

CONEO RODRIGUEZ, RUSBEL

Deposito de obra - a las ordenes con comprobante de pago en otro caso mencionar efectos:

75073

2016

75073



**“DESARROLLO DE NANO-MICRO MATERIALES COMPUESTOS PARA SU EMPLEO
COMO SENSORES ELECTROQUÍMICOS”**

Universidad Nacional de Río Cuarto

Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química



**“DESARROLLO DE NANO-MICRO MATERIALES
COMPUESTOS PARA SU EMPLEO COMO SENSORES
ELECTROQUÍMICOS”**

TESIS DOCTORAL

Doctorado en Ciencias Químicas

Ing. Rusbel Coneo Rodríguez

87067

Río Cuarto, 21 de marzo 2016

MFN:

75073

Clasif:

T-10 18




El presente trabajo para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas fue realizado en el departamento de Química de la Facultad de Ciencias exactas, Físico- Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto.


Ing. Rubel Coneo Rodríguez


Doctorando


Dr. Gabriel Ángel Planes

Director de Tesis


Dr. Diego Fernando Acevedo
Co - Director de Tesis

Comisión de Tesis:


Dr. Nelio Roberto Vettorazzi Beauge


Dra. Ana Maria Baruzzi


Dra. Sandra Miskoski

21 de Marzo de 2016

A mis hijos por quienes lucho día a día

A mi esposa por su amor y comprensión

A mis padres

A mis hermanas

A mis Tíos, Tías, primos, primas, amigos de la infancia

A mis abuelos QEPD

Rusbel Coneo Rodríguez

“Debes tener fe'. Es una virtud que los científicos no pueden prescindir.”

“El que ha llegado tan lejos como para dejar de confundirse, ya ha dejado también de trabajar.”

Max Planck

Rusbel Coneo Rodríguez

Agradecimientos

Agradezco enormemente a Gabriel mi director de tesis por su paciencia, su tiempo y su sabiduría.

A Diego mi codirector por su atención, predisposición y colaboración.

A Cesar y Cristina por abrirme las puertas de su grupo y adoptarme como hijo científico.

A mi Grupo de investigación: Gustavo Claudia, Martin, Pablo, Chiquita, Pablo Rebe, Chancha, Poly, Memé, Viky, Yani, Lu, Silvestre, Inés, Mariano, Abril, Juan, Angélica y a los que no están.

A mis amigos y compañeros

A mis Jurados de Tesis Ana, Nelio y Sandra

A mi familia Argentina: Lalo, Queca, Marcelo, Lauri, Santi, Vani, Tomy, Emi, Viky y Luisy

A La Doctora Adriana Vivas Hohl

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

A la Universidad Nacional de Río Cuarto

A la Republica Argentina

A Dios

Resumen

En la presente tesis se evaluaron (síntesis – caracterización) distintos nanomateriales compuestos, los cuales presentaron un gran potencial para su utilización como sensores electroquímicos.

Fue posible la síntesis de matrices de carbono poroso, utilizando como precursor una resina resorcinol – formaldehído. Los carbonos porosos obtenidos presentaron un tamaño de poros controlado (120, 300, 400, 500 nm). Esta característica fue lograda mediante la utilización de moldes duros, los cuales consistían en nanopartículas de SiO_2 , con diferentes tamaños de diámetro.

Los materiales de carbono sintetizados fueron utilizados para el soporte de catalizadores, por lo tanto, fue posible el anclaje de nanopartículas de óxidos tales como óxidos de hierro y óxidos de cobalto. Sin embargo antes del proceso de la modificación de la superficie, estos materiales fueron caracterizados.

Dentro del proceso de caracterización fue posible estudiar los mecanismos de intercambio iónico en los materiales sintetizados (carbonos porosos) por medio de la técnica de Deflectometría de haz de luz (PBD), con la cual fue posible determinar el potencial de carga cero (PZC) en este tipo de materiales con micro-macro porosos, a partir de medidas directas de excesos iónicos superficiales.

Por otra parte fue posible la detección de arsénico (III) empleando este electrodo modificado con Co_3O_4 , tanto en electrodos planos como en los electrodos poros mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, aunque es necesario resaltar que la sensibilidad del sistema es fuertemente dependiente de la carga (Q) del catalizador depositado electroquímicamente.

En la presente tesis además, fue posible estudiar mediante voltametría en disco rotatorio, posibles efectos catalíticos aparentes durante la electrooxidación de arsénico, como consecuencia de la carga de óxido de cobalto electrodepositada durante la modificación del electrodo.

Por último se logro la modificación de electrodos de carbono vítreo con nano-micro partículas de Au, mediante la técnica de transferencia laser, estos electrodos fueron evaluados con éxito a través de la oxidación de arsénico III, así como también fue posible el desarrollo y evaluación de arreglos de microelectrodos porosos de carbono.

Abstract

In this thesis were evaluated different composite nanomaterials, which had a great potential for use as electrochemical sensors.

It was possible to synthesize porous carbon matrix, using one precursor resorcinol - formaldehyde. The porous carbon obtained had a controlled pore size (120, 300, 400, 500 nm). This feature was accomplished using hard molds, which consisted of SiO₂ nanoparticles with different diameter sizes.

Carbon materials synthesized were used for supporting catalysts, therefore, possible anchoring nanoparticles oxides such as iron oxides and cobalt oxides. But before the process of surface modification, these materials were characterized.

In the process of characterization was possible to study the mechanisms of ion exchange synthesized materials (porous carbons) through the deflectometry techniques Beam (PBD), with which it was possible to determine the potential of zero charge (PZC) in such materials with micro-macro pores, from direct measurements of surface ionic excess. Moreover, it was possible to detect arsenic (III) using this electrode modified with Co₃O₄ both flat electrodes and electrode pores through the techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry, but we must emphasize that the sensitivity of the system is strongly dependent on the charge (Q) of the catalyst deposited electrochemically.

In this thesis also was possible to study by voltammetry in a rotating disk electrode, any apparent catalytic effects during electrooxidation of arsenic as a result of the charge of electrodeposited cobalt oxide on the electrode during modification.

Finally, was possible the glassy carbon electrode modification with nano-micro particles of Au, using the technique of laser transfer, these electrodes were successfully evaluated through the oxidation of arsenic, also was possible the development and evaluation of a microelectrode porous carbon array.



