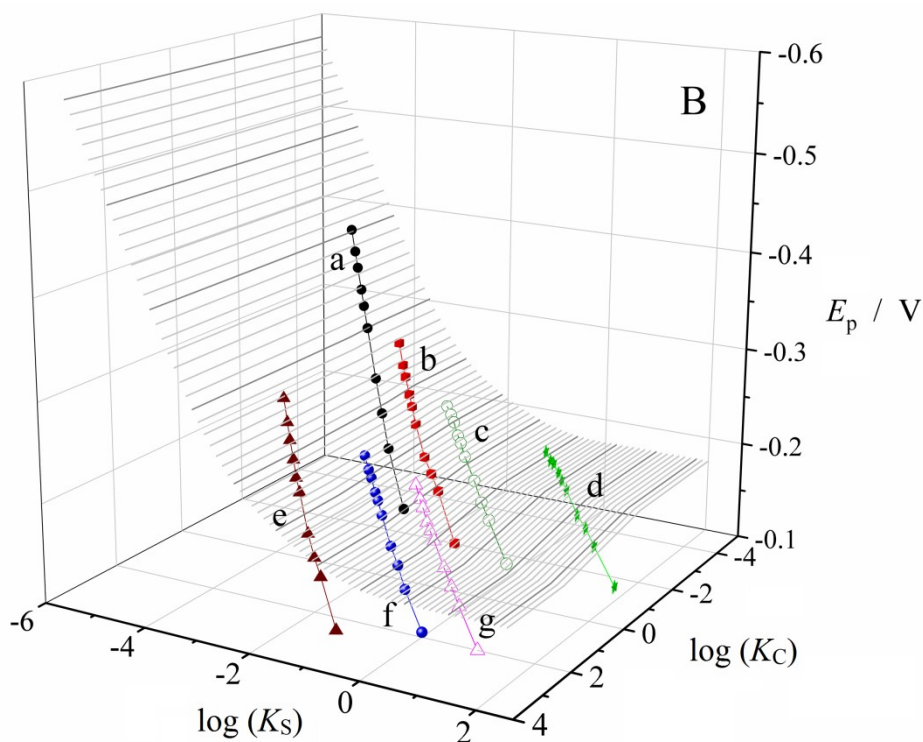


Figura IV-28: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_c)$ y $\log(K_s)$, para $f = 100$ Hz, $E_{sw} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $K_{eq} = 1$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 1$ cm. Las curvas (a - g) se calcularon variando f de 1 a 300 Hz, con $(k_s, k_{\text{chem}}) = (10^{-2}, 10^{-1})$ (a), $(10^{-1}, 10^{-1})$ (b), $(1, 10^{-1})$ (c), $(10^2, 10^{-1})$ (d), $(10^{-1}, 10^3)$ (e), $(1, 10^2)$ (f), $(10, 10^2)$ (g).

Con respecto al papel de la constante de adsorción, el valor de E_p cambia linealmente con $\log(K_{adO})$ con una pendiente de $-0.059 \text{ V dec}^{-1}$. Sin embargo, el valor de K_{adO} afectaría la forma de la respuesta voltamperométrica sólo cuando el sistema tuviese una constante de adsorción muy baja ($K_{adO} < 0.01$ cm) [4]. Si el objetivo es llevar a cabo un análisis cinético y termodinámico de este tipo de

mecanismo de reacción, es aconsejable encontrar las condiciones experimentales adecuadas donde $K_{adO} > 0.01$ cm.

IV.4 Mecanismo $C_{(ads)}E$

El sistema comprende un proceso de electrodo que involucra especies adsorbidas, precedido por una reacción química [18]. La reacción de electrodo implica un reactivo adsorbido que libera el producto en solución. Se contempla que ambos procesos pueden tener cualquier grado de reversibilidad.

El mecanismo de reacción se describe mediante las siguientes ecuaciones:



En la primera ecuación se considera que k_1 es una constante cinética de pseudo primer orden (Sección IV.1), y K_{adO} es la constante de adsorción de la especie oxidada. Nuevamente, $K_{eq} = k_1 k_{-1}^{-1}$ es la constante de equilibrio de la reacción química, y establece la relación entre las concentraciones de las especies implicadas en la reacción, c_O y c_Y .

La aplicación de la segunda ley de Fick a las especies involucradas arroja las siguientes ecuaciones diferenciales [9,10]:

$$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2} \right) - k_1 [c_Y - c_O K_{eq}^{-1}] \quad IV-79$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) + k_1 [c_Y - c_O K_{eq}^{-1}] \quad IV-80$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) \quad IV-81$$

El conjunto de condiciones de contorno para la resolución de este sistema se describe por las ecuaciones IV-82 a IV-92. Se considera que las especies que se encuentran inicialmente en la solución ($t = 0$) son O e Y , y la relación entre sus concentraciones está dada por el equilibrio termodinámico de la reacción química, ecuación IV-82. Además, una fracción de la especie O se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo, y su concentración superficial inicial está dada por $\Gamma_{O,ini}$.

$$t = 0, x \geq 0: \quad c_O + c_Y = c_O^* + c_Y^* = c^*; \quad c_O c_Y^{-1} = c_O^* c_Y^{*-1} = K_{eq} \quad IV-82$$

$$\Gamma_{O,ini} = c_O^* K_{adO} \quad IV-83$$

$$c_R = c_R^* = 0 \quad IV-84$$

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indican las ecuaciones IV-85 y IV-86.

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_O + c_Y \rightarrow c^*; \quad c_O c_Y^{-1} \rightarrow K_{eq} \quad IV-85$$

$$c_R \rightarrow 0 \quad IV-86$$

En la superficie del electrodo ($x = 0$), el gradiente de concentración de la especie electroinactiva Y no contribuye a la densidad de corriente en la superficie del electrodo, ecuación IV-88. Por su parte, el gradiente de concentración de las especies electroactivas sí se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo, y en el caso de la especie O , también con su concentración superficial, de acuerdo a las ecuaciones IV-89 y IV-90. La ecuación IV-89 indica que la corriente tiene dos contribuciones por parte de la especie O , una por difusión y otra por adsorción.

$$t > 0, x = 0: \quad \Gamma_O = c_O K_{adO} \quad IV-87$$

$$D \left(\frac{\partial c_Y}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d\Gamma_Y}{dt} = 0 \quad IV-88$$

$$D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(t)}{nFA} + \frac{d\Gamma_O}{dt} \quad IV-89$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I(t)}{nFA} \quad IV-90$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = k_s \exp[-\alpha \varphi(t)] \{ \Gamma_O - c_{R_{x=0}} r_s \exp[\varphi(t)] \} \quad IV-91$$

$$\varphi(t) = \frac{nF[E(t) - E^{0'}]}{RT} + \ln(K_{ad} r_s^{-1}) + \ln(K_{eq}) \quad IV-92$$

La ecuación IV-91 corresponde a la expresión de Butler–Volmer para una reacción en la que el reactivo se adsorbe y el producto es una especie soluble [6,7,15,19,20]. Como la concentración superficial del reactivo se expresa en mol cm⁻² y la concentración del producto en mol cm⁻³, la constante auxiliar $r_s = 1$ cm se introduce en la expresión de Butler–Volmer para unificar las dimensiones de las especies $O_{(ads)}$ y $R_{(sol)}$ [6,7,15,19,20]. La ecuación IV-92 corresponde a la función de sobrepotencial adimensional, que contempla la influencia de los procesos de adsorción y de una reacción química acoplada sobre el equilibrio de Nernst en la superficie del electrodo.

Para resolver las ecuaciones diferenciales IV-79 a IV-81 se introduce el ya bien conocido cambio de variables [10]:

$$\phi = c_Y + c_O \quad IV-93$$

$$\theta = (c_Y - c_O K_{eq}^{-1}) \exp(k_{chem} t) \quad IV-94$$

donde $k_{chem} = k_1 + k_{-1}$. A continuación, se presenta el nuevo conjunto de ecuaciones en función de las variables ϕ y θ :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \quad IV-95$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) \quad IV-96$$

$$D \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(t)}{nFA} + \frac{d\Gamma_\phi}{dt} \quad IV-97$$

$$D \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I(t) \exp(k_{\text{chem}} t)}{nFAK_{\text{eq}}} + \frac{d\Gamma_\theta}{dt} - k_{\text{chem}} \Gamma_\theta \quad IV-98$$

Estas ecuaciones son luego transformadas al dominio de Laplace, y evaluadas bajo las condiciones de contorno. Finalmente, se reemplazan las variables ϕ y θ para obtener las expresiones de las concentraciones de las especies electroactivas O y R en la superficie del electrodo, se regresa al espacio temporal y se resuelven las ecuaciones para obtener las expresiones de las concentraciones en función del tiempo de las especies electroactivas O y R en la superficie del electrodo:

$$\Gamma_O = \gamma K_{\text{ad}O} c^* - \gamma \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} [a_O S_{(i)} + R_{a(i)} + R_{\omega(i)} - R_{\xi(i)} + R_{e(i)}] \quad IV-99$$

$$c_{R_{x=0}} = D^{-1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I(j)}{nFA} [S_{(i)}] \quad IV-100$$

donde $\gamma = K_{\text{eq}}(K_{\text{eq}} + 1)^{-1}$, $R_{\xi(i)} = \chi [R_{y(i)} + Q_{y(i)}]$, $R_{\omega(i)} = \chi [R_{z(i)} + Q_{z(i)}]$,
 $\chi = [K_{\text{eq}}(\omega - \xi)]^{-1}$, $\xi = [-a_O + (a_O^2 + 4k_{\text{chem}})^{1/2}]2^{-1}$, $\omega = [-a_O - (a_O^2 + 4k_{\text{chem}})^{1/2}]2^{-1}$, $a_O = D^{1/2}K_{\text{ad}O}^{-1}$, $i = m - j + 1$.

Se reemplazan las ecuaciones IV-99 y IV-100 en la ecuación de Butler-Volmer, se extrae de la sumatoria el término m -ésimo de corriente y se despeja para obtener la expresión general que describe el comportamiento de la corriente respecto del potencial aplicado:

$$\begin{aligned} \frac{I_{(m)}}{nFA} = & \left\{ K_{ad_0} c^* - \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} \left[a_0 \mathbb{S}_{(i)} + \mathbb{R}_{a(i)} + \mathbb{R}_{\omega(i)} - \mathbb{R}_{\xi(i)} + \mathbb{R}_{e(i)} \right] \right. \\ & - r_s \exp[\varphi_{(m)}] \gamma^{-1} D^{-1/2} \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} \left[\mathbb{S}_{(i)} \right] \left. \right\} \left\{ \exp[\alpha \varphi_{(m)}] (\gamma k_s)^{-1} \right. \\ & + \left[a_0 \mathbb{S}_{(1)} + \mathbb{R}_{a(1)} + \mathbb{R}_{\omega(1)} - \mathbb{R}_{\xi(1)} + \mathbb{R}_{e(1)} \right] \\ & \left. + r_s \exp[\varphi_{(m)}] \gamma^{-1} D^{-1/2} \mathbb{S}_{(1)} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad IV-101$$

Las funciones $\mathbb{S}_{(i)}$, $\mathbb{R}_{a(i)}$, $\mathbb{R}_{z(i)}$, $\mathbb{R}_{y(i)}$, $\mathbb{Q}_{z(i)}$, $\mathbb{Q}_{y(i)}$ y $\mathbb{R}_{e(i)}$ resultan de la integración numérica y son parte de las expresiones finales. Cada una se puede asociar con una contribución dada del sistema electroquímico. Es decir, $\mathbb{S}_{(i)}$ está relacionada con la difusión [12], $\mathbb{R}_{a(i)}$ con la adsorción [7,8], $\mathbb{R}_{e(i)}$ con la reacción química [10], mientras que $\mathbb{R}_{z(i)}$, $\mathbb{R}_{y(i)}$, $\mathbb{Q}_{z(i)}$ y $\mathbb{Q}_{y(i)}$ corresponden a la contribución mixta de la etapa de adsorción y la reacción química. Las expresiones matemáticas de estas funciones son:

$$\mathbb{S}_{(i)} = \lambda [i^{1/2} - (i-1)^{1/2}] \quad IV-102$$

$$\mathbb{R}_{a(i)} = \exp[a_0^2 \delta i] \operatorname{erfc}[a_0 (\delta i)^{1/2}] - \exp[a_0^2 \delta (i-1)] \operatorname{erfc}[a_0 (\delta (i-1))^{1/2}] \quad IV-103$$

$$\mathbb{R}_{z(i)} = |\omega| z^{-1} \left\{ \exp[z \delta i] \operatorname{erf}[|\omega| (\delta i)^{1/2}] - \exp[z \delta (i-1)] \operatorname{erf}[|\omega| (\delta (i-1))^{1/2}] \right\} \quad IV-104$$

$$\mathbb{R}_{y(i)} = |\xi| y^{-1} \left\{ \exp[y \delta i] \operatorname{erf}[|\xi| (\delta i)^{1/2}] - \exp[y \delta (i-1)] \operatorname{erf}[|\xi| (\delta (i-1))^{1/2}] \right\} \quad IV-105$$

$$\mathbb{Q}_{z(i)} = \omega z^{-1} \{ \exp[z \delta i] - \exp[z \delta (i-1)] \} \quad IV-106$$

$$\mathbb{Q}_{y(i)} = \xi y^{-1} \{ \exp[y \delta i] - \exp[y \delta (i-1)] \} \quad IV-107$$

$$\mathbb{R}_{e(i)} = \chi k_{\text{chem}}^{1/2} (y^{-1} - z^{-1}) \left\{ \operatorname{erf}[(k_{\text{chem}} \delta i)^{1/2}] - \operatorname{erf}[(k_{\text{chem}} \delta (i-1))^{1/2}] \right\} \quad IV-108$$

donde $\lambda = 2(\delta \pi^{-1})^{1/2}$, $y = \xi^2 - k_{\text{chem}}$ y $z = \omega^2 - k_{\text{chem}}$.

IV.4.1 Análisis por CV

Debido a que el sistema posee reactantes adsorbidos corresponde normalizar la corriente de acuerdo a:

$$\Psi_{(t)} = \frac{I_{(t)}RT}{nFAK_{ad}c^*Fv} \quad IV-109$$

Entonces, se obtiene la expresión explícita para la corriente en CV, ecuación IV-110, donde $\varepsilon = RT(vF)^{-1}$, $\sigma = \exp[\alpha\varphi_m]RT(\gamma k_s vF)^{-1}$ y $\zeta = r_s \gamma^{-1} D^{-1/2} \exp[\varphi_m]$. Todos los gráficos que se muestran en esta sección corresponden a datos teóricos obtenidos con la ecuación IV-110, y empleando un valor de $q = 15$.

$$\Psi_{(m)} = \left\{ \varepsilon - \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \left[aS_{(i)} + R_{a(i)} + R_{\omega(i)} - R_{\xi(i)} + R_{e(i)} + \zeta S_{(i)} \right] \right\} \left\{ \sigma + \left[aS_{(1)} + R_{a(1)} + R_{\omega(1)} - R_{\xi(1)} + R_{e(1)} + \zeta S_{(1)} \right] \right\}^{-1} \quad IV-110$$

En la Figura IV-29 se presenta un conjunto de perfiles voltamperométricos calculados para distintos valores de K_{eq} , considerando un proceso de transferencia de carga cuasi-reversible. Se evalúan además las respuestas para tres valores distintos de la constante cinética global de la reacción química k_{chem} , Figuras IV-29 (A - C). Cuando $k_{chem} = 1 \text{ s}^{-1}$, Figura IV-29 (A), la forma de los perfiles voltamperométricos es similar, y sólo difieren en su amplitud, dada por el valor de K_{eq} . Para $k_{chem} \leq 1 \text{ s}^{-1}$ se obtiene la misma respuesta, es decir, que bajo estas condiciones la velocidad de la reacción química es baja al punto que sólo influye en la cantidad de especies O disponibles al inicio del experimento, y no durante el barrido de potencial. Luego de que el potencial aplicado es alrededor de 0.2 V menor que el valor de E_p , la corriente de reducción cae rápidamente a 0, que es el comportamiento característico de sistemas con especies adsorbidas.

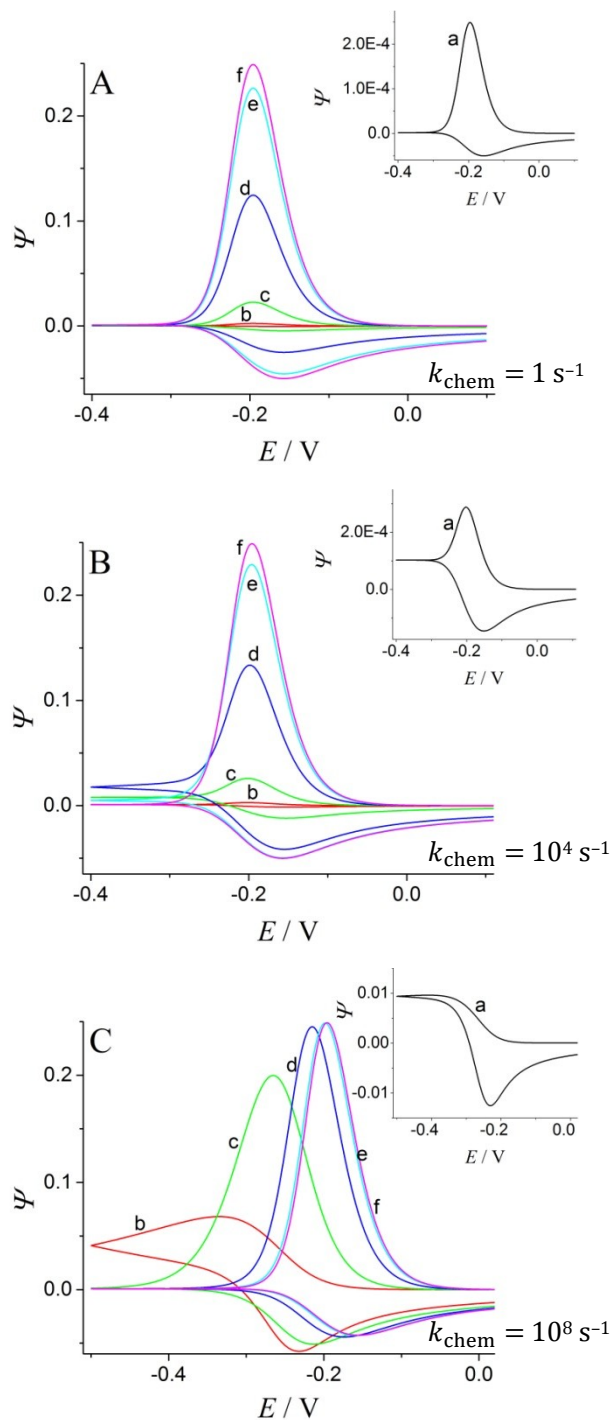


Figura IV-29: Perfiles teóricos $\Psi - E$, para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.1 \text{ cm}$, $k_s = 10 \text{ s}^{-1}$, $k_{chem} / \text{s}^{-1} = 1$ (A), 10^4 (B), 10^8 (C), y $K_{eq} = 10^{-3}$ (a), 10^{-2} (b), 10^{-1} (c), 1 (d), 10 (e), 10^3 (f).

Por otro lado, cuando $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, Figura IV-29 (B), la reacción química es lo suficientemente rápida como para producir y contribuir con más especie O a la reacción electroquímica, lo cual se ve reflejado en el aumento del valor de $\Psi_{p,red}$ y en la presencia de una corriente distinta de 0 y constante para $(E_p + 0.2 \text{ V}) < E_{(t)}$, curvas (a – d). Bajo estas condiciones de k_{chem} y K_{eq} se observa un comportamiento

similar para otras velocidades de la reacción de transferencia de carga en las que sus perfiles no difieren marcadamente entre sí y mantienen incluso constantes los valores pico alcanzados por las corrientes de reducción y oxidación. Sin embargo, cuando el equilibrio se encuentra marcadamente desplazado hacia la formación de O , curvas (f) en la Figura IV-29, los perfiles no se ven afectados por el valor de k_{chem} y se asemejan a los de una reacción de electrodo simple en la que el reactivo se encuentra adsorbido y el producto se libera a la solución. Esto es porque el equilibrio inicial permite que haya más especies O adsorbidas, y son éstas las que contribuyen a la señal principal, volviéndose despreciable el aporte de la reacción química durante el transcurso del experimento.

En la Figura IV-29 (C) es más marcado el aumento de amplitud de la corriente, curvas (a – d). Se observa también que para los valores más bajos de K_{eq} es mayor la contribución de la reacción química por ser más rápida, es decir, a medida que se van consumiendo las especies O por parte de la reacción electroquímica existe un suministro rápido de las mismas, dado por la reacción química. Para valores de $k_s > 10 \text{ s}^{-1}$, si $K_{\text{eq}} = 10^8$, los perfiles voltamperométricos serán iguales a los de la Figura IV-29 (C). Para valores de $k_s < 10 \text{ s}^{-1}$, los valores de $\Psi_{\text{p,red}}$ disminuyen debido a que la reacción electroquímica es cada vez menos reversible, pero las tendencias son las mismas que las descritas para la Figura IV-29 (C).

IV.4.2 Análisis por SWV

En SWV la corriente se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(t)} = \frac{I_{(t)}}{nFAK_{\text{ad}O}c^*f} \quad \text{IV-111}$$

La expresión explícita para la corriente es igual a la ecuación IV-110, pero con $\varepsilon = f^{-1}$ y $\sigma = \exp[\alpha\phi_m](\gamma k_s f)^{-1}$. Se muestran a continuación datos teóricos calculados con esta ecuación, empleando un valor de $q = 50$.

Debido a la cantidad de parámetros termodinámicos y cinéticos que afectan conjuntamente la forma de las respuestas voltamperométricas, se requiere un análisis sistemático para obtener información cinética de las reacciones

electroquímicas. En primer lugar, se analiza el efecto de la reacción química precedente sobre los perfiles voltamperométricos. Para valores de $K_{eq} > 10$, este efecto es imperceptible [4,6], es decir que las variaciones son muy pequeñas como para ser detectadas a partir de la simulación de respuestas experimentales. Esta condición implica el predominio de la especie O con respecto a la especie Y , en consecuencia, la cinética de formación de O a partir de Y tiene una influencia despreciable en la forma de las curvas voltamperométricas. Bajo esta condición, la dependencia del potencial de pico E_p respecto del valor de K_{eq} se describe por la ecuación IV-92 [6].

La mayoría de las curvas voltamperométricas que se muestran han sido calculadas con $K_{eq} = 0.1$ ya que este valor favorece la prevalencia de la especie Y respecto de O y, por lo tanto, permite evaluar apropiadamente la cinética de la reacción química. La Figura IV-30 muestra voltamperogramas de SW calculados para diferentes grados de reversibilidad de la reacción de transferencia de carga, curvas (a – e), y distintas velocidades de la reacción química, Figuras IV-30 (A – C). Si se comparan las componentes de corriente directa (Ψ_d) e inversa (Ψ_i) de los tres conjuntos de curvas, se observa que los valores máximos de corriente corresponden a las reacciones químicas más rápidas, mientras que los valores más bajos a las más lentas, Figuras IV-30 (A) y (C) respectivamente. Esto ocurre porque la contribución de la reacción química precedente es más importante cuando esta reacción es rápida. En este sentido, más especies Y pueden ser transformadas en la especie electroactiva O durante el pulso directo de potencial. Sin embargo, es importante considerar que la transformación química toma lugar en ambas direcciones durante la secuencia de potencial de SWV.

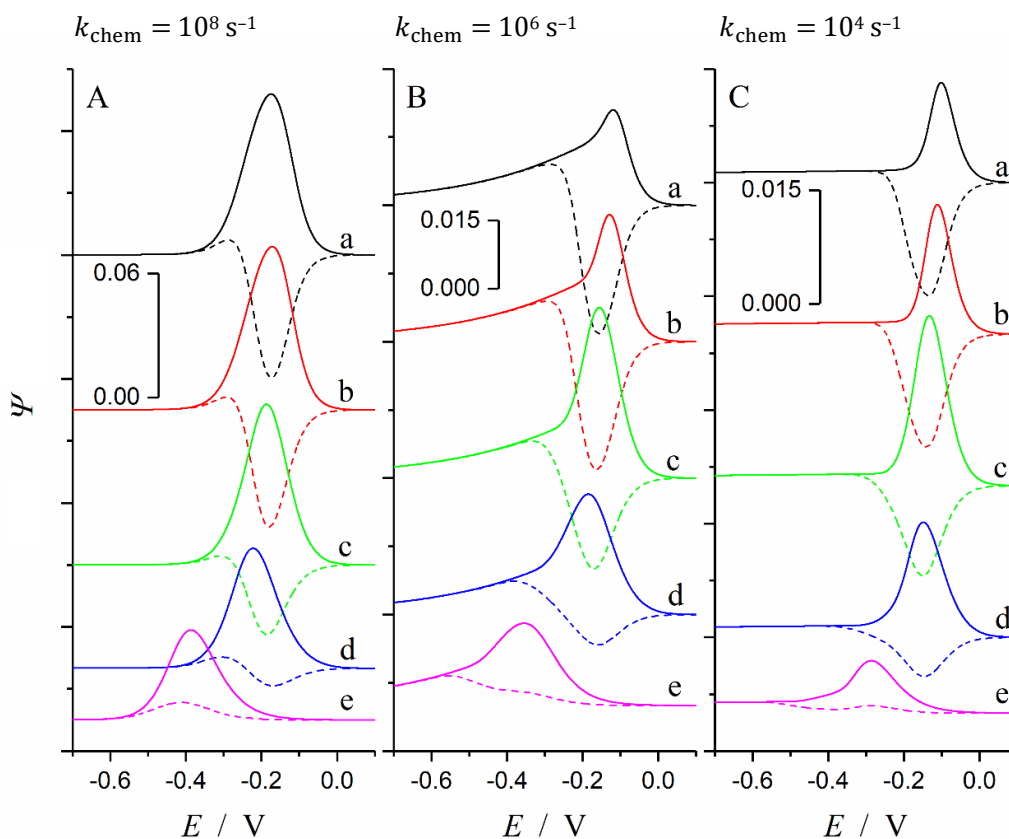


Figura IV-30: Perfiles teóricos Ψ - E , para $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.1$ cm, $K_{eq} = 0.1$, $k_{chem} / s^{-1} = 10^8$ (A), 10^6 (B), y 10^4 (C); $k_s / s^{-1} = 10^3$ (a), 6 (b), 1 (c), 0.3 (d), y 10^{-2} (e). Línea continua (Ψ_d), línea punteada (Ψ_i).

Mientras que los sistemas que involucran especies solubles muestran un perfil de corriente que está limitado por la difusión del reactivo luego de la posición del pico, una característica de las reacciones electroquímicas que involucran especies adsorbidas es que los valores de Ψ_d y Ψ_i son prácticamente iguales a 0 antes y después de la posición del pico [6,21–23]. Esta característica se presenta en reacciones de electrodo donde reactivos y productos se encuentran adsorbidos o para la corriente del reactante si sólo el reactivo está adsorbido [4,6]. La Figura IV-30 (C) muestra el efecto de una reacción química precedente relativamente lenta, cuasi-lábil. La característica de estos perfiles es que los valores de Ψ_d y Ψ_i son diferentes de 0 y permanecen prácticamente constantes para $(E_p + 0.2 \text{ V}) < E_{(t)}$. Bajo esta condición, la reducción electroquímica de O está limitada por la cinética de la reacción química que tiene lugar en las cercanías de la superficie del electrodo. Para el caso de $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, los valores de $k_1 \cong 10^3 \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} \cong 10^4 \text{ s}^{-1}$ no son lo suficientemente elevados como para observar que la corriente decae como en un sistema controlado por difusión, Figura IV-30 (C). Sin embargo, existe una corriente

límite vinculada a la reducción de O que puede observarse claramente para $(E_p + 0.2 V) < E_{(t)}$ y que depende de la concentración de Y en la superficie del electrodo.

Cuando la reacción de electrodo está limitada por difusión, las especies electroactivas que se adsorben en la superficie del electrodo se caracterizan por una corriente prácticamente nula [4]. Esto se debe a que las especies adsorbidas se consumen muy rápido y los valores de k_1 y k_{-1} son demasiado bajos como para generar una cantidad significativa de especie O . Cuando los valores de $k_1 \cong 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} \cong 10^8 \text{ s}^{-1}$ (en el caso de $K_{\text{eq}} = 0.1$ y $k_{\text{chem}} = 10^8 \text{ s}^{-1}$) la reacción química precedente es bastante lábil y el sistema será controlado notablemente por la difusión de Y , Figura IV-30 (A). En este sentido, es importante tener en cuenta que si todas las reacciones químicas involucradas fueran completamente lábiles y $K_{\text{eq}} < 0.1$, los perfiles voltamperométricos se verían como los esperados para la simple reducción de Y para obtener R . Bajo esta condición, a pesar de que la reacción incluye la especie adsorbida, la respuesta voltamperométrica sería controlada por la difusión de Y y R . En la Figura IV-30 (B) se puede observar que la contribución por parte de la reacción química precedente a la forma de las curvas voltamperométricas aún exhibe un control de difusión significativo de Y para $(E_p + 0.2 V) < E_{(t)}$. La especie Y no sólo proviene del seno de la solución, sino también del pulso inverso de SWV. En este sentido, en el esquema de reacción se considera que R no puede oxidarse directamente a Y durante el pulso inverso porque el potencial aplicado es demasiado reductor para que ocurra esta reacción. Por lo tanto, la especie R tiene que volver a formar el intermediario adsorbido, es decir O , para ser reoxidada. El valor de $K_{\text{eq}} = 0.1$ indica que el equilibrio químico favorece la prevalencia de la especie Y con respecto a O . De esta manera, las moléculas de Y se formarían en la superficie del electrodo durante los pulsos de potencial inversos de SWV. Los valores de Ψ_d y Ψ_i no son constantes porque la cantidad de Y que se genera en cada pulso inverso disminuye cuando $E_{(t)}$ disminuye con respecto a E_p durante el barrido catódico.

Finalmente, cuando $k_{\text{chem}} = 10^8 \text{ s}^{-1}$, las formas de los picos son similares a las de especies solubles, Figura IV-30 (A) [4]. El efecto de una reacción química acoplada muy rápida puede enmascarar la presencia de la especie O y toda la

reacción electroquímica va a depender más de la difusión de la especie Y que de la adsorción de O . Sin embargo, los valores de Ψ_d y Ψ_i son prácticamente cero cuando $(E_p + 0.2 \text{ V}) < E_{(t)}$, lo cual es una diferencia interesante entre las respuestas voltamperométricas de la Figura IV-30 (A) y aquellas de especies solubles simples [4,24]. Esto no ocurre sólo porque las reacciones químicas y de adsorción son muy rápidas, sino también porque la concentración de la especie Y es 10 veces mayor que la de O . Bajo estas condiciones, el valor de $D(\partial c_O/\partial x)_{x=0}$ se vuelve prácticamente igual a $d\Gamma_O/dt$ para $E_{(t)} \ll E_p$ en la ecuación IV-89.

A continuación, se presenta el clásico análisis de SWV, evaluando la dependencia de la corriente pico diferencial $\Delta\Psi_p$ en función de f , pero incorporando también los perfiles de Ψ_d y Ψ_i , ya que existe cierta información importante en ellos que normalmente no se tiene en cuenta. A este respecto, las Figuras IV-31 y IV-32 muestran dos conjuntos de voltamperogramas de SW para los perfiles de $\Delta\Psi$ (A) y de Ψ_d y Ψ_i (B). A pesar de que ambas figuras corresponden a sistemas con un mismo valor de k_s , donde se varía f de 10 a 750 Hz, en la Figura IV-31 $k_{\text{chem}} = 1 \text{ s}^{-1}$, mientras que en la Figura IV-32 $k_{\text{chem}} = 10^4 \text{ s}^{-1}$. Es bien sabido que la variación de f es una estrategia útil para determinar el máximo cuasi-reversible [8]. Sin embargo, este resultado puede observarse a partir de los datos de la Figura IV-31 (A), pero no de aquellos de la Figura IV-32 (A) donde los valores de $\Delta\Psi_p$ disminuyen con el incremento de f . Esta es una complicación importante, considerando que en ambas figuras se empleó un valor de $k_s = 1 \text{ s}^{-1}$, que pertenece claramente al intervalo de reacciones cuasi-reversibles, y en donde las formas de $\Delta\Psi$ no evidencian la complejidad del mecanismo de reacción. Por el contrario, los perfiles de Ψ_d y Ψ_i exhiben diversas características relacionadas al efecto de una reacción química precedente cuasi-lábil en la que también estarían presentes reactivos débilmente adsorbidos. Aparentemente, un valor bajo de K_{ad_O} intensificaría los efectos de una reacción química precedente cuasi-lábil sobre la respuesta voltamperométrica. Teniendo en cuenta que los perfiles de las Figuras IV-31 y IV-32 se calcularon para $K_{\text{ad}_O} = 0.01 \text{ cm}$, se puede observar que los valores de Ψ_d y Ψ_i son diferentes de cero cuando $(E_p + 0.2 \text{ V}) < E_{(t)}$. En el caso de la Figura IV-31 (B), los valores de corriente permanecen constantes de manera similar a lo observado para la Figura IV-30 (C), mientras que las formas de los perfiles incluidos en la Figura IV-32 (B) son similares

a los de la Figura IV-30 (A). Por lo tanto, la aparente labilidad de la reacción química precedente también se ve afectada por el valor de K_{adO} .

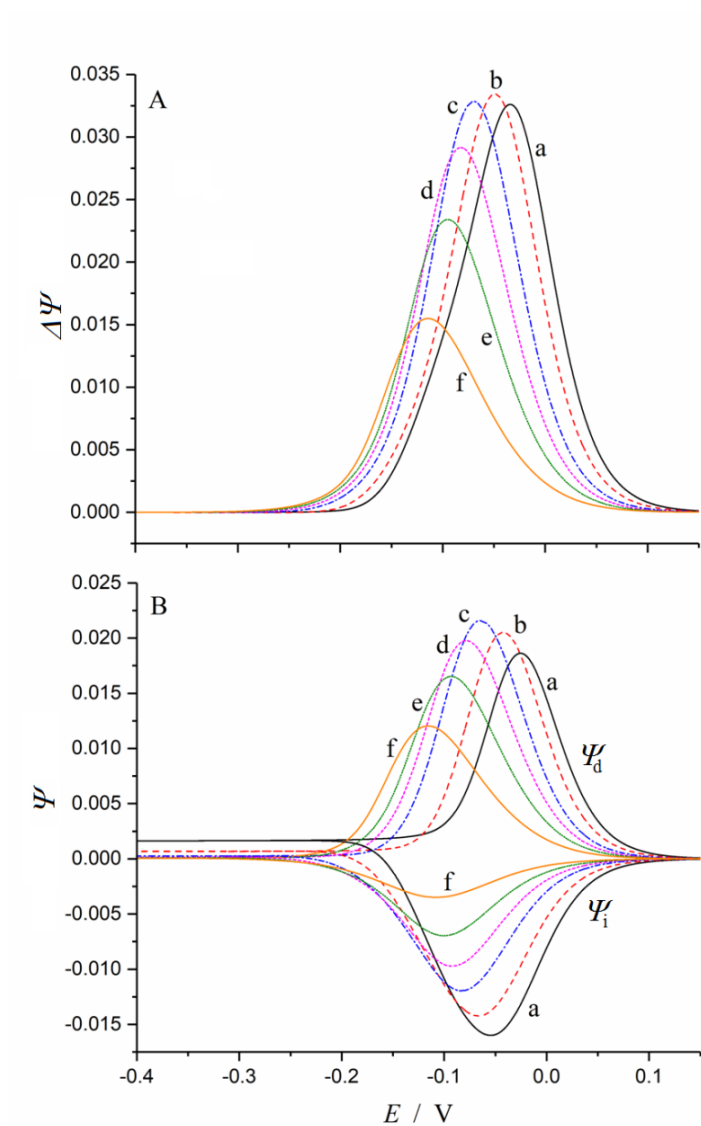


Figura IV-31: Comportamiento teórico de $\Delta\Psi$ vs E (A), y de Ψ_d y Ψ_i vs E (B), para $E_{sw} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.01$ cm, $K_{eq} = 0.1$, $k_{chem} = 1$ s⁻¹, $k_s = 1$ s⁻¹, y f / Hz = 10 (a), 25 (b), 75 (c), 150 (d), 300 (e), y 750 (f).

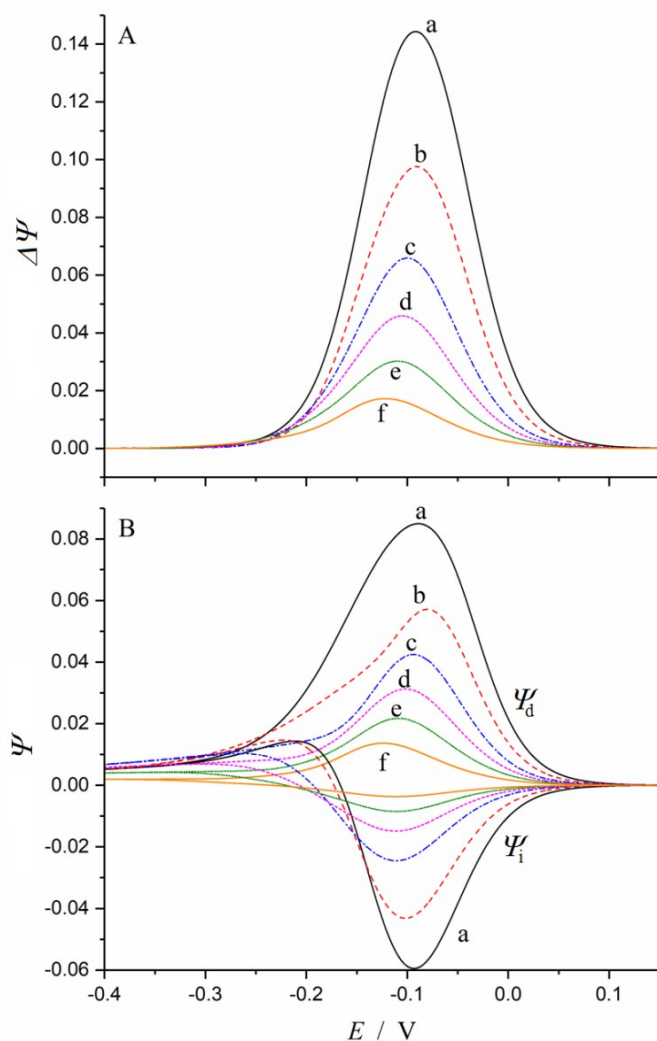


Figura IV-32: Comportamiento teórico de $\Delta\Psi$ vs E (A), y de Ψ_d y Ψ_i vs E (B), para $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.01$ cm, $K_{eq} = 0.1$, $k_{chem} = 10^4$ s $^{-1}$, $k_s = 1$ s $^{-1}$, y $f / \text{Hz} = 10$ (a), 25 (b), 75 (c), 150 (d), 300 (e), y 750 (f).

La posibilidad o no de la labilidad de las reacciones químicas depende de k_{chem} , K_{eq} y del coeficiente de difusión de las especies involucradas. La Figura IV-33 muestra la dependencia de $\Delta\Psi_p$ en función de $\log(k_s)$ calculada para $k_{chem} = 10^8$ s $^{-1}$ y distintos valores de K_{eq} . Las respuestas de las curvas (a – c) son idénticas (o demasiado similares para distinguirse experimentalmente) a las esperadas para una reacción de electrodo sin una reacción química precedente. En consecuencia, esas reacciones deberían considerarse reacciones inertes. Dado que las curvas de la Figura IV-33 se calcularon para un valor muy alto de k_{chem} , se debe considerar que las reacciones químicas precedentes con $K_{eq} > 10$ dan la impresión de ser reacciones inertes en barridos de SWV, a pesar de que la reacción química es

bastante lábil. Como se señaló anteriormente, los valores elevados de K_{eq} y k_{chem} corresponden a la prevalencia de la especie electroactiva O y, por lo tanto, la reacción química tendrá un impacto muy bajo en la respuesta voltamperométrica. Por el contrario, los datos de las curvas (d – f) deben considerarse en el rango de reacciones cuasi-lábiles y sus respuestas voltamperométricas dependen de k_s , K_{eq} y k_{chem} simultáneamente [25,26]. Es interesante observar que los datos de las curvas (e) y (f) no muestran una respuesta máxima de $\Delta\Psi_p$ para reacciones de electrodo cuasi-reversibles. Esto se debe a que la especie Y tiene una contribución muy importante en la respuesta voltamperométrica y el sistema se parece a los que están controlados por difusión. En realidad, el sistema estaría controlado por la difusión de Y y por el valor de la constante de velocidad k_{-1} de la reacción química.

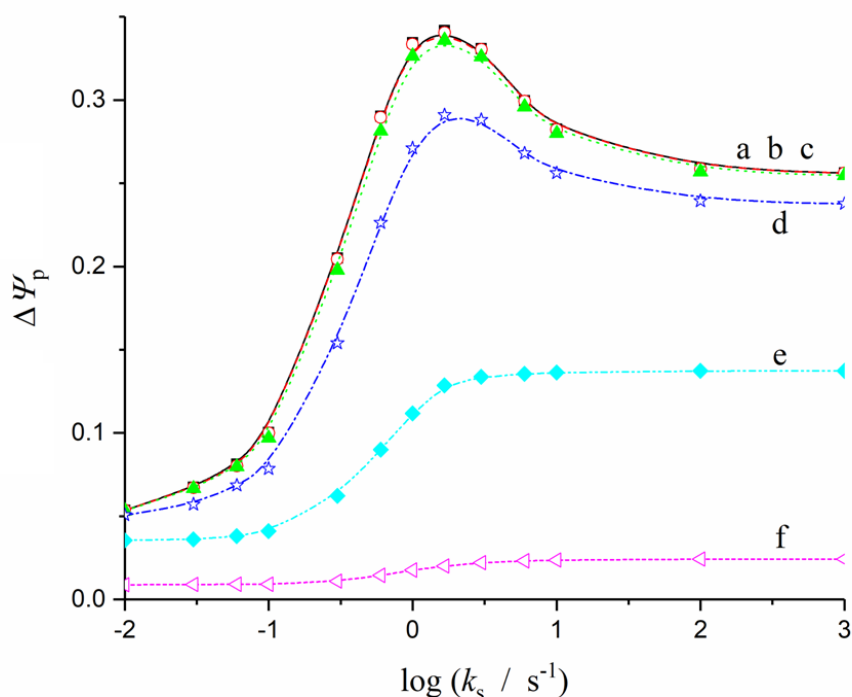


Figura IV-33: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(k_s)$, con $f = 100$ Hz, $E_{sw} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.1$ cm, $k_{chem} = 10^8$ s $^{-1}$, y $K_{eq} = 10^3$ (a), 10^2 (b), 10 (c), 1 (d), 0.1 (e), 10^{-2} (f).