INDICE



ÍNDICE GENERAL

INDICE

CAPÍTULO I.....	12
I. INTRODUCCIÓN	12
I.1 DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS Y SUS DESAFIOS.....	12
I.2 LA NANOCIENCIA EN MATERIALES.....	14
CAPITULO II.....	16
II.1. CARBONES POROSOS COMO SOPORTES PARA SENSORES.....	16
II.1.1. MATERIALES CARBONOSOS	16
II.1.2. MATERIALES PRECURSORES DE CARBÓNO	17
II.1.3. PROCESO DE CARBONIZACIÓN	18
II.2. MATERIALES DE CARBONO – TIPOS Y ESTRUCTURAS.....	19
II.2.1. CARBONO COMPACTO (DEFINICIÓN).....	20
II.2.2. CARBONO VÍTREO	20
II.2.3. CARBONOS POROSOS	21
II.2.3.1. CARBONOS CON MESO / MACROPOROSOS ORDENADOS	22
II.2.3.2. CARBONOS ACTIVADOS - POROSOS.....	24
II.2.4. PROPIEDADES DE LOS CARBONOS POROSOS.....	25
II.2.4.1. ÁREA SUPERFICIAL.....	26
II.2.4.2. DISTRIBUCIÓN DE POROS.....	27
II.3. QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONOS POROSOS	28
CAPÍTULO III.....	32
III. TÉCNICAS Y FUNDAMENTOS	32
III.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	32



III.2. HAZ DE IONES ENFOCADOS Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (FIB/SEM)	34
III.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	35
III.3.1. MODOS DE OPERACIÓN AFM.....	38
III.3.1.1. MODO AFM CONTACTO.....	38
III.3.1.2. MODO AFM NO CONTACTO	41
III.3.1.3. MODO AFM INTERMITENTE (TAPPING).....	42
III.4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN MEDIANTE RAYOS X	43
III.4.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).....	43
III.4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	44
III.4. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.....	46
III.5. TECNICAS ELECTROQUÍMICAS	47
III.5.1. VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL Y CÍCLICA.....	47
III.5.1.1. SISTEMAS REVERSIBLES	51
III.5.1.2. REACCIONES IRREVERSIBLES.....	51
III.6. VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA (SWV)	52
III.7. CRONOAMPEROMETRÍA	54
III.8. CRONODEFLECTOMETRÍA POR SALTO DE POTENCIAL.....	55
III.9. DEFLECTOMETRÍA POR GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN (PBD).....	57
III.9.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE REFRACCIÓN POR GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN.....	57
III.9.1.1. VOLTAMPEROMETRÍA DEFLECTOMÉTRICA DE MUESTREO.....	59
III.10. VOLTAMPEROMETRÍA DE ELECTRODO ROTATORIO (RDE).....	61
III.10.1. INTRODUCCIÓN A LA VOLTAMPEROMETRÍA DE ELECTRODO ROTATORIO.....	61
III.10.2. FUNDAMENTOS TEORICOS DE RDE.....	62

III.11. OTRAS TÉCNICAS UTILIZADAS	66
III.11.1. TRANSFERENCIA DIRECTA INDUCIDA POR LASER.....	66
CAPÍTULO IV	69
IV. SENSORES QUÍMICOS.....	69
IV.1. SISTEMAS DE TRANSDUCCIÓN PARA SENSORES QUÍMICOS.....	69
IV.1.1 SENSORES ELECTROQUÍMICOS.....	71
IV.1.1.1. TRANSDUCTORES ELECTROQUÍMICOS	71
IV.1.1.1.1. TRANSDUCTORES AMPEROMÉTRICOS.....	72
IV.2. ELECTRODOS MODIFICADOS.....	73
IV.3. PROCESOS DE ELECTRODO PARA SUSTANCIAS REDOX INMOVILIZADAS SOBRE ELECTRODOS.	74
IV.4. ARREGLOS DE MICRO Y NANO ELECTRODOS EN ELECTROQUÍMICA.....	77
IV.4.1. TEORÍA: RÉGIMEN DE DIFUSIÓN EN MICROELECTRODOS Y ARREGLO DE MICROELECTRODOS	78
CAPÍTULO V	84
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	84
V.1. USO DE MOLDES EN LA SÍNTESIS DE CARBONES POROSOS DE ALTA SUPERFICIE	84
V.1.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE SILICIO (SiO ₂) - NANOMOLDES	84
V.2. SÍNTESIS DE CARBONOS POROSOS ESTRUCTURADOS.....	85
V.3. SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (Fe ₃ O ₄) A LA MATRIZ DE CARBONO	86
V.3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (Fe ₃ O ₄).....	86
V.3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Fe ₃ O ₄ CONFINADAS DENTRO DE LA ESTRUCTURA POROSA DE CARBONO	87



V.4. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO CON PARTÍCULAS DE ORO, MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER.....	87
V.5. FABRICACIÓN DE ARREGLOS DE MICROELECTRODOS DE CARBONO POROSO.....	88
V.6. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS – MATERIAL POROSO DE CARBONO	89
V.6.1. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS "IN SITU"- DEFLECTOMETRÍA POR GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN (PBD).....	90
V.6.2. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS "IN SITU"- CRONODEFLECTOMETRÍA... ..	91
V.7. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS MEDIANTE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO.....	92
V.7.1. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO POROSO CON NPs DE Co_3O_4	93
V.7.2. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS CON PARTÍCULAS DE ORO, MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER POR MÉTODO DIRECTO	93
V.8. CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON NPs DE Co_3O_4 MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	93
V.9. DETECCIÓN DE ARSÉNICO (III) MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	94
V.10. DETECCIÓN DE ARSÉNICO (III) MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA.....	94
V.11. ESTUDIOS EN ELECTRODOS DE DISCO ROTATORIO (RDE).....	95
CAPÍTULO VI	98
VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	98
VI.1. CARBONES POROSOS, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	98
VI.1.1. NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 COMO MOLDES PARA LOS CARBONES POROSOS.....	98
VI.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL MATERIAL POROSO Y CORTES CON FIB.....	100
VI.2. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS	102



VI.2.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE MATERIALES DE CARBONO POROSO	102
VI.3. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS “IN SITU”	104
VI.3.1. DEFLECTOMETRÍA POR GRADIENTE DE CONCENTRACION (PBD)	104
VI.3.2. CRONODEFLECTOMETRÍA EN MATERIALES POROSOS DE CARBONO ..	113
VI.4. DETECCIÓN DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE Fe ₃ O ₄ MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	124
VI.4.1. DETECCIÓN DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE Fe ₃ O ₄ MEDIANTE VOLTAMPEROMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (DVP)	128
VI.4.2. ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO SOBRE ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO	131
- CUANTIFICACIÓN DEL CUBRIMIENTO SUPERFICIAL DEL ÓXIDO DE COBALTO SOBRE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO	135
VI.4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE COBALTO MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA A DIFERENTES VALORES DE pH	137
VI.4.3. ÓXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ARSÉNICO (III) SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON NP DE ÓXIDO DE COBALTO	140
VI.4.4. OTROS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE ARSÉNICO	156
VI.5. OXIDACIÓN DE ARSÉNICO SOBRE ELECTRODOS DE DISCO ROTATORIO MODIFICADOS CON ÓXIDO DE COBALTO	161
VI.5.1. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO R (30 CICLOS)	161
VI.5.2. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO a (20 CICLOS)	165
VI.5.3. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO b (15 CICLOS)	170
VI.5.4. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO c (10 CICLOS -CO ₃ O ₄)	173
VI.5.5. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO d (5 CICLOS)	177



VI.5.6. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO e (3 CICLOS)	181
VI.5.7. ANALISIS MEDIANTE MODELO DE KOUTECKY-LEVICH (K-L)	187
VI.6. ESTUDIOS DEL DESPLAZAMIENTO DEL POTENCIAL DE OXIDACIÓN MEDIANTE ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (RDE).....	191
VI.7. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE ARSÉNICO EN MEDIO NEUTRO	197
VI.8. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE ARSÉNICO SOBRE CARBONO POROSO SINTETIZADO.....	200
VI.8.1. DETECCIÓN AMPEROMÉTRICA DE As (III) EN ELECTRODOS MODIFICADOS CARBONO POROSO - COBALTO DE ÓXIDO.....	205
VI.9. ARREGLO DE MICROELECTRODOS (AMEs) DE CARBONO POROSO.....	207
VI.10. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS CON PARTÍCULAS DE ORO, MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER POR MÉTODO DIRECTO.....	210
VI.10.1. DETECCIÓN DE ARSÉNICO (III) MEDIANTE ELECTRODOS MODIFICADOS	214
CAPÍTULO VII	223
VII.1. CONCLUSIONES.....	223
GLOSARIO	227
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	230



OBJETIVOS

Objetivo General

- Desarrollar y Evaluar Nano-micro Sensores Electroquímicos soportados en materiales porosos, orientados a análisis en alimentos.

Objetivos Específicos

- Sintetizar carbones de alta superficie con distinta estructura porosa para ser empleados como sensores electroquímicos.
- Modificar la superficie de carbones sintetizados para alterar su naturaleza físico-química, a partir del uso de diferentes nanopartículas.
- Caracterizar los materiales porosos sintetizados, para su posible uso como sensores electroquímicos.
- Estudiar la respuesta electroquímica y espectroscópica in-situ y ex-situ, de los materiales sintetizados.



CAPÍTULO I

Introducción

CAPÍTULO I

I. INTRODUCCIÓN

I.1 DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS Y SUS DESAFIOS

Ante la creciente de necesidad de crear o desarrollar materiales con propiedades avanzadas, capaces de sustituir o mejorar a los ya existentes en cuanto a funcionalidad, versatilidad y economía, grupos de científicos han demostrado grandes avances recientemente, sin embargo aún queda mucho por descubrir. En la actualidad una de las áreas científicas de mayor crecimiento, corresponde a la ciencia de los materiales cuyo impulso viene dado por la creciente atención puesta en la nanociencia y la nanotecnología.

El desarrollo de nuevos materiales, denominados comúnmente en el ambiente científico como materiales avanzados, están basados en el uso de la nanotecnología y han generado un creciente interés teniendo en cuenta las múltiples ventajas que este tipo de materiales pueden ofrecer debido sus propiedades mejoradas con respecto a los materiales convencionales. Si bien este tipo de materiales han sido empleados con éxito en dispositivos de almacenamiento y generación de energía y aplicaciones biomédicas, nuestro interés apunta hacia la detección y el monitoreo de contaminantes en alimentos y/o medio ambiente¹, con el objetivo de prevenir y evitar riesgos en la salud humana así como también daños en el ambiente¹.

Por este motivo, el desarrollo de dispositivos capaces de detectar o sensar moléculas de interés de manera rápida, con buena confiabilidad, buen límite de detección, fáciles de operar y de bajo costo, ha cobrado gran interés en diferentes áreas de investigación en años recientes.

Los sensores electroquímicos (potenciométricos, voltamperométricos o amperométricos) se han constituido en una buena alternativa, teniendo en cuenta las múltiples ventajas que estos dispositivos ofrecen, tales como su alta sensibilidad y fácil manipulación.² Este tipo de sensores son dispositivos capaces de transformar una señal química, producida a raíz de la interacción entre el sistema de reconocimiento y el analito a detectar en una señal de tipo eléctrica³, que puede ser útil desde el punto de vista analítico.

Es necesario tener en cuenta que los métodos electroanalíticos convencionales requieren de procesos de preconcentración sobre la superficie de un electrodo para obtener una sensibilidad aceptable⁴. Sin embargo para mejorar los procesos de transporte del analito hacia la superficie del electrodo se utilizan ultramicroelectrodos (UME), que emplean las ventajas de los procesos de difusión (semiesférica o cilíndrica) para aumentar la capacidad de sensado⁵. A pesar de ello, la escasa área superficial de estos electrodos empeora la relación señal/ruido. Por esta razón, se ha propuesto la utilización de materiales mesoporosos (carbones, principalmente) como componentes de los electrodos⁶. Estos materiales mesoporosos son útiles porque desarrollan un buen transporte de masa en su interior⁷. En años recientes se ha venido trabajando en el perfeccionamiento de estos dispositivos, partiendo de la síntesis de nuevos materiales para el desarrollo de dichos electrodos ya que estos juegan un papel fundamental en cuanto a sensibilidad y selectividad.

Comúnmente se han empleado discos de carbono vítreo cuya superficie suele ser modificada con nanomateriales (nanopartículas metálicas u óxidos metálicos⁸, nanopartículas magnéticas (MNPS)⁹, nanotubos de carbono (CNT)¹⁰, nanovarillas (NRS), puntos cuánticos (QDs), nanocables (NWS)¹¹, nanoalambres (NCS), grafeno¹², etc.). Estos nanomateriales utilizados en sensores eléctricos tienen una alta capacidad para la transferencia de carga, que los hace adecuados para alcanzar un bajo límite de detección y además conferirles una alta sensibilidad; así como también permiten mejorar el rendimiento del dispositivo⁸ en el que se empleen. La literatura reporta que los materiales nanoestructurados en conjunto con nanopartículas se han utilizado con éxito en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas que incluye diferentes campos tales como la bioelectrónica, catálisis¹³, óptica¹⁴, biomédica, en sensores¹⁵ y biosensores¹⁶. Estos últimos se han empleado con éxito en la detección analítica de sustancias como el arsénico^{2,17}, peróxido de hidrógeno¹⁸, acetaminofeno, dopamina¹⁹, uranio²⁰, cadmio, mercurio²¹ y además en la detección de agroquímicos²², lo que indica la versatilidad de estos sistemas, en cuanto a sus posibles múltiples aplicaciones.

Teniendo en cuenta lo anterior se justifica la realización de esfuerzos en desarrollo de materiales que contribuyan a mejorar el funcionamiento, sensibilidad y especificidad de los sensores electroquímicos.

I.2 LA NANOCIENCIA EN MATERIALES

Las múltiples de ventajas de los materiales nanoestructurados sobre materiales masivos “bulk” y sus potenciales aplicaciones en distintos campos científicos y tecnológicos se han revelado en los últimos años²³, es por ello que para entender la importancia de la nanociencia y la nanotecnología en el desarrollo de nuevos materiales, es necesario definir cada uno de estos conceptos; los cuales se encuentran muy relacionados entre sí y por lo general suelen ser confundidos con frecuencia.

Por definición, la nanociencia puede considerarse como la ciencia que se dedica al estudio de las propiedades de los objetos y fenómenos a escala nanométrica teniendo en cuenta que las nanopartículas cuyos tamaños son menores a 100 nm, confieren nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las nanoestructuras que con ellas se construyan. Esto sucede porque las partículas al tener menores dimensiones que las longitudes características asociadas a un fenómeno particular, frecuentemente manifiestan una nueva química y física, lo que lleva a un nuevo comportamiento que depende del tamaño²⁴.