La variación de f afecta no solamente la reversibilidad aparente de la reacción de electrodo sino también la de la etapa química. Por lo tanto, los datos deben analizarse en un gráfico 3D para comprender el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ con la escala de tiempo del experimento. A este efecto, se definen los bien conocidos parámetros cinéticos adimensionales, ecuación IV-112, que son de ayuda al

momento de evaluar estas dependencias. Los efectos de k_{chem} y k_s sobre los valores de $\Delta\Psi_p$ se evalúan en la Figura IV-34. La dependencia de $\Delta\Psi_p$ en función de $\log(K_C)$ se puede dividir en dos regiones. En el lado frontal de la superficie se puede observar que, para $\log(K_C) < 0$, la reacción química precedente no tiene ningún efecto en el proceso de electrodo. Como consecuencia, las especies O con $k_{\text{chem}} < 10^2 \text{ s}^{-1}$ pueden considerarse inertes en SWV. Por lo tanto, la determinación cinética y mecanística asociada con la reacción de electrodo se puede realizar sin considerar la existencia de una reacción química precedente [6,21–23]. En este sentido, la cinética de las reacciones de electrodo cuasi-reversibles puede evaluarse a partir del análisis del denominado máximo cuasi-reversible si $k_{\text{chem}} < 10^2 \text{ s}^{-1}$ y $K_{\text{eq}} = 0.1$, curva (a) [4,7,20]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, independientemente de k_{chem} , en SWV no se puede observar la presencia de una reacción química precedente si $K_{\text{eq}} > 10$.

$$K_C = k_{\text{chem}} f^{-1};$$

$$K_S = k_s f^{-1}$$

IV-112

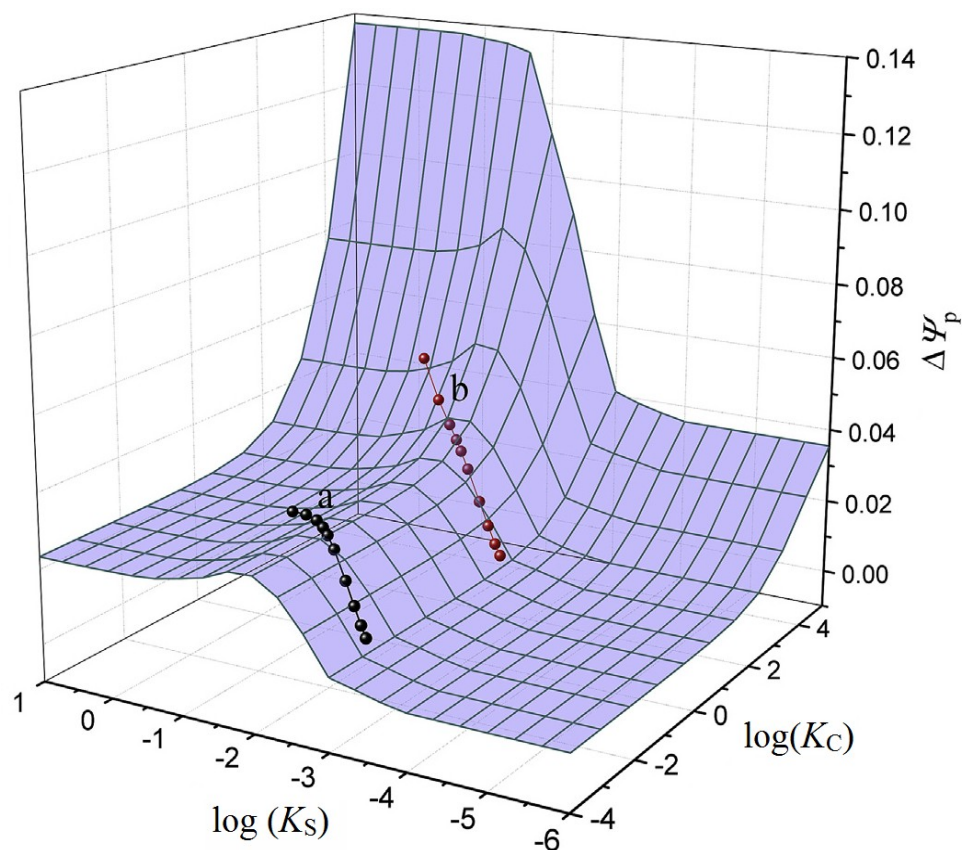


Figura IV-34: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_S)$ y $\log(K_C)$, con $f = 100 \text{ Hz}$, $E_{\text{SW}} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{\text{ad}O} = 0.1 \text{ cm}$, $K_{\text{eq}} = 0.1$. Las curvas fueron calculadas variando f de 10 a 1000 Hz, con $k_s = 1 \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{chem}} / \text{s}^{-1} = 1$ (a) y 10^4 (b).

Volviendo al análisis de la Figura IV-34, las reacciones con $\log(K_C) > 0$ y $K_{eq} = 0.1$ corresponden a reacciones químicas que se encuentran en la región cuasi-lábil. En consecuencia, el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ se ve afectado por la contribución simultánea de k_{chem} , k_s y K_{eq} . Aunque el valor de K_{eq} no depende de f , la contribución de k_{chem} a $\Delta\Psi_p$ está condicionada por el valor de K_{eq} . Por lo tanto, una reacción química precedente con $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ tendrá un efecto muy bajo en reacciones con $K_{eq} = 1$, pero modificará significativamente la forma de $\Delta\Psi$ si $K_{eq} = 0.1$. Además, aunque el máximo cuasi-reversible se puede observar para sistemas con $\log(K_C) > 0$ en la superficie de la Figura IV-34, no se puede detectar cuando los cálculos se realizan variando el valor de f , curva (b). Esta complicación no se observó en un estudio previo en el que la reacción química precedente involucraba sólo especies solubles [9,27].

La superficie de la Figura IV-35 muestra la dependencia de E_p con respecto a $\log(K_S)$ y $\log(K_C)$, calculada para un único valor de f y variando k_s y k_{chem} . En la parte posterior de esta superficie se observa una región plana, correspondiente a reacciones de electrodo reversibles precedidas por etapas químicas lentas. En esa región el valor de E_p es constante y el efecto de la etapa química sobre E_p no se puede observar siempre que $\log(K_C) < 1$. De hecho, bajo esta última condición el efecto de la etapa química no se observa, independientemente de k_s . Por lo tanto, la dependencia de E_p respecto de $\log(K_S)$ es la misma que la descrita para un sistema equivalente sin una etapa química precedente [4,7,20]. Por lo general, el comportamiento de E_p en función de k_s para un sistema que involucra reactivos adsorbidos se estudia empleando la relación entre k_s y f (o la velocidad de barrido en CV) para obtener una variable adimensional. Sin embargo, en el caso particular de especies adsorbidas, el comportamiento esperado de E_p depende de cuál de estos dos parámetros (k_s o f) se varía. Aunque experimentalmente sólo es posible variar f , en el caso de estudios teóricos es más simple variar k_s para un solo valor de f . El recuadro de la Figura IV-35 muestra una vista ampliada de las curvas calculadas para diferentes f y la superficie obtenida variando k_s . Es importante notar que la diferencia entre la superficie y las curvas es significativa para el caso de reactivos inertes, curva (a), mientras que el ajuste entre ambos cálculos es casi perfecto para reactivos cuasi-lábiles, curva (b). La discrepancia entre los datos de la curva (a) y la

superficie ha sido atribuida al efecto de f en la adsorción de las especies. Se ha llegado a esta conclusión porque la contribución de las especies adsorbidas a los perfiles de SWV es menos importante cuando la etapa química de un mecanismo $C_{(ads)}E_{(sol)}$ se encuentra en la región cuasi-lábil, ver Figuras IV-30 y IV-31. Además, es bien sabido que la variación de k_s o de f no afecta la dependencia de E_p con respecto a $\log(k_s f^{-1/2})$ cuando el mecanismo de reacción es $C_{(sol)}E_{(sol)}$ [9,27]. Entonces, se define un nuevo parámetro adimensional para evaluar el efecto de K_{adO} sobre la respuesta voltamperométrica, ecuación IV-113.

$$K_A = K_{adO} (fD^{-1})^{1/2}$$

IV-113

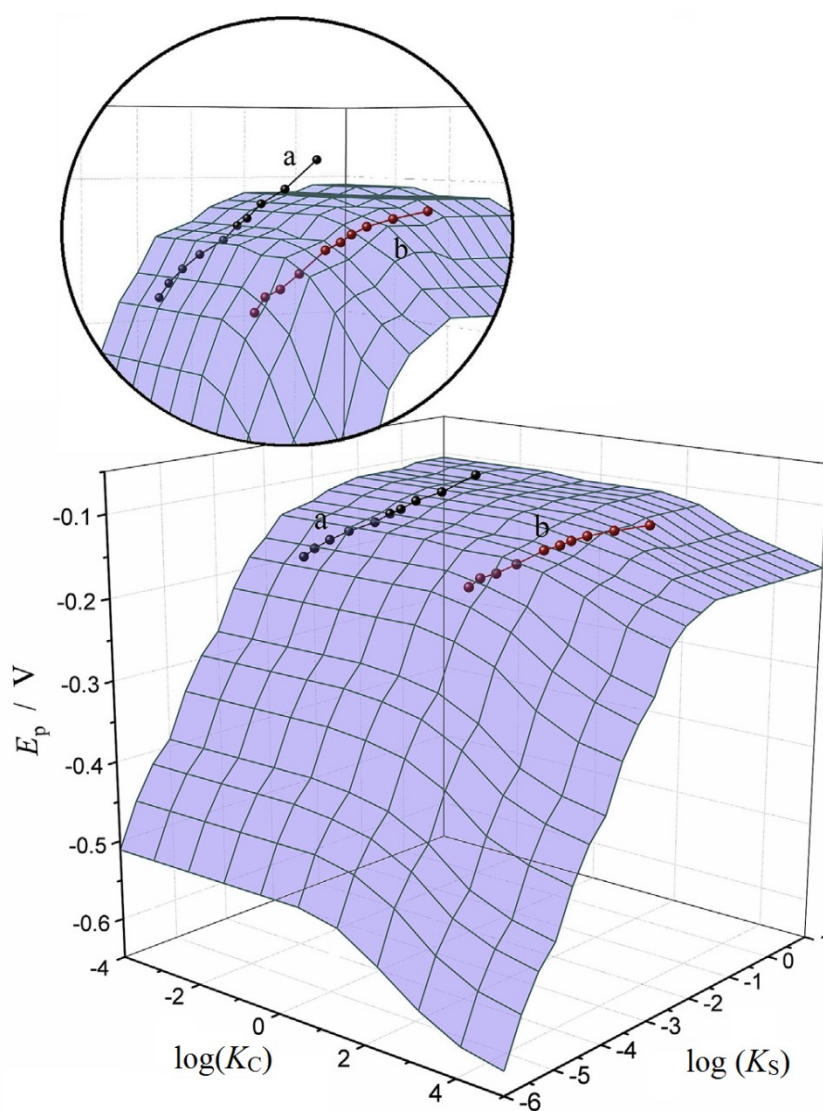


Figura IV-35: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_S)$ y $\log(K_C)$, con $f = 100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.1$ cm, $K_{eq} = 0.1$. Las curvas fueron calculadas variando f de 10 a 1000 Hz, con $k_s = 1$ s $^{-1}$ y $k_{chem} / s^{-1} = 1$ (a) y 10^4 (b).

La Figura IV-36 muestra el efecto de $\log(K_S)$ y $\log(K_A)$ sobre el valor de $\Delta\Psi_p$. El comportamiento de $\Delta\Psi_p$ es muy similar al descrito en la Figura IV-34. En la parte posterior de la Figura IV-36, es decir, para el caso en el que $\log(K_A) < 1$, la dependencia de $\Delta\Psi_p$ se asemeja a la de un sistema controlado principalmente por difusión, mientras que en el lado frontal se puede observar que el máximo cuasi-reversible indica la presencia de reactivos adsorbidos. La disminución de K_{adO} aumenta el efecto de difusión sobre la respuesta voltamperométrica. Es importante tener en cuenta que las curvas calculadas para diferentes valores de f encajan muy bien con la superficie. Además, el máximo cuasi-reversible no se puede observar para sistemas con $K_{eq} = 0.1$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, y $K_{adO} < 10 \text{ cm}$. Esto se debe a que el máximo cuasi-reversible es una característica de las reacciones con reactivos adsorbidos electroactivos simples, que se puede lograr cuando la reacción química precedente es no lábil. La reacción química se debe encontrar en una región con $K_{eq} > 10$ para poder observar el máximo cuasi-reversible.

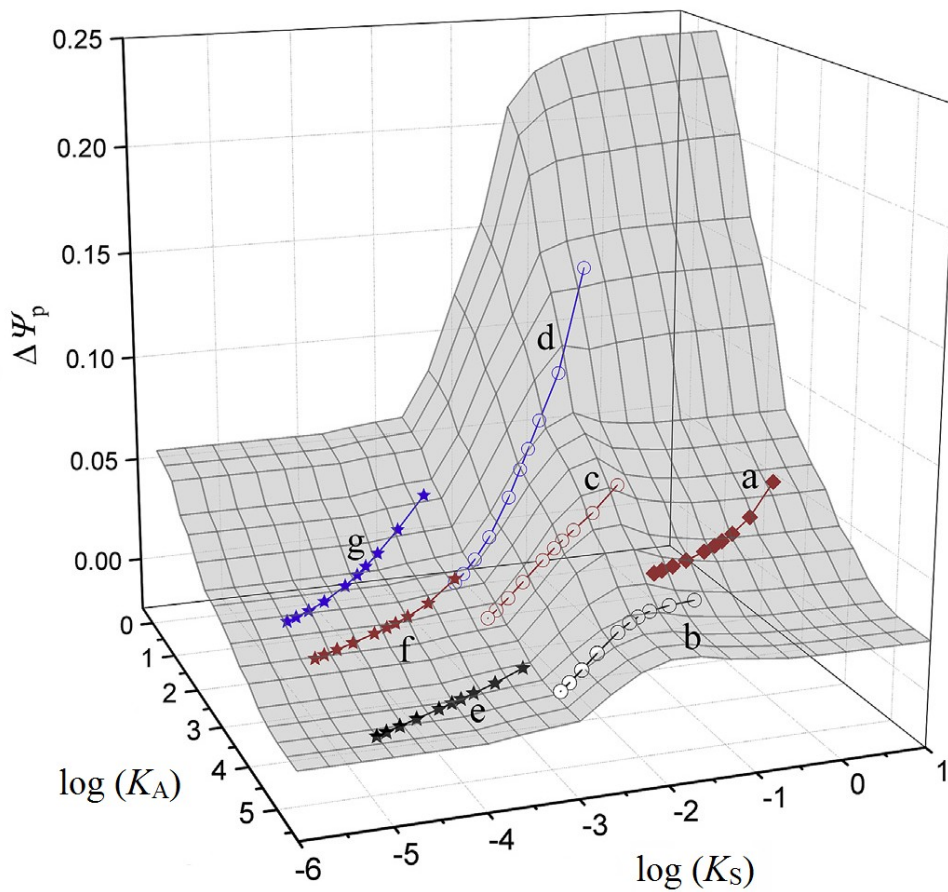


Figura IV-36: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_S)$ y $\log(K_A)$, con $f = 100 \text{ Hz}$, $E_{SW} = 50 \text{ mV}$, $dE = 5 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K_{eq} = 0.1$. Las curvas fueron calculadas variando f de 10 a 1000 Hz, con $(k_s, K_{adO}) = (10^2, 10^{-1})$ (a), $(1, 10)$ (b), $(1, 10^{-1})$ (c), $(1, 10^{-2})$ (d), $(10^{-2}, 10)$ (e), $(10^{-2}, 10^{-1})$ (f), y $(10^{-2}, 10^{-2})$ (g).

La Figura IV-37 muestra una superficie donde se analiza el comportamiento de E_p en función de $\log(K_S)$ y $\log(K_A)$, para $f = 100$ Hz. Las curvas exhiben la dependencia de E_p para valores específicos de K_{ad_0} y diferentes valores de f . Aunque la superficie describe aproximadamente la dependencia de E_p respecto de f , en el recuadro se pueden observar discrepancias importantes entre curvas y superficie. Esas diferencias pueden implicar variaciones que oscilan entre 5 y 40 mV para cada comportamiento calculado de E_p . Además, la mayoría de las curvas en la Figura IV-37 no muestra una dependencia lineal de E_p con $\log(K_S)$ debido al efecto de la reacción química precedente. Como se dijo anteriormente, desde el punto de vista experimental, sólo es posible variar el valor de f . En consecuencia, aunque los datos de la superficie proporcionan una descripción general del comportamiento esperado, son sólo una aproximación de la dependencia esperada de E_p con f . En este sentido, se sugiere centrar los análisis mecanísticos en la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_S)$ donde se han observado mejores ajustes entre las curvas en que se varía f y la superficie calculada a un valor de f constante.

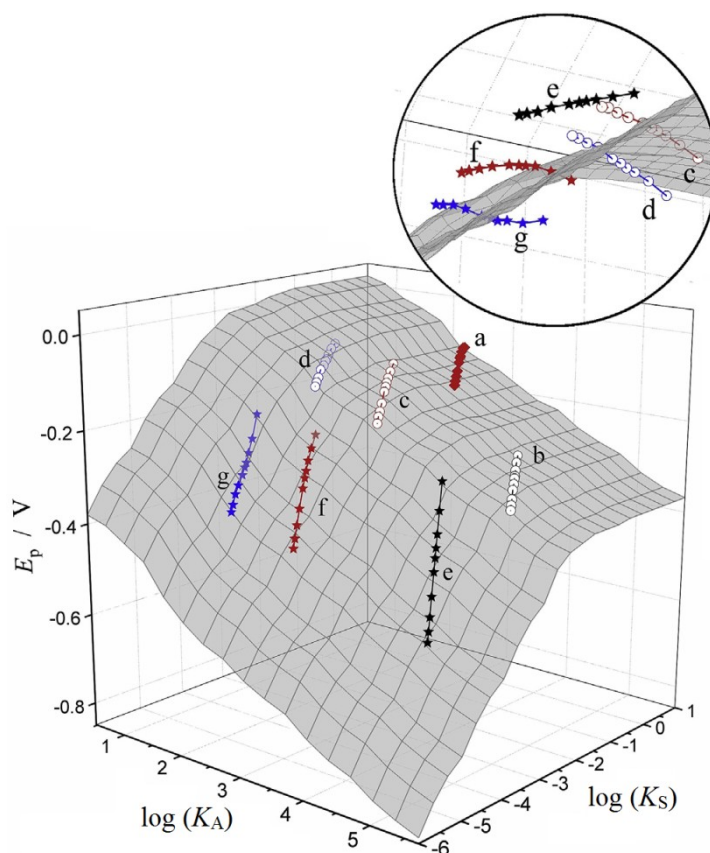


Figura IV-37: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_S)$ y $\log(K_A)$, con $f = 100$ Hz, $E_{sw} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $k_{chem} = 10^4$ s $^{-1}$, $K_{eq} = 0.1$. Las curvas fueron calculadas variando f de 10 a 1000 Hz, con $(k_s, K_{ad_0}) = (10^2, 10^{-1})$ (a), $(1, 10)$ (b), $(1, 10^{-1})$ (c), $(1, 10^{-2})$ (d), $(10^{-2}, 10)$ (e), $(10^{-2}, 10^{-1})$ (f), y $(10^{-2}, 10^{-2})$ (g).

IV.5 Mecanismo $E_{(ads)}C'$

A continuación, se presenta un modelo teórico para describir un proceso de electrodo acoplado a una reacción química catalítica, en la que el reactivo se adsorbe y el producto se libera a la solución [19]. Se asume que la reacción catalítica es químicamente irreversible. El mecanismo se describe por las siguientes ecuaciones:



El parámetro k_{cat} es la constante de velocidad directa homogénea de segundo orden de la reacción catalítica, ecuación IV-115. Aunque también se podría considerar la constante de velocidad inversa de la etapa catalítica, este supuesto aumentaría el número de variables a estudiar y sólo se han informado reacciones catalíticas irreversibles [10]. Ambas ecuaciones dependen de la segunda ley de Fick, de acuerdo al siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) - k'_{cat} c_R \quad IV-116$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) + k'_{cat} c_R \quad IV-117$$

Se asume que la especie Y está en exceso, por lo que su concentración es virtualmente constante durante el transcurso del experimento voltamperométrico. Por lo tanto, k'_{cat} es una constante de velocidad catalítica de pseudo primer orden definida como $k'_{cat} = k_{cat} c_Y^*$, donde c_Y^* es la concentración de Y en el seno de la solución. Las condiciones de contorno para este mecanismo se describen por las ecuaciones IV-118 a IV-125. A un tiempo inicial ($t = 0$) sólo la especie O se encuentra presente en la solución, y su concentración es igual a la del seno de la solución c_O^* . Además, una fracción de la especie O se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo, y su concentración superficial inicial está dada por $\Gamma_{O,ini}$.

$$t = 0, x \geq 0: \quad c_O + c_R = c_O^*; \quad \Gamma_{O,ini} = c_O^* K_{adO} \quad IV-118$$

$$c_R = c_R^* = 0: \quad IV-119$$

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indica la ecuación IV-120. En la superficie del electrodo ($x = 0$), el gradiente de concentración de las especies electroactivas se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo, y en el caso de la especie O , también con su concentración superficial, de acuerdo a las ecuaciones IV-122 y IV-123. La ecuación IV-122 indica que la corriente tiene dos contribuciones por parte de la especie O , una por difusión y otra por adsorción.

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_O \rightarrow c_O^*; \quad c_R^* \rightarrow 0 \quad IV-120$$

$$t > 0, x = 0: \quad \Gamma_O = c_O K_{adO} \quad IV-121$$

$$D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I(t)}{nFA} + \frac{d\Gamma_O}{dt} \quad IV-122$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I(t)}{nFA} \quad IV-123$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = k_s \exp[-\alpha \varphi(t)] \{ \Gamma_{O,x=0} - c_{R,x=0} r_s \exp[\varphi(t)] \} \quad IV-124$$

$$\varphi(t) = \frac{nF[E(t) - E^{0'}]}{RT} + \ln(K_{adO} r_s^{-1}) \quad IV-125$$

La ecuación IV-124 es la ecuación de Butler-Volmer, donde $r_s = 1$ cm es una constante auxiliar comúnmente introducida para unificar las unidades de las especies $O_{(ads)}$ y $R_{(sol)}$ [4-7]. La ecuación IV-125 corresponde a la función de sobrepotencial adimensional, que contempla la influencia de los procesos de adsorción en el mismo.

La resolución de las ecuaciones IV-116 y IV-117 con el conjunto sugerido de condiciones de contorno, determina las funciones para las concentraciones en la superficie, y la forma en que tiene lugar la reacción de electrodo. Esta resolución se

obtiene mediante transformadas de Laplace. Sin embargo, antes de entrar en el dominio de Laplace, es necesario introducir el ya bien conocido cambio de variables [10]:

$$\phi = c_O + c_R \quad IV-126$$

$$\theta = c_R \exp(k'_{\text{cat}} t) \quad IV-127$$

Por lo tanto, se obtiene un nuevo conjunto de ecuaciones en términos de las variables ϕ y θ [10]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \quad IV-128$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) \quad IV-129$$

$$D \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = + \frac{d\Gamma_O}{dt} \quad IV-130$$

$$D \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{I_{(t)} \exp(k'_{\text{cat}} t)}{nFA} \quad IV-131$$

Estas ecuaciones son luego transformadas al dominio de Laplace, donde se evalúan las condiciones de contorno. A continuación, se expresan las ecuaciones en función de las variables c_O y c_R , y finalmente se regresa al espacio temporal. Al igual que como se presentó en las secciones anteriores, se emplea el método de integración numérica de Nicholson y Olmstead [11] para resolver las ecuaciones. De esta manera se obtienen las funciones que describen cómo evolucionan en el tiempo las concentraciones de las especies electroactivas c_O y c_R en la superficie del electrodo:

$$c_{O_{x=0}} = c_O^* - (\beta K_{\text{ad}_O})^{-1} \sum_{j=1}^m \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{R}_{(i)} - a(\beta K_{\text{ad}_O})^{-1} D^{1/2} \sum_{j=1}^m \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{P}_{(i)} \quad IV-132$$

$$c_{R_{x=0}} = \sum_{j=1}^m \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{P}_{(i)} \quad IV-133$$

donde $\beta = a^2 - k'_{\text{cat}}$, $\mathbb{R}_{(i)} = \left[\exp[\beta\delta i] \operatorname{erfc}[a(\delta i)^{1/2}] - \exp[\beta\delta(i-1)] \operatorname{erfc}[a(\delta(i-1))^{1/2}] \right]$, $\mathbb{P}_{(i)} = \rho \left[\operatorname{erf}[(k'_{\text{cat}}\delta i)^{1/2}] - \operatorname{erf}[(k'_{\text{cat}}\delta(i-1))^{1/2}] \right]$, $\rho = (Dk'_{\text{cat}})^{-1/2}$, $i = m - j + 1$. La expresión adimensional $a(\delta)^{1/2}$ representa la relación entre la transferencia de masa, la adsorción de la especie electroactiva y la escala de tiempo del experimento, mientras que la expresión $\beta\delta$ considera también el efecto de la reacción catalítica.

Luego, se reemplazan las ecuaciones IV-132 y IV-133 en la ecuación de Butler-Volmer para obtener la expresión que describe el comportamiento de la corriente respecto del potencial aplicado:

$$\begin{aligned} \frac{I_{(m)}}{nFA} = & \left\{ \Gamma_{O,ini} - \beta^{-1} \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{R}_{(i)} \right. & \text{IV-134} \\ & - \left[a\beta^{-1}D^{-1/2} + r_s \exp[\varphi_{(m)}] \right] \sum_{j=1}^{m-1} \frac{I_{(j)}}{nFA} \mathbb{P}_{(i)} \left. \right\} \left\{ \exp[\alpha\varphi_{(m)}] k_s^{-1} \right. \\ & \left. + \beta^{-1} \mathbb{R}_{(1)} + \left[a\beta^{-1}D^{-1/2} + r_s \exp[\varphi_{(m)}] \right] \mathbb{P}_{(1)} \right\}^{-1} \end{aligned}$$

IV.5.1 Análisis por CV

En CV la corriente se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}RT}{nFA\Gamma_{O,ini}vF} \quad \text{IV-135}$$

y la ecuación IV-134 queda expresada de la siguiente manera:

$$\Psi_{(m)} = \left\{ \varepsilon - \beta^{-1} \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \mathbb{R}_{(i)} - \zeta \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{(j)} \mathbb{P}_{(i)} \right\} \left\{ \sigma + \beta^{-1} \mathbb{R}_{(1)} + \zeta \mathbb{P}_{(1)} \right\}^{-1} \quad \text{IV-136}$$

donde $\varepsilon = RT(vF)^{-1}$, $\sigma = \exp[\alpha\varphi_{(m)}] k_s^{-1}$ y $\zeta = a\beta^{-1}D^{-1/2} + r_s \exp[\varphi_{(m)}]$. A continuación se presenta el análisis del mecanismo, realizado con la ecuación IV-136, y empleando un valor de $q = 12$.

En la Figura IV-38 se muestran perfiles voltamperométricos con distinta velocidad de transferencia de carga, curvas (a – c), y que además han sido obtenidos para distintos valores de k'_{cat} , Figuras IV-38 (A – D). En primer lugar, resalta la presencia del máximo cuasi-reversible, característico de procesos que involucran especies adsorbidas. Este máximo se puede observar cuando $k'_{cat} \leq 10 \text{ s}^{-1}$, Figuras IV-38 (A – C), por encima de ese valor la presencia del máximo queda enmascarada por la reacción catalítica. Los perfiles en la Figura IV-38 (A) no cambian si el sistema presenta valores de $k'_{cat} < 0.1 \text{ s}^{-1}$, y bajo estas condiciones las respuestas son equivalentes a las observadas para un simple proceso de transferencia de carga donde uno de sus reactivos se encuentra adsorbido. A medida que aumenta el aporte por la reacción catalítica, Figura IV-38 (B), la corriente de reducción no cae a cero después del pico, sino que se mantiene en un valor constante, dado por el efecto de la etapa catalítica, que aporta especies O . Esto contribuye también a un aumento en la corriente de oxidación. Para valores mayores de k'_{cat} , los perfiles voltamperométricos son de forma sigmoidea y su valor crece en gran medida debido al aporte de la reacción catalítica. En la Figura IV-38 (C) se puede observar que los valores que alcanzan las corrientes al final del barrido de reducción son idénticos entre sí, indistintamente del grado de reversibilidad del proceso de electrodo. En otras palabras, se puede decir que el valor de la corriente límite Ψ_{lim} depende de k'_{cat} , pero no de k_s . Bajo estas condiciones, el valor de k_s sólo influye en el desplazamiento de los perfiles hacia potenciales más negativos a medida que disminuye su valor. Existe una dependencia lineal entre el valor de Ψ_{lim} y k'_{cat} (no mostrado).

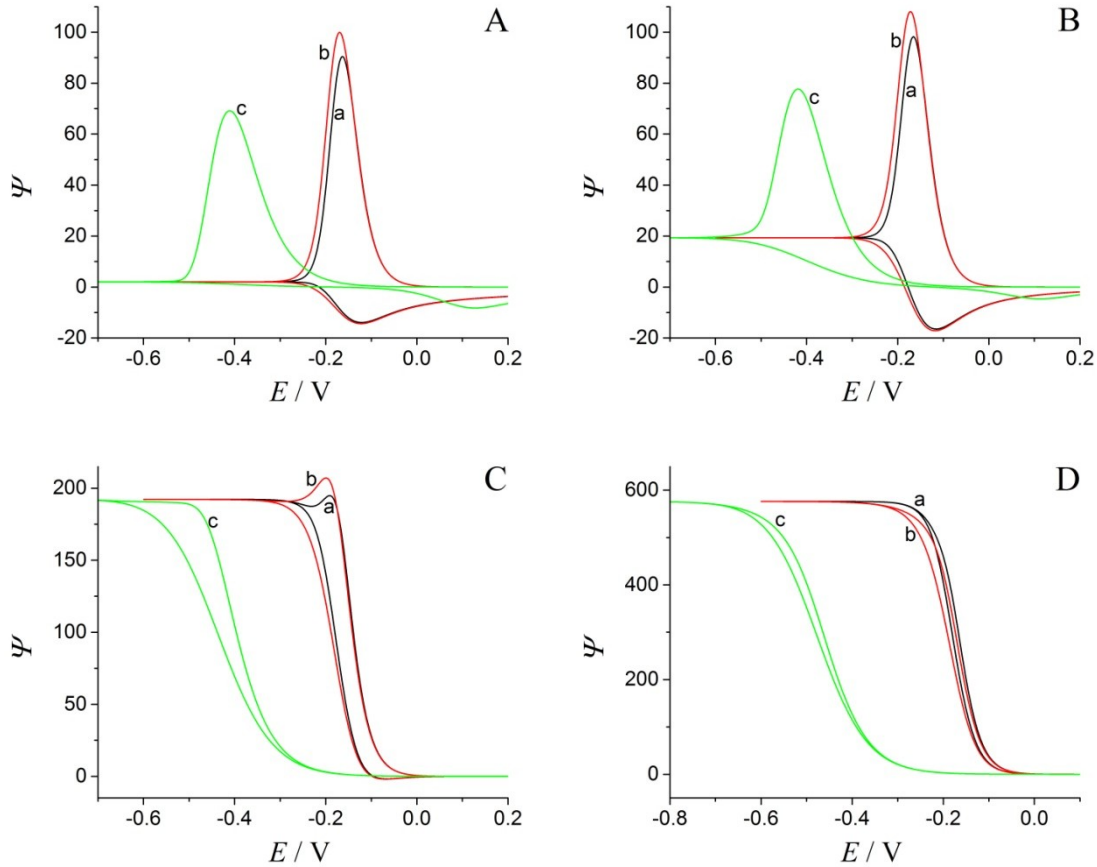


Figura IV-38: Perfiles teóricos $\Psi - E$, para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.3 \text{ cm}$, $k'_{cat} / \text{s}^{-1} = 10^{-1}$ (A), 1 (B), 10 (C), 30 (D), y $k_s / \text{s}^{-1} = 10^3$ (a), 1 (b), 10^{-3} (c).

IV.5.2 Análisis por SWV

La corriente se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}}{nFA\Gamma_{O,inf}} \quad \text{IV-137}$$

La expresión para la corriente es igual a la ecuación IV-136, pero con $\varepsilon = f^{-1}$. Para los cálculos se emplea un valor de $q = 50$. Este número de subintervalos de tiempo garantiza un error numérico inferior al 0.5 % [28].

Por lo general, el análisis de SWV se centra en el comportamiento de la corriente diferencial $\Delta\Psi$ con respecto a distintos parámetros experimentales disponibles, como f y E_{SW} . Sin embargo, existe información relevante en los perfiles voltamperométricos de las componentes directa (Ψ_d) e inversa (Ψ_i) de corriente.

La Figura IV-39 muestra voltamperogramas teóricos calculados para reacciones con procesos de electrodo correspondientes a sistemas con velocidad de

transferencia de carga reversible, cuasi-reversible e irreversible. Las curvas (A) están relacionadas con sistemas con una constante de velocidad catalítica baja, mientras que la forma sigmoidea de las curvas (F) evidencia la prevalencia del proceso catalítico en toda la reacción electroquímica. Las curvas calculadas con $k'_{\text{cat}} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ tienen básicamente la misma forma que las curvas (A). Por lo tanto, el efecto de una reacción catalítica con $k'_{\text{cat}} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ sería insignificante desde el punto de vista experimental y sólo podría detectarse a partir de resultados teóricos. La existencia de un proceso catalítico acoplado produce un incremento en los valores absolutos de Ψ_d y Ψ_i , medidos alrededor de 0.2 V después del pico voltamperométrico, ver flechas en la Figura IV-39. Aunque esta variación de la corriente en la región del límite catódico es insignificante para el caso de $k'_{\text{cat}} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, se vuelve bastante significativa para $k'_{\text{cat}} > 10 \text{ s}^{-1}$. Cuando se estudian sistemas que involucran especies adsorbidas mediante SWV, la corriente muestreada en el límite catódico es típicamente 0 A [4-8,22]. Esto se debe a que el reactivo adsorbido se consume por completo en el momento en que se muestrea la corriente, mientras que el producto no reacciona significativamente a esos potenciales. Para el esquema de reacción descrito por las ecuaciones IV-114 y IV-115, la concentración superficial y el gradiente de concentración de la especie O se ven afectados por el proceso catalítico. Dado que la corriente en el límite catódico es comúnmente controlada por la difusión de los reactivos involucrados, esa corriente se ha denominado corriente límite del sistema Ψ_{lim} . Sin embargo, en este tipo de reacciones, es importante notar que el valor de Ψ_{lim} depende más de k'_{cat} que de D . El comportamiento de Ψ_{lim} puede estudiarse a partir de una gráfica de las componentes Ψ_d y Ψ_i , pero no de la respuesta voltamperométrica de $\Delta\Psi$. En este sentido, los voltamperogramas de $\Delta\Psi$ correspondientes a las diferentes situaciones presentadas en la Figura IV-39 consisten en curvas en forma de campana que ocultan la mayor parte de la información mecanística asociada con el sistema (no mostrado).

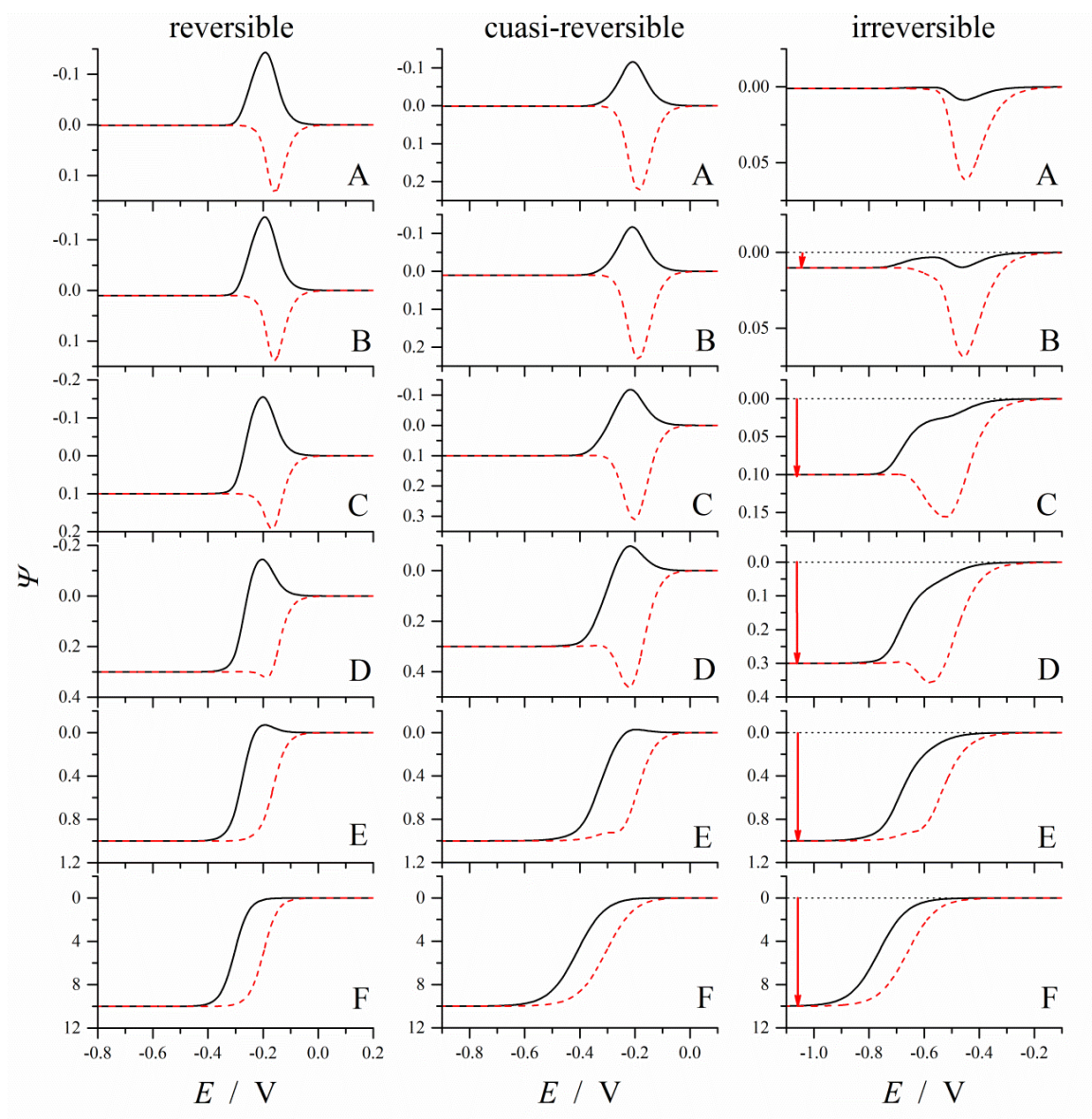


Figura IV-39: Perfiles teóricos Ψ - E calculados para $f=100$ Hz, $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.3$ cm, $k_s / s^{-1} = 10^3$ (reversible), 1 (cuasi-reversible) y 10^{-3} (irreversible), y $k'_{cat} / s^{-1} = 10^{-1}$ (A), 1 (B), 10 (C), 30 (D), 10^2 (E), y 10^3 (F).

Los voltamperogramas calculados para $k'_{cat} > 300$ s⁻¹ exhiben formas sigmoideas similares a las de las curvas (F). Bajo estas condiciones, el potencial de inicio está controlado por k_s y el valor de Ψ_{lim} cambia proporcionalmente con el valor de k'_{cat} (ver las flechas incluidas para el caso irreversible), al igual que se observaba en CV. Las curvas (A) muestran que la corriente límite observada a potenciales muy negativos es nula cuando la reacción de catálisis es muy baja. Este comportamiento de Ψ_{lim} es típico de reacciones que involucran especies adsorbidas [4,6,22]. Dado que la corriente está condicionada por la cantidad de especies adsorbidas, Ψ_{lim} se vuelve nula cuando las especies adsorbidas se consumen

totalmente. Sin embargo, cuando la reacción catalítica libera especies oxidadas cerca de la superficie del electrodo, el valor de Ψ_{lim} aumentará en función de k'_{cat} , ver curvas (B – F). Excepto en estas condiciones en las que la reacción catalítica libera especies oxidadas cerca de la superficie del electrodo, la contribución del término difusivo sólo es evidente cuando la constante de adsorción es muy baja (no mostrado).

Aunque el efecto de k'_{cat} se observa más fácilmente para reacciones irreversibles, el análisis de la corriente límite muestra que este valor es independiente de la velocidad de transferencia de carga electroquímica. Del análisis de Ψ_{lim} versus los efectos de k'_{cat} y f , se encuentra que esta corriente adimensional límite depende linealmente de ambos parámetros. La ecuación obtenida de un conjunto de regresiones lineales es: $|\Psi_{lim}| = k'_{cat} f^{-1}$. Este resultado difiere del obtenido para las curvas de CV de un sistema sin especies adsorbidas donde se encontró que Ψ_{lim} depende de la raíz cuadrada de k'_{cat} [29,30].

Los valores de corriente observados en la Figura IV-39 muestran que, cuando la contribución catalítica es baja, las mayores corrientes corresponden a reacciones cuasi-reversibles, mientras que las menores pertenecen a procesos de transferencia de carga irreversibles, curvas (A) y (B). Mientras que, cuando la contribución catalítica es muy alta todos los perfiles presentan el mismo valor de Ψ_{lim} . En este conjunto de voltamperogramas las curvas rojas corresponden a la Ψ_d y las negras a Ψ_i . Como resultado, la corriente máxima neta $\Delta\Psi_p$ mostrará valores máximos cuando se grafique en función de f , para reacciones con transferencia de carga en el rango cuasi-reversible. Este último resultado es conocido para las reacciones electroquímicas que involucran reactivos adsorbidos, donde $\Delta\Psi_p$ desarrolla el llamado máximo cuasi-reversible [7,8]. Aunque este máximo puede usarse para estimar el valor de k_s , no puede observarse para cada reacción con especies adsorbidas, Figuras IV-39 (D) y (F). En este sentido, es importante asignar un mecanismo de reacción para el sistema experimental, luego comparar curvas teóricas y experimentales, y finalmente estimar la constante de velocidad de transferencia de carga a partir de la posición del máximo cuasi-reversible.

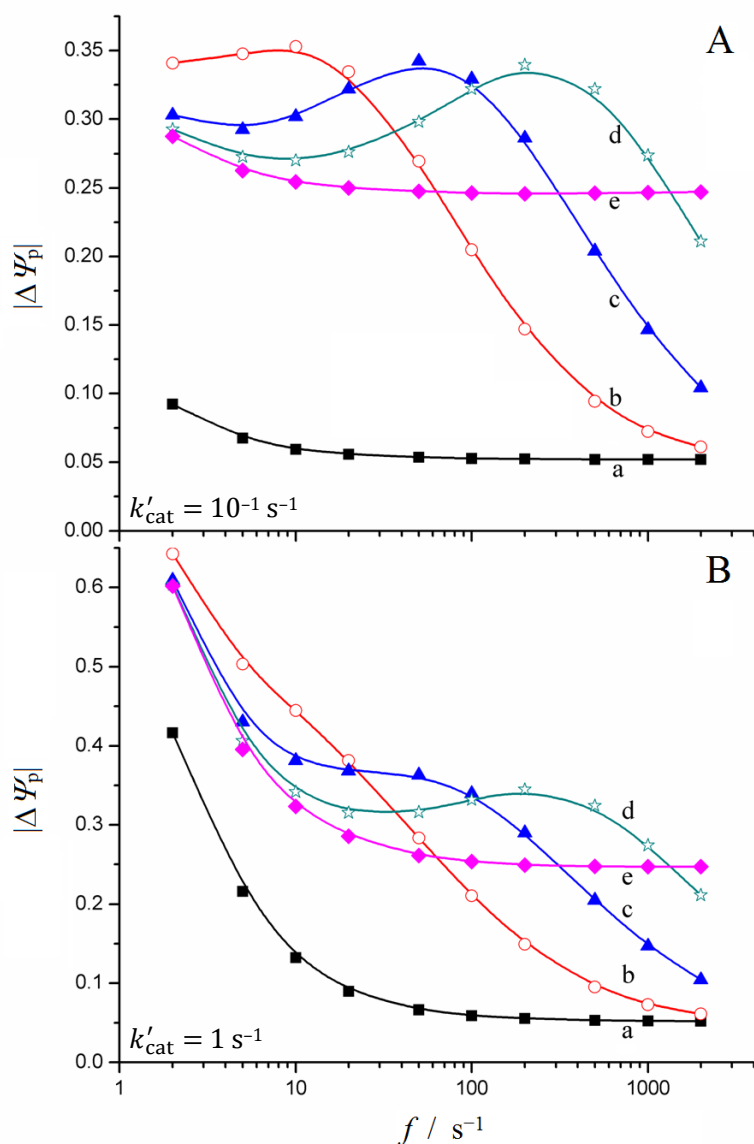


Figura IV-40: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de f para sistemas con $k'_{cat} / s^{-1} = 10^{-1}$ (A), 1 (B). Las curvas fueron calculadas para $E_{SW} = 50$ mV, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{adO} = 0.3$ cm, $k_s / s^{-1} = 10^{-3}$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 3 (d), 10^3 (e).

La Figura IV-40 muestra la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de f . Las curvas (a) han sido calculadas para sistemas con transferencia de carga irreversible, mientras que las curvas (e) corresponden a procesos electroquímicos reversibles. Aunque se espera que en estas dos situaciones las corrientes netas adimensionales permanezcan constantes con la escala de tiempo, esta aseveración es correcta sólo para el caso de reacciones catalíticas muy lentas donde $k'_{cat} < 0.1$ s⁻¹, Figura IV-40 (A). Claramente, para casi cualquier valor de k_s el valor de $\Delta\Psi_p$ puede mostrar una variación significativa dependiendo de la contribución catalítica. La presencia de la reacción catalítica aumenta el valor de $\Delta\Psi_p$ calculado para los valores más bajos de

f , Figuras IV-40 (A) y (B). El valor de f correspondiente al máximo cuasi-reversible (f_{\max}) puede estudiarse para reacciones con o sin una contribución mínima de la etapa catalítica. Más específicamente, el valor de f_{\max} no se ve afectado por k'_{cat} para sistemas con $k'_{\text{cat}} < 1 \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, por encima de este valor de k'_{cat} , la contribución catalítica dificultaría encontrar un máximo en la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de f , ver Figura IV-40 curvas (b – d). Por lo tanto, siempre que $k'_{\text{cat}} < 1 \text{ s}^{-1}$, será factible usar la ecuación: $f_{\max} = -1.16 + 51k_s^{1.25}$, para estimar k_s a partir del valor de f_{\max} . Para hacer esto, los experimentadores deberían disminuir la contribución de la reacción catalítica hasta observar que el valor de Ψ_{lim} se ha convertido en alrededor del 5 % de Ψ_d , ver Figura IV-39 (B). La contribución de la reacción catalítica podría minimizarse disminuyendo la concentración del catalizador, o eventualmente variando el pH de la solución.

La variación de f no sólo afecta a la cinética aparente de la reacción de transferencia de carga, sino también a la del proceso catalítico. Para comprender el efecto de f sobre la cinética de este sistema electroquímico, es necesario evaluar el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ en función de los logaritmos de k_s y k'_{cat} , Figura IV-41. Se definen dos parámetros adimensionales a este fin, ecuación IV-138. En la Figura IV-41 se presentan dos análisis diferentes. La malla muestra la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de los valores de $\log(K_S)$ y $\log(K'_C)$ para voltamperogramas calculados para $f = 100 \text{ Hz}$ y donde se han variado los valores de k_s y k'_{cat} , mientras que las curvas muestran el comportamiento de $\Delta\Psi_p$ para un conjunto de valores seleccionados de k_s y k'_{cat} donde se cambia f de 2 a 2000 Hz. En consecuencia, los datos utilizados para la malla corresponden a un conjunto de diferentes reacciones de electrodos (es decir, el análisis de sistemas con diferentes valores de k_s y k'_{cat}), mientras que cada curva muestra el comportamiento que correspondería a la reacción de electrodo de una dada especie (es decir, la variación de f para un sistema con valores constantes de k_s y k'_{cat}).

$$K_S = k_s f^{-1};$$

$$K'_C = k'_{\text{cat}} f^{-1}$$

IV-138

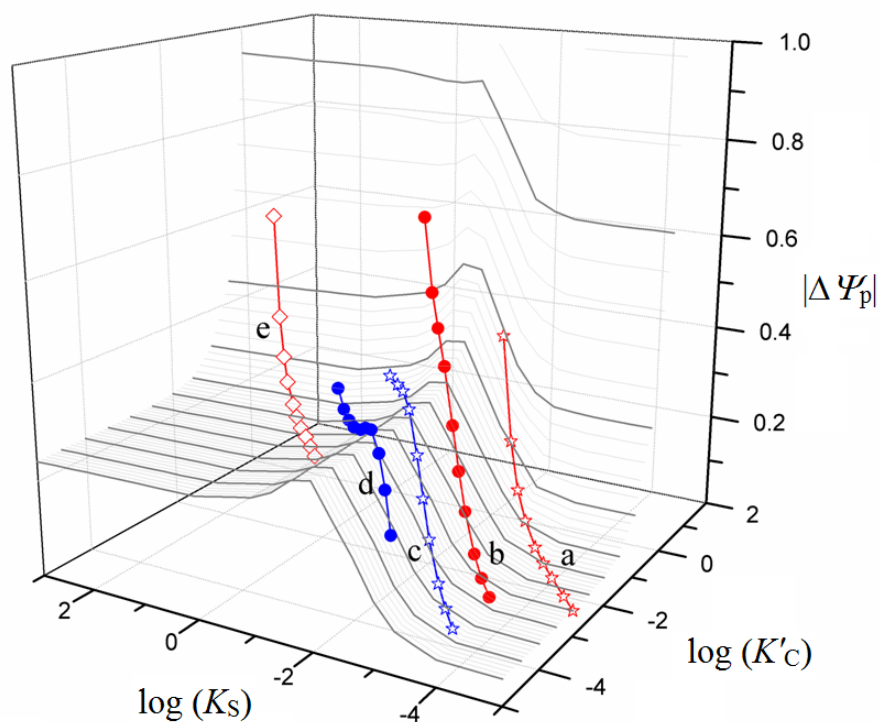


Figura IV-41: Dependencia de $|\Delta\Psi_p|$ respecto de $\log(K_S)$ y $\log(K'_C)$ para $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $dE = 5$ mV, $E_{SW} = 50$ mV, $f = 100$ Hz, $K_{ad_0} = 0.3$ cm. Las curvas (a – e) se calcularon variando f de 2 a 2000 Hz, para $(k'_{cat}, k_s) = (1, 10^{-2})$ (a), $(1, 0.3)$ (b), $(10^{-1}, 0.3)$ (c), $(10^{-1}, 3)$ (d), $(1, 300)$ (e). Otros parámetros son los mismos de la superficie.

Siempre que la contribución catalítica sea relativamente baja, $\log(K'_C) < -1$, la superficie indicará que el valor de $\Delta\Psi_p$ no depende de f para reacciones reversibles, $\log(K_S) > 1$, ni para reacciones irreversibles, $\log(K_S) < -4$. Además, podría considerarse que las reacciones cuasi-reversibles exhibirían un máximo cuando $\log(K'_C) < 0$. Por encima de este valor, el efecto del componente catalítico controlaría la forma de las curvas voltamperométricas y, por lo tanto, la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de f . Desafortunadamente, desde el punto de vista experimental, no es posible estimar k_s a partir del análisis de f_{max} si $k'_{cat} \geq 10$ s⁻¹. Esto se debe a que la variación de f cambia la velocidad aparente de las contribuciones catalíticas y voltamperométricas. Por lo tanto, la región donde se desarrolla el máximo cuasi-reversible es bastante limitada, ya que experimentalmente lo que habitualmente se puede analizar es la dependencia de $\Delta\Psi_p$ en función de f , y esta dependencia se mueve en una diagonal que cruza la superficie definida por $\log(K_S)$ y $\log(K'_C)$. Las curvas (b – d) de la Figura IV-41 corresponden a un conjunto de sistemas con constantes cinéticas que deberían

presentar el máximo cuasi-reversible. Sin embargo, resulta muy difícil notar este máximo en la curva (b).

Cuando existe una reacción química acoplada a un sistema electroquímico que involucra especies adsorbidas, no sólo la dependencia de $\Delta\Psi_p$ con respecto a f se vuelve más complicada de lo habitual, sino también la de E_p . La superficie de la Figura IV-42 muestra la dependencia de E_p respecto de los valores de $\log(K_S)$ y $\log(K'_C)$ para voltamperogramas calculados con $f = 100$ Hz. Las curvas (a - e) muestran el comportamiento de E_p para un conjunto de perfiles voltamperométricos calculados cuando f cambia de 2 a 2000 Hz. Debe notarse que los ejes de la Figura IV-42 están rotados con respecto a la Figura IV-41.

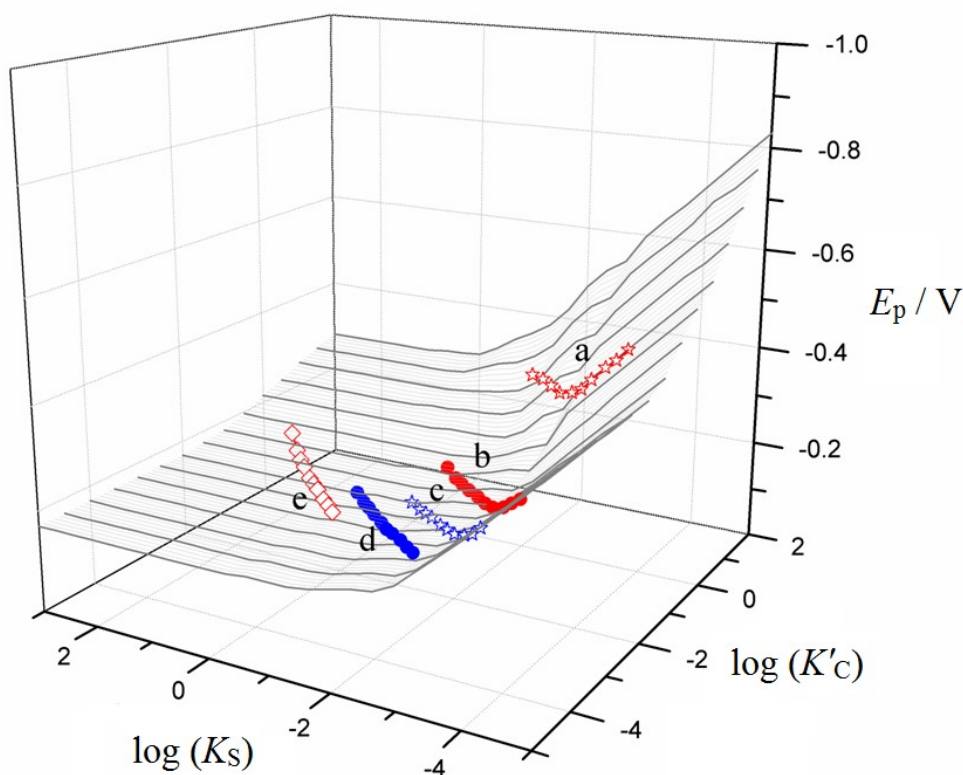


Figura IV-42: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_S)$ y $\log(K'_C)$ para $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $dE = 5$ mV, $E_{SW} = 50$ mV, $f = 100$ Hz, $K_{ad0} = 0.3$ cm. Las curvas (a - e) se calcularon variando f de 2 a 2000 Hz, para $(k'_{cat}, k_s) = (1, 10^{-2})$ (a), $(1, 0.3)$ (b), $(10^{-1}, 0.3)$ (c), $(10^{-1}, 3)$ (d), $(1, 300)$ (e). Otros parámetros son los mismos de la superficie.

Nuevamente los datos utilizados para la malla corresponden a un conjunto de diferentes reacciones de electrodo (análisis de sistemas con diferentes valores de k_s y k'_{cat}), mientras que cada curva muestra el comportamiento de una sola reacción de electrodo (variación de f para un sistema con valores constantes de k_s y k'_{cat}). La región plana situada en la parte inferior de esta gráfica 3D corresponde a sistemas

con reacciones de transferencia de carga reversible y baja constante de velocidad catalítica. Bajo esta condición, el valor de E_p será constante para sistemas con transferencia de carga reversible y con $k'_{cat} < 0.1 \text{ s}^{-1}$. Por el contrario, en la parte posterior de la Figura IV-42 hay una región correspondiente a reacciones electroquímicas reversibles con contribución catalítica muy significativa. Los valores de E_p de estos sistemas cambian $(-35 \pm 5) \text{ mV dec}^{-1}$ si $k'_{cat} > 10 \text{ s}^{-1}$. Finalmente, en el lado frontal de la Figura IV-42, hay una región donde el valor de E_p cambia $(105 \pm 5) \text{ mV dec}^{-1}$. Esta última región corresponde a reacciones electroquímicas irreversibles con baja contribución catalítica, es decir, $k'_{cat} < 0.1 \text{ s}^{-1}$.

Es difícil establecer otras dependencias lineales de E_p con f cuando $k'_{cat} > 0.1 \text{ s}^{-1}$. Como se puede observar en las curvas (a - e) de la Figura IV-42, el comportamiento de E_p en función de f puede ser muy diferente. Estas variaciones pueden ser lineales o no, dependiendo de los valores de k'_{cat} y k_s . La contribución catalítica disminuye con el incremento de f , mientras que la reversibilidad aparente de la reacción de transferencia de carga hace lo contrario. Como resultado, el valor de E_p puede disminuir para una escala de tiempo dada y luego aumentar, curvas (a - c).

De acuerdo a los cálculos realizados para este modelo, la variación de K_{adO} entre 0.1 y 100 cm no cambia los valores de $\Delta\Psi_p$ ni los de f_{max} [4]. Con respecto a la dependencia de E_p en función de K_{adO} , este comportamiento está dado por la ecuación IV-125 [7,8]. Sin embargo, debe considerarse que la constante de adsorción corresponde a una isoterma lineal donde ha sido desestimada cualquier clase de interacción entre las especies adsorbidas.

La Figura IV-43 muestra perfiles voltamperométricos calculados para reacciones reversibles, cuasi-reversibles e irreversibles en los que el valor de E_{SW} se ha variado entre 10 y 200 mV. Todos los perfiles fueron simulados con un valor de $k'_{cat} = 10 \text{ s}^{-1}$. Como resultado de esto, se ha encontrado el mismo valor de Ψ_{lim} para todos los voltamperogramas simulados. Aunque este debería ser el resultado esperado, después del análisis de la Figura IV-39 y de la ecuación de corriente límite ($|\Psi_{lim}| = k'_{cat}f^{-1}$), sigue siendo un resultado interesante porque confirma que el valor de Ψ_{lim} no depende de E_{SW} , ver flechas.

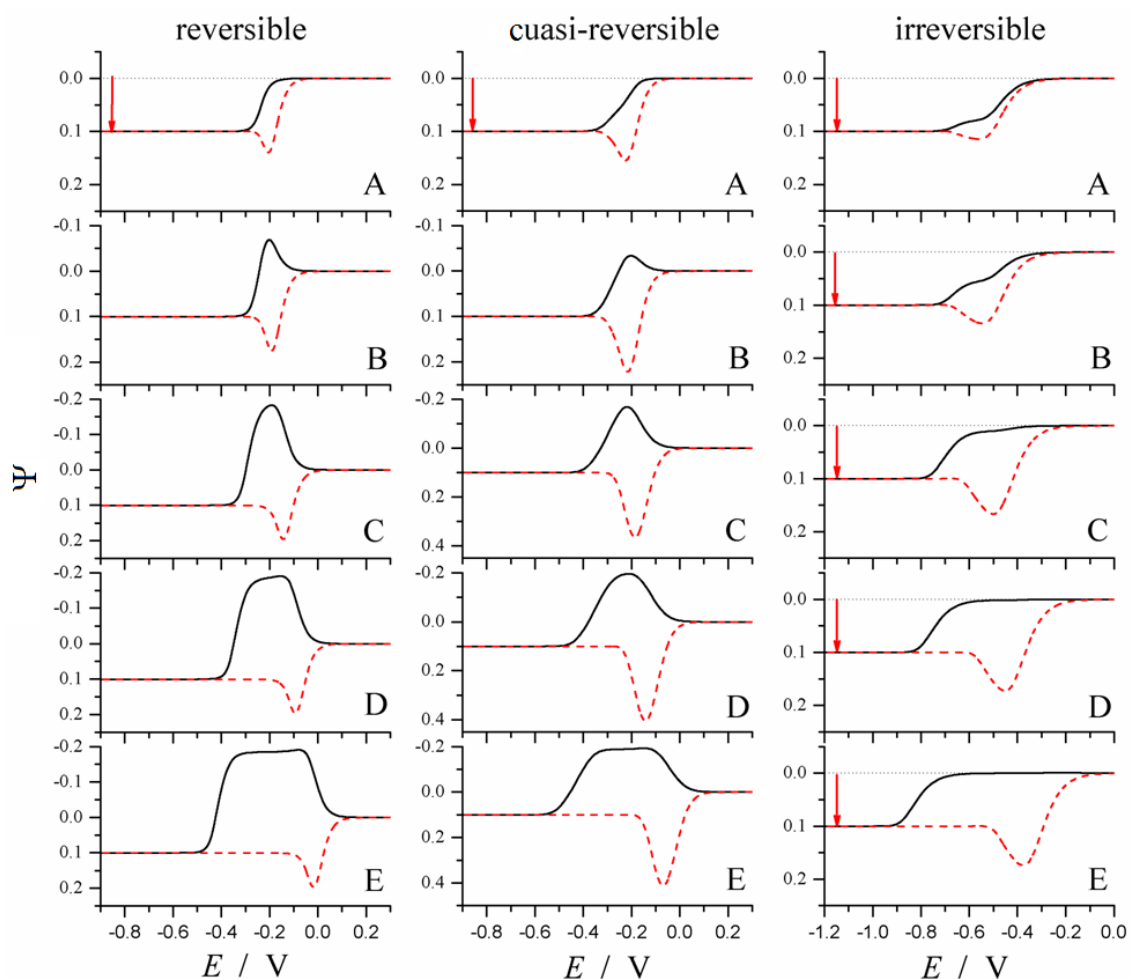


Figura IV-43: Perfiles teóricos Ψ - E calculados para $f=100$ Hz, $dE = 5$ mV, $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $K_{ad_0} = 0.3$ cm, $k_s / s^{-1} = 10^3$ (reversible), 1 (cuasi-reversible) y 10^{-3} (irreversible), $k'_{cat} = 10$ s $^{-1}$, $E_{sw} / mV = 10$ (A), 25 (B), 75 (C), 125 (D) y 200 (E).

Como se discutió anteriormente, la variación de f afecta la cinética aparente de las etapas química y electroquímica. Aunque la variación de E_{sw} también cambia la cinética y modifica el tamaño y la forma de las respuestas voltamperométricas, no afecta los parámetros cinéticos adimensionales K_s y K'_c del sistema. Las curvas (A) de la Figura IV-43 se trazaron usando la misma escala y se calcularon para $E_{sw} = 10$ mV, que es un valor bastante pequeño de amplitud de SWV. Como consecuencia de esto, y del efecto de la reacción catalítica, Ψ_d (línea roja de trazos) exhibe picos de diferente tamaño, mientras que Ψ_i (línea negra continua) no muestra ningún pico voltamperométrico. El proceso de adsorción es responsable de la forma de los picos observados para Ψ_d . Cuando están involucradas especies adsorbidas, los voltamperogramas de SWV pueden exhibir picos con formas similares a las de una curva gaussiana [4,7,8,22]. Este resultado depende de la

existencia de un reactivo adsorbido que libera uno o más productos solubles [6]. Dado que la presencia de una reacción catalítica produce un incremento en la corriente límite, el perfil de Ψ_d puede considerarse como la adición de una curva sigmoidea y una curva en forma de campana correspondientes a los procesos catalíticos y de adsorción, respectivamente. Las reacciones de transferencia de carga reversibles e irreversibles presentan curvas en forma de campana bastante pequeñas cuando se comparan con un proceso cuasi-reversible. Esto se debe a que la reacción de transferencia de carga es demasiado rápida o demasiado lenta con respecto a la escala de tiempo de la medición. En el caso de reacciones electroquímicas reversibles, la mayoría de las especies electroactivas se han consumido cuando se muestrea la corriente, mientras que las reacciones irreversibles son inherentemente muy lentas. Los picos más grandes de Ψ_d corresponden a reacciones electroquímicas cuasi-reversibles porque tienen la relación más adecuada entre la tasa de consumo de especies adsorbidas y la escala de tiempo del experimento.

IV.6 Mecanismo ECE

A continuación, se resuelven las ecuaciones para describir a una reacción de transferencia de carga seguida por una reacción química, y donde posteriormente ocurre una segunda reacción de transferencia de carga en la superficie del electrodo, mecanismo ECE. En esta reacción la especie R se convierte en un producto electroactivo P , que da como producto reducido final a la especie Q . Este mecanismo se describe mediante las siguientes ecuaciones:



donde k_1 y k_{-1} son constantes de velocidad homogéneas de la reacción química. En el caso de la reducción de quinona, la reacción química podría ser la captación de un protón para formar la semiquinona neutra. Sin embargo, en un medio amortiguado en pH la reacción puede considerarse de pseudo primer orden, donde la constante k_1 se reemplaza por $k'_1 = k_1 c_X$.

La aplicación de la segunda ley de Fick a las especies involucradas resulta en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \right) \quad \text{IV-142}$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_P}{\partial x^2} \right) - k_1 [c_P - c_R K_{\text{eq}}^{-1}] \quad \text{IV-143}$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) + k_1 [c_Y - c_R K_{\text{eq}}^{-1}] \quad \text{IV-144}$$

$$\frac{\partial c_Q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_Q}{\partial x^2} \right) \quad \text{IV-145}$$

Aquí, $K_{\text{eq}} = k_1 k_{-1}^{-1}$ es la constante de equilibrio termodinámico de la reacción química, y determina la proporción en que R se transforma en P . Las condiciones de contorno se describen por las ecuaciones IV-146 a IV-156. A un tiempo inicial ($t = 0$) sólo la especie O se encuentra presente en la solución, y su concentración es igual a la del seno de la solución c_O^* .

$$t = 0, x \geq 0: \quad c_O = c_O^*; \quad c_R = 0 \quad \text{IV-146}$$

$$c_P = 0; \quad c_Q = 0 \quad \text{IV-147}$$

Durante todo el transcurso del experimento, las concentraciones de las especies en el seno de la solución ($x \rightarrow \infty$) tienden a sus valores iniciales, como indican las ecuaciones IV-148 y IV-149.

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_O \rightarrow c_O^*; \quad c_R \rightarrow 0 \quad \text{IV-148}$$

$$c_P \rightarrow 0; \quad c_Q \rightarrow 0$$

IV-149

En la superficie del electrodo ($x = 0$), el gradiente de concentración de las especies electroactivas se relaciona con la densidad de corriente en la superficie del electrodo. Se mencionan dos corrientes, $I_{1(t)}$ e $I_{2(t)}$, cada una proveniente de cada reacción de transferencia de carga. A causa de esta distinción también es necesario emplear dos ecuaciones de Butler–Volmer diferentes, ecuaciones IV-152 y IV-155, ya que cada una incluye los parámetros propios de cada reacción de transferencia de carga, como n , α , k_s , $\varphi(t)$ y las concentraciones de las cuatro especies electroactivas. Luego, la corriente total se obtiene a partir de la suma de ambas.

$$t > 0, x = 0: \quad D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_{1(t)}}{nFA} \quad \text{IV-150}$$

$$D \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I_{1(t)}}{nFA} \quad \text{IV-151}$$

$$\frac{I_{1(t)}}{nFA} = k_{s,1} \exp[-\alpha_1 \varphi_1(t)] \{c_{O_{x=0}} - c_{R_{x=0}} \exp[\varphi_1(t)]\} \quad \text{IV-152}$$

$$D \left(\frac{\partial c_P}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_{2(t)}}{nFA} \quad \text{IV-153}$$

$$D \left(\frac{\partial c_Q}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{I_{2(t)}}{nFA} \quad \text{IV-154}$$

$$\frac{I_{2(t)}}{nFA} = k_{s,2} \exp[-\alpha_2 \varphi_2(t)] \{c_{P_{x=0}} - c_{Q_{x=0}} \exp[\varphi_2(t)]\} \quad \text{IV-155}$$

$$\varphi_{j(t)} = \frac{n_j F [E_{j(t)} - E^{0'}]}{RT} + \ln(K_{\text{eq}}) \quad \text{IV-156}$$

La ecuación IV-156 representa la forma general de la función de sobrepotencial adimensional, donde el subíndice j se debe reemplazar por 1 o 2. Como se dijo al comienzo de este capítulo, no se considera el segundo término en la ecuación IV-156 para acotar el intervalo de potencial en que se realiza el cálculo.

Para resolver las ecuaciones diferenciales IV-142 a IV-145 es necesario introducir el siguiente cambio de variables [10]:

$$\phi = c_P + c_R \quad \text{IV-157}$$

$$\theta = (c_P - c_R K_{\text{eq}}^{-1}) \exp(k_{\text{chem}} t) \quad \text{IV-158}$$

donde $k_{\text{chem}} = k_1 + k_{-1}$, éste es el parámetro cinético que representa la cinética general de la etapa química [4,10]. A continuación, se presenta el nuevo conjunto de ecuaciones en función de las variables ϕ y θ :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \quad \text{IV-159}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) \quad \text{IV-160}$$

$$D \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_2(t) - I_1(t)}{nFA} \quad \text{IV-161}$$

$$D \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_2(t) \exp(k_{\text{chem}} t)}{nFA} + \frac{I_1(t) \exp(k_{\text{chem}} t)}{nFA K_{\text{eq}}} \quad \text{IV-162}$$

Estas ecuaciones son luego transformadas al dominio de Laplace y evaluadas bajo las condiciones de contorno, siguiendo la misma metodología presentada en el Capítulo III y al comienzo de este Capítulo [11]. Finalmente, se reemplazan las variables ϕ y θ para obtener las expresiones de las concentraciones en función del tiempo de las especies electroactivas O , R , P y Q en la superficie del electrodo.

IV.6.1 Análisis por CV

La corriente normalizada de CV que corresponde utilizar es:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)} (\pi RT)^{1/2}}{nFAc_O^* (vFD)^{1/2}} \quad \text{IV-163}$$

por lo que la expresión final para la corriente resulta:

$$\begin{aligned}
\Psi_{(m)} = \sigma_1 \left\{ \varepsilon - \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{1(j)} \mathbb{S}_{(i)} - \gamma_1 \varpi \left[\Psi_{2m} \mathbb{P}_1 + \sum_{j=1}^{m-1} \left[\Psi_{2(j)} + \frac{\Psi_{1(j)}}{K_{\text{eq}}} \right] \mathbb{P}_{(i)} \right] \right. \\
\left. - (\gamma_1/\beta) \left[\sum_{j=1}^{m-1} [\Psi_{1(j)} - \Psi_{2(j)}] \mathbb{S}_{(i)} - \Psi_{2m} \right] \right\} \\
/ \left\{ 1 + \sigma_1 + \frac{\sigma_1 \gamma_1 \varpi \mathbb{P}_1}{K_{\text{eq}}} + \sigma_1 \gamma_1 \beta \right\} \\
+ \sigma_2 \left\{ (1 - \mu) \sum_{j=1}^{m-1} [\Psi_{1(j)} - \Psi_{2(j)}] \mathbb{S}_{(i)} \right. \\
- \left(\frac{\mu}{\beta} \right) \sum_{j=1}^{m-1} \left[\Psi_{2(j)} + \frac{\Psi_{1(j)}}{K_{\text{eq}}} \right] \mathbb{P}_{(i)} - \gamma_2 \sum_{j=1}^{m-1} \Psi_{2(j)} \mathbb{S}_{(i)} \\
\left. - \left[\frac{\varpi \mu \mathbb{P}_1}{K_{\text{eq}}} - (1 - \mu) \right] \Psi_{2m} \right\} / \{ 1 + \sigma_2 (1 - \mu) + \gamma_2 \varpi \mu \mathbb{P}_1 + \sigma_2 \gamma_2 \}
\end{aligned}$$

donde $\delta = ((\pi RT(vF)^{-1})^{1/2})it^{-1}$, $\beta = 2(\delta/D\pi)^{1/2}$, $\sigma_1 = 2k_{s,1}\beta \exp[-\alpha_1\varphi_{1(m)}]$, $\sigma_2 = 2k_{s,2}\beta \exp[-\alpha_2\varphi_{2(m)}]$, $\varepsilon = \pi\sqrt{it/2}$, $\gamma_1 = \exp[\varphi_{1(m)}]\mu/\beta$, $\mu = K_{\text{eq}}/(K_{\text{eq}} + 1)$, $\varpi = (Dk_{\text{chem}})^{-1/2}$, $\gamma_2 = \exp[\varphi_{2(m)}]$. Todos los datos en las figuras que se muestran a continuación han sido calculados con la ecuación IV-164, y empleando un valor de $q = 15$.

En la Figura IV-44 se muestran perfiles voltamperométricos teóricos calculados con la ecuación IV-164 cuando se trabaja con un valor de $K_{\text{eq}} = 0.1$ y cuando el potencial E_1 se encuentra previo al E_2 , con respecto al sentido de barrido directo en CV. En este sentido, se utilizó $E_1 = 0.2$ V y $E_2 = 0$ V. En cada curva de esta figura, al igual que para el resto de figuras que se muestran en esta sección, el valor de k_{chem} se incrementa un orden de magnitud partiendo desde 0.01 s^{-1} hasta 10^7 s^{-1} . Cuando la velocidad de la reacción química acoplada es lenta, sólo se observa el primer proceso a 0.2 V y en el perfil voltamperométrico no se observa la presencia de la segunda etapa de transferencia de carga (perfil violeta). Esto se debe a que la velocidad para convertir R en P es demasiado lenta con respecto a la velocidad de barrido y sólo se observa la primera reacción de transferencia unielectrónica. Conforme se incrementa el valor de k_{chem} , también aumenta la cantidad que se

puede producir de P y la corriente en la segunda etapa electroquímica es cada vez mayor. Finalmente, si la velocidad de la reacción química es muy alta, del orden de 10^7 s^{-1} , se pueden observar ambos procesos electroquímicos (perfiles rojo oscuro). Es importante notar que las posiciones de ambos picos permanecen constantes, con valores similares a los de sus respectivos potenciales formales, independientemente del valor de k_{chem} . En realidad, el pico 2 está desplazado -0.059 V con respecto a E_2 debido al valor de K_{eq} . Este desplazamiento no es exacto para valores intermedios de k_{chem} , debido al solapamiento que existe entre los perfiles de corriente de ambos procesos.

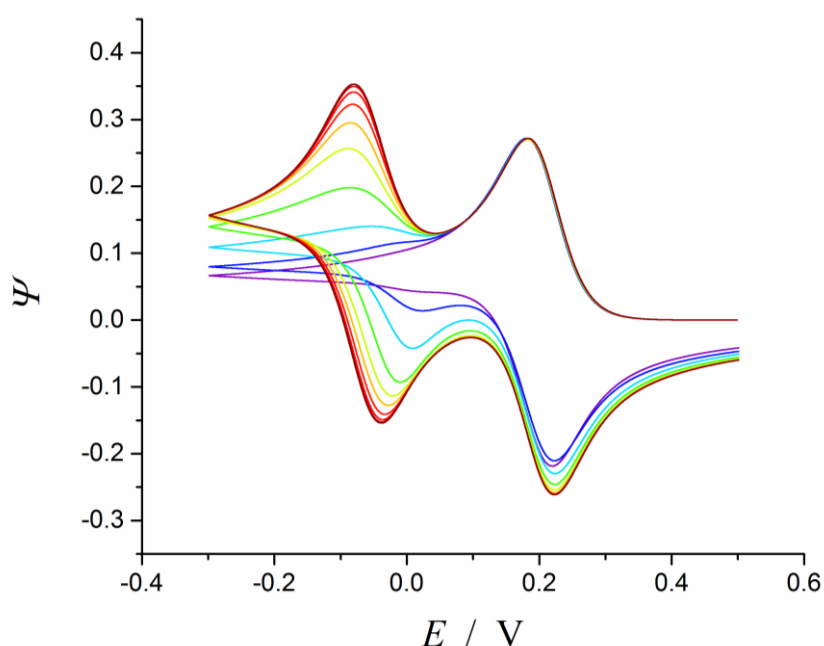


Figura IV-44: Perfiles teóricos Ψ - E calculados para $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n_1 = n_2 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k_{s,1} = k_{s,2} = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{chem}} = 0.01$ (violeta) cambiando en un orden hasta 10^7 (rojo oscuro), $K_{\text{eq}} = 0.1$, $E_1 = 0.2 \text{ V}$ y $E_2 = 0 \text{ V}$.

En la Figura IV-45 se observa otro conjunto de voltamperogramas teóricos para el caso en el que el potencial de la reacción electroquímica 1 es posterior al de la 2, de acuerdo al sentido del barrido directo de CV. Nuevamente se observa que, si la reacción química acoplada es demasiado lenta, sólo se puede registrar el proceso electroquímico 1 cuando el potencial de barrido llega a 0 V . Conforme se incrementa la velocidad de la reacción química acoplada (curvas de azul a rojo oscuro) se puede ver que la forma del pico va cambiando, hasta que se observa un único proceso electroquímico cuando la reacción química acoplada es muy alta (curva rojo oscuro). Este último caso exhibe un perfil más agudo debido a que corresponde a la

transferencia directa de dos electrones. El potencial $E_{1/2}$ de este pico de 2 electrones aparece cerca de 0.05 V y correspondería a un valor de potencial intermedio entre los procesos E_1 y E_2 . Debido a que $K_{eq} = 0.1$, en estas condiciones prevalece la especie R con respecto a P . Puede decirse que la especie que prevalece determina hacia donde se desplaza el potencial. En otras palabras, como la especie R pertenece a la primera cupla electroquímica, el sistema se parecería a un esquema EC y el potencial $E_{1/2} \cong E_1 - 2.303RT/(n_1F) \log(K_{eq}) = E_1 + 0.059$ V, Sección IV.1.1. También es interesante notar que para velocidades de reacción química intermedias (voltamperogramas celeste, verde y amarillos) el proceso parece electroquímicamente irreversible, cuando en realidad se trata de que el pico de reducción corresponde a una reacción, y el de oxidación corresponde a otra reacción.

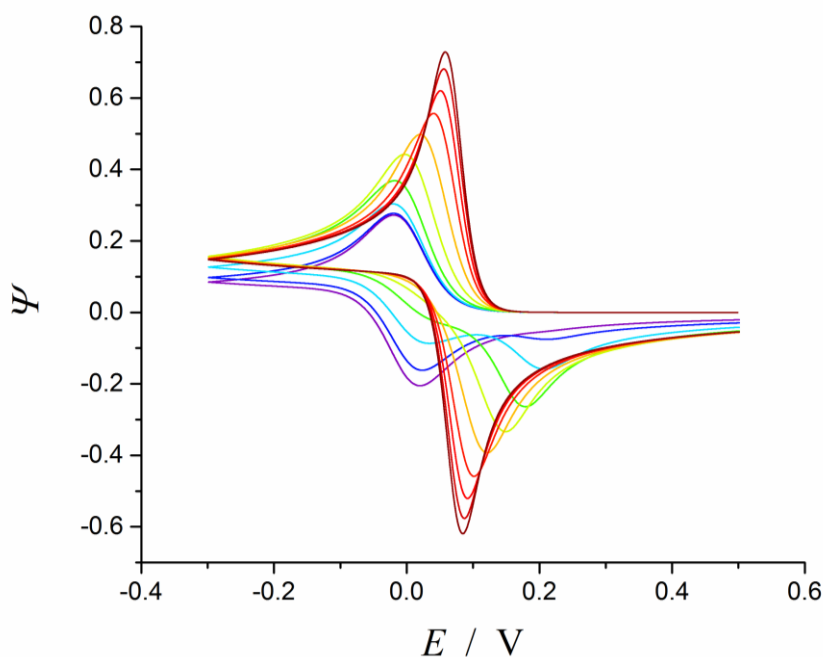


Figura IV-45: Perfiles teóricos Ψ - E calculados para $v = 0.1$ V s⁻¹, $dE = 1$ mV, $n_1 = n_2 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k_{s,1} = k_{s,2} = 1$ s⁻¹, $k_{chem} / s^{-1} = 0.01$ (violeta) cambiando en un orden hasta 10^7 (rojo oscuro), $K_{eq} = 0.1$, $E_1 = 0$ V y $E_2 = 0.2$ V.

En la Figura IV-46 se observan voltamperogramas correspondientes a un sistema con la misma diferencia entre los potenciales E_1 y E_2 usada en la figura anterior, pero cuando $K_{eq} = 100$. Nuevamente, cuando la velocidad de la reacción química es muy lenta, se observa el perfil en color violeta que corresponde a una transferencia de carga unielectrónica. Conforme aumenta la velocidad de la reacción química los colores van cambiando su tonalidad hacia el rojo oscuro ($k_{chem} =$

10^7s^{-1}). Para esta última situación, es decir cuando la velocidad de la reacción química aumenta, los picos se vuelven más angostos debido a la transferencia directa de dos electrones. En el caso en que $k_{\text{chem}} = 10^7$ (curva rojo oscuro) el potencial $E_{1/2}$ aparece cerca de 0.15 V y también correspondería a un valor de potencial intermedio entre los procesos E1 y E2. Sin embargo, el equilibrio ahora está desplazado hacia la formación de la especie P ya que $K_{\text{eq}} = 100$. En estas condiciones, prevalece la especie P con respecto a R y sería la segunda reacción electroquímica la que determina hacia dónde se desplaza el potencial. En otras palabras, como la especie P pertenece a la segunda cupla electroquímica, el sistema se parecería a un esquema CE y el potencial $E_{1/2} \cong E_2 + 2.303RT/(n_2F) \log(K_{\text{eq}}) = E_2 - 0.059 \text{ V}$, Sección IV.2.1.

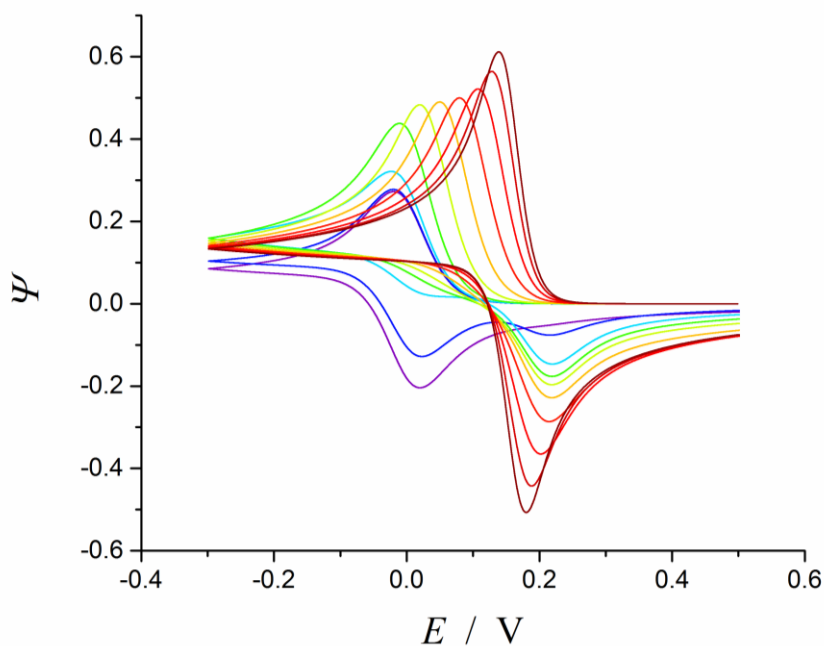


Figura IV-46: Perfiles teóricos Ψ - E calculados para $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n_1 = n_2 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k_{s,1} = k_{s,2} = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{chem}} = 0.01$ (violeta) cambiando en un orden hasta 10^7 (rojo oscuro), $K_{\text{eq}} = 100$, $E_1 = 0 \text{ V}$ y $E_2 = 0.2 \text{ V}$.

Por otra parte, la relación entre los picos de reducción y oxidación cambia cuando la velocidad de la reacción química es intermedia y el pico de reducción es mayor que el de oxidación. Es importante notar que este caso no se trata de cambios en los valores de α de ninguno de los procesos de transferencia electrónica. Por el contrario, en este caso teórico presentado, las reacciones de transferencia de carga corresponderían a sistemas reversibles y la relación entre estos picos depende plenamente del valor de la constante de equilibrio. Para entender esto, conviene

comparar la relación entre los picos de oxidación y reducción que presentan los voltamperogramas en colores verdes y amarillos de las Figuras IV-45 y IV-46.

Finalmente, se muestran dos conjuntos de perfiles prácticamente idénticos, Figuras IV-47 (A) y (B). En el caso de la Figura IV-47 (A) los perfiles se calcularon con la ecuación IV-164, mientras que para la Figura IV-47 (B) se calcularon con el paquete comercial Digisim. A pesar de que los perfiles de ambas figuras son muy similares entre sí, existen pequeñas diferencias debido al error numérico asociado a cada tipo de cálculo. En particular, los cálculos realizados con Digisim corresponden a un método de cálculo matricial que tiene mayor error que los cálculos que pueden obtenerse cuando el sistema de ecuaciones diferenciales parciales que describen a estos esquemas de reacción se integra mediante transformada de Laplace. Esto se debe a que el cálculo matricial considera que las especies se encuentran en equilibrio en pequeños compartimientos cerca del electrodo, y a que esta condición no se logra cuando la velocidad de la reacción química supera cierto valor. Entre las diferencias de estos dos conjuntos de voltamperogramas conviene notar que cuando los perfiles se desplazan desde el color azul al rojo oscuro, los picos de oxidación muestran un mínimo en los voltamperogramas calculados con transformada de Laplace, mientras que se observa un máximo cuando los cálculos se realizaron con Digisim. También se observa un pico de reducción a 0 V más definido en los cálculos realizados con Digisim, respecto al caso correspondiente de cálculos que se realizaron con transformadas de Laplace. Si bien estas diferencias estarían contempladas en el error numérico de cada cálculo, hasta el momento sólo se contaba con modelos resueltos en forma matricial y no se había podido evaluar su error respecto a resultados semi-analíticos como los de la ecuación IV-164. Esta es la primera vez que se realiza esta comparación para este tipo de sistema. También se encontraron diferencias similares a las discutidas en este párrafo cuando se analizaron perfiles vinculados a las Figuras IV-44, IV-45 y IV-46.