Por otra parte, podemos considerar que la nanotecnología consiste en manipular la materia a escala atómica y molecular para crear nuevos materiales y procesos, cuyas aplicaciones tienen fines industriales, médicos, alimenticios, energéticos, etc.

La aparición de la nanotecnología ha desencadenado enormes posibilidades para la obtención de productos y aplicaciones innovadores para una amplia gama de sectores de la industria y de consumo.



"DESARROLLO DE NANO-MICRO MATERIALES COMPUESTOS
PARA SU EMPLEO COMO SENSORES ELECTROQUÍMICOS"

2016



CAPÍTULO II

Materiales Carbonosos - Generalidades

CAPITULO II

II.1. CARBONES POROSOS COMO SOPORTES PARA SENSORES

Las propiedades únicas de los materiales de carbono permiten que sean cada vez más utilizados. Sus excelentes características mecánicas, químicas y eléctricas los convierten en candidatos ideales para un gran número de aplicaciones en distintos campos de interés científico e industrial²⁵.

II.1.1. MATERIALES CARBONOSOS

El carbono puede ser considerado como un elemento inusual por el gran número de estructuras alotrópicas (grafito, diamante, fullerenos, etc.) que presenta, con un amplio intervalo de propiedades físicas y demás por la diversidad de formas estructurales que presenta, van desde objetos 0D a objetos 3D²⁶.

Dentro de las características remarcables que poseen este tipos de materiales se pueden nombrar las siguientes:

- Conductividad eléctrica.
- Buena resistencia a la corrosión.
- Estabilidad térmica.
- Control en la estructura porosa del material.
- Factibilidad de generación de materiales, desde materiales compactos hasta de alta superficie específica.
- Procesabilidad y compatibilidad de formación de materiales compuestos.
- Bajo costo relativo de producción.

Debido a las características presentes en los materiales de carbono, se ha masificado su estudio en diferentes áreas científicas y tecnológicas, siendo la electroquímica²⁷ una de las de mayor protagonismo debido a la utilización como electrodos, de estos materiales carbonosos, en diversos sistemas que van desde soportes para catalizadores, sensores, biosensores, y hasta dispositivos de almacenamiento de energía tales como los supercapacitores.^{28, 29}

El aprovechamiento y la optimización de los materiales carbonosos surgen del conocimiento de sus propiedades intrínsecas (eléctricas³⁰, mecánicas, superficiales, etc.),

así como también del conocimiento de las nuevas propiedades que pueden conseguirse a partir de la modificación de su superficie.

II.1.2. MATERIALES PRECURSORES DE CARBÓN

Los materiales de carbono son atractivos debido a que pueden presentar una gran variedad de micro-estructuras, texturas, cristalinidad y morfologías, dependiendo del proceso de obtención y de los materiales precursores utilizados en su fabricación³¹. Los residuos vegetales, las resinas, el petróleo, algunos de sus derivados plásticos, polímeros y fibras sintéticas son las principales fuentes para la obtención de carbones en la actualidad; estos precursores pueden dar lugar a una gran variedad de materiales de carbono (fibras, partículas, nanotubos, etc.), tal como se mencionó anteriormente.

En la tabla 1 se puede observar de manera resumida, un listado de los materiales (sólidos, líquidos y gaseosos), comúnmente empleados como precursores de carbono, así como también puede observarse, una serie de ejemplos de los distintos materiales carbonosos obtenidos a partir de dichos precursores.

Tabla 1. Materiales precursores de carbono

Precursores Primarios	Precursores Secundarios	Productos
Hidrocarburos	Acetileno	Nanotubos de Carbono, Pirocarbón
Petróleo	Brea de petróleo	Fibras de Carbón, Negro de humo
Carbón mineral	Alquitrán	Brea de carbón, Carbón activado, Fibras de carbón
Polímeros	Resinas fenólicas, Poliamidas, Poliacrilonitrilo	Carbón nanoestructurado, Carbón vítreo, Fibras de carbón
Biomasa	Carozos y cascaras de vegetales	Carbón activado

El creciente interés en este tipo de materiales promueve adicionalmente el interés en el desarrollo de precursores apropiados y tratamientos térmicos adecuados de acuerdo con el tipo de material de carbono que se desee obtener. Tras tratamientos específicos

los precursores mencionados se transforman en materiales de carbono (fibras, grafitos, nanotubos de carbono³², carbono amorfo, etc.) para distintas aplicaciones.

II.1.3. PROCESO DE CARBONIZACIÓN

En general los materiales carbonosos son producidos mediante el calentamiento de los precursores orgánicos en ausencia de oxígeno, este proceso se conoce comúnmente como pirólisis o carbonización y ha sido ampliamente utilizado en la obtención de carbones^{33,34}. Durante el mismo, el material precursor se descompone en un residuo carbonoso y en compuestos volátiles, por lo general se utiliza el término pirólisis cuando dicho proceso se enfoca en la obtención de los gases³⁵ y la carbonización cuando el proceso se dirige hacia la obtención del producto sólido resultante. Durante el proceso de carbonización de un polímero pueden ocurrir diferentes reacciones, tales como: Deshidrogenación, condensación, isomerización, etc., estas reacciones suelen estar acompañadas de una serie de cambios químicos en el material³⁴.

- a) Preoxidación: En esta primera etapa, se produce fundamentalmente la pérdida de masa por descomposición de monómeros o de solventes ocluidos en el material, además puede comenzar la degradación del material; se produce un cambio de color y comienzan a formarse sistemas conjugados de doble enlace carbono-carbono.
- b) Régimen de carbonización: En esta etapa se produce generalmente entre los 300°C – 600°C. Durante la misma se observa una disminución de peso en la muestra, atribuida a la pérdida de grupos funcionales del material, gradualmente se incrementa el sistema conjugado y aumenta el entrecruzamiento entre las cadenas, formando así una red polimérica. En este estado el material no es conductor eléctrico (material aislante).
- c) Deshidrogenación: Se da una pérdida de hidrógeno en el material pero a su vez hay un aumento paulatino de la proporción de carbono, respecto al peso total. Los sistemas conjugados comienzan a interconectarse, convirtiéndose en un material

conductor eléctricamente. Además se observa un reordenamiento en el material con aumento en la dureza y rigidez así como también una disminución en la permeabilidad.

- d) Tratamiento térmico (annealing): en esta fase se observa en algunos materiales carbonosos (grafitizables), como los dominios cristalinos comienzan a perder sus defectos progresivamente y el material se transforma ligeramente suave, pero aún se mantiene duro y amorfo, comparado con los materiales grafiticos.

Otro hecho importante que afecta la estructura del carbón durante la carbonización, es la difusión de compuestos volátiles desde el seno del material²⁰. Este hecho resulta crítico en el proceso de carbonización ya que la expansión del gas eleva la presión dentro del material lo cual posibilita la fractura del mismo. Es por ello que el tipo de polímero precursor, la porosidad y el espesor, son factores fundamentales en el proceso de carbonización. Por ejemplo la formación de electrodos de considerable grosor, puede llevar varias semanas, mientras que las fibras de carbón pueden ser obtenidas muy rápidamente. Del mismo modo la velocidad de carbonización de coque es mayor a la utilizada en el caso de los polímeros, esto se debe a que en el coque se originan menores cantidades de productos gaseosos por su mayor proporción inicial de carbono²¹.

Por último, la variación del procedimiento de carbonización (variación en la velocidad de calentamiento, la temperatura final y la atmósfera de carbonización), tiene una gran influencia en las propiedades del material resultante, por ejemplo: el aumento de la temperatura final de carbonización genera el colapso de los poros del material, a la vez que se incrementa la conductividad eléctrica del mismo. Es por ello que la reproducibilidad de un material dependerá de los métodos de control de aplicados en el proceso de la carbonización.

II.2. MATERIALES DE CARBONO – TIPOS Y ESTRUCTURAS

Los materiales de carbono presentan una amplia variedad de propiedades que los hace insustituibles en campos de aplicación muy diferentes. El elemento carbono, con un número atómico de 6, posee una configuración electrónica en su nivel de energía mas alto $2s^2 2p^2$. Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 ,

sp^2 y sp , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: Diamante, grafito y carbinos, respectivamente³⁶.

- a) Diamante: Los átomos de carbono se encuentran en estado de hibridación sp^3 , presenta una estereoquímica tetraédrica y una estructura cúbica centrada en las caras.
- b) Grafito: Otra forma alotrópica del carbono, consistente en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano.
- c) Carbinos: Sólidos de color blanco constituidos por átomos de carbono con hibridación sp , unidos por enlaces triples y simples alternados o por enlaces dobles consecutivos^{36,37}.

II.2.1. CARBONO COMPACTO (DEFINICIÓN)

Los carbonos de tipo compacto son materiales de carbono que presentan una estructura de microporos muy pequeña (< 1 nm) o por lo general estos microporos se encuentran ocluidos o cerrados. Debido a estas características, este tipo de materiales carbonosos presentan una baja permeabilidad tanto a líquidos como a los gases. Sin embargo suelen tener algunas aplicaciones en el campo de la electroquímica, ya que permiten la fabricación de electrodos, siendo empleados como colectores de corriente^{38,39} o electrodos selectivos (electroanálisis)^{40,41}.

II.2.2. CARBONO VÍTREO

El carbono vítreo es un tipo de carbono no grafitizable monolítico con muy elevada anisotropía de sus propiedades físicas y estructurales. A diferencia del resto de los carbonos no grafitizables, este material presenta particularmente una permeabilidad muy baja a los líquidos y gases, debido a su porosidad prácticamente nula, además la superficie original y de fractura presentan una apariencia cuasi-vidriosa.

Los carbonos vítreos presentan varias características interesantes, siendo una de ellas su gran resistencia térmica, ya que pueden alcanzar altas temperaturas (alrededor de $2000^{\circ}C$) sin que ocurra deterioro del material y además pueden ser muy resistentes al ataque químico. Los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 , formando unidades

grafíticas las cuales se encuentran retorcidas en forma de lazos (Figura 1); sin embargo las pequeñas dimensiones de los planos grafíticos no son suficientes para considerarlos como un carbono grafítico.

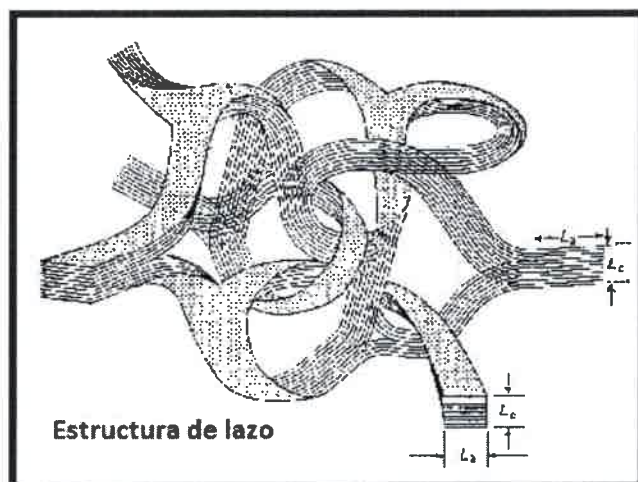


Figura 1 Modelo estructural propuesto para el Carbono vítreo; donde L_c es apilamiento de los planos⁴².

La preparación de carbonos vítreos implica someter al material precursor, que es generalmente un polímero a una serie de tratamientos térmicos con el objetivo de obtener un material con la menor cantidad de defectos posibles. Por lo tanto en primer paso consiste en el curado del polímero, el cual se lleva a cabo a través de un calentamiento térmico suave, para evitar la oclusión de gases y del solvente; que durante el proceso de carbonización se pueden convertir en defectos. El proceso de carbonización se realiza a temperatura del orden de los 1000°C, luego de este se efectúa otro tratamiento térmico que puede llegar a alcanzar los 3000°C.

II.2.3. CARBONOS POROSOS

Los carbonos porosos pueden clasificarse de acuerdo con los métodos de fabricación empleados en su síntesis.

- a) Carbonos activados, formados a partir de un proceso de activación física o química sobre el carbón ya sintetizado.
- b) Carbonos nanoestructurados, cuya estructura porosa fue formada a partir de nanomoldes, generalmente los poros obtenidos van desde el orden de nanómetros hasta unas pocas micras.

II.2.3.1. CARBONOS CON MESO / MACROPOROSOS ORDENADOS

La clasificación de los sistemas porosos puede realizarse en función del tamaño o del diámetro de poros (Φ) presentes en la estructura⁴³: Los microporosos son considerados aquellos materiales cuyo Φ poros es <2 nm, los materiales mesoporosos cuando el Φ poro está entre 2 - 50nm y los macroporosos cuando el Φ poro >50 nm. (Ver Tabla 2)

Tabla 2 Clasificación de Materiales porosos

	Φ poro (nm)	Φ poro (Å)
Microporo	Menor 2 nm	20 Å
Mesoporo	Entre 2–50 nm	20 – 500 Å
Macroporo	Mayores 50 nm	500 Å
$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$		

Los materiales de carbono poroso suelen emplearse como soporte para catalizadores, sistemas de separación, materiales de baja constante dieléctrica, materiales para almacenamiento de hidrógeno y cristales fotónicos⁴⁴. Sin embargo estos materiales de carbono siguen generando interés, debido principalmente a sus potenciales

aplicaciones (por ejemplo en sensores) y además por sus múltiples ventajas (excelente estabilidad química, mecánica y térmica, y por su bajo costo de síntesis).