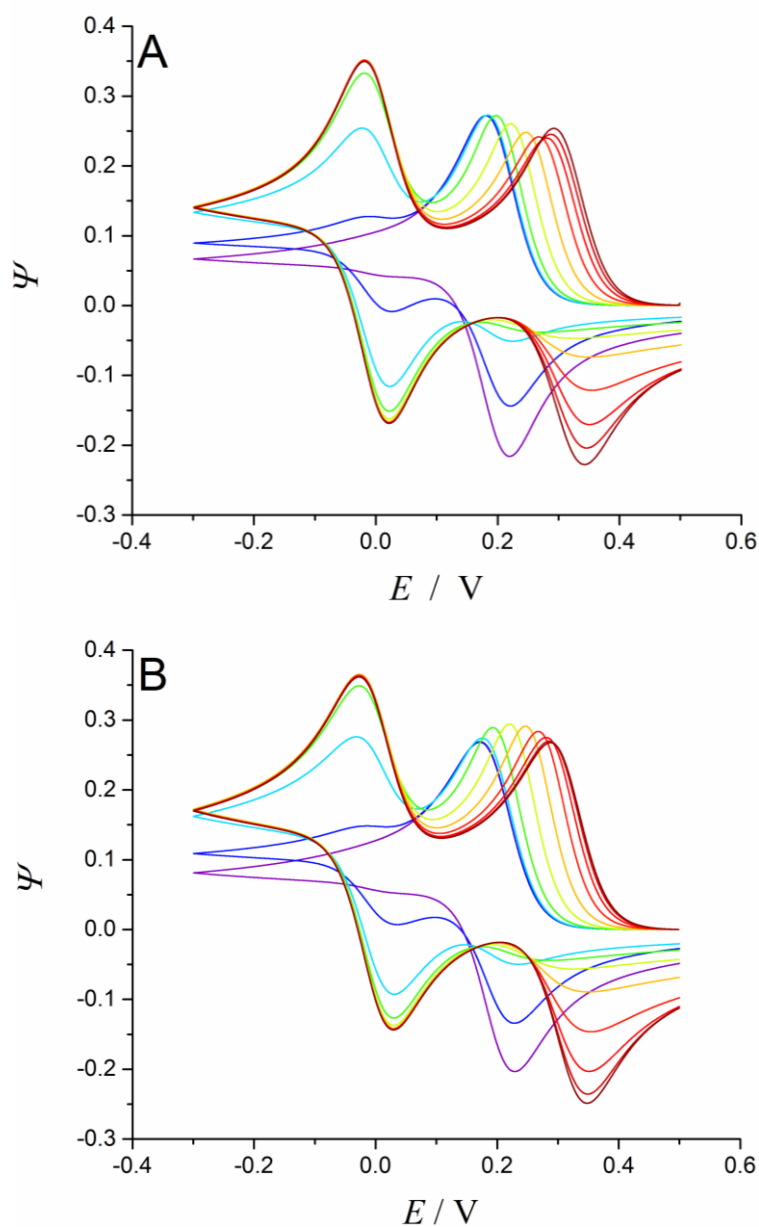


Figura IV-47: Perfiles teóricos Ψ - E calculados para $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$, $n_1 = n_2 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k_{s,1} = k_{s,2} = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_{chem} = 0.01$ (violeta) cambiando en un orden hasta 10^7 (rojo oscuro), $K_{eq} = 100$, $E_1 = 0.2 \text{ V}$ y $E_2 = 0 \text{ V}$.
(A) Calculados con ec. IV-164 y (B) Calculados con Digisim.

Retomando el análisis de los perfiles de la Figura IV-47 (A), cuando la velocidad de la reacción química es muy baja (perfil violeta) sólo se observa un proceso a 0.2 V que corresponde a una transferencia unielectrónica. En esta figura $E_1 > E_2$ y el valor de $K_{eq} = 100$. A medida que la velocidad de la reacción química es más alta se puede ver cómo se define el proceso 2 a 0 V .

La presencia de la reacción química posterior al proceso 1 hace que esta reacción cambie su potencial hacia valores de potencial más positivos debido a que

la reacción química posterior está consumiendo la especie reducida R . En este caso, los potenciales no se promedian porque cada proceso ocurre por separado y, como la especie R pertenece a la primera cupla electroquímica, el primer sistema se parece a un esquema EC. Como el equilibrio está desplazado hacia la formación de P , este segundo proceso ocurre sin sentir el efecto de la reacción química mientras que el potencial $E_{1/2}$ del primero proceso se desplaza según: $E_{1/2} \cong E_1 - 2.303RT / (n_1F) \log(K_{\text{eq}}) = E_1 + 0.118 \text{ V}$, Sección IV.1.1.

IV.7 Conclusiones Parciales

En este capítulo se estudiaron seis mecanismos de reacción que involucran reacciones de transferencia de carga de especies adsorbidas o en solución, y tienen una reacción química acoplada anterior o posterior. Desde una perspectiva general, se puede afirmar que siempre que exista una reacción química acoplada, la velocidad aparente de ambos procesos (E y C) se verá afectada por los parámetros vinculados a la rapidez con que se cambia el potencial de la técnica electroquímica empleada, v en el caso de CV o f en el caso de SWV.

En el análisis del mecanismo EC se observó un comportamiento más complejo, ya que las reacciones electroquímicas de cinética reversible y cuasi-reversible presentaron un valor de corriente mínima para reacciones químicas cuasi-reversibles. En este sentido, los voltamperogramas de reacciones electroquímicas reversibles mostraron el mismo perfil voltamperométrico para reacciones químicas reversibles y para aquellas totalmente irreversibles. Sin embargo, la posición de sus potenciales de pico está dada por $\Delta E_p = RT / (nF) \ln(K_{\text{eq}})$. Esto significa que estas curvas son características para cada sistema, lo cual permitiría su distinción y también la posibilidad de extraer información termodinámica y cinética a partir del análisis de los perfiles experimentales.

A partir de los resultados y tendencias del mecanismo EC se evaluó qué efecto introduce en el perfil voltamperométrico la adsorción de la especie reactante, la cual libera al producto en solución donde posteriormente reacciona en una etapa química, sistema $E_{(\text{ads})}C$. Estos sistemas son muy comunes en química

electroanalítica y es importante tener cuidado con el uso del “máximo cuasi-reversible” que se pueda observar en su respuesta.

En el análisis del mecanismo CE, se observó que al incrementar la rapidez con que se cambia el potencial de la técnica electroquímica, para un determinado par de valores de constantes de velocidad de las reacciones química y electroquímica, ambas etapas actúan sinérgicamente disminuyendo la señal de corriente. Los perfiles voltamperométricos obtenidos para una reacción química lenta son principalmente controlados por el valor de k_s , pero el valor de $\Delta\Psi_p$ depende linealmente de la constante de equilibrio de la reacción química K_{eq} .

Nuevamente, las dependencias encontradas para este mecanismo se emplearon para interpretar las de un sistema en el que sus reactantes reaccionan químicamente tanto en solución como en sus formas adsorbidas, y luego su producto reacciona electroquímicamente, sistema $C_{(ads)}E$. Debido a la cantidad de parámetros cinéticos y termodinámicos que afectan en forma conjunta las respuestas voltamperométricas, se requirió un análisis sistemático para obtener información cinética de las reacciones electroquímicas precedidas por una reacción química lábil o cuasi-lábil. A este respecto, cuando las reacciones químicas precedentes que involucran especies adsorbidas se encuentran en la región lábil o cuasi-lábil, el impacto de las variables k_{chem} , k_s y K_{ad} depende de la escala de tiempo del experimento. Por lo tanto, las expresiones adimensionales de k_{chem} , k_s y K_{ad} involucran al valor de f , mientras que el efecto de k_{chem} está condicionado por el valor de K_{eq} . En este capítulo se logró resolver por primera vez un sistema de esta complejidad matemática.

Otro sistema de gran complejidad matemática que se logró resolver es el mecanismo en el que especies electroactivas adsorbidas transfieren su carga con el electrodo para dar un producto que reacciona químicamente, y genera nuevamente a la especie reactante. Es decir, que conforma un ciclo catalítico por lo que el esquema de reacción se denomina $E_{(ads)}C'$. En este caso se observó que la variación de f en SWV, o de v en CV, afecta a la cinética aparente de las etapas química y electroquímica. Características como el máximo cuasi-reversible y la dependencia lineal de $\Delta\Psi_p$ respecto de f para el caso de sistemas reversibles e irreversibles se observan sólo cuando $k'_{cat} \ll 1 \text{ s}^{-1}$. Por el contrario, para el caso de $k'_{cat} > 10^2 \text{ s}^{-1}$, el

sistema está esencialmente controlado por el proceso catalítico. Para valores intermedios de k_{cat} , es difícil especificar el efecto de k'_{cat} y k_s a partir de la variación de los parámetros de SWV.

Finalmente, se evaluó un mecanismo que reúne las distintas características de los esquemas de reacción anteriormente descritos y que se podría considerar como el más próximo para lograr describir a la reacción de especies fenólicas en el próximo capítulo. Este mecanismo considera que la etapa química ocurre entre dos reacciones electroquímicas (las cuales se consideran en principio como unielectrónicas), sistema denominado ECE. En este esquema se encontró que, cuando la velocidad de la reacción química acoplada es lenta, sólo se observa el primer proceso, correspondiente a una transferencia de carga unielectrónica. Por el contrario, si la reacción química es rápida se pueden distinguir ambos procesos. Sin embargo, bajo estas condiciones, la distinción entre ambos procesos también depende de la relación entre los valores de los potenciales estándar de cada proceso electroquímico E_1^0 y E_2^0 . Para este mecanismo se compararon los perfiles teóricos obtenidos con la ecuación desarrollada y con Digisim, un paquete comercial para simulación. Se pudieron demostrar las diferencias que existen debido al error numérico asociado a cada tipo de cálculo. En particular, los cálculos realizados con Digisim corresponden a un método de cálculo matricial que tiene mayor error que los cálculos que pueden obtenerse cuando el sistema de ecuaciones diferenciales parciales se integra mediante transformada de Laplace. El sistema de ecuaciones mencionado es el que describe a este tipo de esquemas de reacción, con reacciones químicas o procesos de adsorción. Esta sería la primera vez que se realiza una comparación para este tipo de sistema.

IV.8 Bibliografía

1. Lipskikh, O. I.; Korotkova, E. I.; Khristunova, Y. P.; Barek, J.; Kratochvil, B. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - a critical review. *Electrochim. Acta* **2018**, *260*, 974–985.
2. Dhanjai, A.; Lu Sinha, X.; Wu, L.; Tan, D.; Li, Y.; Chen, J.; Jain, R. Voltammetric sensing of biomolecules at carbon based electrode interfaces: a review. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2018**, *98*, 174–189.
3. Bonazzola, C.; Gordillo, G. Advanced analysis for electrode kinetic studies of surface reactions by applying square-wave voltammetry. *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 613–619.
4. Mirčeski, V.; Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M. *Square Wave Voltammetry Theory and Application*; Scholz, F., Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2007.
5. Mirčeski, V.; Gulaboski, R. Recent achievements in square-wave voltammetry, a review. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, *33*, 1–12.
6. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part I: theory. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *505*, 100–108.
7. Lovrić, M.; Komorsky-Lovrić, Š. Square-wave voltammetry of an adsorbed reactant. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 239–253.
8. Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M. Square-wave voltammetry of quasi-reversible surface redox reactions. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 115–122.
9. Garay, F.; Lovrić, M. Square-wave voltammetry of quasi-reversible electrode processes with coupled homogeneous chemical reactions. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *518*, 91–102.
10. Smith, D. E. Alternating current polarography of electrode processes with coupled homogeneous chemical reactions 1. Theory for systems with first-order preceding, following, and catalytic chemical reactions. *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 602–609.

11. Nicholson, R. S.; Olmstead, M. En *Electrochemistry: calculations, simulations and instrumentation*; Matson, J., Mark, H., Macdonald, H., Eds.; Vol. 2; Marcel Dekker: New York, 1972, 120–137.
12. Ramaley, L.; Krause, M. S. Theory of square wave voltammetry. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362–1365.
13. Mirčeski, V.; Bobrowski, A.; Zarebski, J.; Spasovski, F. Electrocatalysis of the first and second kind: theoretical and experimental study in conditions of square-wave voltammetry. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8696–8703.
14. Helfrick, J. C.; Mann, M. A.; Bottomle, L. A. Diagnostic criteria for the characterization of electrode reactions with chemical reactions following electron transfer by cyclic square wave voltammetry. *Electrochim. Acta* **2016**, *205*, 20–28.
15. Gómez Avila, J.; Heredia, A. C.; Crivello, M. E.; Garay, F. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of an EC reaction mechanism complicated by the adsorption of the reagent. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *840*, 117–124.
16. Heredia, A. C.; Gómez Ávila, J.; Garay, F.; Crivello, M. E. Cathodic stripping squarewave voltammetry for assessing As(III) removal with synthetic mixed oxides. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 3619–3629.
17. Andrieux, C. P.; Delgado, G.; Savéant, J. -M. Improvement and estimation of precision in the cyclic voltammetric determination of rate constants and activation parameters of coupled homogeneous first order reactions. Halide cleavage in anion radicals of chloroanthracenes. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 123–139.
18. Vettorelo, S. N.; Cuéllar, M.; Ortiz, P. I.; Garay, F. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of a CE reaction mechanism complicated by the adsorption of the reactant. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *852*, 113519.
19. Vettorelo, S. N.; Garay, F. Theory of square-wave catalytic adsorptive stripping voltammetry. How to obtain mechanistic information from experimental data. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *826*, 125–132.
20. Lovrić, M.; Komorsky-Lovrić, Š.; Bond, A. Theory of square-wave stripping voltammetry and chronoamperometry of immobilized reactants. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *319*, 1–18.

21. Garay, F.; Solís, V. M. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part II: experimental applications. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *505*, 109–117.
22. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part III: theory. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 1–9.
23. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part IV: experimental applications on Hg-ferron complexes. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 11–17.
24. O’Dea, J. J.; Osteryoung, J.; Osteryoung, R. A. Theory of square wave voltammetry for kinetic systems. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 695–701.
25. van Leeuwen, H. P. Revisited: the conception of lability of metal complexes. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 826–830.
26. van Leeuwen, H. P.; Town, R. M. Adsorptive stripping chronopotentiometry (AdSCP). Part 1: fundamental features. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *610*, 9–16.
27. Miles, A. B.; Compton, R. G. Simulation of square-wave Voltammetry: EC and ECE electrode processes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5331–5342.
28. Vettorelo, S. N.; Garay, F. Adsorptive square-wave voltammetry of quasi-reversible electrode processes with a coupled catalytic chemical reaction. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 3271–3278.
29. Savéant, J. -M.; Vianello, E. Potential-sweep chronoamperometry: kinetic currents for first-order chemical reaction parallel to electron-transfer process (catalytic currents). *Electrochim. Acta* **1965**, *10*, 905–920.
30. Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.

Capítulo V

RESULTADOS EXPERIMENTALES



En el presente capítulo se exponen los experimentos realizados, y se discute la interpretación de los resultados obtenidos. Los experimentos comprenden el estudio de distintos analitos con el objetivo de: A) caracterizar el mecanismo de reacción de dichos analitos sobre electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con la membrana desarrollada; B) evaluar el desempeño de la membrana para cuantificar diversas especies. Este estudio se lleva a cabo en primer lugar con ferrocenmetanol, para luego abordar el análisis de algunas especies fenólicas.

V.1 Estudio del Mecanismo de Reacción de Ferrocenmetanol en Capa Fina

El ferrocenmetanol (FeMeOH) es una especie electroactiva sin carga que reacciona reversiblemente sobre la superficie de diversos electrodos y las características de esta reacción se encuentran muy bien detalladas en la literatura [1-5]. Esta especie se oxida mediante un proceso de transferencia de carga reversible de esfera externa donde intercambia 1 electrón. Durante este proceso, el FeMeOH no se adsorbe en la superficie de GCE, y es una especie que puede solubilizarse tanto en medio acuoso como orgánico. Por estas razones, se la elige como especie electroactiva de referencia para caracterizar los cambios que pueden afectar a una reacción cuando ocurre en un sistema de capa fina. Mediante la simulación de perfiles teóricos y su comparación con las respuestas experimentales, se propone la interpretación del mecanismo de reacción de FeMeOH en este sistema y la forma en que se pueden emplear herramientas electroquímicas para evaluar propiedades físicas de la membrana.

Inicialmente, el FeMeOH se encuentra en la fase acuosa, y una vez que se introduce el electrodo modificado en la solución, este se particiona entre la membrana y la solución. Dentro de la membrana orgánica puede difundir hasta la superficie del electrodo, donde se puede oxidar al aplicar una cierta función de potencial. Sin embargo, el FeMeOH se oxida a ferrocenmetanol (FeMeOH^+) la cual es una especie cargada. Debido a la naturaleza orgánica de la membrana, esta no tiene afinidad por las especies cargadas, por lo que el sistema buscará un modo de neutralizar el catión formado. Esto puede ocurrir por el ingreso de un anión desde la fase acuosa a la membrana, o por la salida de un catión desde la membrana hacia la solución, Figura V-1. Para estudiar cómo se lleva a cabo todo el proceso, se realizan experimentos de CV, SWV y cronoamperometría, empleando como fase acuosa soluciones reguladoras de pH de distinta composición y pH. Como se presentó en el Capítulo II, se trabaja con 2 tipos de soluciones reguladoras de pH. En un caso la solución es buffer Britton Robinson (BBR1), y en el otro es la misma solución pero sin la cupla ácido acético/acetato (BBR2). Esto permitió estudiar los analitos que pueden estar involucrados en la neutralización de cargas mencionada. Además, se analiza la composición de la membrana por la técnica de espectroscopía de plasma

inducido por láser (LIBS), y se mide el espesor de la misma empleando un microscopio de fuerza atómica (AFM) y un rugosímetro. Con toda la información provista por estas técnicas se explica luego el posible mecanismo de reacción.

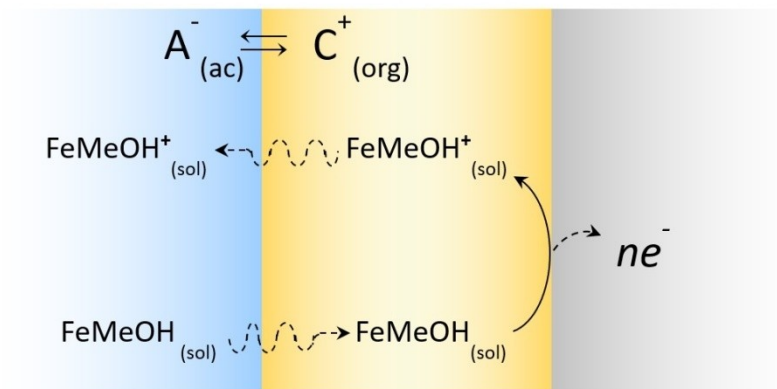


Figura V-1: Representación gráfica de reacción de FeMeOH planteada.

V.1.1 Resultados experimentales por CV

En primer lugar, en la Figura V-2 se muestra un voltamperograma obtenido sobre un GCE sin modificar. A primera vista, se puede afirmar que el perfil de corriente se asemeja al de un proceso que ocurre entre especies que se encuentran en solución, particularmente por la forma en que decae la corriente luego de alcanzar los máximos (valores pico) en el proceso de oxidación y en el de reducción, es decir $I_{p,ox}$ e $I_{p,red}$. Para confirmar esta afirmación, se realizan experimentos a distintas velocidades de barrido v para evaluar la dependencia de $I_{p,ox}$ e $I_{p,red}$ respecto de v . Los datos registrados permiten corroborar que estas dos variables son lineales con $v^{1/2}$, Figura V-3 (A), siendo esto un rasgo característico de mecanismos que ocurren en solución. A partir de esta figura se pueden obtener datos relacionados al sistema, como por ejemplo el área efectiva del electrodo (A_{ef}). Las pendientes que se observan en la Figura V-3 (A) son directamente proporcionales al área, de acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} c^* v^{1/2}$$

V-1

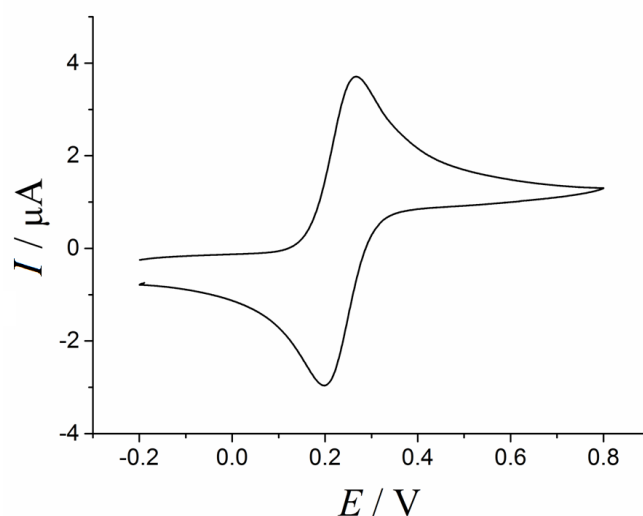


Figura V-2: Perfil experimental $I - E$ de FeMeOH 0.4 mM sobre GCE sin modificar, obtenido en BBR1 pH 3, con $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $dE = 1 \text{ mV}$.

El ajuste lineal indica que la pendiente de la curva (a) es $(26.19 \pm 0.04) \mu\text{A} (\text{V s}^{-1})^{-1/2}$, y la de la curva (b) es $(-24.9 \pm 0.3) \mu\text{A} (\text{V s}^{-1})^{-1/2}$. Estas curvas se corresponden con las especies electroactivas, la curva (a) con FeMeOH y la curva (b) con FeMeOH⁺. Para el valor dado de concentración de FeMeOH $c^* = 0.4 \mu\text{mol cm}^{-3}$, y los valores en bibliografía de su coeficiente de difusión $D_{\text{FeMeOH}} = (7.4 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [6,7], se puede calcular el área efectiva del electrodo empleando la ecuación I-10. El valor de área efectiva que se obtiene es $A_{\text{ef}} = (0.089 \pm 0.002) \text{ cm}^2$, el cual supera el valor teórico de área geométrica $A_{\text{geo}} = 0.071 \text{ cm}^2$ que corresponde a disco con un diámetro de 3 mm. El aumento que se produce en la superficie del electrodo está relacionado principalmente al proceso de pulido que crea irregularidades en la superficie.

Asumiendo que la concentración de FeMeOH⁺ es también $0.4 \mu\text{mol cm}^{-3}$, se puede estimar su coeficiente de difusión. A tal fin se emplea el área efectiva recién calculada. El valor que se obtiene es $D_{\text{FeMeOH}^+} = (6.8 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

La posición de los potenciales a los que se alcanzan los picos de oxidación y de reducción no se modifica considerablemente ($\pm 1 \text{ mV}$) para las distintas velocidades de barrido, como muestra la Figura V-3 (B). Este comportamiento se observa también a otros pH de la solución, para ambas composiciones por igual, es decir BBR1 y BBR2.

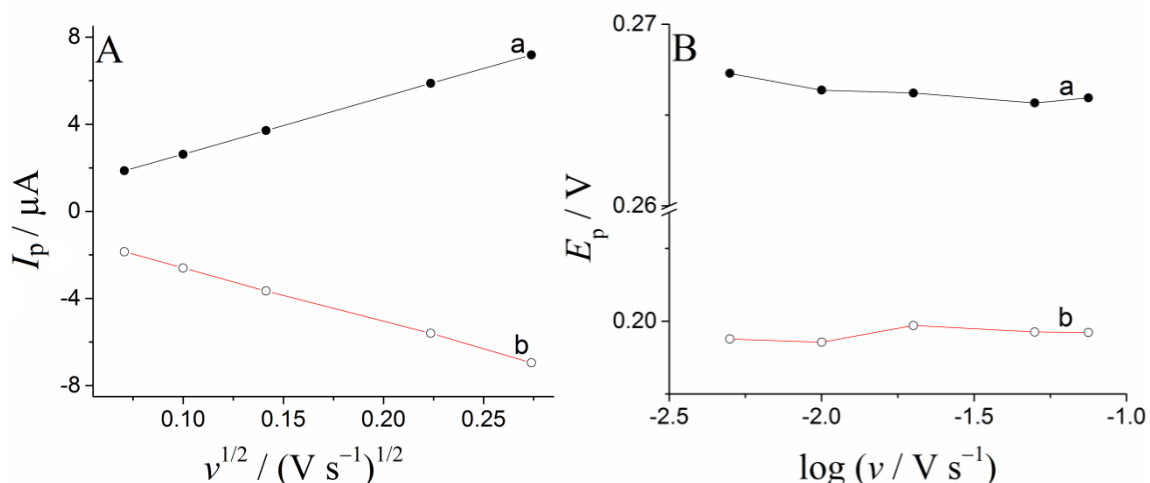


Figura V-3: Dependencia de $I_{p,ox}$ (a) e $I_{p,red}$ (b) respecto de $v^{1/2}$ (A), y de $E_{p,ox}$ (a) y $E_{p,red}$ (b) respecto de $\log(v)$ (B). Datos obtenidos con GCE sin modificar, a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM, en BBR1 pH 3.

Al realizar el mismo experimento pero empleando un electrodo modificado con la membrana orgánica, la respuesta obtenida es la que se muestra en la Figura V-4. Luego, haciendo una comparación con la Figura V-2, se observa que las amplitudes de corriente obtenidas son mayores en el electrodo modificado, lo cual se puede explicar por la acumulación de FeMeOH en la membrana, previa al barrido de potencial. También se destaca que la corriente en la Figura V-4 decae más rápido luego de alcanzar su valor pico, lo cual puede indicar que el mecanismo se comporta como si las especies se encontrasen adsorbidas en la superficie del electrodo, aunque la corriente no llega a 0 A para potenciales alejados del valor de E^0 .

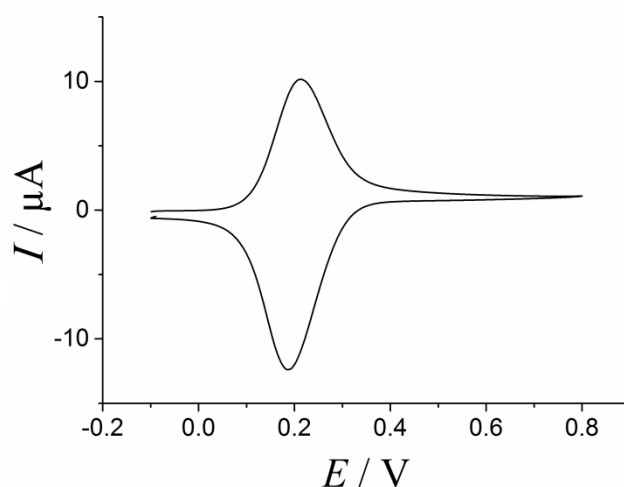


Figura V-4: Perfil experimental $I - E$ de FeMeOH 0.4 mM sobre GCE modificado, obtenido en BBR1 pH 5, con $v = 20$ $mV s^{-1}$, $dE = 1$ mV.

Para evaluar la hipótesis mencionada, se realizaron nuevamente experimentos a distintas velocidades de barrido, y las dependencias obtenidas de $I_{p,ox}$ e $I_{p,red}$ se grafican en la Figura V-5. A diferencia de lo que se observaba sobre el electrodo sin modificar, la dependencia de los valores máximos de corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ya no es lineal, Figura V-5 (A). Sin embargo, los valores máximos de corriente tampoco presentan un comportamiento lineal cuando se grafican en función de la velocidad de barrido, Figura V-5 (B), como se observaría en un mecanismo donde las especies se encuentran adsorbidas (Sección III.2.1). Lo que sí se puede observar es que la linealidad tanto con v como con $v^{1/2}$ sí se produce, pero en distintos rangos de velocidades de barrido. Por ejemplo, en la Figura V-5 (A), las curvas (a) y (b) son lineales con $v^{1/2}$ cuando los datos de la curva (a) están en el rango $0.32 < v^{1/2}/(V s^{-1})^{1/2} < 0.71$ (equivalente a $100 < v/mV s^{-1} < 500$), con una pendiente igual a $(3.8 \pm 0.1) \times 10^{-4} A (V s^{-1})^{-1/2}$; y cuando los datos de la curva (b) están en el rango $0.22 < v^{1/2}/(V s^{-1})^{1/2} < 0.71$ (equivalente a $50 < v/mV s^{-1} < 500$), con una pendiente de $(-2.65 \pm 0.02) \times 10^{-4} A (V s^{-1})^{-1/2}$. Por otro lado, en la Figura V-5 (B), se observa que las curvas (a) y (b) también son lineales con v cuando los datos de la curva (a) están en el rango $5 < v/mV s^{-1} < 100$, con una pendiente igual a $(5.26 \pm 0.04) \times 10^{-4} A (V s^{-1})^{-1}$; y en el caso de la curva (b) cuando están en el rango $5 < v/mV s^{-1} < 50$, con una pendiente de $(-5.6 \pm 0.2) \times 10^{-4} A (V s^{-1})^{-1}$. Es decir que, dado un rango de velocidades de barrido, el sistema se comporta como si se tratase de especies que se encuentran en solución o de especies adsorbidas. En este sentido, a altas velocidades de barrido el sistema se comporta como si las especies se encontrasen en solución, que en este caso significa que difunden en la membrana y no se adsorben en la superficie del electrodo. Asumiendo que dentro de la membrana las concentraciones de $FeMeOH$ y $FeMeOH^+$ son iguales, la relación entre las pendientes observadas a altas velocidades de barrido es igual a la relación entre sus coeficientes de difusión dentro de la membrana. A partir de los datos obtenidos resulta $D_{FeMeOH^+} = 0.7D_{FeMeOH}$, es decir que dentro de la membrana la especie con carga difunde más lento que la especie sin carga, como se esperaba. Este tipo de comportamiento dual atrajo el interés de diversos investigadores debido a las interesantes propiedades de las respuestas electroquímicas de sistemas en capa fina [8-11].

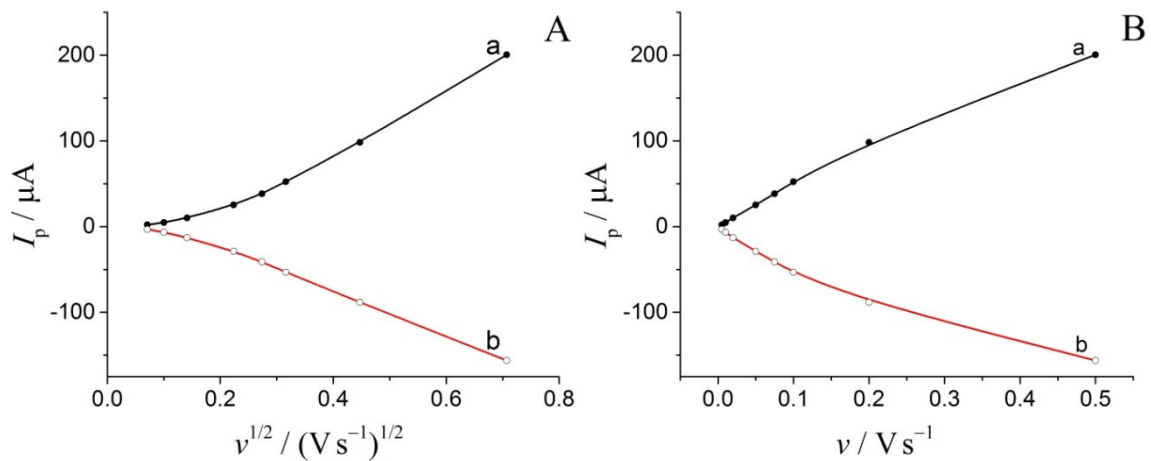


Figura V-5: Dependencia de $I_{p,ox}$ (a) e $I_{p,red}$ (b) respecto de $v^{1/2}$ (A) y de v (B). Datos obtenidos con GCE modificado, a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM, en BBR1 pH 5.

En la Figura V-6 se observa que para $v < 50 \text{ mV s}^{-1}$ el potencial de pico para ambos procesos se mantiene prácticamente constante, con pequeños cambios. En principio esto se debería a que las especies parecen estar adsorbidas. Mientras que, para mayores velocidades de barrido, las pendientes de ambas curvas aumentan de diferente forma, lo que correspondería a procesos cuasi-reversibles, o al incremento en la contribución difusional, o ambos.

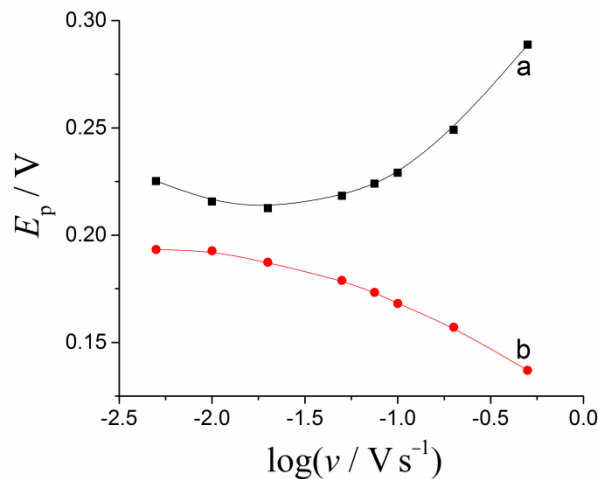


Figura V-6: Dependencia de $E_{p,ox}$ (a) y $E_{p,red}$ (b) respecto de $\log(v)$. Datos obtenidos con GCE modificado, a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM, en BBR1 pH 5.

Experimentos realizados a distintos pH otorgaron perfiles voltamperométricos similares. También sucede lo mismo si se trabaja con soluciones reguladoras de pH en las que no está presente la cupla ácido

acético/acetato, las cuales son especies con propiedades ácido-base que pueden intercambiarse entre las fases agua/membrana mucho más fácilmente que los iones $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$.

V.1.2 Resultados experimentales por SWV

En SWV el análisis del mecanismo se lleva a cabo variando la frecuencia de la señal de onda cuadrada (f). Cuando se realizan los experimentos empleando un GCE modificado con la membrana se obtienen los perfiles mostrados en la Figura V-7. En la misma se muestran los tres perfiles característicos de SWV, vinculados a las corrientes directa (I_d), inversa (I_i) y diferencial o neta (ΔI), registrados con $f / \text{Hz} = 20$ (A), 50 (B) y 100 (C). Para todos los valores de f se observa que la magnitud de I_d es notablemente mayor que la de I_i . Por otra parte, a 100 Hz se observa que hacia el final del barrido de oxidación la corriente no cae a 0 A, mientras que a 20 Hz sí lo hace. En este sentido, debe recordarse que la corriente cae a 0 A en sistemas en los que las especies electroactivas están adsorbidas, y que la corriente no cae a 0 A cuando el sistema está controlado por la difusión de estas especies [12]. Sin embargo, cuando se trabaja con una membrana orgánica ambas contribuciones estarían vinculadas a la difusión confinada en una capa fina. Para evaluar dependencias de la señal resultante con respecto a f se realizan experimentos a distintas frecuencias de la señal de SWV. En las Figuras V-8 (A) y (B) se presentan los comportamientos de la corriente diferencial máxima ΔI_p en función de f y de $f^{1/2}$, respectivamente.

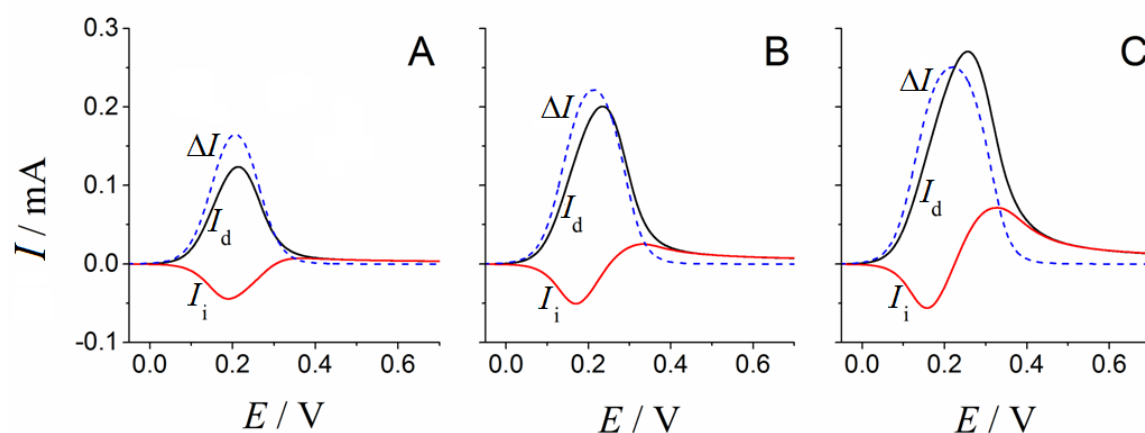


Figura V-7: Perfiles experimentales de FeMeOH 0.4 mM con GCE modificado, en BBR1 pH 9, $dE = 5\text{mV}$, $E_{\text{SW}} = 30\text{mV}$, con $f / \text{Hz} = 20$ (A), 50 (B), 100 (C).

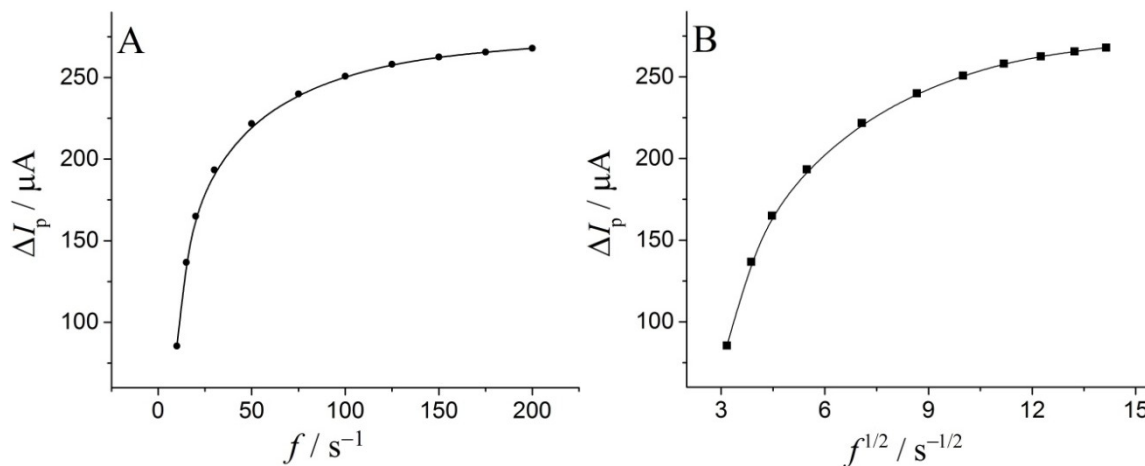


Figura V-8: Dependencia de ΔI_p respecto de f (A) y de $f^{1/2}$ (B). Datos obtenidos con GCE modificado, a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM, en BBR1 pH 9.

Las Figuras V-8 (A) y (B) muestran que en ningún caso la dependencia de ΔI_p es lineal, en relación a la velocidad con que se realizan los barridos de potencial. Con respecto a los potenciales de pico de estas corrientes, en la Figura V-9 tampoco se observa una dependencia que pueda vincularse con los comportamientos tradicionales encontrados en bibliografía. En este sentido, a pesar de que el comportamiento de E_p es claramente no lineal con f , podría considerarse que para $f < 100$ Hz E_p cambiaría aproximadamente 15 mV por década, mientras que para $f > 100$ Hz este cambio sería cercano a 25 mV por década. Los cambios en las pendientes aproximadas de E_p podrían corresponder a procesos cuasi-reversibles o a efectos de la capa fina. Para esclarecer estos comportamientos se debe ajustar la curva con datos teóricos, como se presenta más adelante en la Sección V.1.6.2.

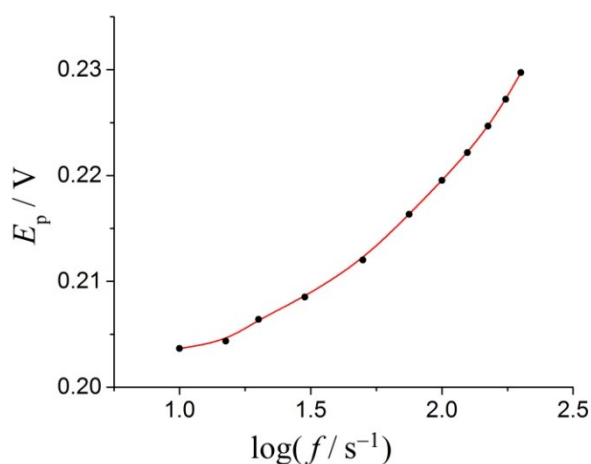


Figura V-9: Dependencia de E_p respecto de $\log(f)$. Datos obtenidos con GCE modificado, a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM, en BBR1 pH 9.

V.1.3 Resultados experimentales por cronoamperometría

En procesos de inserción electroquímica como el que se discute a continuación, la constante de tiempo de difusión τ_d y el coeficiente de difusión D son los parámetros que determinan las características cinéticas del sistema [13]. Como ya se indicó anteriormente, el sistema de estudio involucra la inserción de FeMeOH en una membrana orgánica. Debido a esto, la difusión de especies en la membrana puede verse complicada por una velocidad de transferencia de carga interfacial lenta, por la caída óhmica dentro de la membrana, por cambios estructurales en la membrana que afecten a la movilidad de las especies, entre otros factores que comúnmente son despreciables. En principio, se considera que el sistema de estudio sólo podría verse afectado por el valor de la constante de transferencia de carga interfacial. Esta consideración se basa en que los demás aspectos vinculados a la pérdida de electrolito o modificaciones estructurales afectarían predominantemente a polímeros conductores, más que a una solución orgánica [13]. Para estudiar cuantitativamente cómo cambia la difusión de especies en este tipo de sistemas confinados, se debe considerar el comportamiento de la corriente a tiempos cortos y largos. En la Figura V-10 se muestra cómo cambia la corriente de oxidación de FeMeOH 0.4 mM en función de $t^{-1/2}$ al aplicar un pulso de potencial de 0.5 V, cuando el electrodo se encuentra modificado con una membrana orgánica. La curva (a) muestra la respuesta justo después del agregado de FeMeOH. En estas condiciones, se puede considerar que el analito se ha particionado entre las fases acuosa y orgánica, pero que no ha tenido suficiente tiempo como para alcanzar el equilibrio. Por ese motivo, la corriente (y por consiguiente su pendiente) a tiempos cortos es menor que la de la curva (b), registrada luego de que el sistema ha estado en contacto con FeMeOH por varias horas. Como puede observarse en el gráfico principal, existen diferentes zonas. A tiempos cortos y largos se observan dos comportamientos lineales que pueden extrapolarse al origen, y que están vinculados a respuestas difusionales puras (tipo Cottrell) de FeMeOH. La razón por la que se observan dos pendientes diferentes es porque a tiempos cortos la membrana está cargada con FeMeOH, y a tiempos largos no. De este modo, la relación entre ambas pendientes nos sirve para determinar el valor de K_D , mientras que el valor de D de FeMeOH en la membrana se puede calcular a partir de la pendiente de la corriente a

tiempos largos, ver inserto en la Figura V-10. A tiempos largos se puede considerar que se consumió todo el FeMeOH que se logró acumular en la membrana debido al equilibrio de partición. De este modo, la pendiente que se registra en estas condiciones depende de la concentración fuera de la membrana, que es un valor de concentración que usualmente sí se conoce.

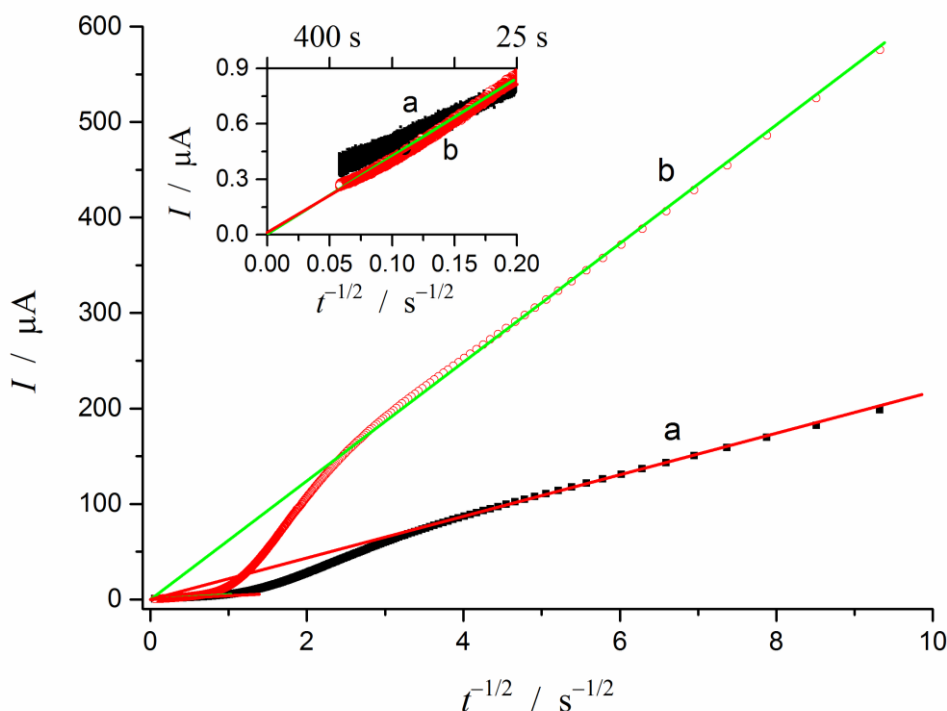


Figura V-10: Dependencia de la corriente de oxidación en función de $t^{-1/2}$ al aplicar un escalón de potencial de 0.5 V. Datos obtenidos con GCE modificado, a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM, en BBR1 pH 7. Curva (a) justo después del agregado de FeMeOH, curva (b) luego de 4 horas de haber agregado de FeMeOH. Inserto: ampliación de respuesta de corriente a tiempos largos.

Para evaluar diferentes variables que podrían afectar tanto al equilibrio de partición como al espesor de la membrana o a la reproducibilidad en la composición de la membrana, se trabajó con 8 electrodos de carbono vítreo (GCE) cubiertos con membranas orgánicas de la misma composición, pero expuestos a soluciones con diferente pH y preparadas con dos tipos de solución reguladora de pH, BBR1 y BBR2. El motivo para cambiar entre estas soluciones es que BBR1 contiene la cupla ácido acético/acetato y estas especies podrían facilitar la transferencia de carga interfacial con respecto a BBR2. Dependiendo del uso de soluciones con BBR1 o BBR2, las pendientes obtenidas se identifican como 1 y 2. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre las respuestas evaluadas con estas dos soluciones.

Todos los experimentos se efectuaron con soluciones de FeMeOH 0.4 mM. A tiempos largos, entre 25 y 300 s, se consideró que se había consumido todo el FeMeOH que se pudo particionar e incorporar a la membrana. En estas condiciones la $Pendiente_{j,t_{\infty}}$ (ver el inserto en la Figura V-10) mostró un valor muy similar en todos los experimentos, y se empleó para calcular el coeficiente de difusión de FeMeOH en la membrana (D_{org}). A partir de esta serie de mediciones se informa como valor promedio $D_{org} = 5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ver Tabla V-1. Comparando este valor con el que se encuentra en bibliografía para solución acuosa $D_{ac} = (7.4 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [6,7], se puede decir que en la membrana el FeMeOH difunde un 26 % más lento que en fase acuosa. Por otro lado, a partir de la relación entre las pendientes a tiempos cortos y largos, para una membrana que ya alcanzó el equilibrio de partición, se puede determinar el valor de $K_D = c_{org}^* (c_{ac}^*)^{-1}$. El valor promedio encontrado a partir de los datos experimentales de la Tabla V-1 es $K_D = 20$. Esto significa que durante la oxidación de FeMeOH los perfiles de concentración cambiarían de acuerdo a la Figura V-11. Los cuadros (A - D) describen los cambios de concentración a tiempos cortos, mientras que los cuadros (E - H) representan los cambios vinculados a la etapa de transición. Finalmente, la evolución de los perfiles desde el cuadro (G) al (H) indican el motivo por el que se observaría el comportamiento tipo Cottrell a tiempos largos.

pH	BBR1				BBR2			
	$Pendiente_{1,t_{\infty ini}} / \mu A \text{ s}^{-1/2}$	$D_1 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$Pendiente_{1,t_{0 fin}} / \text{mA s}^{-1/2}$	K_D	$Pendiente_{2,t_{\infty ini}} / \mu A \text{ s}^{-1/2}$	$D_2 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$Pendiente_{2,t_{0 fin}} / \text{mA s}^{-1/2}$	K_D
5	4.5±0.4	5.1×10 ⁻⁶	0.10±0.03	22.2	4.0±0.4	4.9×10 ⁻⁶	0.10±0.02	25.0
7	4.1±0.3	5.8×10 ⁻⁶	0.08±0.03	19.5	4.3±0.6	5.8×10 ⁻⁶	0.07±0.01	16.3
9	4.3±0.5	6.4×10 ⁻⁶	0.07±0.03	16.3	4.0±0.4	5.1×10 ⁻⁶	0.08±0.02	20.0

Tabla V-1: Datos obtenidos a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM al aplicar un escalón de potencial de 0.5 V, empleando un GCE modificado, en BBR1 y BBR2 a distintos pH.

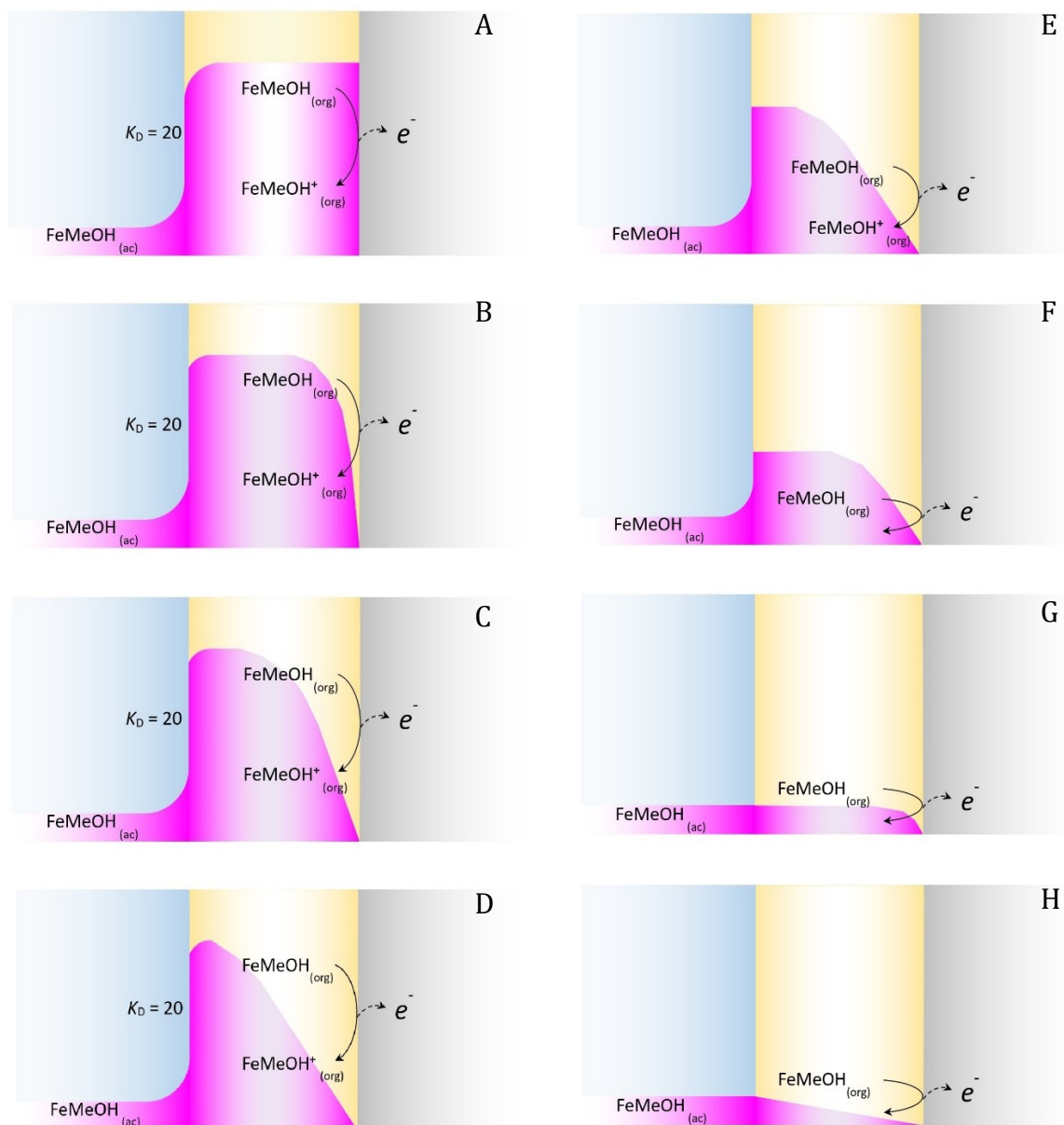


Figura V-11: Representación gráfica de los perfiles de concentración de FeMeOH dentro de la película orgánica durante un pulso de oxidación.

En la Figura V-12 se muestra cómo cambia la corriente de reducción de FeMeOH⁺ en función de $t^{-1/2}$, cuando el electrodo se encuentra modificado con una membrana orgánica. La curva (a) muestra la respuesta de un pulso de reducción aplicando -0.1 V posterior al pulso de oxidación de 300 s a 0.5 V, y justo después del agregado de FeMeOH. La curva (b), por su parte, corresponde a la respuesta de un pulso de reducción también de -0.1 V, pero posterior a una gran cantidad de barridos de potencial que culminan con un pulso de oxidación de 300 s a 0.5 V, con

lo que se aseguraría que el sistema se encuentre bajo condiciones muy próximas al equilibrio de partición, curva (b) de la Figura V-10.

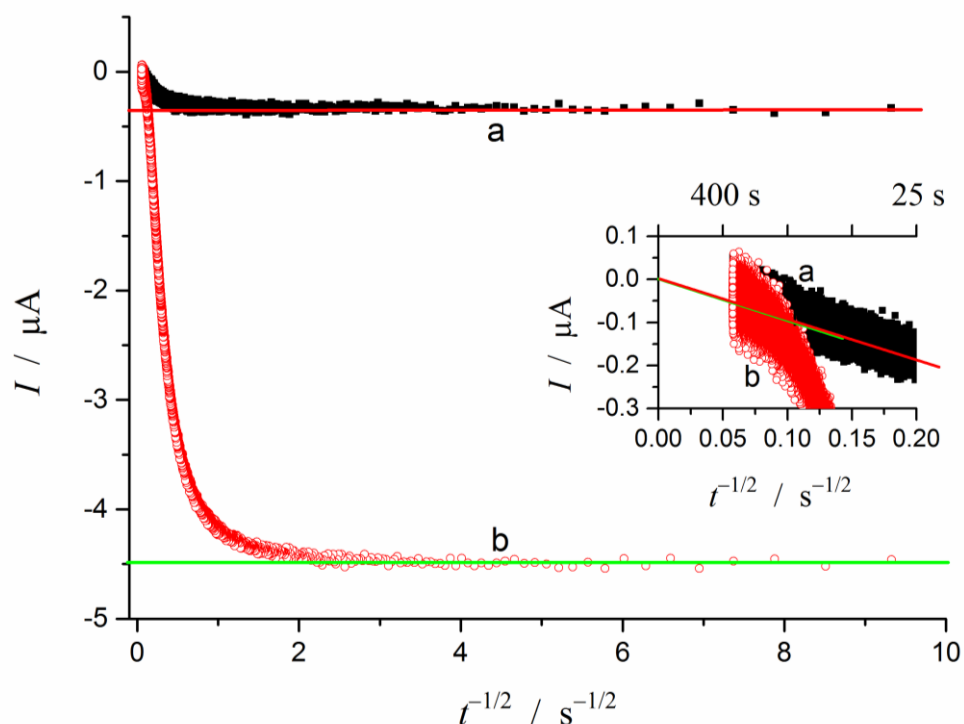


Figura V-12: Dependencia de la corriente de reducción en función de $t^{-1/2}$ al aplicar un escalón de potencial de -0.1 V. Datos obtenidos con GCE modificado, inmediatamente después de haber oxidado por 300 s FeMeOH 0.4 mM, en BBR1 pH 7. Curva (a) justo después del agregado de FeMeOH, curva (b) luego de 4 horas de haber agregado de FeMeOH. Inserto: ampliación de respuesta de corriente a tiempos largos.

Considerando la necesidad de mantener el balance de carga dentro de la membrana, durante la aplicación de ambos pulsos, de oxidación y de reducción, ocurre un flujo de especies cargadas que asegura la electroneutralidad de la fase orgánica. Durante el pulso de oxidación la especie responsable de mantener el balance de carga es Na^+ , en primer lugar, y luego FeMeOH^+ , como se demostrará en la próxima sección. Bajo esas condiciones, se puede considerar que la cantidad de FeMeOH^+ en la membrana, al finalizar el pulso de oxidación, dependerá de la cantidad de dicarbonil cobaltato (DCC^-) que se encuentre sin Na^+ dentro de la membrana. Es decir que FeMeOH^+ reemplazaría a Na^+ en la sal orgánica. En este sentido, la condición inicial para la curva (b) de la Figura V-12 sería una concentración de FeMeOH^+ igual a la concentración total de DCC^- en la membrana, y el resto de las moléculas de FeMeOH^+ formadas durante el pulso de oxidación deberían haber difundido hacia la solución acuosa. Sin embargo, debido a la

composición de las fases del sistema, durante el proceso de reducción, el consumo de FeMeOH^+ producirá nuevamente un desbalance de cargas en la membrana, por lo que debería ingresar necesariamente un catión a la fase orgánica, lo cual implicaría un proceso con elevada resistencia de transferencia de carga interfacial (R_{tc}), ver Figuras V-13 (A) y (B). La constante R_{tc} se puede referir tanto al proceso de transferencia de carga iónica o eléctrica, dependiendo de si se trata de la interfase agua/membrana o de la interfase membrana/electrodo, respectivamente. En la etapa de oxidación el valor de R_{tc} era bajo, porque involucraba la salida de FeMeOH^+ a la fase acuosa. Por el contrario, en la etapa de reducción el valor de R_{tc} debería ser elevado, porque involucra el ingreso de FeMeOH^+ (u otro catión) a la fase orgánica.

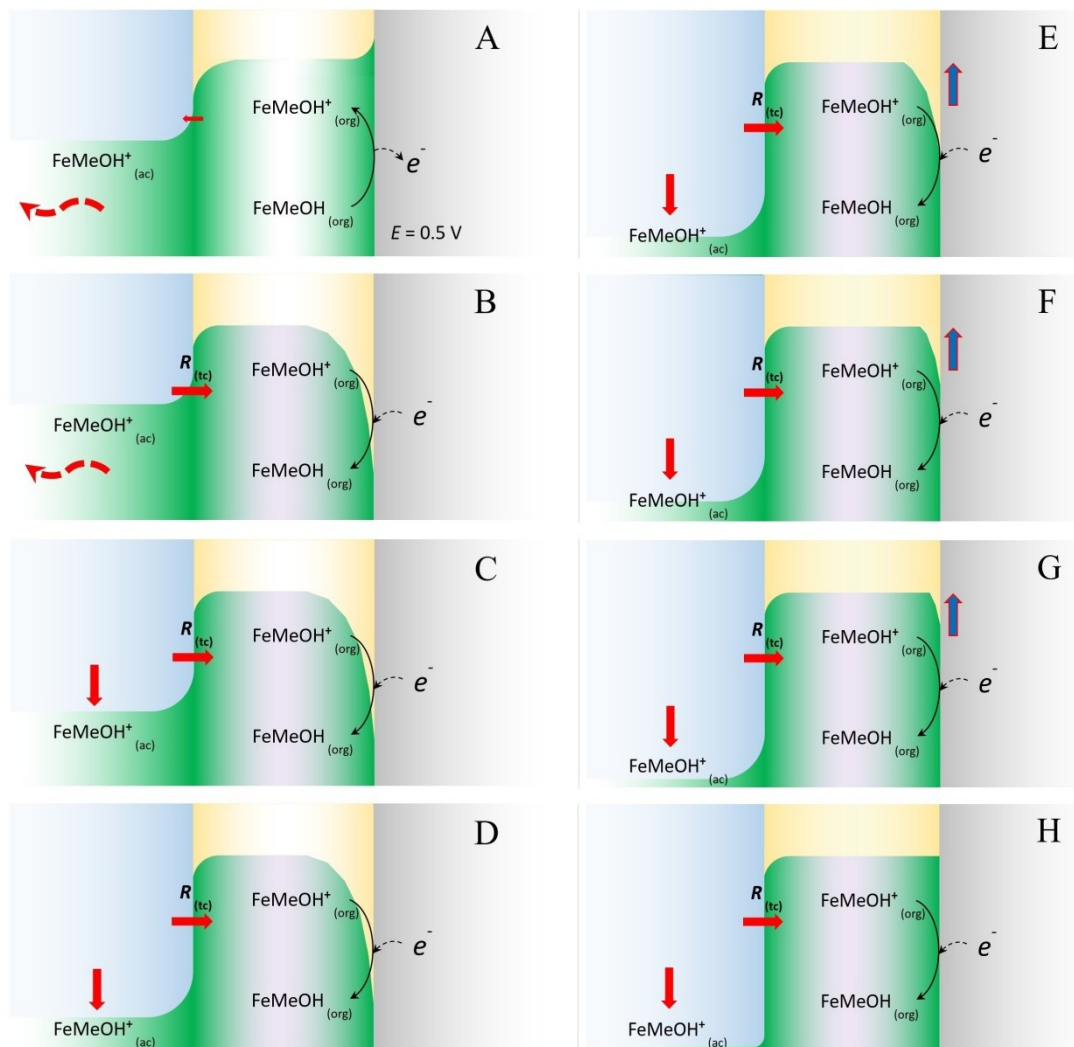


Figura V-13: Representación gráfica de los perfiles de concentración de FeMeOH^+ dentro de la película orgánica durante un pulso de reducción.

Cuando se trabaja en procesos de inserción electroquímica, la expresión de corriente viene dada por la ecuación V-2 [13,14]. Esta ecuación muestra que la respuesta de un electrodo de inserción no puede asignarse simplemente al control difusional, ya que a tiempos muy cortos, otras limitaciones pueden controlar la velocidad de la reacción. Estas pueden ser, por ejemplo, debido a caídas óhmicas en la solución y en el seno del electrodo, o por una cinética de transferencia de carga interfacial lenta [13].

$$I_{(t)} = I_0 [1 + \Lambda(\pi t \tau_d^{-1})^{1/2}]^{-1} \quad \text{V-2}$$

donde $\Lambda = R_d R_{\text{ext}}^{-1}$, $R_d = \tau_d C_{\text{dif}}^{-1} = \tau_d (dQ/dE)^{-1}$ y $R_{\text{ext}} = R_\Omega + R_{\text{tc}}$. En estas expresiones, R_Ω es la resistencia óhmica y C_{dif} es la capacitancia de intercalación [13,14]. Dado que durante la etapa de oxidación no se observa una contribución óhmica relevante, podría considerarse que esta resistencia no cambia significativamente cuando se trata del proceso de reducción. Por el contrario, el valor de R_{tc} sí cambiaría porque en este caso involucra el ingreso de FeMeOH^+ (u otro catión) a la fase orgánica. La ecuación V-2 se puede reacomodar del siguiente modo:

$$I_{(t)} = \Delta Q [C_{\text{dif}}(R_\Omega + R_{\text{tc}}) + (\pi t \tau_d)^{1/2}]^{-1} \quad \text{V-3}$$

donde se consideró que $I_0 = \Lambda(\Delta Q/\tau_d)$ [13,14]. A partir de esta última ecuación resulta sencillo concluir que, para $R_\Omega \ll R_{\text{tc}}$ y $C_{\text{dif}} R_{\text{tc}} \gg (\pi t \tau_d)^{1/2}$, el valor de $I_{(t)}$ será una constante con un valor $I_{(t)} = \Delta Q [C_{\text{dif}} R_{\text{tc}}]^{-1}$, ver Figuras V-13 (B - D). Dado que $I_{(t)}$ es constante a tiempos cortos, a partir de la curva (b) de la Figura V-12 se puede calcular $\Delta Q = 4.5 \mu\text{C}$ y que el producto $C_{\text{dif}} R_{\text{tc}} \cong 1 \text{ s}$. A partir de los datos de la curva (a) puede obtenerse un resultado similar ya que lo único que cambiaría sería el valor de ΔQ . Es decir, que a tiempos cortos la velocidad de la reacción está limitada por una cinética de transferencia de carga interfacial lenta en la interfase membrana/solución.

Durante el pulso de reducción, la concentración en fase acuosa de FeMeOH^+ disminuirá progresivamente, por un lado debido a reingreso de esta especie a la membrana, y por el otro a causa de su difusión hacia el seno de la solución. A

tiempos largos, la baja concentración en fase acuosa de la especie oxidada en la cercanía de la interfase membrana/solución será el limitante de la reacción de transferencia de carga que tiene lugar en la superficie del electrodo. Esto permite que el gradiente de concentración de FeMeOH^+ en la interfase membrana/electrodo, el cual se establece inicialmente al aplicar el pulso de reducción y a causa de la lenta difusión de especies cargadas en un medio orgánico, disminuya y en consecuencia también lo hace la intensidad de corriente. El comportamiento lineal de la corriente con $t^{-1/2}$ observado hacia el final del experimento, ver inserto en la Figura V-12, se emplea para estimar el valor del coeficiente de difusión aparente de la especie oxidada. Se dice que es aparente porque depende de la concentración y del coeficiente de difusión de FeMeOH^+ en fase acuosa, la velocidad de transferencia de carga interfacial, dada por el valor de R_{tc} , y la concentración de FeMeOH^+ dentro de la membrana. En este caso, se observó una diferencia significativa entre los transitorios registrados con BBR1 y BBR2 ya que en el primero se detectó una dependencia lineal de D en función del pH de la solución, mientras que en el segundo caso D resultó independiente frente a esta variable. Además, en la Tabla V-2 se puede observar que los valores de D en BBR1 fueron casi el doble de los observados para BBR2. Es importante tener en cuenta que cada experimento se realizó por cuadruplicado. También se observa que los valores de D dependen del pH en el caso de BBR1, pero no lo hacen con BBR2. Para explicar esta diferencia se puede considerar que, durante el pulso de oxidación, en el caso de BBR1 podría ingresar acetato (CH_3COO^-) y/o salir FeMeOH^+ . Esto afectaría la concentración de FeMeOH^+ en la membrana. Considerando la dependencia de D con el pH de la solución BBR1 es posible que ingrese ácido acético a la membrana y que pierda un catión H^+ durante su ingreso facilitado a la membrana, lo cual significa un proceso con una menor R_{tc} . Este efecto en la partición no existiría en los experimentos realizados en ausencia de acetato por lo que se obtiene un valor constante con el que se estima el valor de $D_{\text{FeMeOH}^+} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ver Figuras V-13 (E - H). Este valor indica que existiría una diferencia muy importante entre los coeficientes de difusión entre las especies oxidada y reducida dentro de la membrana.

pH	BBR1		BBR2	
	Pendiente _{1,t_∞ini} / $\mu\text{A s}^{-1/2}$	$D_1 /$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Pendiente _{2,t_∞ini} / $\mu\text{A s}^{-1/2}$	$D_2 /$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
5	1.6±0.6	6.4×10 ⁻⁷	1.0±0.1	2.5×10 ⁻⁷
7	1.2±0.2	4.9×10 ⁻⁷	0.9±0.2	2.5×10 ⁻⁷
9	1.1±0.3	4.2×10 ⁻⁷	0.7±0.2	2.5×10 ⁻⁷

Tabla V-2: Datos obtenidos a partir de una solución de FeMeOH 0.4 mM al aplicar un escalón de potencial de -0.1 V inmediatamente después del escalón a 0.5 V, empleando un GCE modificado, en BBR1 y BBR2 a distintos pH.

V.1.4 Estudio LIBS de la composición de la membrana

La técnica de LIBS permite obtener información complementaria que ayude al análisis del mecanismo de reacción de FeMeOH. El objetivo es conocer la composición de la membrana antes y después de haber realizado un experimento, y con esta información intentar explicar cómo se produce el balance de cargas en la interfase membrana/solución. Este balance de cargas posibilita que pueda proseguir el proceso de transferencia de carga en la interfase membrana/electrodo, y asegura la electroneutralidad de la membrana.

La Figura V-14 muestra dos espectros LIBS obtenidos en una membrana sin usar (color negro) y en una membrana usada (color rojo). Recordando que los picos espectrales se relacionan directamente con cada elemento de la tabla periódica, observando la Figura V-14 se puede determinar la composición de la membrana. La diferencia más significativa entre ambos espectros se observa en el pico que se desarrolla a los 589 nm. Este pico corresponde a la línea espectral de Na(I). Este componente se encuentra en la membrana formando parte de la sal orgánica dicarbonil cobaltato de sodio (DCC-Na). El resultado observado indica que este catión sale de la membrana luego de realizarse los experimentos voltamperométricos con FeMeOH. En principio, durante los estudios electroquímicos en presencia de FeMeOH, el catión que se forma como producto de oxidación de esta especie (FeMeOH⁺) reemplazaría a Na⁺, y se encargaría de mantener la electroneutralidad de la membrana. Otras medidas efectuadas con esta técnica y tomadas a distintos pH empleando las diferentes soluciones reguladoras de pH mostraron resultados similares.

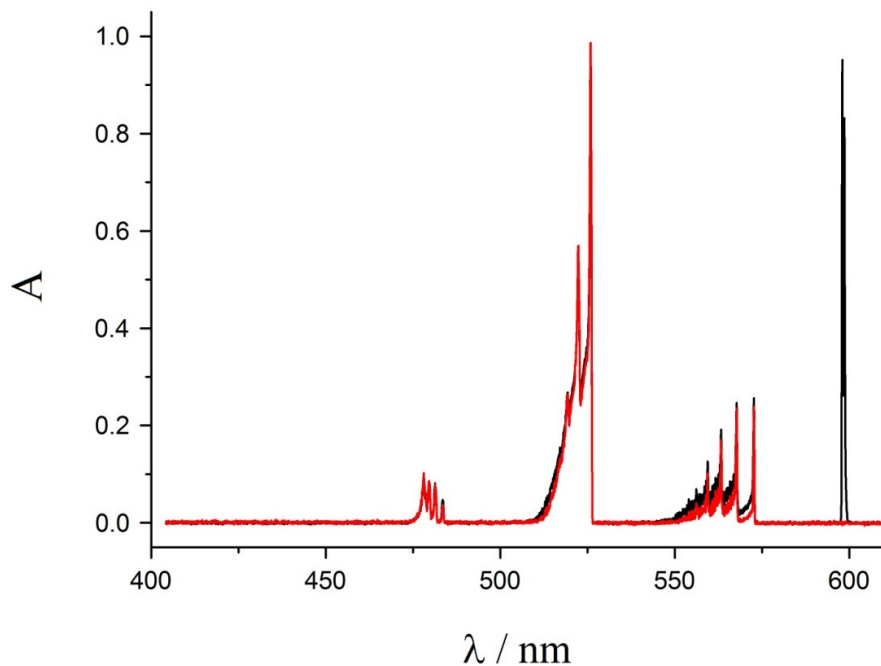


Figura V-14: Espectros LIBS obtenidos en una membrana sin usar (negro) y en una membrana usada (rojo).

V.1.5 Estudio del espesor de la membrana

V.1.5.1 Análisis con equipo de AFM

En este caso se empleó el motor del microscopio de fuerza atómica (AFM) para estimar el espesor de la membrana. Es decir, que no se trata estrictamente de una imagen 3D de AFM propiamente dicha. Con un bisturí se cortó la mitad de una membrana ya colocada sobre un electrodo, para luego tomar medidas sobre la superficie del electrodo modificado y sin modificar. Esto permitió emplear la superficie sin modificar del electrodo como base o referencia para el análisis de los resultados. Se usó una punta de silicio, con frecuencia de resonancia de 173 kHz (AppNano, USA), y el modo de trabajo fue Acoustic AC (AAC) AFM Mode. Las medidas se tomaron por triplicado en distintos puntos sobre ambas superficies, y con los valores registrados se realizó el mapa 3D que se muestra en la Figura V-15. Estos valores surgieron del desplazamiento vertical de la punta, desde una posición de referencia hasta que ocurrió el "contacto" con la superficie, indicado por una disminución del 90 % de la amplitud de la señal alterna de la punta. Luego, el valor promedio calculado con el conjunto de valores obtenidos resultó $\bar{L} = 7.5 \mu\text{m}$. Este valor estimativo se empleó en el ajuste del mecanismo de reacción con las técnicas voltamperométricas, Sección V.1.6.

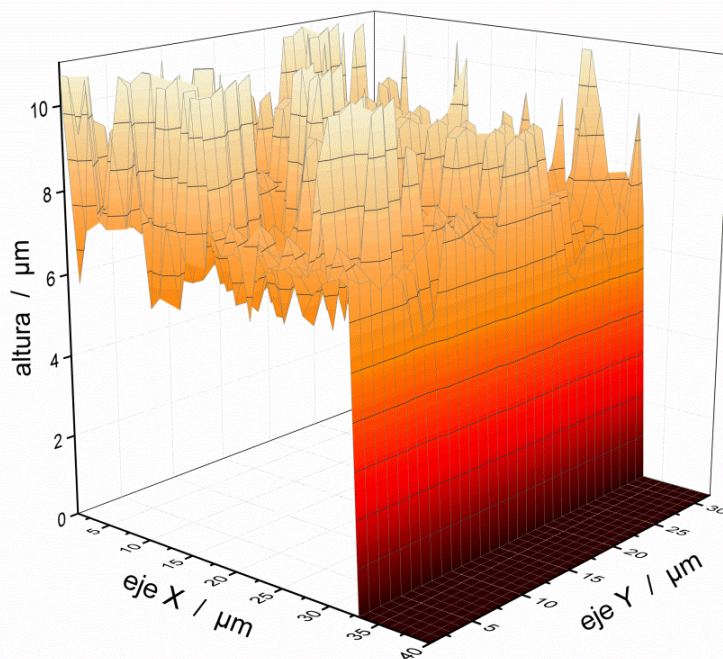


Figura V-15: Mapa 3D de valores de espesor de membrana registrados con un equipo de AFM.

V.1.5.2 Análisis con Rugosímetro

Otra herramienta empleada para medir el espesor de la membrana fue el rugosímetro. Se empleó un palpador de $2\ \mu\text{m}$ de radio, y el recorrido se llevó a cabo haciendo pasar la punta del palpador sobre la superficie de manera que la recorriera en forma diametral. Se registraron datos de altura cada $0.25\ \mu\text{m}$ de recorrido. En primer lugar, el electrodo se ubicó en un soporte para que se mantuviese en posición vertical y con la cara del electrodo expuesta hacia la punta de muestreo del rugosímetro, Figura V-16. A continuación, se efectuó una marca en la cara lateral del electrodo que sirvió como punto de inicio del recorrido. Como primer experimento se realizó un escaneo sobre la superficie de los electrodos pulidos y sin modificar, para obtener una línea de base. Luego se depositó la membrana sobre cada electrodo, se cortó una sección de la misma para tener expuesta nuevamente la base como referencia, Figura V-16, y se repitió la medición intentando que la punta del palpador recorra el mismo camino que hizo al registrar la línea de base.

Los resultados obtenidos con esta técnica no fueron muy satisfactorios. Si bien los perfiles obtenidos para un electrodo antes y luego de ser modificado fueron diferentes, resultó muy difícil estimar el grosor de la membrana, Figura V-17. Debido a que la membrana es blanda, el palpador durante su recorrido

aparentemente arrastró parte de la misma, generando cortes y un aumento en la rugosidad de los perfiles obtenidos. En la Figura V-16 se puede observar la marca sobre la membrana luego de haber sido analizada. La Figura V-17 (A) muestra la respuesta que se obtiene al pasar con el rugosímetro por la superficie de un electrodo limpio, curva (a), y cuando se modifica el electrodo, curva (b). La Figura V-17 (B) muestra la resta de ambas curvas y un cálculo estimado del espesor de la membrana.

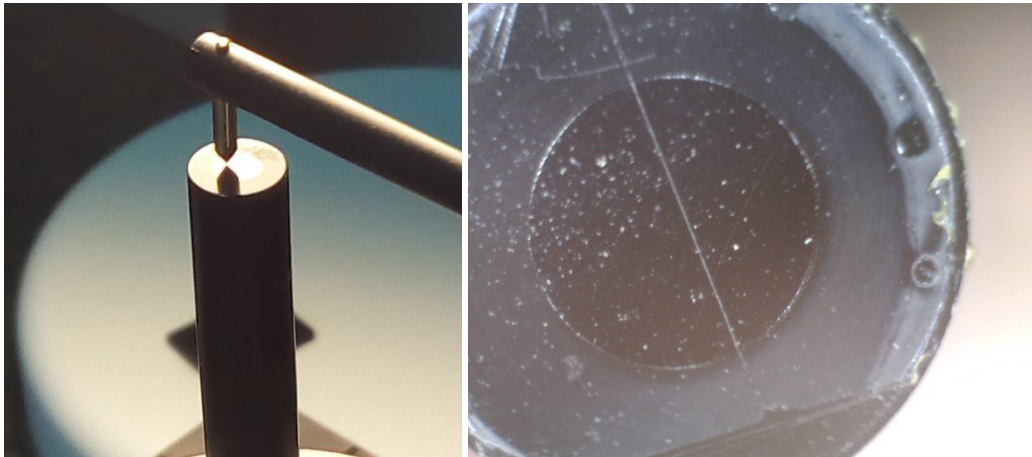


Figura V-16: Análisis de membrana con rugosímetro (izq.). Electrodo modificado con la membrana, luego de haber sido analizado con el rugosímetro (der.).

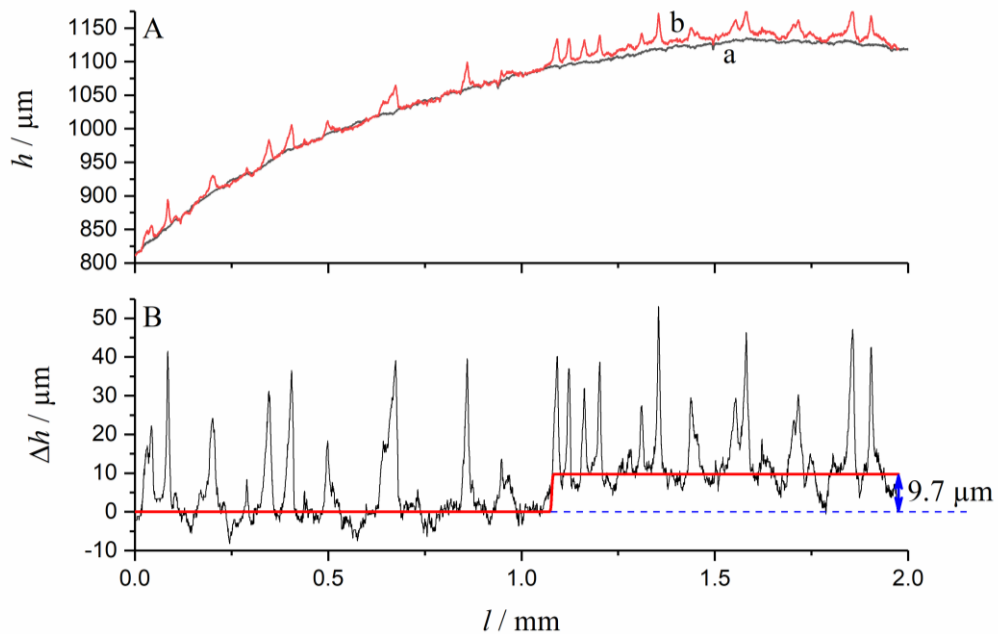


Figura V-17: Perfiles obtenidos sobre GCE sin modificar (negro) y modificado (rojo).

V.1.6 Ajuste de resultados experimentales con datos teóricos

A continuación se analizan las respuestas experimentales comparando sus perfiles con voltamperogramas simulados a partir de los distintos mecanismos de reacción presentados en los Capítulos III y IV. En el caso de la reacción electroquímica de FeMeOH, se emplea el mecanismo de reacción en capa fina, Sección III.3, como modelo teórico para realizar el ajuste de los resultados experimentales. Este mecanismo se asemeja al sistema experimental, particularmente desde el punto de vista geométrico, ya que la membrana orgánica es la que confina al sistema redox y determina el espesor de la capa fina en la superficie del electrodo. Respecto del proceso de transferencia de carga, se considera que la molécula de FeMeOH simplemente difunde dentro de la membrana y que no se adsorbe en la superficie del electrodo, ni que sufre algún tipo de reacción química acoplada dentro de la misma. Todas estas suposiciones estarían de acuerdo con la reacción esperada para FeMeOH en la membrana orgánica por lo que su mecanismo debería corresponder apropiadamente con el modelo teórico. Sin embargo, es sabido que el ferrocinmetanol que se genera es una especie cargada y el modelo no contempla la forma en que se cancela esa carga ni la diferencia entre los coeficientes de difusión de FeMeOH y FeMeOH⁺. Por este motivo, si existen desviaciones significativas entre las respuestas experimentales y el mecanismo de reacción propuesto, se deberían considerar estas diferencias.

Debe tenerse en cuenta que por lo menos se deberían ajustar los siguientes tres parámetros: la velocidad estándar de transferencia de carga k_s , el espesor de la membrana L y el coeficiente de difusión D . Sin embargo, el valor de D se puede estimar a partir de las medidas de cronoamperometría, como se mostró en la Sección V.1.3. El valor determinado por esta técnica se emplea en los ajustes realizados por técnicas voltamperométricas para disminuir la cantidad de variables a ajustar y facilitar el procedimiento. Por su parte, el valor de L estimado por las medidas realizadas con el Microscopio de Fuerza Atómica se emplea como dato inicial para el ajuste, como una primera aproximación al valor de espesor.

V.1.6.1 Análisis por CV

En primer lugar, se toman tres conjuntos de voltamperogramas obtenidos a distintas velocidades de barrido y a distintos pH, y se grafican las dependencias de $I_{p,ox}v^{-1/2}$ y de E_p respecto de v , Figuras V-18 (A) y (B) respectivamente. A fin de comparar la corriente experimental con la teórica Ψ , se multiplica la primera por $v^{-1/2}$, recordando que Ψ se normaliza de acuerdo a:

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}(\pi RT)^{1/2}}{nFAc_R^*(2DvF)^{1/2}} \quad V-4$$

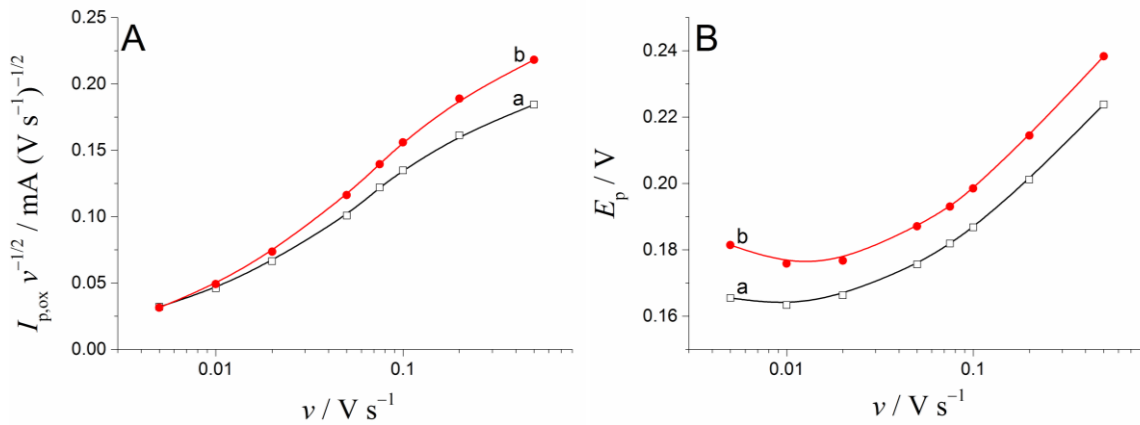


Figura V-18: Dependencia de $I_{p,ox}v^{-1/2}$ (A) y de E_p (B) respecto de v . Datos experimentales obtenidos con GCE modificado, FeMeOH 0.4 mM, en soluciones BBR1 y BBR2 a pH: 7 (a) y 11 (b).

Para encontrar las zonas en las que el comportamiento experimental se asemeja al teórico se emplean los parámetros adimensionales definidos en el Capítulo III, Sección III.3.1 para el mecanismo de reacción en capa fina. Estos parámetros vinculan el efecto de la cinética de transferencia de carga y el espesor de la membrana con la velocidad de barrido y la rapidez con que ocurre el transporte de masa por difusión. En la ecuación V-5, $K_S^\#$ representa la cinética aparente de la reacción de transferencia de carga, y $\Lambda^\#$ el espesor aparente de la capa fina. Se analiza el comportamiento de los datos experimentales de las curvas de la Figura V-18 respecto de los parámetros adimensionales, y se cotejan estos resultados con los datos de las superficies 3D ya calculadas.

$$K_S^\# = k_s(DvF(RT)^{-1})^{-1/2}; \quad \Lambda^\# = L(vF(DRT)^{-1})^{1/2} \quad V-5$$

El ajuste de las variables k_s y L se lleva a cabo para encontrar los valores para los cuales la diferencia entre las curvas experimentales y los perfiles teóricos es mínima. Esto se hace mediante el algoritmo Simplex, que consiste en una estrategia de cálculo numérico para ajustar funciones a datos experimentales por cuadrados mínimos no lineales. Los valores que arroja el ajuste son: $L = 17 \times 10^{-4}$ cm, $k_s = 6.0 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹, y el valor empleado de $D = 5.5 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹.