Desde el punto de vista de sistemas electroquímicos, los materiales de carbono poroso se destacan porque presentan buena conductividad eléctrica y un gran área superficial dependiendo de la porosidad. Por otra parte estos carbonos porosos pueden ser sintetizados con poros ordenados periódicamente, para ello se ha reportado el uso de moldes de zeolitas⁴⁵, otros materiales porosos⁴⁶ y cristales coloidales. Sin embargo uno de los materiales más usados como moldes durante la síntesis de carbonos porosos, son las denominadas nanoestructuras de dióxido de silicio⁴⁷, las mismas pueden ser sintetizadas utilizando arreglos micelares de moléculas de surfactante que actúan como agentes directores de la estructura, durante la polimerización de sílice⁴⁸. Los arreglos de cristales coloidales, que se basan en la agregación ordenada de sílice esférico o en nanopartículas de polímeros, han sido usados como molde para la síntesis de nuevos materiales macroporosos, incluyendo además materiales inorgánicos⁴⁹, metales⁵⁰ y polímeros⁵¹.

A manera introductoria podemos decir que durante el proceso de síntesis de carbonos porosos, diferentes tipos de moldes suelen ser empleados, un ejemplo típico puede ser un ópalo de dióxido de silicio sólido⁵² (Figura 2); en este caso el precursor de carbono es adicionado en los espacios interparticulares, luego el molde impregnado con el precursor es carbonizado bajo condiciones no oxidativas, posteriormente se realiza una disolución del molde en ácido fluorhídrico o hidróxido de sodio, con el objetivo de obtener matrices porosas de carbono.

Los materiales usados como moldes juegan un papel fundamental en los procesos de síntesis ya que de ellos dependen algunas propiedades tales como el tamaño y la interconectividad de poros, siendo esta última de gran importancia ya que facilita el acceso de sustancias al interior del material. Por otra parte el espacio entre las partículas empleadas como moldes es ocupado por el carbón luego del proceso de carbonización, lo que otorga integridad estructural después de la remoción del mismo. Estos materiales de carbono obtenidos con nanoestructuras tienen aplicaciones potenciales en el desarrollo de sensores⁵², supercapacitores⁵³, celdas de combustible⁵⁴, etc.

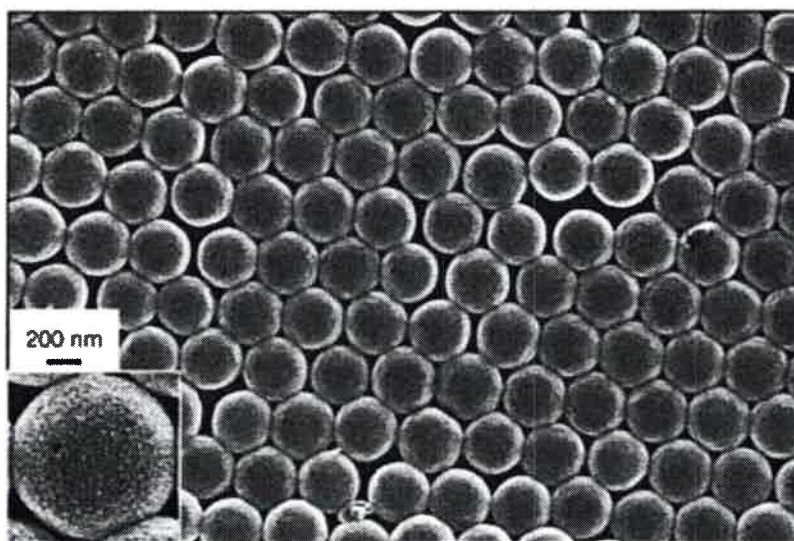


Figura 2. Nanopartículas de dióxido de silicio coloidal de 300 nm, empleadas como nanomoldes, en la síntesis de materiales porosos. La Figura inserta (recuadro) muestra un aumento de la imagen de la nanopartículas de SiO_2 ⁴⁷.

II.2.3.2. CARBONOS ACTIVADOS - POROSOS

Los carbonos activados fueron considerados como carbonos sin estructura cristalina, es decir se les consideraba carbonos amorfos, a diferencia de los cristalinos que incluía al diamante y al grafito⁵⁵. Actualmente se conoce que el carbono activado presenta una estructura microcristalina, que puede parecerse en mayor o en menor grado a la estructura del grafito dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas, esta estructura es denominada también turbostrática⁵⁶ (estructura de cristal en la que planos basales han deslizado fuera de la alineación⁵⁷).

En general el carbón activado está constituido por microcristales elementales en los que los planos hexagonales no están bien orientados, si no que estos se encuentran desplazados unos respecto a otros y además solapados entre sí. Esta estructura altamente desordenada producida por el plegamiento de las láminas hexagonales deja huecos de diferentes tamaños. Teniendo en cuenta la importancia de los poros en las aplicaciones de este material, se suelen realizar tratamientos al carbón obtenido que permitan aumentar su porosidad, por lo que se les somete a reacciones con gases oxidantes (corrosión), vapor de agua o tratamientos con productos químicos como el

H₃PO₄ , durante o después del proceso de carbonización. Este tipo de tratamientos se clasifican en activación física o química.

Por otra parte es necesario destacar que mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y de activación, se pueden obtener carbonos activados con diferentes distribuciones de tamaño de poros, dependiendo también del material precursor y del tratamiento de activación^{58,59}.

Los carbonos activados obtenidos industrialmente pueden provenir de la madera y residuos forestales u otro tipo de biomasa, turba, carbonos minerales y de diferentes polímeros. Cualquier material orgánico con proporciones relativamente altas de carbono, es susceptible a ser transformado en carbono activado.

Desde un punto de vista estructural, estos carbonos activados son materiales muy desordenados e isotropos; por lo tanto no serán adecuados para fabricar carbonos activados, aquellos materiales precursores cuyas propiedades reológicas pasen por un estado fluido o pseudo-fluido (mesofase) durante el proceso de carbonización, debido a que durante el proceso de resolidificación suelen formarse estructuras ordenadas en los materiales carbonosos resultantes⁶⁰.

II.2.4. PROPIEDADES DE LOS CARBONOS POROSOS

Los carbonos porosos son materiales que se caracterizan por tener una gran superficie específica (> 500 m²/g), además conservan las propiedades típicas del carbono, dentro de las cuales destacamos: Buena conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión y estabilidad térmica. Las propiedades antes mencionadas permiten que este tipo de materiales puedan resultar de gran utilidad en aplicaciones donde se requiere una extensa superficie de interfase electrodo/electrolito⁶¹.

Las propiedades de este tipo de materiales carbonosos porosos; desde el punto de vista de la capacidad de doble capa eléctrica, dependerán principalmente del área superficial, la distribución de tamaño de poros, la capacidad de mojado del material y la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón.

Por otra parte los electrodos basados en las diferentes formas de carbono^{62,61} han recibido una creciente atención en la química electroanalítica, ya que numerosos electrodos de carbono han sido descritos para uso, en técnicas electroquímicas tales

como la voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada, además se han reportado en el desarrollo de sensores y biosensores⁶³.

II.2.4.1. ÁREA SUPERFICIAL

De acuerdo con datos reportados en la literatura, podemos decir que cuanto mayor sea el área superficial del material, mayor será la capacidad eléctrica (o simplemente capacidad) que presentará este⁶⁴; esta conclusión se deriva de acuerdo con la Ecuación 1 que expresa la capacitancia para un condensador de placas paralelas.

$$C = \epsilon A/d$$

Ecuación 1

Teniendo en cuenta la expresión antes descrita, se deduce que cuanto más poroso sea un material, mayor será el valor de capacitancia correspondiente.

Por otra parte podemos mencionar que en el afán de relacionar la capacidad de los materiales carbonosos con parámetros tales como el área superficial, el volumen de microporos, etc., se han reportado diversos trabajos con resultados interesantes. Por ejemplo, Bleda-Martínez y col.⁶⁵ obtuvieron una relación lineal entre la capacitancia específica y el área superficial específica de los materiales carbonosos utilizados. Sin embargo, aquellos materiales cuyo tamaño de poros eran más estrechos presentaban valores de capacidad inferior a los esperados, mientras que las muestras con un mayor número de grupos oxigenados superficiales mostraban valores ligeramente superiores. Por su parte otros autores como Yoon y col.⁶⁶ y Barbieri y col.⁶⁷, lograron concluir que la capacidad específica observada en este tipo de sistemas, mostraba una relación lineal en el área superficial hasta valores comprendidos entre 1000 - 1200 m²/g aproximadamente. Sin embargo para valores mayores de área superficial, la capacidad específica mantenía un valor constante.

Este comportamiento, sin lugar a dudas, demuestra que la superficie específica y la capacitancia específica están relacionadas entre sí y son dependientes de diversos parámetros intrínsecos del material que deben ser tenidos en cuenta, tales como la no uniformidad en el tamaño de poro, el volumen y el diámetro de los mismos.

II.2.4.2. DISTRIBUCIÓN DE POROS

La distribución del tamaño de poros en materiales carbonosos, juega un rol fundamental en las propiedades de dichos materiales, teniendo que los elevados valores de área superficial específica ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$) se deben en gran medida a los siguientes aspectos: La distribución de tamaño y el número de poros que presentan los materiales carbonosos.

De acuerdo con el tamaño de los poros, los materiales carbonosos se clasifican en tres grupos según la IUPAC⁶⁸, los cuales están descrito en la Tabla 2.

En la Figura 3, se muestra una representación esquemática de las diferentes formas y tamaños de poros que pueden ser producidos en el material carbonoso, mediante la utilización de moldes y/o mediante tratamientos térmicos aplicados durante la síntesis.

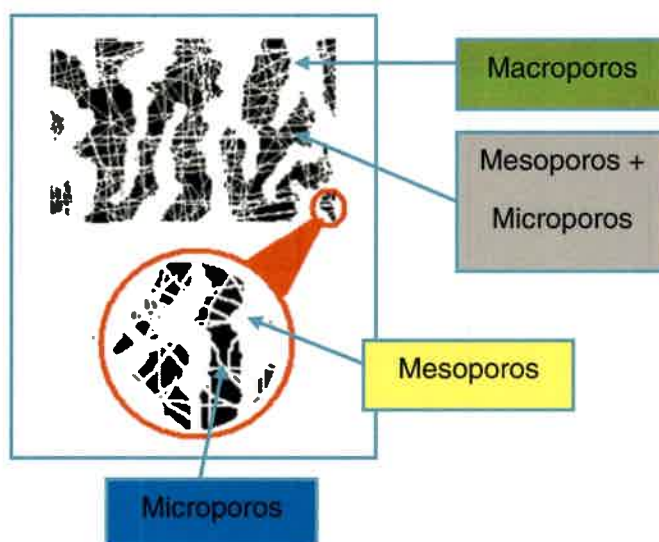


Figura 3 . Representación esquemática del sistema poroso de un carbono.

El tamaño y la distribución de los poros, se constituyen en factores de gran importancia durante el diseño de nuevos materiales. Teniendo en cuenta que de acuerdo con la aplicación que se le desee dar al material, es conveniente jugar con el tamaño y la distribución de los poros. Por lo tanto debemos tener claro que los mesoporos y los microporos no contribuyen de igual forma a la capacitancia⁶⁹. De igual manera, la

superficie electroquímicamente accesible a los analitos de interés es fuertemente dependiente del tipo de poro y su distribución, conectividad, mojabilidad, etc¹³. Por esta razón es importante conocer, como la estructura porosa intercambia las moléculas e iones disueltos en el electrolito que llena los poros presentes en el material.

II.3. QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONOS POROSOS

Cuando se estudia la superficie del carbono, en particular los átomos de carbono, se ha comprobado que en los bordes del material se encuentran combinados en mayor o menor proporción, con otros átomos distintos al carbono, dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, podemos decir que los átomos de carbono en la parte exterior del material, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados que pueden actuar como grupos donores de electrones⁷⁰. La Figura 4 ilustra los principales grupos funcionales que pueden encontrarse formando parte de la estructura química del carbono.

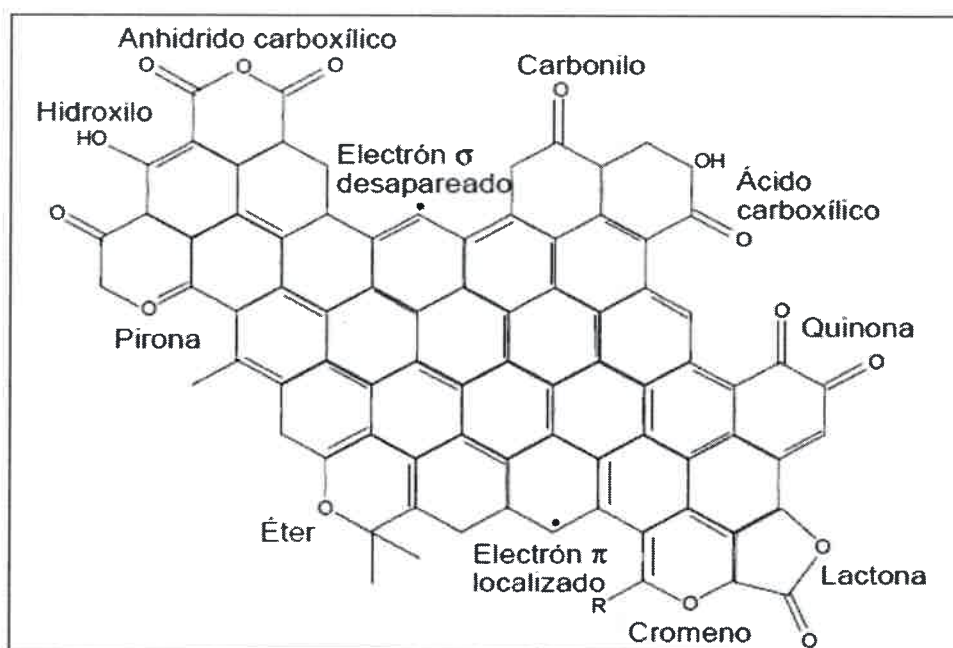


Figura 4. Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden estar presentes en la estructura química del carbono.