Seguidamente, en las Figuras V-19 (A) y (B) se comparan los perfiles voltamperométricos experimentales correspondientes a barridos lineales del potencial de oxidación con curvas teóricas generadas a partir de los parámetros resultantes del ajuste. Los perfiles se asemejan en amplitud de corriente, y en el corrimiento de los potenciales de pico. Sin embargo, en la Figura V-19 (B), es decir en los perfiles experimentales, se observa que la corriente no cae a cero sino que existe un cierto valor de corriente límite que se mantiene para $E_{(t)} > (E_p + 0.2 \text{ V})$. Esto puede relacionarse al hecho de que existe FeMeOH tanto dentro de la membrana como en la solución, y el modelo utilizado no contempla el ingreso de FeMeOH a la membrana durante el transcurso del experimento. De este modo, se estaría detectando que ingresan moléculas adicionales de FeMeOH a la membrana durante el barrido de oxidación. Si bien inicialmente se estabiliza el electrodo hasta que se obtiene un valor pico constante de corriente entre barridos sucesivos, puede ingresar más FeMeOH durante el barrido de oxidación, proceso que dependerá de la velocidad con que el sistema experimental pueda restablecer el equilibrio de partición entre membrana y solución. El modelo propuesto para el mecanismo de reacción en capa fina no contempla la difusión de especies en la interfase membrana/solución, por lo que una vez que se consumen las especies dentro de la membrana la corriente cae a cero.

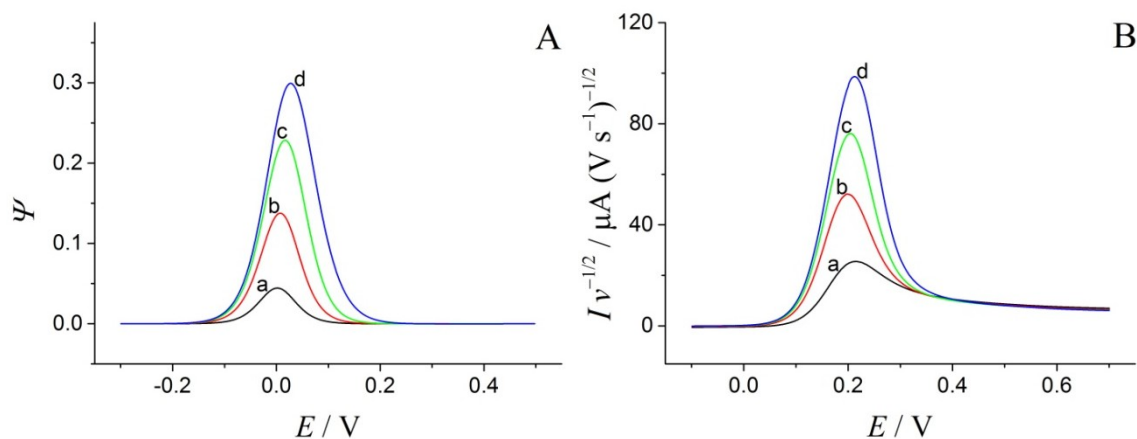


Figura V-19: Perfiles $\Psi_{ox} - E$ teóricos (A) y experimentales (B), obtenidos con $v / mV s^{-1} = 5$ (a), 20 (b), 50 (c), 100 (d); para el mecanismo de FeMeOH sobre GCE modificado.

En la Figura V-20 se muestra una superficie 3D muy similar a la presentada en el Capítulo III, Sección III.3.1, correspondiente a la dependencia de $\Psi_{p,ox}$ respecto de $\log(K_S^\#)$ y $\log(\Lambda^\#)$. Sin embargo, en esta superficie se agregan las curvas (f) y (g), que corresponden a los datos experimentales de la Figura V-18 (A), ya normalizados por $v^{1/2}$ y luego multiplicados por una constante que corresponde al resto de los factores empleados en la ecuación V-4. Puede apreciarse que las curvas experimentales logran ajustarse notablemente bien con los valores de la superficie.

De igual manera, en la Figura V-21 se grafica la dependencia de $E_{p,ox}$ en función de $\log(K_S^\#)$ y $\log(\Lambda^\#)$, y se agregan las curvas (f) y (g) correspondientes a los datos experimentales de la Figura V-18 (B). Nuevamente, la concordancia entre la función que describe la superficie y las curvas experimentales es muy buena.

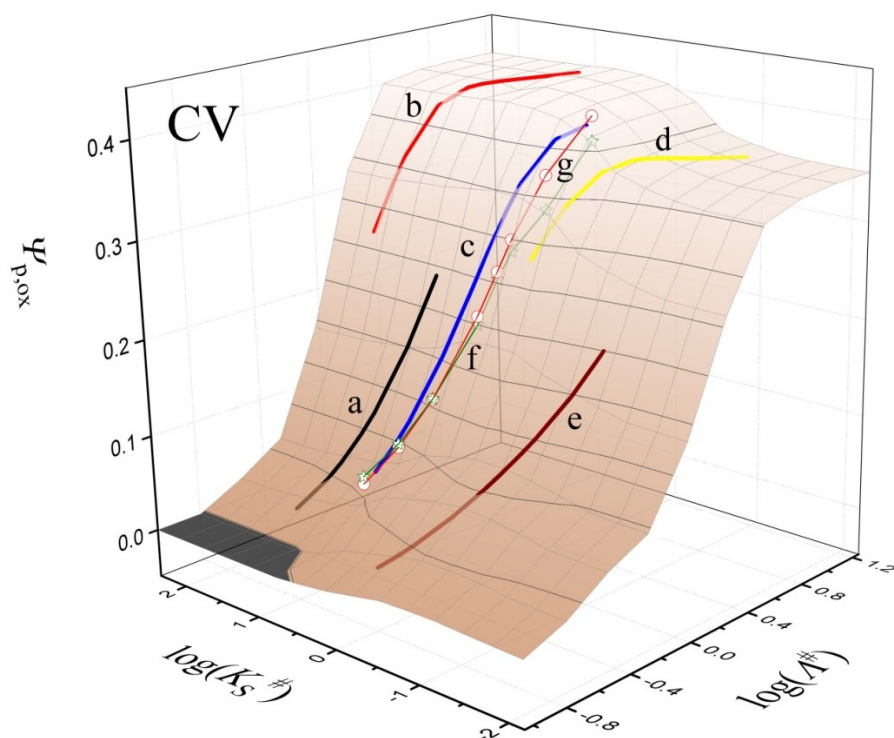


Figura V-20: Dependencia de $\Psi_{p,ox}$ respecto de $\log(K_S^\#)$ y $\log(\Lambda^\#)$, para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 2 \text{ mV}$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a - e) se calcularon variando el valor de v de 0.05 a 3.75 V s^{-1} , con $k_s / \text{cm s}^{-1}$: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); L / cm : 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c). Las curvas (f,g) corresponden a datos experimentales de la Figura V-18 (A).

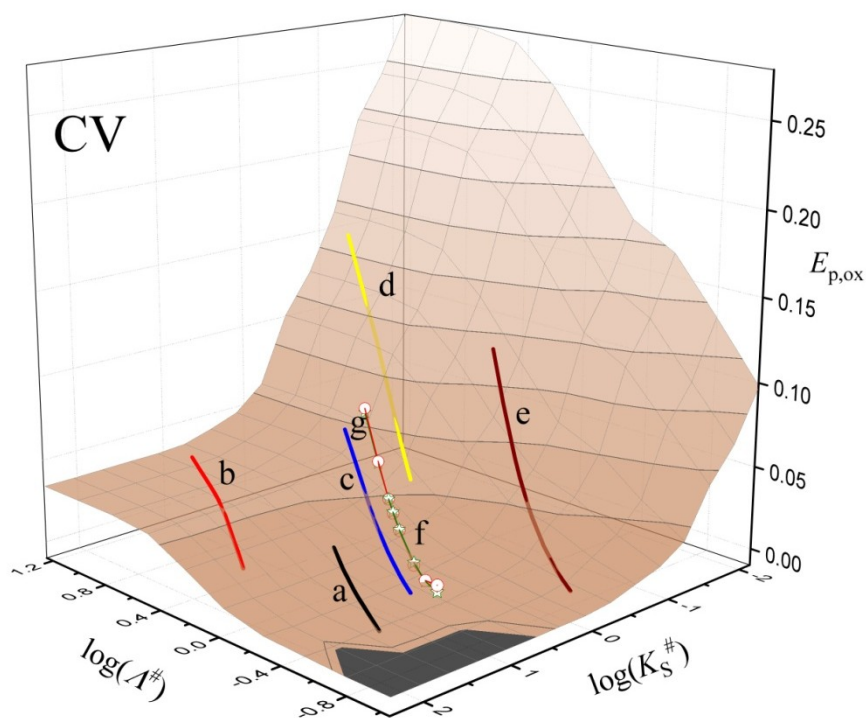


Figura V-21: Dependencia de $E_{p,ox}$ respecto de $\log(K_S^\#)$ y $\log(\Lambda^\#)$, para $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $dE = 2 \text{ mV}$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a - e) se calcularon variando el valor de v de 0.05 a 3.75 V s^{-1} , con $k_s / \text{cm s}^{-1}$: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); L / cm : 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c). Las curvas (f,g) corresponden a datos experimentales de la Figura V-18 (B).

V.1.6.2 Análisis por SWV

En la Figura V-22 se muestran los valores de corriente ΔI_p normalizados por $f^{1/2}$, y sus respectivos potenciales de pico E_p , obtenidos a partir de perfiles voltamperométricos experimentales de SWV registrados con distintos valores de f y de pH. De esta manera, se pueden observar tendencias comparables con la superficie 3D presentada en el Capítulo III, Sección III.3.2. La corriente adimensional Ψ se define de acuerdo a la ecuación V-6.

$$\Psi_{(j)} = \frac{I_{(j)}\pi^{1/2}}{nFAC_R^*(2Df)^{1/2}} \quad \text{V-6}$$

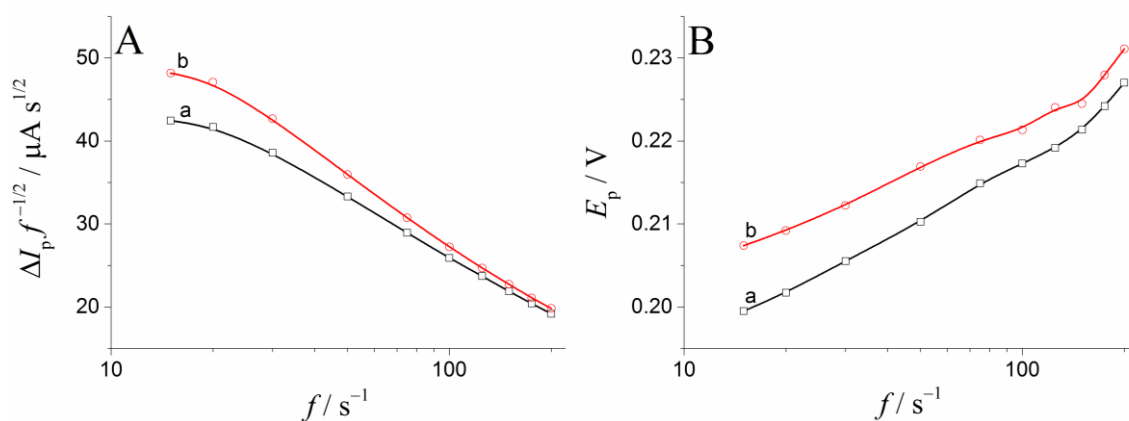


Figura V-22: Dependencia de $\Delta I_p f^{-1/2}$ (A) y de E_p (B) respecto de f . Datos experimentales obtenidos con GCE modificado, FeMeOH 0.4 mM, en soluciones BBR1 y BBR2 a pH: 7 (a) y 11 (b).

A continuación, se comparan dos conjuntos de perfiles voltamperométricos de las componentes directa e inversa de corriente para distintos valores de frecuencia, Figura V-23. En ambos casos se observa una transición en la forma de los voltamperogramas, de un mecanismo que parece ocurrir entre especies que se encuentran adsorbidas para valores de $f < 30$ Hz, a un mecanismo que parece ocurrir en solución para $f > 30$ Hz. Si bien se observan pequeñas diferencias en la amplitud de algunas curvas, la corriente directa normalizada disminuye levemente a medida que aumenta la frecuencia. Particularmente, para $f > 30$ Hz, los perfiles de las corrientes directa e inversa no decaen a cero cuando el potencial es suficientemente mayor que el potencial pico y se observa un caída difusional de ambos perfiles de corriente. Esto se relaciona al hecho de que a bajas frecuencias el espesor aparente es menor y la cinética aparente de transferencia de carga es

mayor, por lo que los perfiles voltamperométricos reflejan el agotamiento de las especies O en la membrana y la corriente cae a cero. Además, en ambos perfiles se puede observar que, a medida que aumenta f , el potencial $E_{p,ox}$ se desplaza hacia valores más positivos y $E_{p,red}$ hacia valores más negativos.

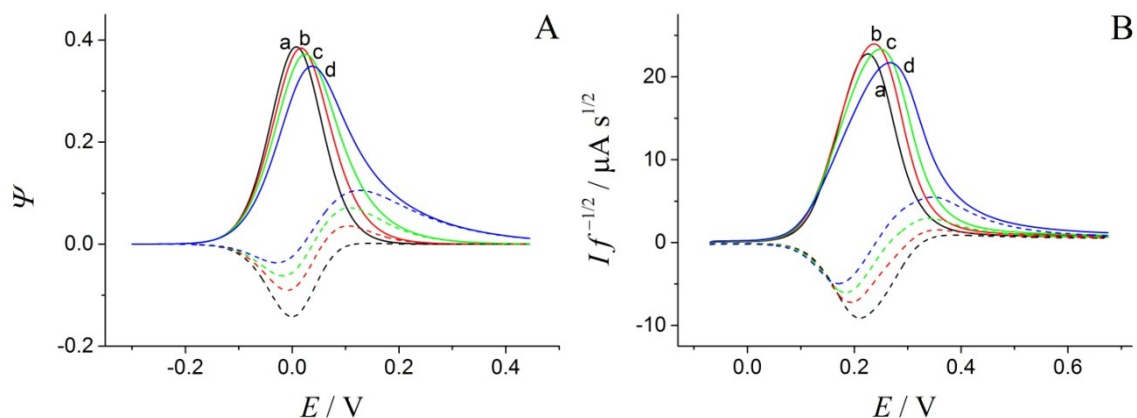


Figura V-23: Perfiles $I - E$ teóricos (A) y experimentales (B), obtenidos a $f / \text{Hz} = 15$ (a), 30 (b), 50 (c), 100 (d); para el mecanismo de FeMeOH sobre GCE modificado.

En las Figuras V-24 y V-25 se muestran las dependencias de $\Delta\Psi_p$ y E_p respecto de los parámetros adimensionales indicados en la ecuación V-7, y en ellas se incluyen las curvas experimentales de la Figura V-22, bajo el nombre de curvas (f) y (g). Es importante destacar que estos datos experimentales de SWV se registraron luego de culminar los barridos de CV que se presentaron en la Sección V.1.6.1, por lo que se utilizaron los mismos valores de los parámetros D , L y k_s para efectuar estas comparaciones y ajustes.

$$K_S^* = k_s(fD)^{-1/2}; \quad \Lambda^* = L(fD^{-1})^{1/2} \quad \text{V-7}$$

En la Figura V-24 se muestra la superficie 3D presentada en el Capítulo III, Sección III.3.2, correspondiente a la dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_S^*)$ y $\log(\Lambda^*)$. Sobre la superficie se agregan dos curvas, (f) y (g), que corresponden a datos experimentales de la Figura V-22 (A), ya normalizados por $f^{1/2}$ y luego multiplicados por una constante que corresponde al resto de los factores empleados en la ecuación V-6. En la Figura V-25 se grafica la dependencia de E_p respecto de $\log(K_S^*)$ y $\log(\Lambda^*)$, donde las curvas (f) y (g) corresponden a los datos experimentales de la Figura V-22 (B).

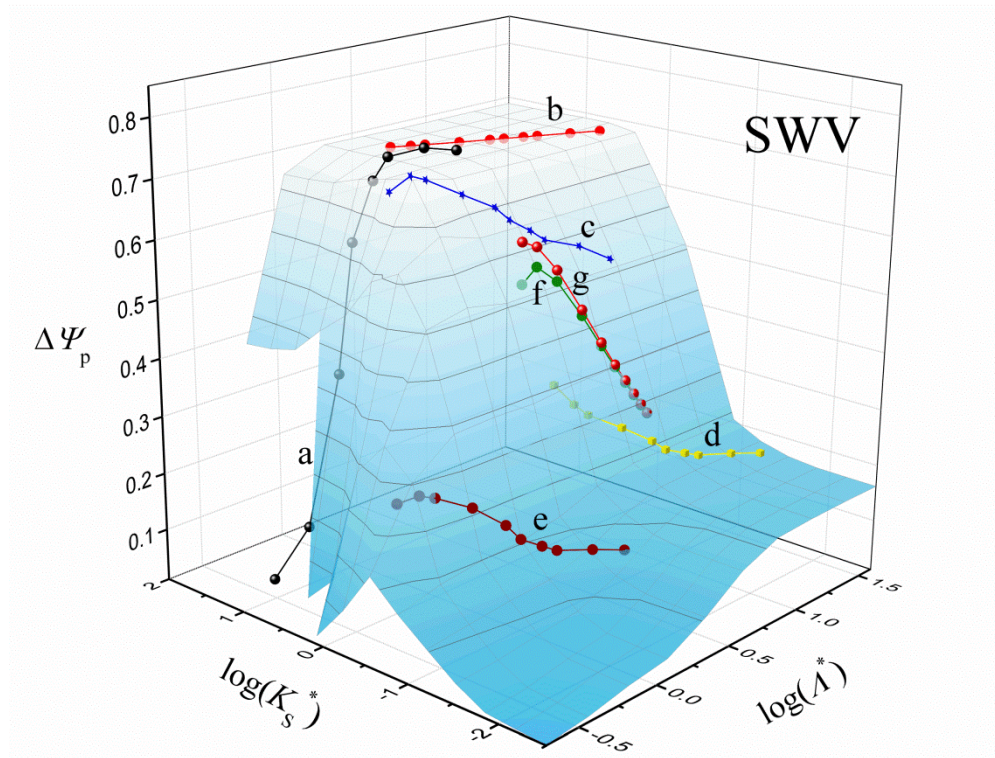


Figura V-24: Dependencia de $\Delta\Psi_p$ respecto de $\log(K_s^*)$ y $\log(\Lambda^*)$, para $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $E_{SW} = 30$ mV, $D = 10^{-6}$ cm² s⁻¹, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a - e) se calcularon variando el valor de f de 10 a 750 Hz, con k_s / cm s⁻¹: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); L / cm: 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c). Las curvas (f,g) corresponden a datos experimentales de la Figura V-22 (A).

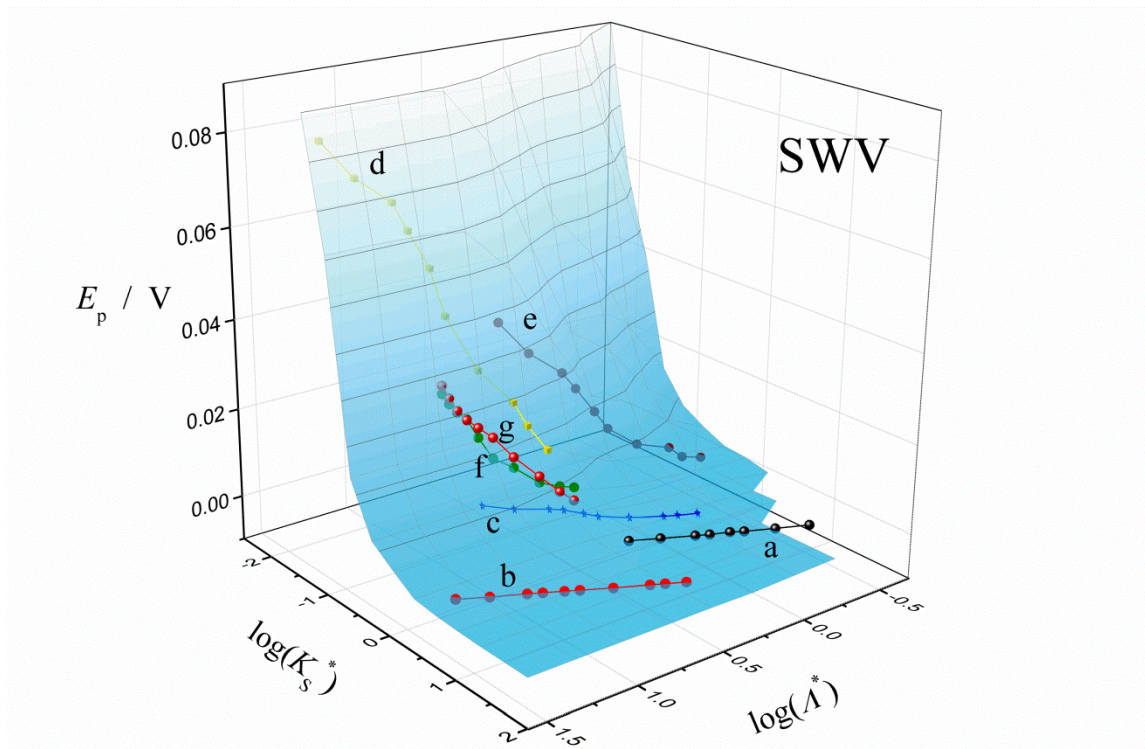


Figura V-25: Dependencia de E_p respecto de $\log(K_s^*)$ y $\log(\Lambda^*)$, para $f = 100$ Hz, $dE = 5$ mV, $E_{SW} = 30$ mV, $D = 10^{-6}$ cm² s⁻¹, $\alpha = 0.5$, $n = 1$. Las curvas (a - e) se calcularon variando el valor de f de 10 a 750 Hz, con k_s / cm s⁻¹: 10^{-1} (a,b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d,e); L / cm: 10^{-4} (a,e), 10^{-3} (b,d), 3×10^{-4} (c). Las curvas (f,g) corresponden a datos experimentales de la Figura V-22 (B).

V.1.7 Discusión sobre resultados obtenidos con FeMeOH

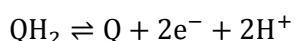
A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar lo siguiente:

El mecanismo de reacción en capa fina constituye una buena aproximación para explicar cómo reacciona el FeMeOH en GCE modificados con la membrana desarrollada, los ajustes fueron buenos de manera simultánea para ambas técnicas estudiadas, CV y SWV. Sin embargo, las leves diferencias observadas entre datos experimentales y teóricos se deben a que, como todo modelo, sólo representa una aproximación del verdadero mecanismo de reacción. Esto es porque el modelo de capa fina sólo contempla una reacción electroquímica que se produce en la superficie del electrodo, mientras que en el sistema experimental existen otros procesos que no fueron contemplados en el sistema teórico. Estas complicaciones están vinculadas al proceso por el cual se neutralizan las cargas en la membrana, es decir la salida de Na^+ y la posible neutralización del anión dicarbonilcobaltato (DCC^-) con FeMeOH^+ , como así también a la diferencia entre los coeficientes de difusión de las especies rédox y la barrera energética que debe remontar el FeMeOH^+ para pasar a través de la interfase membrana/solución (R_{tc}).

V.2 Estudio del mecanismo de reacción de especies fenólicas

El análisis presentado a continuación se llevó a cabo para dos especies fenólicas, el catecol (1,2-dihidroxibenceno) y la hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno). Estos dos difenoles son de los más importantes y mejor caracterizados ejemplos de cuplas rédox vinculadas a moléculas orgánicas [15–17]. Una de las razones de su importancia se debe a su participación en procesos de transporte electrónico en sistemas biológicos, jugando un rol clave en, por ejemplo, la reacción en el centro fotosintético y en la síntesis del ATP mitocondrial [18]. Se han encontrado numerosos usos para las quinonas, tales como colorantes, agentes antioxidantes en diferentes tipos de industrias y a escala de laboratorio [19–21]. Además, hay una gran cantidad de especies fenólicas y quinonas que se utilizan debido a sus propiedades medicinales, antibióticas y anticancerígenas [21,22]. Desde el punto de vista fundamental, la cupla rédox que presentan los difenoles y las quinonas ha jugado un rol importante en nuestra comprensión de la química rédox

orgánica, ya que los estudios se han extendido desde el desarrollo de la polarografía hasta las técnicas electroquímicas modernas que involucran rápidos barridos de potencial y el uso de microelectrodos [23,24]. A pesar del estudio y la atención que han recibido los fenoles y las quinonas, parece sorprendente que existan aspectos de la química rédox que no se conozcan completamente, puesto que la mayoría de los análisis se han efectuado en soluciones acuosas con regulador de pH [25]. Por consiguiente, en muchos casos se indica simplemente que la oxidación de catecol o hidroquinona puede describirse por una reacción como la siguiente:



V-8

Comúnmente, cuando se trabaja en soluciones orgánicas no es factible utilizar un amortiguador de pH como en soluciones acuosas. Por este motivo, usualmente se realiza un cierto número de suposiciones, tales como considerar que la reacción electroquímica de quinonas en fase orgánica es semejante a la de soluciones acuosas. En otros casos, se prefiere indicar que los resultados son demasiado complejos como para poder interpretarlos [25].

Las complicaciones para la interpretación mecanística de estos sistemas vienen dadas por el hecho de que en esta reacción se liberan o se consumen protones, entonces la oxidación de catecol produciría la disminución del pH local si no hubiese regulador de pH en la solución. Por este motivo, generalmente se trabaja en sistemas amortiguados en pH donde los cambios de las medidas amperométricas o potenciométricas corresponden a variaciones de tipo Nernstiano (reversible) [26]. Este comportamiento está bien documentado en diagramas de potencial de pico vs pH [27-30]. Todos estos datos corresponden principalmente a estudios en soluciones acuosas con regulador de pH y son conocidos como transferencia electrónica acoplada a protones (PCET). Los procesos vinculados a la reacción Q/QH₂ involucran la transferencia de 2 protones y 2 electrones (2H⁺ 2e⁻) y, como se dijo anteriormente, este tipo de reacción juega un rol muy importante en la fosforilación oxidativa de ADP.

Los procesos PCET pueden entenderse mediante *esquemas cuadrados* como los introducidos originalmente por Jacq [31]. Específicamente, para el caso de un

sistema $2H^+ 2e^-$ se requiere un esquema cuadrado de nueve miembros como el que se presenta en la Figura V-26.

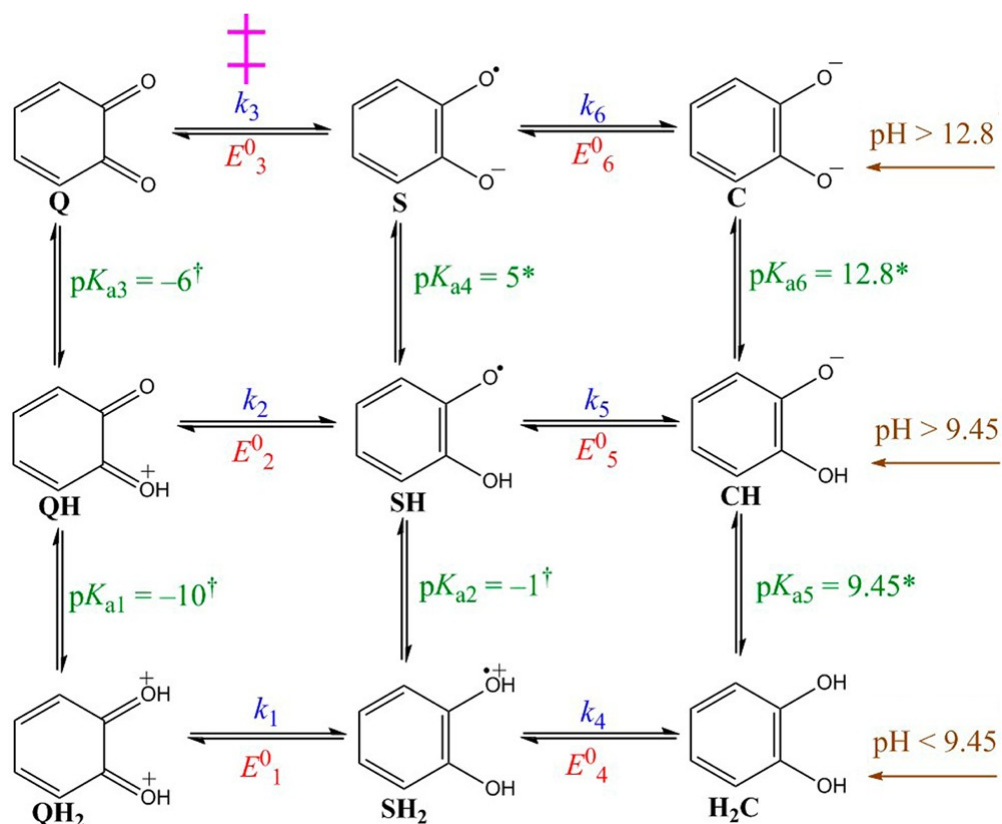


Figura V-26: Esquema de reacción de nueve miembros [32].

Este modelo comúnmente se basa en la suposición de que la reacción de transferencia electrónica es la etapa determinante de la velocidad, y que todas las reacciones de protonación son muy rápidas y por lo tanto se encuentran en equilibrio [32]. El camino por el que transcurre la reacción depende de los valores de pK_a de cada una de las especies intervinientes dentro del modelo, al igual que del pH local. La interpretación y optimización de los esquemas cuadrados fueron efectuadas por Laviron quien asumió que se podía despreciar el efecto de las reacciones de dimerización y desproporción [33]. De este modo, Laviron concluye que los sistemas generalmente se comportan como reacciones simples con una transferencia sucesiva de 1 electrón, en los que sólo se pueden conocer valores aparentes de constantes de velocidad y de potencial rédox.

En el caso de soluciones orgánicas, las especies que se cargan durante la reacción rédox deben enfrentar una gran barrera energética para liberar o incorporar protones, así que generalmente no lo hacen y permanecen cargadas [25].

En este trabajo se estudia la reacción de catecol (CH₂) e hidroquinona (QH₂) en un electrodo modificado con una película muy fina. La razón para este tipo de modificación busca separar las respuestas de hidroquinona y catecol, dos especies que usualmente coexisten y cumplen roles importantes en sistemas biológicos y ambientales. Comúnmente, la cuantificación electroquímica de estas especies es complicada ya que la respuesta de ambos isómeros fenólicos presenta picos muy cercanos, cuya posición depende fuertemente del pH de la solución [32]. El siguiente análisis tiene como objetivo, por un lado evaluar el desempeño de la membrana para cuantificar estos compuestos, y por el otro proponer un mecanismo en el que se amplíen las etapas consideradas en los esquemas cuadrados de Laviron. Este mecanismo permitiría explicar apropiadamente las respuestas voltamperométricas experimentales debidas a la óxido/reducción electroquímica de estas especies en electrodos modificados con una membrana orgánica delgada.

V.2.1 Catecol

Para estudiar el comportamiento electroquímico de catecol se llevaron a cabo experimentos de CV y SWV empleando electrodos modificados y sin modificar.

V.2.1.1 Resultados experimentales por CV

La Figura V-27 muestra experimentos de CV realizados a distintas velocidades de barrido, empleando un electrodo sin modificar. La corriente ha sido normalizada por $v^{1/2}$. El valor máximo de corriente de oxidación prácticamente no cambia, indicando que el comportamiento de I con $v^{1/2}$ es lineal, característico de mecanismos en solución. La forma de los perfiles también es acorde a la esperada para estos sistemas, donde se observa que luego de alcanzar el valor máximo, la corriente decae con $v^{1/2}$, mostrando un perfil de corriente controlada por difusión. Por otra parte, la variación en la amplitud de los perfiles de reducción es mínima, por lo que se podría asumir que el comportamiento es similar. A medida que aumenta la velocidad de barrido se observa que disminuye levemente la reversibilidad de los procesos de transferencia de carga, reflejado en la separación entre los potenciales pico de oxidación y reducción.

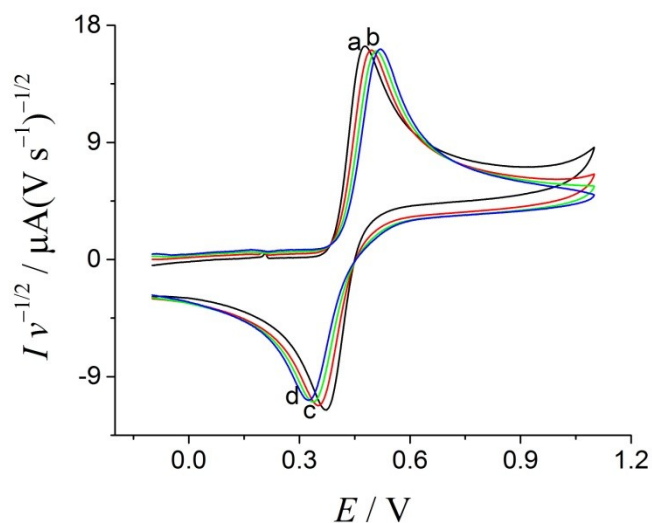


Figura V-27: Perfiles experimentales $I - E$ obtenidos con catecol 0.127 mM a pH 3 con GCE sin modificar, con $v / \text{mV s}^{-1} = 5$ (a), 20 (b), 50 (c), 100 (d). La corriente ha sido normalizada por $v^{1/2}$.

Si se trabaja con un electrodo modificado, los perfiles voltamperométricos que se obtienen son los que muestra la Figura V-28. Nuevamente, la corriente se encuentra normalizada por $v^{1/2}$. Sin embargo, en este caso se observa claramente que el valor máximo de corriente de oxidación no presenta un comportamiento lineal con $v^{1/2}$, ya que la corriente normalizada disminuye conforme aumenta el valor de v . Se observa que los valores de E_p de oxidación se han desplazado +0.35 V respecto de los de la Figura V-27. Además, el ancho de los perfiles de oxidación es mayor que el de los perfiles de la Figura V-27. Sin embargo, este comportamiento no puede relacionarse directamente con una menor reversibilidad de la reacción de transferencia de carga debido a que el valor de E_p se mantiene prácticamente constante con el incremento de v . Por el contrario, los perfiles de reducción sí se ensanchan y se desplazan hacia potenciales más negativos cuando aumenta la velocidad de barrido, lo que estaría indicando que en la etapa de reducción el mecanismo sería completamente distinto al de la oxidación, y que durante la reducción el sistema se vuelve más irreversible a medida que se incrementa el valor de v .

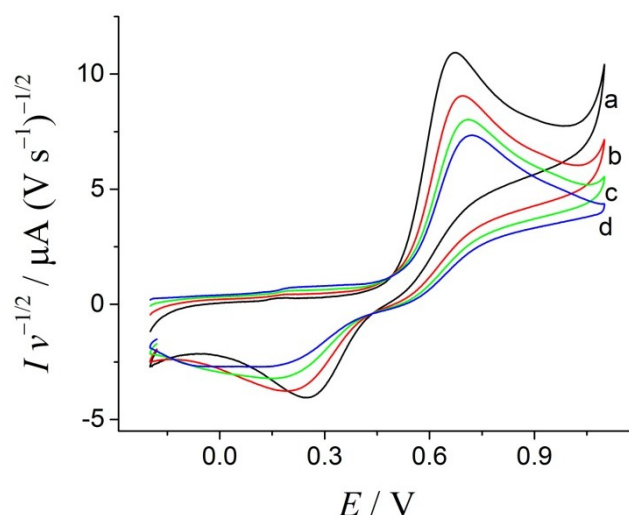


Figura V-28: Perfiles experimentales $I - E$ obtenidos con catecol 0.127 mM a $\text{pH } 3$ con GCE modificado, con $v / \text{mV s}^{-1} = 5$ (a), 20 (b), 50 (c), 100 (d). La corriente ha sido normalizada por $v^{1/2}$.

Además de los experimentos presentados, se analiza la respuesta voltamperométrica a distintos pH de la solución acuosa, Figura V-29 curvas (a – d). En primer lugar, se puede observar que la posición del pico de oxidación es prácticamente independiente del pH, ya que cambia sólo 30 mV cuando el pH de la solución acuosa cambia de 3 a 7 . Desde pH 3 a 5 , la magnitud del pico de corriente de oxidación presenta sólo leves cambios, pero comienza a disminuir su amplitud a pH 7 , y el pico desaparece completamente cuando la solución acuosa tiene pH 9 . Un aspecto a destacar es que el perfil obtenido a pH 3 posee un potencial de inicio desplazado respecto de los demás perfiles, indicando la dependencia de la oxidación de catecol en GCE modificado con la membrana orgánica, por la disponibilidad de protones en la solución acuosa. Por su parte, el potencial del pico de reducción sí cambia notablemente con el valor del pH. Para entender mejor el mecanismo se puede considerar el esquema de nueve miembros que representa una forma generalizada de los distintos mecanismos de reacción que pueden tener lugar en la oxidación de compuestos fenólicos, Figura V-26. El esquema combina reacciones de transferencia de electrones (horizontales) y de protones (verticales). La especie presente inicialmente es catecol, CH_2 en la figura. Como el proceso de oxidación es independiente del pH, el camino en el diagrama involucraría las reacciones electroquímicas $\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{SH}_2^{++}$ y $\text{SH}_2^{++} \rightleftharpoons \text{QH}_2^{2+}$. La especie QH_2^{2+} no puede perder sus protones en fase orgánica, pero sí puede difundir hasta la interfase con la solución acuosa para hacerlo. Por lo tanto, deben considerarse las siguientes

situaciones: (A) en un experimento realizado sin membrana y en fase acuosa, tanto la especie Q como CH_2 están formando puente hidrógeno principalmente con moléculas de agua, y no interactúan significativamente. Por lo tanto, tal como indicó Laviron, la reacción de desproporción puede despreciarse [33]. (B) en un experimento realizado completamente en fase orgánica, las especies CH_2 y QH_2^{2+} tampoco interactúan significativamente debido a que no pueden desprenderse de sus protones. (C) en un experimento realizado en una membrana orgánica de capa fina, pueden interactuar las especies Q y CH_2 para reaccionar químicamente y dar como producto dos semiquinonas SH^\bullet . Esta última especie también puede reducirse a CH_2 . La dependencia de estas dos reacciones químicas con la concentración de protones explicaría el comportamiento observado. A continuación, en la Sección V.2.1.2, se analizan los perfiles obtenidos por SWV y se aclaran más detalles respecto al mecanismo de reacción.

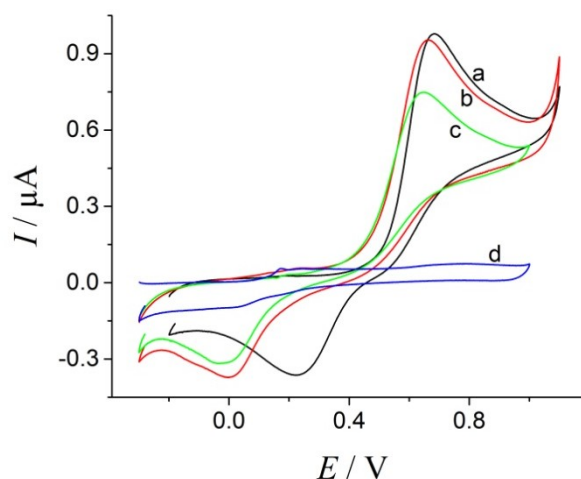


Figura V-29: Perfiles $I - E$ obtenidos para catecol 0.127 mM a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ en GCE modificado, a pH: 3 (a), 5 (b), 7 (c), 9 (d).

A pH 9, la señal observada es prácticamente igual a la señal del blanco, ya que bajo estas condiciones el catecol se encuentra cargado y esto dificulta su ingreso a la membrana orgánica.

V.2.1.2 Resultados experimentales por SWV

Las Figuras V-30 y V-31 exhiben los perfiles voltamperométricos obtenidos en los experimentos de SWV realizados con un electrodo sin modificar y a distintos valores de frecuencia de la onda cuadrada, curvas (a) y (b). En la Figura V-30 el

barrido de potencial ha sido realizado hacia potenciales positivos, mientras que en la Figura V-31 el barrido se ha realizado hacia potenciales negativos. En todos los casos la corriente se encuentra normalizada por $f^{1/2}$.

En la Figura V-30 (A) se muestran las componentes directa e inversa de corriente, las cuales se corresponden con los procesos de oxidación y reducción respectivamente. Los perfiles de corriente directa presentan un valor máximo a 0.55 V, el mismo potencial donde se posiciona el máximo de corriente de oxidación de CV cuando se realiza el barrido a 100 mV s^{-1} , Figura V-27 curva (d). Como ya se mencionó, este máximo corresponde a dos reacciones sucesivas de transferencia de carga donde CH_2 forma QH_2^{2+} . Al igual que en CV, se observa sólo un valor máximo de corriente correspondiente a estos dos procesos voltamperométricos. Este hecho se puede explicar posicionando el potencial estándar de la segunda reacción de transferencia de carga a un valor menor que el de la primera. Es decir, que la segunda reacción tendría una energía de activación menor que la primera, y por consiguiente ocurriría de manera espontánea una vez que se forma su reactivo a partir de la primera reacción [25]. Inmediatamente después de la segunda reacción electroquímica ocurriría una reacción ácido-base, debido a que se lleva a cabo en una solución acuosa con buena concentración de regulador de pH, ver Figura V-32 (A). Como bien se conoce, las reacciones ácido-base son muy rápidas y el potencial del pulso inverso no sería suficiente para reducir a la quinona cuando ha perdido sus protones [32]. De esta manera, se justificaría el hecho de que en la componente de corriente inversa no se observe ningún pico durante el barrido. Entonces, el mecanismo de reacción de catecol sobre un electrodo de carbono vítreo cuando se realiza un barrido de SWV hacia potenciales positivos puede representarse mediante un proceso EEC, o de manera más simplificada, como un proceso EC donde la etapa E involucra $2 e^-$ según la reacción V-9. A modo de aclaración, al mencionar un proceso o mecanismo de reacción, E hace referencia a una reacción de transferencia de carga, y C a una reacción química.



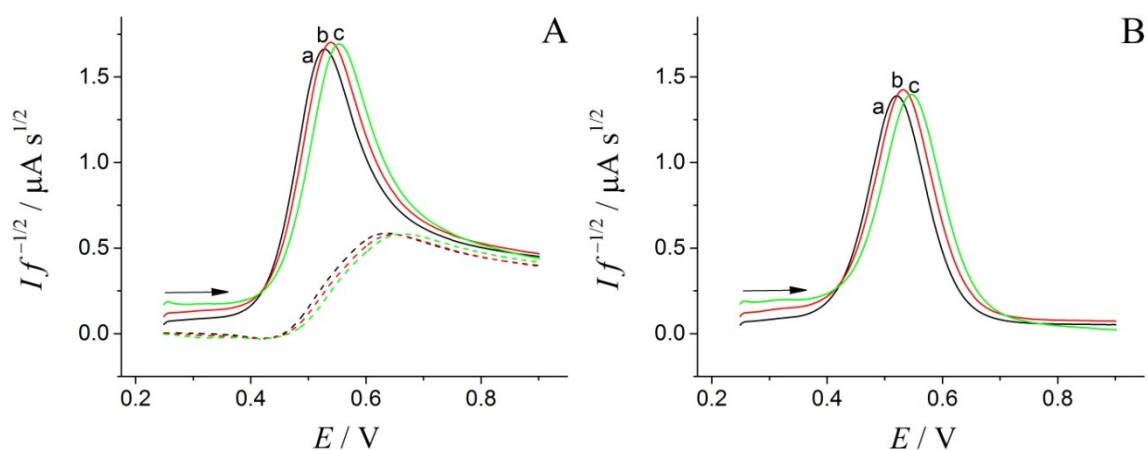
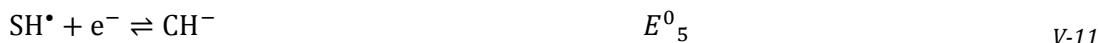


Figura V-30: Perfiles experimentales de corriente directa e inversa (A) y corriente diferencial (B), obtenidos con GCE sin modificar, en solución de catecol 0.127 mM a pH 3, con un barrido de SWV de 0.25 V a 0.90 V, $E_{\text{SW}} = 30 \text{ mV}$, $f / \text{Hz} = 10$ (a), 20 (b), 50 (c). La corriente ha sido normalizada por $f^{1/2}$.

En la Figura V-31 la situación que se observa es opuesta a la de la Figura V-30. En este caso, es necesario aclarar que, debido a que el sentido del barrido es hacia potenciales negativos, las componentes directa e inversa de corriente ahora corresponden a los procesos de reducción y oxidación, respectivamente. En este caso, es posible distinguir dos procesos. Por un lado, un proceso con un pico pronunciado de reducción a 0.3 V en la componente directa de corriente, en el que no se observa un pico de oxidación en la componente inversa. Por otro lado, un proceso aproximadamente a 0.45 V, en el cual sí se observan picos de corriente en las componentes directa e inversa. El potencial al cual se produce el pico de la componente directa del primer proceso es 0.3 V, valor que coincide con el pico de reducción observado en el experimento de CV realizado a 100 mV s^{-1} , Figura V-27 curva (d). Bajo estas condiciones, el mecanismo de reacción que explicaría este comportamiento es distinto al mencionado para el barrido de SWV hacia potenciales positivos. Cabe aclarar que estos experimentos se llevaron a cabo uno a continuación del otro. Es decir, que cuando finaliza el barrido hacia potenciales positivos, las especies disponibles en la cercanía del electrodo son el producto de oxidación Q, que como se ha estado generando por algunos segundos debería tener una concentración suficiente como para reaccionar con el catecol que llega por difusión desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Como se mencionó en la Sección V.2.1.1, Q y CH_2 pueden formar dos moléculas de semiquinona SH^\bullet mediante la siguiente reacción química de desproporción:

$\text{CH}_2 + \text{Q} \rightleftharpoons 2\text{SH}^*$, ver Figura V-32 (B). Esta última especie puede reducirse a CH^- u oxidarse a QH^+ , dependiendo del pulso de potencial que se le aplique [32].

Entonces, al realizar el barrido hacia potenciales negativos, las reacciones que pueden ocurrir son:



Estas ecuaciones se representan en la Figura V-32 (B) para los procesos de oxidación y reducción.

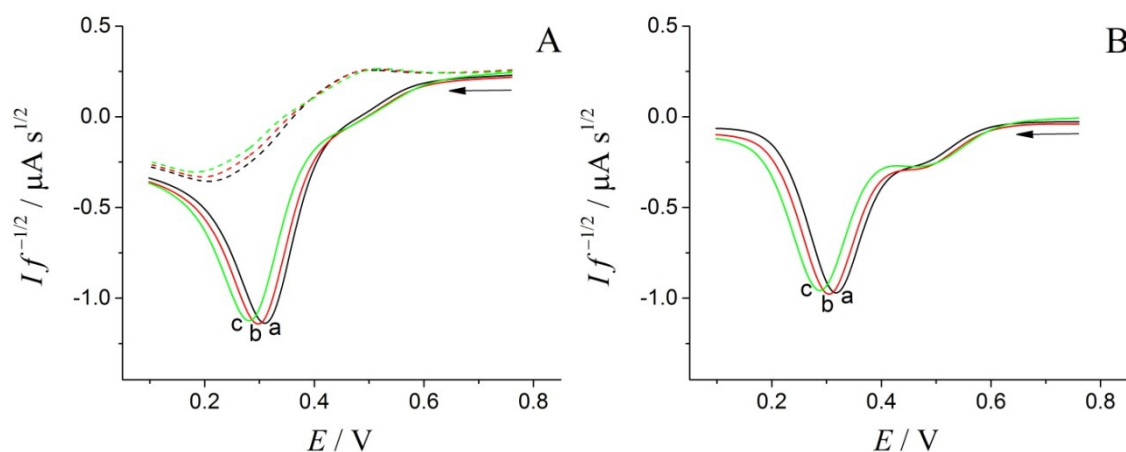


Figura V-31: Perfiles experimentales de corriente directa e inversa (A) y corriente diferencial (B), obtenidos con GCE sin modificar, en solución de catecol 0.127 mM a pH 3, con un barrido de SWV de 0.75 V a 0.10 V, $E_{\text{SW}} = 30 \text{ mV}$, $f / \text{Hz} = 10$ (a), 20 (b), 50 (c). La corriente ha sido normalizada por $f^{1/2}$.

Por otra parte, los perfiles de corriente diferencial en las Figuras V-30 (B) y V-31 (B) presentan una amplitud constante, revelando la linealidad de I respecto de $f^{1/2}$. Esto es indicativo de que los mecanismos involucran reacciones que ocurren entre especies en solución, al igual que se observaba en los perfiles de CV.

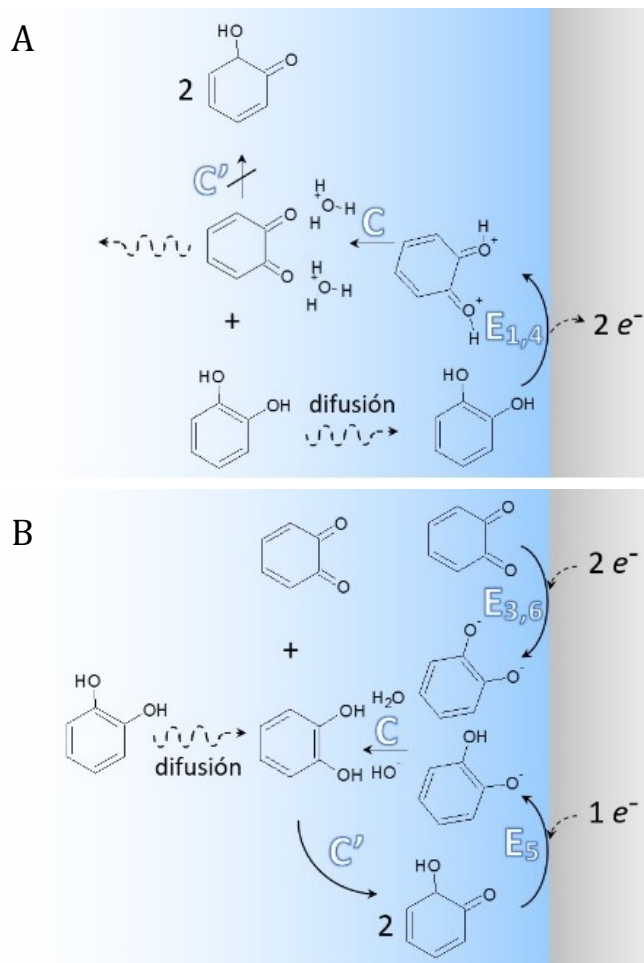


Figura V-32: Representación gráfica de reacciones químicas y electroquímicas para describir las etapas en barridos de CV y SWV realizados sobre GCE sin membrana, durante: (A) la oxidación de catecol y (B) la reducción de 1,2-quinona.

Cuando se trabaja con un electrodo modificado con la membrana, se obtienen los perfiles voltamperométricos mostrados en las Figuras V-33 y V-34.

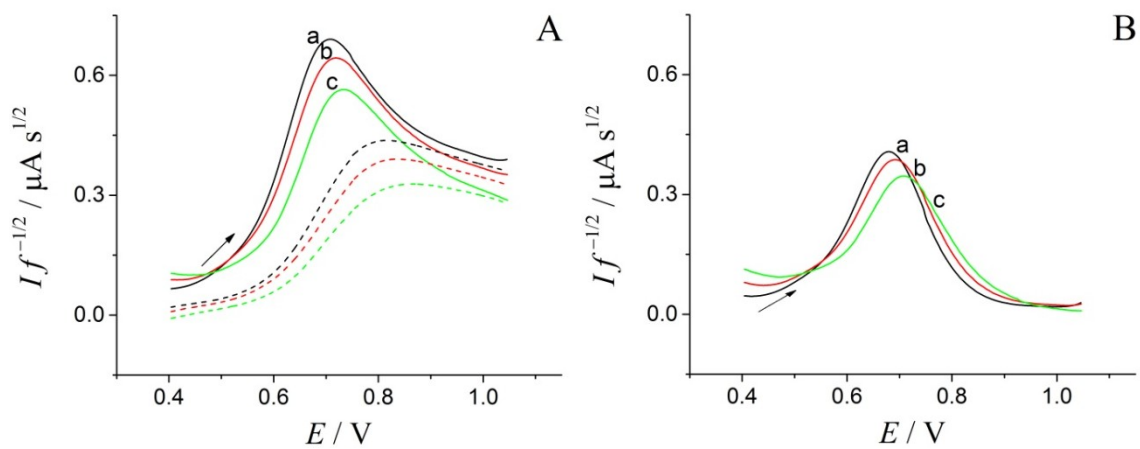
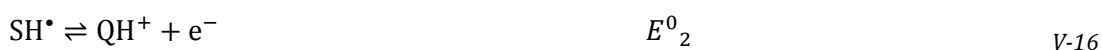


Figura V-33: Perfiles experimentales de corriente directa e inversa (A) y corriente diferencial (B), obtenidos con GCE modificado, en solución de catecol 0.127 mM a pH 3, con un barrido de SWV de 0.40 V a 1.05 V, $E_{SW} = 30$ mV, $f / \text{Hz} = 10$ (a), 20 (b), 50 (c). La corriente ha sido normalizada por $f^{1/2}$.

Nuevamente, cuando el barrido de SWV se realiza hacia potenciales positivos sólo la componente directa de corriente, correspondiente a los procesos de oxidación, presenta un pico. El potencial al cual se alcanza el pico de corriente es el mismo que en la Figura V-28, para el proceso de oxidación. Sin embargo, la relación entre los valores de las corrientes de pico y las corrientes registradas a 1.0 V es notablemente menor que cuando la reacción transcurría sobre un electrodo sin membrana, ver Figura V-30 (A). Esto se debería a que la especie QH_2^{2+} puede migrar hasta la interfase membrana/solución para tener una reacción ácido-base donde la quinona formada Q puede permanecer en la membrana. Esta última especie puede reaccionar con la especie reducida CH_2 que llega por difusión para generar la semiquinona, dando lugar a una reacción catalítica posterior al proceso de transferencia de carga, sistema EC'. De este modo, durante el barrido de SWV hacia potenciales positivos ocurrirían las siguientes reacciones:



En el caso contrario, cuando se realiza el barrido hacia potenciales negativos, la componente neta de corriente presenta dos picos, que corresponden a los dos procesos de reducción mencionados para la Figura V-31. En este caso, sus picos se encuentran más separados y esto permite que el proceso que ocurre a 0.65 V no se vea tan afectado por el proceso que ocurre a 0.25 V. Estos dos picos ocurren al mismo potencial que los picos de reducción observados en la Figura V-28. A diferencia de lo observado en la Figura V-31, cuando el electrodo se encuentra modificado con la membrana orgánica, el proceso de reducción que ocurre a 0.65 V presenta una corriente pico que es lineal con $f^{1/2}$, mientras que el proceso que ocurre a 0.25 V no presenta esa linealidad.

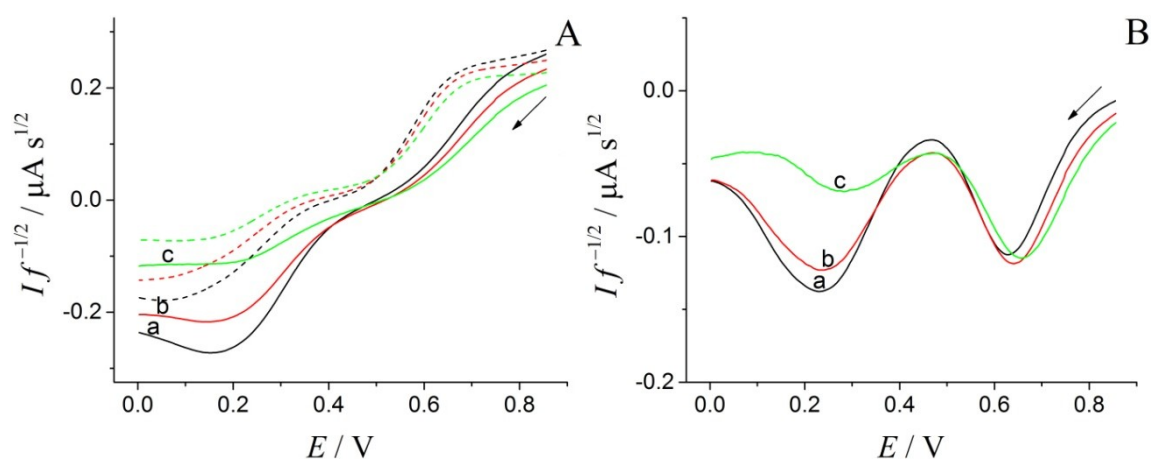


Figura V-34: Perfiles experimentales de corriente directa e inversa (A) y corriente diferencial (B), obtenidos con GCE modificado, en solución de catecol 0.127 mM a pH 3, con un barrido de SWV de 0.55 V a -0.10 V, $E_{SW} = 30$ mV, $f / \text{Hz} = 10$ (a), 20 (b), 50 (c). La corriente ha sido normalizada por $f^{1/2}$.

Esto se debe a que, cuando está presente la membrana, la quinona puede acumularse cerca del electrodo y es más eficiente la reacción de desproporción que ocurre con la llegada de catecol. De esta manera, las reacciones V-17 y V-18 se vuelven predominantes y se pueden describir por un mecanismo CE. La reacción del radical semiquinona correspondería al proceso que se observa a 0.45 V y que se debería a la reducción de SH^{\bullet} a CH^{-} , ver Figura V-35 (B) [32]. Las reacciones V-19 y V-20 representan el consumo de la fracción remanente de Q a través de un mecanismo EC. Al igual que para la oxidación de catecol, la primera etapa de transferencia de carga tendría una gran barrera de potencial debido a la ruptura de la aromaticidad de la quinona y la formación de un radical cargado en fase orgánica. La transferencia del segundo electrón estabilizaría al catecol formado, pero debido a su carga negativa debe migrar hacia la interfase para tener una reacción ácido-base. Tal como se mencionó anteriormente, la quinona y el catecol formado pueden presentar una reacción de desproporción en la que se forma la semiquinona. Esta reacción química puede dar más producto durante el barrido hacia potenciales negativos puesto que, por un lado, el catecol puede ingresar a la membrana por difusión. Por el otro lado, si bien la quinona puede salir de la membrana por difusión debido a que no está presente en fase acuosa, cuando el potencial se encuentra entre 1.0 y 0.7 V al iniciar el barrido hacia potenciales negativos la quinona se acumula porque se está generando a la máxima velocidad posible. En esto se diferencia el barrido hacia potenciales positivos, donde la cantidad de quinona que se genera es

relativamente poca con respecto al barrido en sentido contrario, y estas especies formadas participarían principalmente difundiendo hacia la membrana para cancelar la carga. Los procesos que ocurrirían durante el barrido hacia potenciales negativos son:



Estas ecuaciones se representan en las Figuras V-35 (A) y (B), para los procesos de oxidación y reducción, respectivamente.

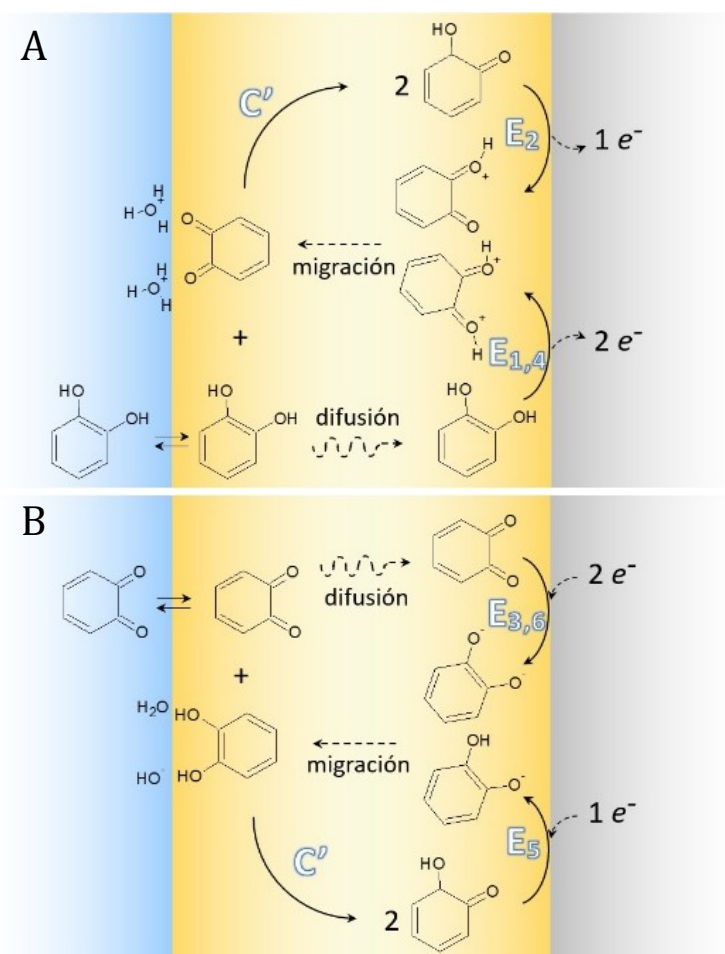


Figura V-35: Representación gráfica de reacciones químicas y electroquímicas para describir las etapas en barridos de CV y SWV realizados sobre GCE con membrana, durante: (A) la oxidación de catecol y (B) la reducción de la 1,2-quinona.

V.2.1.3 Análisis de sensibilidad

Para estudiar la sensibilidad en la respuesta del electrodo modificado frente a catecol se construye una curva de calibración. El potencial del electrodo de trabajo se mantiene constante a 0.6 V y se sumerge el electrodo en una solución bajo agitación constante. Luego de 2000 s de estabilización en la solución blanco, cada 100 s se realizan agregados de 10 μL de estándares de concentraciones de catecol que varían desde 127 μM a 6.35 mM, diez agregados por cada estándar. La Figura V-36 muestra la respuesta obtenida de corriente en función del tiempo, donde cada escalón corresponde a un agregado. La respuesta obtenida con los primeros agregados se observa en el inserto de la misma figura.

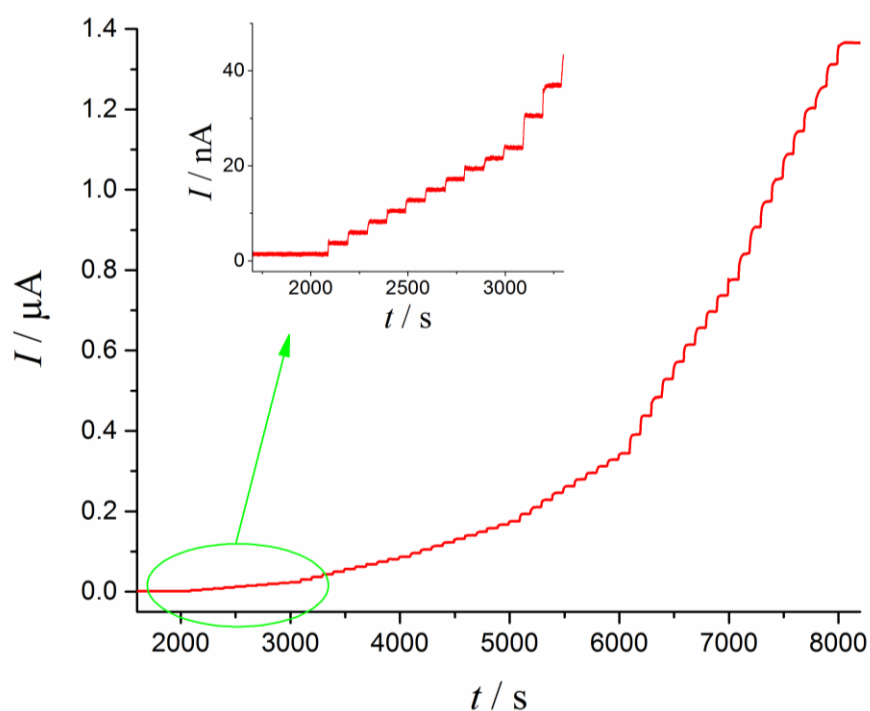


Figura V-36: Respuesta $I - t$ obtenida con GCE modificado, en solución BBR2 a pH 3, al realizar agregados de solución catecol. Inserto: ampliación de los primeros agregados.

Con los valores registrados se construyó la curva de calibración, Figura V-37 (A), la cual presenta un intervalo con respuesta lineal de 0.2 μM a 0.3 mM, sensibilidad de 6.8 $\mu\text{A mM}^{-1}$ y con un límite de detección (LOD) de 0.2 μM . La Figura V-37 (B) presenta los mismos resultados de la Figura V-37 (A), pero empleando escalas logarítmicas para poder contemplar que el comportamiento lineal se extiende en el amplio intervalo de concentraciones evaluado, incluso para las concentraciones más bajas. El ajuste lineal de esta curva arrojó una pendiente de

0.905 ± 0.003 , con $R^2 = 0.9995$. El hecho de que la pendiente obtenida sea muy cercana a 1 es indicativo de la linealidad en la respuesta del sensor.

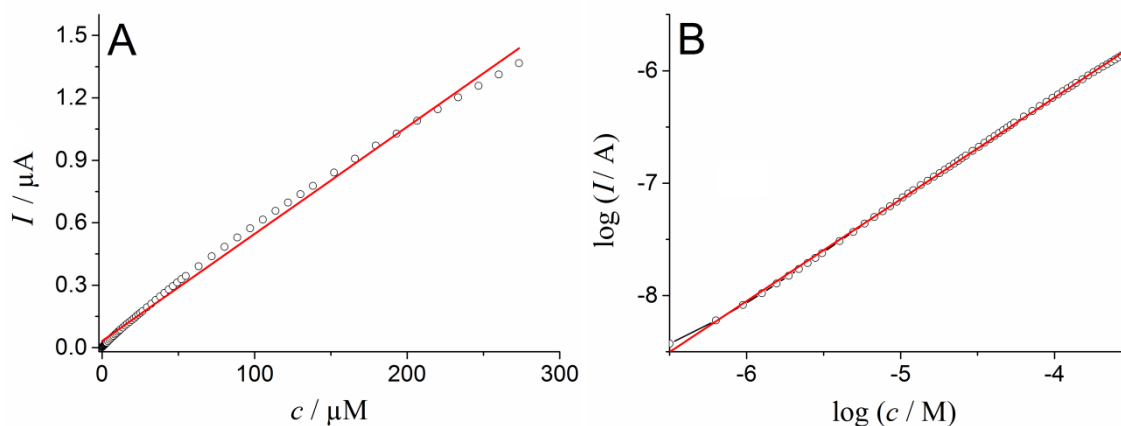


Figura V-37: Curva de calibración de FeMeOH. Respuesta I vs. c (A), y $\log(I)$ vs. $\log(c)$ (B).

Respecto al LOD, IUPAC establece que su valor se puede calcular como tres veces la relación entre la desviación estándar de la señal del blanco y la pendiente de la curva de calibración [34]. Aunque de esta manera se puede obtener un excelente valor de LOD, esta definición no considera el error del análisis de regresión lineal. En cambio, la Conferencia Internacional sobre Armonización sugiere emplear tres veces la desviación estándar de la intersección en el eje y dividida por la pendiente de la curva de calibración [35,36]. Esta ecuación considera el ruido instrumental de la señal y la dispersión de datos alrededor de la curva de regresión lineal, proporciona un valor más confiable y fue la empleada para calcular el valor informado de $0.2 \mu\text{M}$.

V.2.2 Hidroquinona

El análisis con hidroquinona también se lleva a cabo empleando electrodos modificados y sin modificar con la membrana orgánica.

V.2.2.1 Resultados experimentales por CV

La Figura V-38 muestra los perfiles voltamperométricos obtenidos en los experimentos de CV realizados a distintos valores de velocidad de barrido, curvas (a – d), empleando un electrodo sin modificar. Nuevamente, la corriente ha sido normalizada por $v^{1/2}$. Estos perfiles se asemejan mucho a los obtenidos con la

solución de catecol con el electrodo sin modificar, Figura V-27. La distancia entre los picos de oxidación y reducción es la misma para ambas especies a las distintas velocidades de barrido, y también se mantiene la linealidad de la corriente con $v^{1/2}$. La diferencia con la Figura V-27 está dada por la posición de los picos de oxidación y reducción, encontrándose los picos de hidroquinona desplazados -0.1 V con respecto a los de catecol.

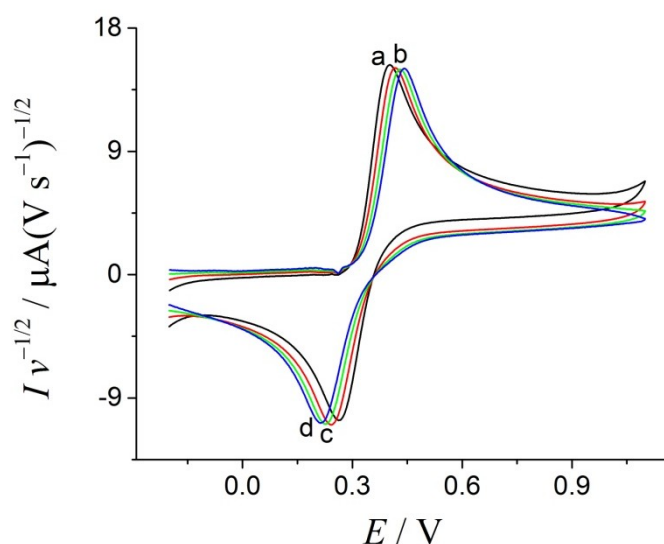


Figura V-38: Perfiles experimentales obtenidos con hidroquinona 0.126 mM a pH 3 sobre GCE sin modificar, con $v / \text{mV s}^{-1} = 5$ (a), 20 (b), 50 (c), 100 (d). La corriente ha sido normalizada por $v^{1/2}$.

Cuando se realizan los experimentos a distintas velocidades de barrido con un electrodo modificado, se obtienen los voltamperogramas que muestra la Figura V-39. En este caso, los picos de oxidación y reducción se encuentran más separados que los de catecol, y los valores pico de corriente son menores en amplitud y no son lineales con $v^{1/2}$.

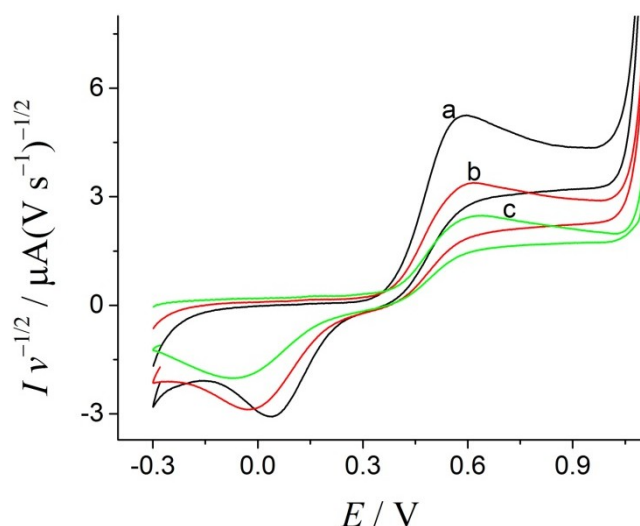


Figura V-39: Perfiles experimentales obtenidos con hidroquinona 0.126 mM pH 3 en GCE modificado, con $v / \text{mV s}^{-1} = 5$ (a), 20 (b), 50 (c). La corriente ha sido normalizada por $v^{1/2}$.

El comportamiento voltamperométrico observado con hidroquinona es muy similar a las respuestas y tendencias encontradas para catecol, por lo que también se propone un esquema de reacción semejante. En primer lugar, se puede decir que el pico observado a 0.6 V correspondería a la formación de QH_2^{2+} a partir de la oxidación de QH_2 . De esta forma, la oxidación de QH_2 involucraría una etapa electroquímica seguida de una reacción química. La forma de los perfiles de oxidación de la Figura V-39 sirvió para detectar la presencia de la reacción de desproporción, reacción que no se había notado al comenzar el análisis de los perfiles obtenidos con catecol, Figura V-28. El comportamiento de la corriente pico de oxidación muestra que cuando el electrodo está modificado, la reacción de desproporción sería más importante para hidroquinona que para catecol. En solución acuosa, tanto la oxidación de catecol como de hidroquinona se puede representar por la ecuación V-9.



Esto se debe a que no representa ninguna complicación liberar protones en fase acuosa, mientras que, en el caso de la película orgánica, la reacción química V-22 se produciría principalmente en la interfase membrana/solución liberando los

protones a la fase acuosa y a la especie oxidada Q dentro de la membrana. Debido a esto, las especies Q y QH₂ pueden acumularse y contribuir a la reacción de desproporción dentro de la membrana, tal como se mostró para el caso de catecol.

Teniendo en cuenta la reacción química que ocurre durante el barrido de oxidación, esta implica la presencia de una reacción catalítica en la que se genera nuevamente la semiquinona y se contribuye al perfil de corriente límite que se observa cerca de 0.9 V. Como se dijo anteriormente, este tipo de perfil puede observarse comparando las curvas de CV de catecol e hidroquinona de las Figuras V-27 y V-38 con las Figuras V-28 y V-39, respectivamente.

En cuanto al barrido de reducción en la Figura V-39, se observa que a velocidades bajas de barrido (5 mV s⁻¹) el pico de reducción es relativamente más angosto que el observado para catecol, pero a medida que aumenta v se comienza a ensanchar y a desplazar hacia potenciales más negativos, al igual que en la Figura V-28.

V.2.2.2 Resultados experimentales por SWV

La presencia de la etapa química se puede observar también en los barridos de SWV. En estas figuras se debe comparar la relación entre el pico de la corriente de oxidación y los valores de corriente a 0.8 V en la Figura V-30 y a 0.9 V en la Figura V-33. Cuando el catecol o la hidroquinona se encuentran en solución acuosa, simplemente difunden hacia el seno de la solución y no se percibe la presencia de la reacción de desproporción catalítica, por eso los perfiles de las Figuras V-30 y V-40 son muy similares. Como ya se mencionó, este pico corresponde a dos reacciones sucesivas de transferencia de carga, donde QH₂ forma QH₂²⁺, especie que posteriormente pierde 2H⁺ para dar lugar al producto final Q.

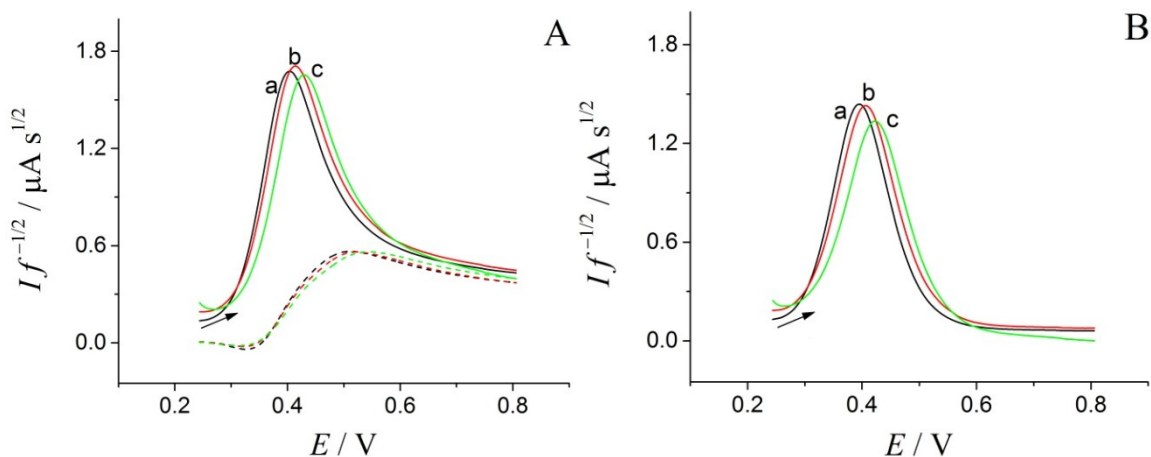


Figura V-40: Perfiles experimentales de corriente directa e inversa (A) y corriente diferencial (B), obtenidos con GCE sin modificar, en solución de hidroquinona 0.126 mM a pH 3, con un barrido de SWV de 0.25 V a 0.80 V, $E_{SW} = 30$ mV, $f / \text{Hz} = 10$ (a), 20 (b), 50 (c). La corriente ha sido normalizada por $f^{1/2}$.

En el barrido de SWV hacia potenciales negativos, se puede observar el proceso de reducción de la semiquinona SH formada a partir de la reacción entre Q y QH_2 , y al igual que en el caso de catecol, la reacción de reducción de Q produciría un pico agudo e irreversible, que en este caso ocurriría a 0.2 V.

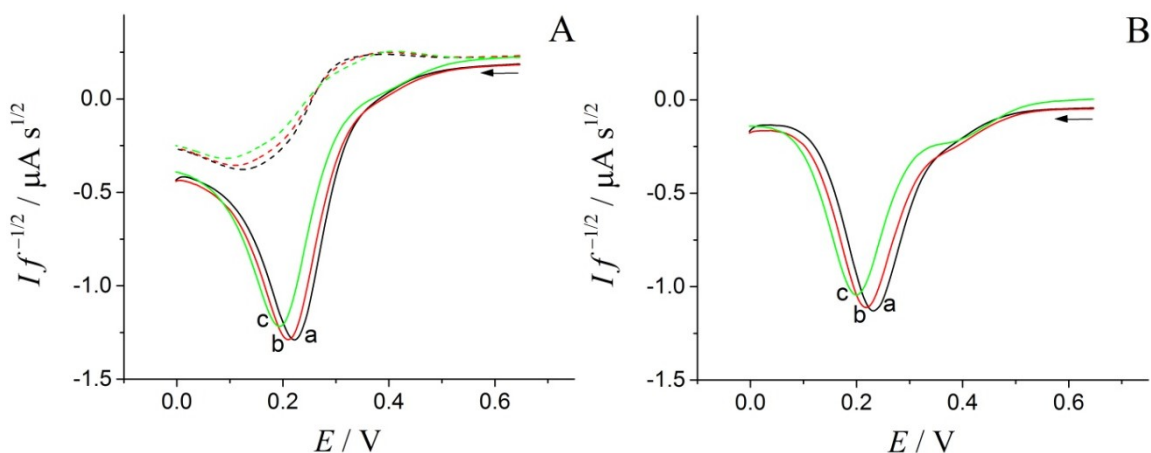


Figura V-41: Perfiles experimentales de corriente directa e inversa (A) y corriente diferencial (B), obtenidos con GCE sin modificar, en solución de hidroquinona 0.126 mM a pH 3, con un barrido de SWV de 0.65 V a 0 V, $E_{SW} = 30$ mV, $f / \text{Hz} = 10$ (a), 20 (b), 50 (c). La corriente ha sido normalizada por $f^{1/2}$.

V.2.2.3 Cuantificación en una mezcla de catecol e hidroquinona

Al principio de esta sección se planteó la posibilidad de emplear el electrodo modificado con la membrana orgánica para medir muestras que contuvieran mezclas de compuestos fenólicos. Para adentrarnos en este tema, se pueden comparar en primer lugar las respuestas individuales para cada especie. Sin

embargo, también se deben aclarar los motivos por los que la respuesta que se obtiene con electrodos sin modificar no es lineal con la concentración de cada analito sino mas bien responde a la suma de la concentración de ambas especies en la mezcla. En la Figura V-42 (A) se muestran perfiles de catecol, curva (a), e hidroquinona, curva (b), cuando reaccionan sobre un GCE sin modificar. Como se indicó anteriormente, ambas respuestas voltamperométricas dependen del pH de la solución por lo que la posición de estos picos no es constante y resulta difícil definir el potencial para cuantificar a cada una de estas especies cuando ambas están presentes en una mezcla [32]. En la Figura V-42 (B) se puede observar que la forma de los perfiles voltamperométricos cambia notablemente cuando se emplea una membrana de PVC. El perfil de catecol, curva (a), posee mayor amplitud que el de hidroquinona, curva (b), y su potencial de pico se posiciona a 0.7 V mientras que el de hidroquinona a 0.6 V. Si bien la separación de estos picos de oxidación continúa siendo de 0.1 V, la posición de los mismos prácticamente no depende del pH de la solución. Por este motivo, se puede planificar un protocolo específico que no dependa de variaciones en el pH de la solución problema, y además evitar el efecto de especies interferentes que se encuentren cargadas al pH en que se decida realizar la cuantificación. A partir de estas observaciones es posible plantear un protocolo de medición que permita distinguir la cantidad presente de cada especie en una dada muestra. Si se realiza una curva de calibración a 0.45 V, la señal que se registre sólo corresponderá a hidroquinona, ya que es un potencial al cual la respuesta de catecol es despreciable. Luego, realizando otra curva de calibración a 0.6 V, por ejemplo, la señal registrada corresponderá a ambas especies, en una proporción dada por la sensibilidad del electrodo modificado para cada una de estas especies. Entonces, se puede establecer un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, muy sencillo de resolver.

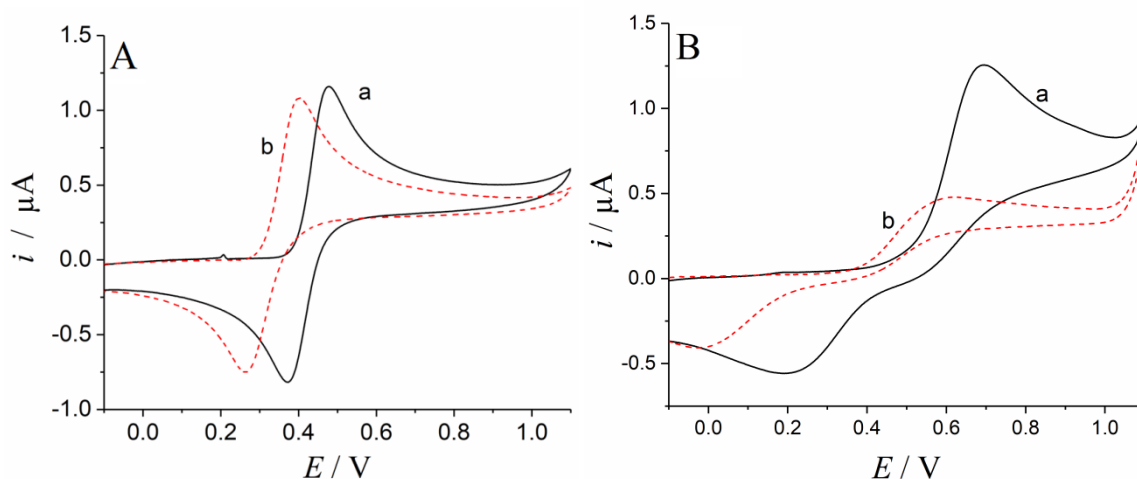


Figura V-42: Perfiles experimentales obtenidos con catecol (a) e hidroquinona (b) 0.13 mM pH 3 para (A) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ en GCE sin modificar y (B) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ en GCE modificado.

En el caso de que la solución presente otros compuestos fenólicos, se puede plantear el mismo procedimiento descrito para la mezcla catecol/hidroquinona. Además, se pueden aprovechar otras propiedades de la membrana para lograr selectividad. En la Figura V-29 se observó que si la solución se encuentra a un pH en el cual el analito a medir se encuentra cargado, éste no ingresa a la membrana. Por consiguiente, frente a una mezcla de compuestos a analizar, se puede tomar ventaja de los distintos valores de constante ácida (pK_a) que puedan tener las diferentes especies fenólicas a cuantificar, y realizar curvas de calibración a distintos potenciales y pH, para luego plantear el sistema de ecuaciones correspondiente y resolver la mezcla de esos compuestos. Es decir, que se puede lograr selectividad a partir del potencial al cual se produce el pico de corriente de oxidación de cada compuesto, y en base al rango de pH en el cual cada compuesto se encuentra o no con carga.

V.2.3 Ajuste con mecanismo ECE

Hasta el momento, muchos investigadores han considerado que la respuesta electroquímica de especies difenólicas como catecol podría describirse de acuerdo a un mecanismo de reacción ECE. En base a lo planteado en la Sección V.2.1.2, el esquema de reacción sería más complejo e involucraría dos etapas EC independientes. No obstante, a continuación se presenta un ajuste de los datos experimentales de catecol con los perfiles teóricos correspondientes al mecanismo

ECE, presentado en el Capítulo IV, Sección IV.6, para evaluar la información que nos ofrece este mecanismo. A modo de aclaración, los datos presentados con subíndice 1 corresponden al primer proceso de transferencia de carga, y con subíndice 2 al segundo.

En la Figura V-43 (A) se muestran los perfiles voltamperométricos correspondientes a la respuesta experimental (a) y al ajuste teórico (b) efectuado, considerando que el sistema puede describirse de acuerdo a un mecanismo ECE. La respuesta experimental corresponde a una solución acuosa de catecol 0.127 mM a pH 3 que es analizada con un GCE modificado con una película de PVC, mediante un barrido de CV a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. En la Figura V-43 (B) se muestran las curvas que componen la respuesta global de corriente. Cada curva corresponde a una de las etapas de transferencia unielectrónica del mecanismo ECE. Como se puede observar, la similitud entre las curvas teórica y experimental es muy buena. En la Tabla V-3 se muestran los datos resultantes del ajuste. Se puede apreciar que $E_1 > E_2$ por lo que sólo se observa un pico de oxidación, semejante a la transferencia directa de 2 electrones. Los valores de constante de transferencia de carga para ambas etapas caen en el rango de reacciones irreversibles. Si bien esta irreversibilidad se debería a la imposibilidad de liberar protones en la fase orgánica, los valores encontrados para las constantes de velocidad indican que la etapa química es rápida, tal como fuera predicho por Laviron [37]. No obstante, debe tenerse en cuenta que un valor de $k_1 = 1.05 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ resulta relativamente bajo para el caso de una reacción ácido-base y que el de $k_{-1} = 3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ correspondería a una reacción bastante lenta. Por otra parte, a pesar de que Laviron consideró que en su modelo la reacción de desproporción debería ser despreciable, en este caso es posible que la quinona y el catecol se acumulen en la membrana, y puedan dar lugar a esta reacción. La reacción de desproporción podría explicar la diferencia que se observa entre los perfiles de corriente experimental y teórica a 0.9 V.

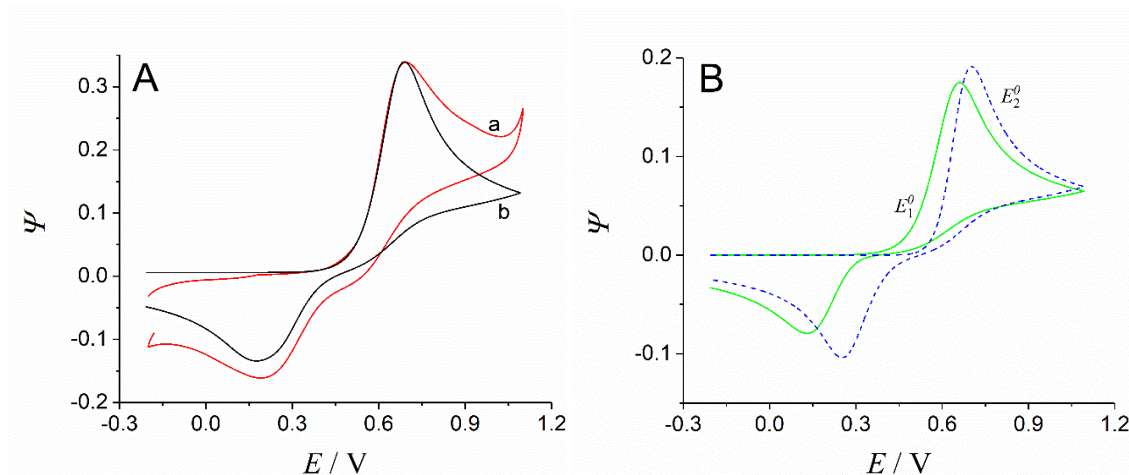


Figura V-43: (A) voltamperogramas experimental (a) y teórico (b) correspondiente a la respuesta de catecol 0.127 mM sobre GCE modificado, a pH 3 y $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (B) Componentes de cada etapa de transferencia unielectrónica obtenidas a partir del ajuste basado en el mecanismo ECE.

Parámetros de:	Reacción E_1	Reacción C	Reacción E_2
E^0 / V	0.54 ± 0.01	-	0.46 ± 0.01
n	1	-	1
$k_s / \text{cm s}^{-1}$	$(4.0 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	-	$(5.5 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
α_1	0.5	-	0.5
K_{eq}	-	3.0×10^{-3}	-
k_1 / s^{-1}	-	1.05×10^5	-
k_{-1} / s^{-1}	-	3×10^2	-

Tabla V-3: Datos obtenidos a partir del ajuste del voltamperograma de la Figura V-43 (A) curva (a).

Los demás datos que se obtienen a partir del ajuste indican que el equilibrio de la reacción química acoplada está totalmente desplazado hacia la formación del producto final, por lo que la reacción química tiene poco efecto sobre los picos de oxidación y sólo regula la relación entre los picos de reducción. En el esquema de reacción propuesto, lo que estaría regulando la magnitud de los picos de reducción de la quinona sería la partición, o más precisamente la difusión fuera de la membrana. Si bien los valores de constante de transferencia de carga corresponden a reacciones irreversibles, en el esquema propuesto las reacciones de oxidación

corresponderían a otros procesos diferentes a los de reducción, como muestra la Figura V-44.

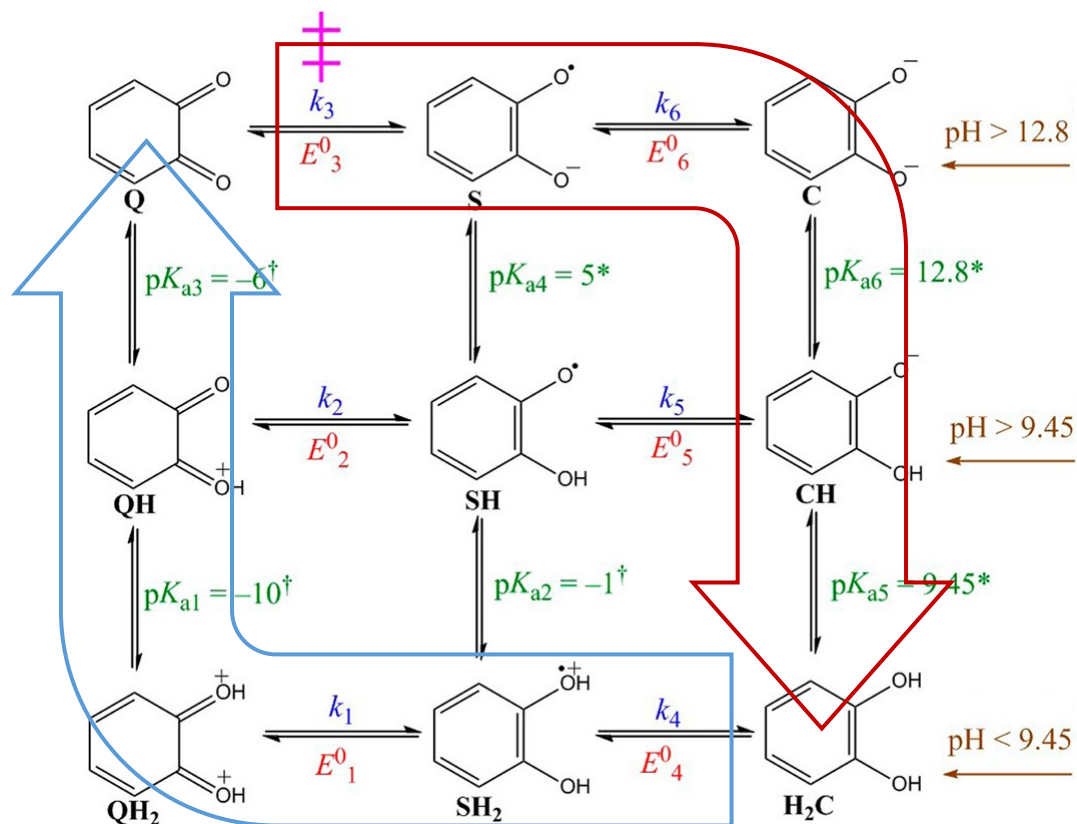


Figura V-44: Esquema de reacción mostrado en la Figura V-26 en el que se incluye con una flecha azul las etapas de la reacción de oxidación y con una flecha roja las etapas del proceso de reducción [32].

V.2.4 Discusión sobre resultados obtenidos con catecol e hidroquinona

Existen aspectos de la química redox de fenoles y quinonas que no se conocen completamente. En este trabajo de tesis se explicaron etapas de los mecanismos de reacción, sobre GCE tanto en solución acuosa como modificado con una membrana orgánica delgada (Figuras V-32 y V-35). Estos mecanismos de reacción se explicaron en base a resultados experimentales de CV y SWV. El mecanismo de reacción de catecol e hidroquinona se pudo explicar mediante dos reacciones de transferencia de carga donde el potencial estándar de la segunda se posiciona a un valor menor que el de la primera. Es decir, que la segunda reacción tendría una energía de activación menor que la primera y por consiguiente ocurriría de manera espontánea una vez que se forma su reactivo a partir de la primera reacción. El producto de estas dos reacciones sucesivas es QH₂²⁺, el cual luego pierde sus protones por una reacción química.

Cuando el catecol o la hidroquinona se encuentran en solución acuosa, simplemente difunden hacia el seno de la solución y durante el barrido hacia potenciales positivos no se percibe la presencia de la reacción de desproporción. En presencia de la membrana, en cambio, durante el barrido hacia potenciales positivos es más notoria la reacción de desproporción catalítica. Esto ocurre porque la membrana contribuye a que los productos de las distintas reacciones se mantengan en la cercanía de la superficie del electrodo. En este sentido, la membrana contribuye a concentrar a las especies orgánicas tanto oxidadas como reducidas dentro de la membrana, y no permitir que difundan rápidamente hacia el seno de la solución. El empleo de SWV realizando el barrido de potencial hacia valores positivos y luego en sentido contrario, y comparando estas respuestas con los perfiles de CV, fue de gran utilidad para esclarecer cómo ocurría el mecanismo de reacción. Los distintos mecanismos de reacción estudiados en los Capítulos III y IV fueron útiles para describir diferentes etapas en las que puede dividirse el mecanismo de reacción global propuesto para catecol e hidroquinona.

Los protocolos de medición propuestos permitirían separar las respuestas de catecol e hidroquinona, en mediciones con GCE modificado con la membrana orgánica. Si bien la separación de los picos de oxidación de catecol e hidroquinona continúa siendo de 0.1 V, la posición de estos picos prácticamente no depende del pH de la solución. Las curvas de calibración presentaron un excelente límite de detección, sensibilidad e intervalo lineal para las especies estudiadas, mostrando la potencialidad de esta membrana para el análisis sistemático de las mismas. Además, un aspecto importante para destacar es que el electrodo modificado con este tipo de membrana se puede lavar con solución reguladora de pH y ser reutilizado numerosas veces, sin modificar su sensibilidad ni selectividad inicial.

V.3 Bibliografía

1. Nioradze, N.; Kim, J.; Amemiya, S. Quasi-Steady-State Voltammetry of Rapid Electron Transfer Reactions at the Macroscopic Substrate of the Scanning Electrochemical Microscope. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 828–835.
2. Trouillon, R.; Gijs, M. A. M. Delayed voltammetric with respect to amperometric electrochemical detection of concentration changes in microchannels. *Lab. Chip.* **2014**, *14*, 2929–2940.
3. Amatore, C.; Da Mota, N.; Lemmer, C.; Pebay, C.; Sella C.; Thouin L. Theory and experiments of transport at channel microband electrodes under laminar flows. 2. Electrochemical regimes at double microband assemblies under steady state. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9483–9490.
4. Park, J. H.; Thorgaard, S. N.; Zhang, B.; Bard, A. J. Single particle detection by area amplification: single wall carbon nanotube attachment to a nanoelectrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5258–5261.
5. Miao, W.; Ding Z.; Bard, A. J. Solution viscosity effects on the heterogeneous electron transfer kinetics of ferrocenemethanol in dimethyl sulfoxide–water mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1392–1398.
6. Cannes, C.; Kanoufi, F.; Bard, A. J. Cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy of ferrocenemethanol at monolayer and bilayer-modified gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547*, 83–91.
7. O'Mullane, A. P.; Zhang, J.; Brajter-Toth, A.; Bond, A. M. Higher harmonic large-amplitude fourier transformed alternating current voltammetry: Analytical attributes derived from studies of the oxidation of ferrocenemethanol and uric acid at a glassy carbon electrode. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4614–4626.
8. Meunier-Prest, R.; Laviron, E. The E-DIM reaction with adsorption of the reactants surface vs. volume chemical reaction. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437*, 61–66.
9. Laviron, E. The use of polarography and cyclic voltammetry for the study of redox systems with adsorption of the reactants. Heterogeneous vs. surface path. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 111–127.

10. Arkoub, I. A.; Amatore, C.; Sella, C.; Thouin, L.; Warkocz, J. S. Diffusion at double microband electrodes operated within a thin film coating. Theory and experimental illustration. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8694–8703.
11. Mirčeski, V.; Quentel, F.; L'Her, M.; Scholz, F. Studying the coupled electron–ion transfer reaction at a thin film-modified electrode by means of square-wave voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 86–97.
12. Mirčeski, V.; Gulaboski, R. Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, *33*, 1–12.
13. Levi, M. D.; Demadrille, R.; Pron, A.; Vorotyntsev, M. A.; Gofer, Y.; Aurbach, D. Application of a novel refinement method for accurate determination of chemical diffusion coefficients in electroactive materials by potential step technique. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E61–E67.
14. Montella C. Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials: Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *518*, 61–83.
15. Chambers, J. Q. Electrochemistry of quinones. En *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons, 1974, 737–791.
16. Chambers, J. Q. Electrochemistry of quinones. En *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; John Wiley & Sons, 1988, 719–757.
17. Evans, D. H. En *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. 12*; Bard, A. J., Lund, H., Eds.; Marcel Dekker, 1978, 1–259.
18. Garrett, R. H.; Grisham, C. M. *Biochemistry*, 3rd ed.; Thomson Brooks/Cole: Belmont, CA, 2005.
19. Hattori, M. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Vol. 9; Seidel, A., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2004, 300–349.
20. Eul, M.; Moeller, A.; Steiner, N. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Vol. 14; Seidel, A., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2004, 42–51.
21. Finley, K. T. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Vol. 21; Seidel, A., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2004, 238–270.

22. Bautista-Martínez, J. A.; González, I.; Aguilar-Martínez, M. Correlation of voltammetric behavior of α -hydroxy and α -methoxy quinones with the change of acidity level in acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 289–298.
23. Müller, O. H.; Baumberger, J. P. Oxidation-reduction potentials measured with the dropping mercury electrode: Part II. Polarographic investigation. An introduction to a new method. *Trans. Electrochem. Soc.* **1937**, *71*, 181–194.
24. Howell, J. O.; Wightman, R. M. Ultrafast voltammetry and voltammetry in highly resistive solutions with microvoltammetric electrodes. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 524–529.
25. Quan, M.; Sanchez, D.; Wasylkiw, M. F.; Smith, D. K. Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12847–12856.
26. Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J. *Polarography*, 2nd ed.; Vol. I, Chapters XIV and XV; Vol. II, Chapter XL.; Interscience: New York, 1952.
27. Lu, M.; Compton, R. G. Voltammetric pH Sensor Based on an Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode. *Analyst* **2014**, *139*, 2397–2403.
28. Kristensen, H. B.; Salomon, A.; Kokholm, G. International pH Scales and Certification of pH. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 885A–891A.
29. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th ed.; Skoog, D. A., Ed.; Thomson-Brooks/Cole, 2004.
30. Xiong, L.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G. Calibrationless pH Sensors Based on Nitrosophenyl and Ferrocenyl Co-Modified Screen Printed Electrodes. *Sens. Actuators, B* **2011**, *159*, 251–255.
31. Jacq, J. Schema Carre: Etablissement Et Discussion De L'equation Generale De La Courbe Intensite-Potentiel En Regime Stationnaire Et Diffusion Convective. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1971**, *29*, 149–180.
32. Lin, Q.; Li, Q.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G. Two-Electron, Two-Proton Oxidation of Catechol: Kinetics and Apparent Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1489–1495.

33. Laviron, E. Electrochemical Reactions with Protonations at Equilibrium: Part VIII. The $2e^-$, $2H^+$ Reaction (Nine-Member Square Scheme) for a Surface or for a Heterogeneous Reaction in the Absence of Disproportionation and Dimerization Reactions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *146*, 15–36.
34. Garay, F.; Kisiel, G.; Fang, A.; Lindner, E. Surface plasmon resonance aided electrochemical immunosensor for CK-MB determination in undiluted serum samples. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 1873–1881.
35. Colombo, L.; Baruzzi, A. M.; Garay, F. S. Analysis and optimization of a hydrogel matrix for the development of a sandwich-type glucose biosensor. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2015**, *211*, 125–130.
36. Shrivastava, A.; Gupta, V. B. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chron. Young Sci.* **2011**, *2*, 21–25.
37. Meunier-Prest, R.; Laviron, E. Electrochemical reactions with protonations at equilibrium: Part XV. The $2e^-$, $2H^+$ bi-cubic scheme. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *328*, 33–46.

Capítulo VI

CONCLUSIONES GENERALES



En este trabajo de tesis se han evaluado teórica y experimentalmente distintos sistemas electroquímicos. Esto ha permitido esclarecer los mecanismos de reacción que presentan ciertos compuestos, y además, disponer de un conjunto de herramientas que permiten predecir el comportamiento de diferentes sistemas electroquímicos analizados por voltamperometría cíclica (CV) y de onda cuadrada (SWV). Estos sistemas pueden involucrar reacciones de transferencia de carga de especies adsorbidas o en solución, y pueden tener o no una reacción química acoplada anterior o posterior.

Las conclusiones generales están vinculadas a la Parte II de este trabajo de tesis y se pueden agrupar en dos conjuntos: el primero, donde se presenta la resolución y aplicación de distintas herramientas matemáticas que permiten

establecer predicciones y dependencias para diversos mecanismos de reacción, resueltos a partir de la integración de las ecuaciones diferenciales que los describen. El segundo conjunto de conclusiones corresponde al análisis de datos experimentales del Capítulo V, donde se presentan los resultados vinculados a reacciones en capa fina de ferrocenmetanol (FeMeOH) y especies fenólicas, y donde se aplica buena parte del conjunto de herramientas teóricas desarrolladas.

VI.1 Conclusiones Vinculadas al Modelado de Sistemas Electroquímicos

En esta sección, la discusión se enfocará en las conclusiones que pueden extraerse de sistemas que hemos resuelto y que no se encuentran descritas por otros autores en la bibliografía. Por este motivo se comienza con las conclusiones vinculadas al estudio del mecanismo de reacción electroquímica que ocurre en un medio confinado, semejante a la membrana orgánica con la que en esta tesis se modifica al electrodo de trabajo.

VI.1.1 Reacciones electroquímicas en capa fina

A nuestro entender, en este trabajo de tesis se logró por primera vez simular, interpretar y ajustar los procesos que ocurren en un electrodo modificado con una membrana orgánica delgada, tal como se describe en el mecanismo de reacción en capa fina. Sin embargo, concentrando esta parte de la discusión en los aspectos teóricos, se estudió cómo cambian las respuestas electroquímicas de CV y SWV debido a la reversibilidad y el espesor aparente del sistema. En este sentido, el confinamiento de especies electroactivas en una capa fina en contacto con el electrodo de trabajo hace que cambien la reversibilidad de la reacción de transferencia de carga y el espesor aparente del sistema. El motivo para comparar las respuestas de estas dos técnicas se enfoca en las diferencias de sus perfiles de concentración dentro de la capa fina y de las implicancias que esto tiene en las respuestas voltamperométricas de cada técnica. En este sentido, si bien está claro que la velocidad de barrido " v " (en CV) o la frecuencia " f " (en SWV) afectan a la cinética aparente de una reacción, cuando se trata de reacciones en capa fina, estos

parámetros también afectan al espesor aparente del sistema [1]. A partir del análisis se observó que cuando se trabaja con valores elevados de v o f es posible encontrar respuestas equivalentes a las de sistemas en solución, mientras que cuando los valores de v o f son bajos las respuestas se asemejan más a las de sistemas con especies adsorbidas. Este resultado fue intuitivo y asumido en varios trabajos de Laviron, quien lamentablemente no contaba en los 90's con la capacidad computacional y matemática que existe en la actualidad. Contrariamente a la suposición de Laviron, el resultado de que la respuesta voltamperométrica de una especie confinada se asemeje a la de una especie adsorbida es desconcertante, si se considera que no existe una interacción física o química de la primera con la superficie del electrodo. En este sentido, podría pensarse que reacciones consideradas de esfera externa pueden reaccionar como si fuesen de esfera interna cuando están confinadas en una película fina sobre el electrodo de trabajo. Para el análisis de sistemas en los que cambia tanto la reversibilidad como el espesor aparente de la película, se elaboró un método basado en el uso de cuatro superficies teóricas que muestran el cambio de las corrientes y los potenciales de pico correspondientes a las técnicas de CV y SWV.

Al comienzo del Capítulo III se presentó una revisión sobre la respuesta de sistemas electroquímicos con y sin especies adsorbidas. Esto se hizo para introducir un concepto que en la bibliografía está muy bien documentado y que es la existencia de una respuesta máxima en los picos de corriente diferencial normalizada de SWV " $\Delta\Psi_p$ ", denominada "máximo cuasi-reversible". Generalmente, se considera que observar un máximo en $\Delta\Psi_p$, o en $\Delta I_p f^{-1}$, significa encontrar un parámetro que permite fácilmente estimar la constante de transferencia de carga k_s de sistemas cuasi-reversibles que involucran especies adsorbidas. Recientemente, V. Mirčeski y colaboradores indicaron que el "máximo cuasi-reversible" también puede usarse en sistemas de capa fina para determinar el valor de la constante de velocidad de una reacción que ocurre en un sistema confinado [1]. No obstante, en esta tesis se concluyó que: en primer lugar, es muy difícil observar respuestas vinculadas al "máximo cuasi-reversible" mientras se varía f ; y en segundo lugar, que la existencia de una respuesta máxima en un sistema en capa fina corresponde principalmente a un efecto de confinamiento acoplado al efecto vinculado a la reversibilidad aparente

del sistema. Por consiguiente, la simple detección de un máximo en $\Delta\Psi_p$ no es suficiente para determinar el valor de k_s .

También se observó que los efectos de capa fina se manifiestan de diferente forma dependiendo que el sistema se evalúe mediante CV o SWV. Las diferentes dependencias de corriente y potencial de estas técnicas permiten obtener cuatro superficies que constituyen una gran herramienta para caracterizar las componentes cinéticas y de espesor aparente. Para esto, se propone una estrategia en la que se comparan simultáneamente datos de perfiles experimentales con estas cuatro superficies teóricas.

VI.1.2 Procesos de electrodo acoplados a reacciones químicas

En esta tesis se analizan seis mecanismos de reacciones de transferencia de carga "E", que poseen una etapa química acoplada "C" (anterior o posterior) a las etapas de transferencia de carga electroquímica. Desde una perspectiva general, se puede afirmar que siempre que exista una reacción química acoplada, la velocidad aparente de ambos procesos (E y C) se verá afectada por los parámetros vinculados a la rapidez con que se cambia el potencial de la técnica electroquímica empleada, v en el caso de CV o f en el caso de SWV.

En el análisis del mecanismo EC se observó un comportamiento más complejo, ya que las reacciones electroquímicas de cinética reversible y cuasi-reversible presentaron un valor de corriente mínima para reacciones químicas cuasi-reversibles. En este sentido, los voltamperogramas de reacciones electroquímicas reversibles mostraron el mismo perfil voltamperométrico para reacciones químicas reversibles y para aquellas totalmente irreversibles. Sin embargo, la posición de sus potenciales de pico está dada por $\Delta E_p = RT/(nF) \ln(K_{eq})$. Esto significa que estas curvas son características para cada sistema, lo cual permitiría su distinción y también la posibilidad de extraer información termodinámica y cinética a partir del análisis de los perfiles experimentales. Para valores de $k_{chem} > 10^7 \text{ s}^{-1}$, la reacción homogénea puede considerarse como totalmente reversible en ambos sistemas, por lo que la detección de los cambios de $\Delta\Psi_p$ en función de f se pueden atribuir sólo al efecto de k_s . Por otro lado, para $k_s > 3 \text{ cm s}^{-1}$, la reacción electroquímica se considera reversible y la variación del

perfil de corriente (y por ende de $\Delta\Psi_p$) con respecto a f debería atribuirse sólo al efecto de la reacción química.

A partir de los resultados y tendencias del mecanismo EC se evaluó qué efecto introduce en el perfil voltamperométrico la adsorción de la especie reactante, la cual libera al producto en solución donde posteriormente reacciona en una etapa química, sistema $E_{(ads)}C$. Estos sistemas son muy comunes en química electroanalítica y es importante tener cuidado con el uso del “máximo cuasi-reversible” que se pueda observar en su respuesta. En este mecanismo, se observó que independientemente del valor de K_{eq} , las reacciones químicas posteriores con $k_{chem} < 10^{-2} s^{-1}$ son demasiado lentas para la escala de tiempo habitual de SWV y no afectarían los perfiles voltamperométricos esperados para una reacción electroquímica donde el reactivo se encuentra adsorbido y se libera el producto a la solución. Además, los procesos electroquímicamente irreversibles, con $k_s < 10^{-3} s^{-1}$, no se ven afectados por la presencia de una reacción química posterior y, por lo tanto, el comportamiento de los sistemas electroquímicamente irreversibles no depende tampoco del valor de k_{chem} .

El comportamiento de sistemas con valores de k_{chem} y k_s dentro del rango reversible o cuasi-reversible se puede dividir en dos grandes grupos, de acuerdo al valor de K_{eq} . Por un lado, reacciones con $K_{eq} \ll 1$ son similares a reacciones químicamente irreversibles donde la especie R se transforma en Y , pero no se produce la reacción inversa. Debido a esto, en la componente inversa de corriente Ψ_i se observan picos de baja amplitud (o incluso no se observan) dependiendo del valor de k_{chem} . El máximo cuasi-reversible electroquímico no se puede observar si $k_{chem} > 10 s^{-1}$. Por otro lado, reacciones con $K_{eq} > 0.1$ presentarían un máximo cuasi-reversible para $10^{-1} < k_{chem} / s^{-1} < 10$, pero en este caso la posición del máximo, es decir el valor de f_{max} , dependería de parámetros que afectan a la reacción química acoplada, como el pH o la concentración de ligando. Por el contrario, si $10 < k_{chem} / s^{-1} < 10^5$, se podría observar incluso un mínimo cuasi-reversible.

En el análisis del mecanismo CE, se observó que cuando se incrementa la rapidez con que se cambia el potencial de la técnica electroquímica, para un determinado par de valores de constantes de velocidad de las reacciones química y

electroquímica, ambas etapas actúan sinérgicamente disminuyendo la señal de corriente. Los perfiles voltamperométricos obtenidos para una reacción química lenta son principalmente controlados por el valor de k_s , sin embargo, el valor de $\Delta\Psi_p$ depende linealmente de K_{eq} , que es la constante de equilibrio de la reacción química.

Nuevamente, las dependencias encontradas para este mecanismo se emplearon para interpretar las de un sistema en el que sus reactantes reaccionan químicamente tanto en solución como en sus formas adsorbidas, y luego su producto reacciona electroquímicamente, sistema $C_{(ads)}E$.

Dada la cantidad de parámetros cinéticos y termodinámicos que afectan en forma conjunta las respuestas voltamperométricas, se requirió un análisis sistemático para obtener información cinética de las reacciones electroquímicas precedidas por una reacción química lábil o cuasi-lábil. A este respecto, cuando las reacciones químicas precedentes que involucran especies adsorbidas se encuentran en la región lábil o cuasi-lábil, el impacto de las variables k_{chem} , k_s y K_{ad} depende de la escala de tiempo del experimento. Por lo tanto, las expresiones adimensionales de k_{chem} , k_s y K_{ad} involucran al valor de f , mientras que el efecto de k_{chem} está condicionado por el valor de K_{eq} .

Para obtener información mecanística de resultados experimentales vinculados a este sistema, primero se debería aumentar el valor de K_{eq} modificando algún parámetro experimental como el pH de la solución. Después de hacer esto, la especie O debería haberse convertido en la especie predominante y el efecto de la reacción química precedente no debería observarse en los experimentos de SWV. Luego, el segundo paso consistiría en la estimación de k_s a partir de un análisis del máximo cuasi-reversible [1–7]. Además, si se supone que el valor de K_{ad} no depende del pH de la solución, debería ser posible estimar el valor de K_{eq} a partir de la dependencia de E_p con el pH. Finalmente, el sistema experimental debe ser trasladado nuevamente a una región donde $K_{eq} < 1$ para estimar el valor de k_{chem} .

Aunque el análisis de los sistemas experimentales asociados con un mecanismo de reacción de este tipo sería un poco difícil, hay aspectos que pueden simplificar significativamente el estudio. A este respecto, las reacciones químicas pueden considerarse reacciones inertes en SWV si $k_{chem} < 10^2 \text{ s}^{-1}$. Por lo tanto,

debería ser relativamente simple obtener un sistema donde no se observe el paso químico y donde el mecanismo se pueda simplificar a una reacción de electrodo con un reactivo adsorbido que libera un producto soluble [3]. Esta es la razón principal por la cual el máximo cuasi-reversible se observa normalmente en los estudios de complejos metálicos analizados por SWV de redisolución catódica. Finalmente, es importante señalar que el trabajo teórico que se realizó con este esquema de reacción proporciona las herramientas para describir por qué el máximo cuasi-reversible de algunos complejos metálicos cambia o incluso desaparece cuando se cambia el pH de la solución. Esas variaciones del máximo cuasi-reversible deberían asignarse principalmente a cambios de K_{eq} y a la labilidad del complejo, en lugar de modificaciones de k_s . En esta tesis se logró resolver por primera vez un sistema de esta complejidad matemática.

Otro sistema de gran complejidad matemática que se logró resolver en esta tesis es el mecanismo en el que especies electroactivas adsorbidas transfieren su carga con el electrodo para dar un producto que reacciona químicamente y genera nuevamente a la especie reactante. De este modo, se forma un ciclo catalítico por lo que el esquema de reacción se denomina $E_{(ads)}C'$. En este caso se observó que la variación de f en SWV, o de v en CV, afecta a la cinética aparente de las etapas química y electroquímica. Características como el máximo cuasi-reversible y la dependencia lineal de $\Delta\Psi_p$ respecto de f para el caso de sistemas reversibles e irreversibles se observan sólo cuando $k'_{cat} \ll 1 \text{ s}^{-1}$. Por el contrario, para el caso de $k'_{cat} > 10^2 \text{ s}^{-1}$, el sistema está esencialmente controlado por el proceso catalítico. Para valores intermedios de k_{cat} , es difícil especificar el efecto de k'_{cat} y k_s a partir de la variación de los parámetros de SWV.

Una recomendación que se puede proporcionar para el análisis de sistemas tan complejos como este, es comparar perfiles experimentales con curvas teóricas para garantizar que el modelo sea lo suficientemente bueno como para extraer información cinética del sistema experimental. A partir de la forma de normalizar la corriente sugerida en esta tesis, debería ser bastante simple estimar K_{ad} a partir de la relación entre $\Delta\Psi_p$ y ΔI_p . Esto se debe a que generalmente se conocen todas sus variables, excepto el valor de K_{ad} . Sin embargo, la estimación de K_{ad} no puede hacerse para sistemas con $k'_{cat} > 100 \text{ s}^{-1}$, porque la contribución catalítica

determinaría el tamaño y la forma de la señal de corriente. Por otra parte, es importante considerar que el valor de corriente límite Ψ_{lim} se puede observar a partir de un gráfico de las componentes directa e inversa de corriente, Ψ_d y Ψ_i respectivamente, pero no de uno de $\Delta\Psi$. El valor de Ψ_{lim} depende de k'_{cat} y puede usarse para estimar k'_{cat} empleando la ecuación: $|\Psi_{\text{lim}}| = k'_{\text{cat}} f^{-1}$. Después ello, el experimentalista debería disminuir la contribución del proceso catalítico en la curva voltamperométrica. Esto podría lograrse con bastante facilidad en el caso de reacciones de pseudo-primer orden, ya que sólo sería necesario disminuir la concentración de especies Y. Bajo tal condición, se debería obtener un máximo cuasi-reversible bien definido, a partir del cual se puede estimar el valor de k_s usando la ecuación: $f_{\text{max}} = -1.16 + 51k_s^{1.25}$. Sin embargo, hay sistemas experimentales donde el paso catalítico no puede hacerse insignificante [8]. Si ese fuera el caso, el experimentalista debe recordar que el máximo cuasi-reversible podría no observarse porque está condicionado por los valores de k'_{cat} y k_s . Incluso en estas condiciones, también sería posible estimar el valor de k_s a partir de un gráfico de $\Delta\Psi_p$ en función de E_{SW} . Aunque no todos los sistemas experimentales pueden evaluarse utilizando valores de E_{SW} muy altos, las pendientes y tendencias observadas para $E_{\text{SW}} < 100$ mV deberían ser una contribución notable para estimar el valor de k_s .

Finalmente, se evaluó un mecanismo que reúne las distintas características de los esquemas de reacción anteriormente descritos y que se podría considerar como el más próximo para lograr describir a la reacción de especies fenólicas. Este mecanismo considera que la etapa química se encuentra entre dos reacciones electroquímicas (las cuales se consideran en principio como unielectrónicas), sistema denominado ECE. En este esquema se encontró que, cuando la velocidad de la reacción química acoplada es lenta, sólo se observa el primer proceso, correspondiente a una transferencia de carga unielectrónica. Por el contrario, si la reacción química es rápida se pueden distinguir ambos procesos. Sin embargo, bajo estas condiciones, la distinción entre ambos procesos también depende de la relación entre los valores de los potenciales estándar de cada proceso electroquímico E_1^0 y E_2^0 . Si E_2^0 se encuentra anterior a E_1^0 en el sentido en que se realiza el barrido de potencial, a velocidades elevadas de la reacción química los perfiles resultantes serán angostos y se asemejarán a los que se obtendrían para un

proceso de transferencia de carga electroquímica que involucra 2 electrones. También es interesante notar que, para velocidades intermedias de la reacción química, el proceso parece electroquímicamente irreversible cuando en realidad se trata de que el pico de reducción corresponde a una reacción y el de oxidación a otra. Siguiendo bajo las mismas condiciones para E_1^0 y E_2^0 , pero cuando el equilibrio de la reacción química está desplazado hacia la formación del reactivo del segundo proceso de transferencia de carga, la relación entre los picos de reducción y oxidación cambia cuando la velocidad de la reacción química es intermedia, y el pico de reducción es mayor que el de oxidación. Es importante notar que este caso no se trata de cambios en los valores de α de ninguno de los procesos de transferencia electrónica. Los perfiles obtenidos para reacciones de transferencia de carga reversibles mostraron este comportamiento, y la relación entre sus picos dependió plenamente del valor de la constante de equilibrio de la reacción química.

Para este mecanismo se compararon los perfiles teóricos obtenidos con la ecuación desarrollada y con Digisim, un paquete comercial para simulación. Se pudieron demostrar las diferencias que existen debido al error numérico asociado a cada tipo de cálculo. En particular, los cálculos realizados con Digisim corresponden a un método de cálculo matricial que tiene mayor error que los cálculos que pueden obtenerse cuando el sistema de ecuaciones diferenciales parciales se integra mediante transformada de Laplace. El sistema de ecuaciones mencionado es el que describe a este tipo de esquemas de reacción, con reacciones químicas o procesos de adsorción. Esta sería la primera vez que se realiza una comparación para este tipo de sistema.

VI.2 Análisis de Resultados Experimentales

VI.2.1 Estudio del mecanismo de reacción de FeMeOH.

El mecanismo de reacción en capa fina constituyó una buena aproximación para explicar cómo reacciona el FeMeOH sobre GCE modificado con la membrana orgánica desarrollada. Los ajustes fueron bastante buenos tanto para los perfiles de CV como los de SWV, a partir de los cuales se pudo estimar el coeficiente de difusión de FeMeOH en la membrana, el valor de la constante cinética de la reacción de

transferencia de carga y el espesor de la membrana. Además, estos ajustes y la interpretación del mecanismo estuvieron respaldados por resultados experimentales obtenidos mediante otras técnicas de análisis empleadas.

Las leves diferencias encontradas entre los datos experimentales y los teóricos se deberían a procesos que, a pesar de que pudieron ser identificados, exceden a las capacidades del modelo propuesto. Sin embargo, es importante resaltar que muchas de las características de la reacción sólo pudieron conocerse gracias a la comparación entre resultados teóricos y experimentales. Estos procesos no contemplados por el modelo están vinculados, por un lado, al proceso de cancelación de cargas en la membrana, tales como la salida de Na^+ y la posible neutralización del anión orgánico DCC^- dentro de la membrana con FeMeOH^+ . Por otro lado, la diferencia entre los coeficientes de difusión de las especies rédox y la presencia de un proceso de partición de la especie FeMeOH^+ , complicado por la presencia de una resistencia de transferencia de carga interfacial R_{tc} en la interfase membrana/solución.

VI.2.2 Estudio del mecanismo de reacción de especies fenólicas.

Existen aspectos de la química rédox de fenoles y quinonas que no se conocen completamente. En este trabajo de tesis se explicaron etapas de los mecanismos de reacción, sobre GCE tanto en solución acuosa como modificado con una membrana orgánica delgada (Figuras V-32 y V-35). Estos mecanismos de reacción se explicaron en base a resultados experimentales de CV y SWV. El mecanismo de reacción de catecol e hidroquinona se pudo explicar mediante dos reacciones de transferencia de carga donde el potencial estándar de la segunda se posiciona a un valor menor que el de la primera. Es decir, que la segunda reacción tendría una energía de activación menor que la primera y por consiguiente ocurriría de manera espontánea una vez que se forma su reactivo a partir de la primera reacción. El producto de estas dos reacciones sucesivas es QH_2^{2+} , el cual luego pierde sus protones por una reacción química.

Cuando el catecol o la hidroquinona se encuentran en solución acuosa, simplemente difunden hacia el seno de la solución y durante el barrido hacia potenciales positivos no se percibe la presencia de la reacción de desproporción. Por

este motivo, el mecanismo se puede representar como EC donde la etapa E involucra $2 e^-$, y la reacción química es una reacción rápida ácido-base. Si el barrido hacia potenciales negativos se realiza a una velocidad relativamente elevada, por ejemplo 500 mV s^{-1} , se observa una reacción igual pero opuesta a la observada cuando el barrido es en sentido contrario. Sin embargo, si el barrido se efectúa a una velocidad de barrido baja, por ejemplo 20 mV s^{-1} , la presencia de quinona y catecol cerca del electrodo dan lugar a una reacción de desproporción en la que se forma semiquinona. En el barrido de SWV, esta especie se observa en la respuesta de barridos hacia potenciales negativos ya que puede reducirse a catecol y también oxidarse a la quinona respectiva.

En presencia de la membrana, en cambio, durante el barrido hacia potenciales positivos es más notoria la reacción de desproporción catalítica. Esto ocurre porque la membrana contribuye a que los productos de las distintas reacciones se mantengan en la cercanía de la superficie del electrodo. En este sentido, la membrana contribuye a concentrar a las especies orgánicas tanto oxidadas como reducidas dentro de la membrana, y no permitir que difundan rápidamente hacia el seno de la solución. La especie QH_2^{2+} , producto de la etapa electroquímica, puede migrar hasta la interfase membrana/solución para tener una reacción ácido-base donde la quinona formada Q puede permanecer en la membrana. Esta última especie puede reaccionar con la especie reducida CH_2 que llega por difusión para generar la semiquinona. De esta forma, se genera una reacción catalítica posterior al proceso de transferencia de carga, sistema EC'. Luego, durante el barrido hacia potenciales negativos, se producen las mismas reacciones que para el caso del electrodo sin modificar. No obstante, la presencia de la membrana permite que la acumulación de quinona cerca del electrodo sea más eficiente y por consiguiente la reacción de desproporción que ocurre con la llegada de catecol es más relevante. La información reunida en base a los esquemas de reacción CE, EC y EC' ha permitido interpretar cada una de estas etapas, mientras que el esquema ECE ha servido para construir la hipótesis sobre el mecanismo de reacción global de este sistema.

El empleo de SWV realizando el barrido de potencial hacia valores positivos y luego en sentido contrario, y comparando estas respuestas con los perfiles de CV,

fue de gran utilidad para esclarecer cómo ocurría el mecanismo de reacción. Los distintos mecanismos de reacción estudiados en los Capítulos III y IV fueron útiles para describir diferentes etapas en las que puede dividirse el mecanismo de reacción global propuesto para catecol e hidroquinona.

Los protocolos de medición propuestos permitirían separar las respuestas de catecol e hidroquinona, en mediciones con GCE modificado con la membrana orgánica. Si bien la separación de los picos de oxidación de catecol e hidroquinona continúa siendo de 0.1 V, la posición de estos picos prácticamente no depende del pH de la solución. Por este motivo, se puede planificar un protocolo específico que no dependa de variaciones en el pH de la solución problema, y evitar además el efecto de especies interferentes que se encuentren cargadas al pH en que se decida realizar la cuantificación. A partir de estas observaciones, es posible plantear un protocolo de medición que permita distinguir la cantidad presente de cada especie en una muestra dada. Este protocolo podría extenderse a otras moléculas que se puedan particionar dentro de la membrana. Es decir, que la modificación de un electrodo con una película de PVC permite cuantificar selectivamente diferentes especies fenólicas modificando el pH de la solución y el potencial de medida.

Las curvas de calibración presentaron un excelente límite de detección, sensibilidad e intervalo lineal para las especies estudiadas, mostrando la potencialidad de esta membrana para el análisis sistemático de las mismas. Además, un aspecto importante para destacar es que el electrodo modificado con este tipo de membrana se puede lavar con solución reguladora de pH y ser reutilizado numerosas veces, sin modificar su sensibilidad ni selectividad inicial.

VI.3 Proyectos futuros

Este trabajo de tesis demostró el potencial que existe en el modelado matemático de mecanismos de reacción y su uso para la estimación de los parámetros que caracterizan distintos sistemas experimentales. Además, constituye una base a partir de la cual establecer proyectos de investigación futuros que profundicen en los distintos temas abarcados en la misma. Por ejemplo, el modelado y caracterización de un mecanismo de reacción en capa fina que contemple el

intercambio de especies a través de la interfase membrana/solución al igual que la posibilidad de la presencia de reacciones químicas acopladas. También se considera el estudio de la capacidad del sensor para cuantificar especies fenólicas más complejas de interés ambiental e industrial, de manera individual y en mezclas que presenten matrices de distinta complejidad.

VI.4 Bibliografía

1. Mirčeski, V.; Komorsky-Lovrić, Š.; Lovrić, M. En: *Square-wave Voltammetry: Theory and Application*; Scholz, F., Ed.; Springer Verlag: Heidelberg, 2007.
2. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part I: theory. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *505*, 100–108.
3. Garay, F.; Solís, V. M. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part II: experimental applications. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *505*, 109–117.
4. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part III: theory. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 1–9.
5. Garay, F. Adsorptive square wave voltammetry of metal complexes. Effect of ligand concentration. Part IV: experimental applications on Hg-ferron complexes. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 11–17.
6. Lovrić, M.; Komorsky-Lovrić, Š.; Bond, A. Theory of square-wave stripping voltammetry and chronoamperometry of immobilized reactants. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *319*, 1–18.
7. Lovrić, M.; Komorsky-Lovrić, Š. Square-wave voltammetry of an adsorbed reactant. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 239–253.
8. Cuéllar, M.; Vettorelo, S. N.; Ortiz, P. I.; Garay, F. Theoretical and experimental study of the catalytic cathodic stripping square-wave voltammetry of chromium species. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 3279–3286.

PUBLICACIONES



1. Vettorelo, S. N.; Garay, F. Adsorptive square-wave voltammetry of quasi-reversible electrode processes with a coupled catalytic chemical reaction. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 3271–3278.
2. Cuéllar, M.; Vettorelo, S. N.; Ortiz, P. I.; Garay, F. Theoretical and experimental study of the catalytic cathodic stripping square-wave voltammetry of chromium species. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 3279–3286.
3. Robles, A. D.; Vettorelo, S. N.; Gerpe, M.; Garay, F. The electrochemical reaction mechanism of arsenic on gold analyzed by anodic stripping Square-wave voltammetry. *Electrochim. Acta* **2017**, *227*, 447–454.
4. Vettorelo, S. N.; Garay, F. Theory of square-wave catalytic adsorptive stripping voltammetry. How to obtain mechanistic information from experimental data. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *826*, 125–132.

5. Vettorelo, S. N.; Cuéllar, M.; Ortiz, P. I.; Garay, F. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of a CE reaction mechanism complicated by the adsorption of the reactant. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *852*, 113519.