La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afectan a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos. Por ejemplo, todos los carbones pueden ser considerados, en principio, como hidrófobos por su poca afinidad por el agua, no obstante se puede aumentar el carácter hidrofílico mediante la adición de grupos superficiales polares. La formación de grupos oxigenados proporciona centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. Esto implica que los grupos superficiales pueden influir en el área del material poroso accesible al electrolito, y por lo tanto, en la capacidad de los mismos.

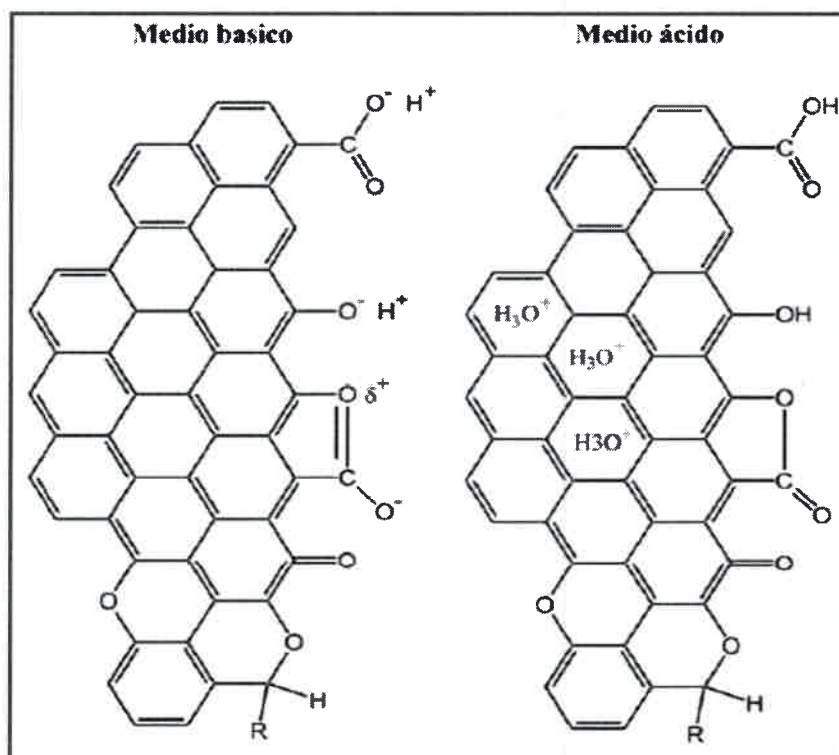


Figura 5. Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y de carácter básico de electrones deslocalizados y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno).

En la Figura 5, se pueden observar los grupos ácidos presentes en el carbón, los cuales tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los

grupos básicos allí presentes tienden a captarlos. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón.

De forma genérica, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pHPZC), pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $\text{pH} < \text{pHPZC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Por esta razón, uno de los aspectos fundamentales del trabajo es determinar el PZC (o el potencial de carga mínima), así como caracterizar los procesos de intercambio iónico que experimenta el electrodo alrededor de este valor de potencial.

Dado que la variación del pH de una solución de algún adsorbato específico de interés no siempre resulta sencilla, es preferible optimizar la química superficial del carbón poroso teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima.

Optimizar la textura porosa y la química superficial de un material carbonoso no siempre es una tarea sencilla, especialmente si se tiene en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón ya que se puede bloquear parte de los microporos, lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces es necesario llegar a soluciones de compromiso cuando se pretende optimizar la textura porosa y química superficial de un material de carbono⁷¹.



CAPÍTULO III

Técnicas y Fundamentos

CAPÍTULO III

III. TÉCNICAS Y FUNDAMENTOS

A continuación se detallarán en forma breve, los fundamentos teóricos de algunas de las técnicas que son empleadas comúnmente para el estudio y caracterización de los materiales desarrollados durante la presente tesis.

III.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Esta técnica de caracterización, es una de las más utilizadas en el estudio de nanomateriales y nanoestructuras⁷², la resolución de este tipo de microscopios (SEM) puede llegar a unos pocos nanómetros y la capacidad de aumento de estos instrumentos puede ir desde 10 hasta 300.000 x, sin embargo el poder de resolución en el SEM depende de varios factores, tales como la dimensión del haz de electrones, la difusión del mismo en la muestra antes de la emisión de los electrones secundarios, y la corriente estabilizada de la lente. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento con el cual podemos obtener información de la topografía de un material, pero también se puede obtener información sobre la composición química cerca de la superficie.

Un microscopio electrónico de barrido típico utiliza un haz de electrones, de un tamaño de 5 nm, que tiene una energía alrededor de 50 eV. Este haz es barrido sobre la superficie de la muestra por deflexión. Cuando los electrones interactúan con la muestra y penetran la superficie, puede ocurrir una serie de interacciones que resultan en la emisión de electrones y fotones.

Las imágenes del SEM son producidas por los electrones emitidos que son colectados sobre un tubo de rayos catódicos (CRT)⁷³, sin embargo cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos de interés, entre ellos podemos encontrar: la re-emisión de una parte de la radiación incidente, la emisión de luz, emisión de electrones secundarios, de electrones Auger y de rayos X.

Por otra parte podemos decir que las imágenes SEM se originan de tres formas diferentes: a) Imágenes obtenidas por electrones secundarios, b) Imágenes obtenidas por electrones retro-dispersados y c) Mapas elementales de rayos X.

Cuando un electrón primario de alta energía interactúa con un átomo, se produce una colisión inelástica con los electrones o una dispersión elástica con los núcleos atómicos. En una colisión inelástica con otro electrón, el electrón primario transfiere parte de su energía al otro electrón. Cuando la energía es lo suficientemente grande, el electrón colisionado será emitido desde la muestra. Si este electrón emitido tiene una energía menor de 50 eV, se trata de un electrón secundario⁷⁴. Los electrones retrodispersados son los que poseen la más alta energía; estos son dispersados elásticamente y tienen esencialmente la misma energía de los electrones primarios o incidentes.

La probabilidad de retrodispersión aumenta con el número atómico del material y aunque las imágenes generadas por retrodispersión no pueden ser usadas para la identificación elemental, se puede generar un contraste entre las regiones de la muestra que difieren en número atómico, Z.

Una interacción adicional del electrón en el SEM se da cuando el electrón primario colisiona con un electrón expulsado de un átomo en la muestra, el átomo excitado volverá a su estado de baja energía por la emisión característica de un fotón de rayos X o un electrón Auger, ambos son usados para la caracterización química. Por esta razón, el SEM no solo provee la imagen de la morfología y microestructura de materiales y dispositivos nanoestructurados, además proporciona información detallada de la composición química⁷⁵. Por otra parte es importante conocer que cuando se trabajan muestras no conductoras en un microscopio electrónico de barrido, estas pueden desarrollar cargas en la superficie originadas por el barrido, dificultando la obtención de las imágenes; es por ello, que en materiales poco conductores o aislantes es necesario aplicar un recubrimiento con una capa delgada de un material conductor (por ej. oro o carbón). Sin embargo en la actualidad suele utilizarse el microscopio electrónico de barrido ambiental, como el que se emplea en esta tesis, que permite trabajar en modo bajo vacío (presiones entre 2 – 5 torr), con muestras no conductoras.

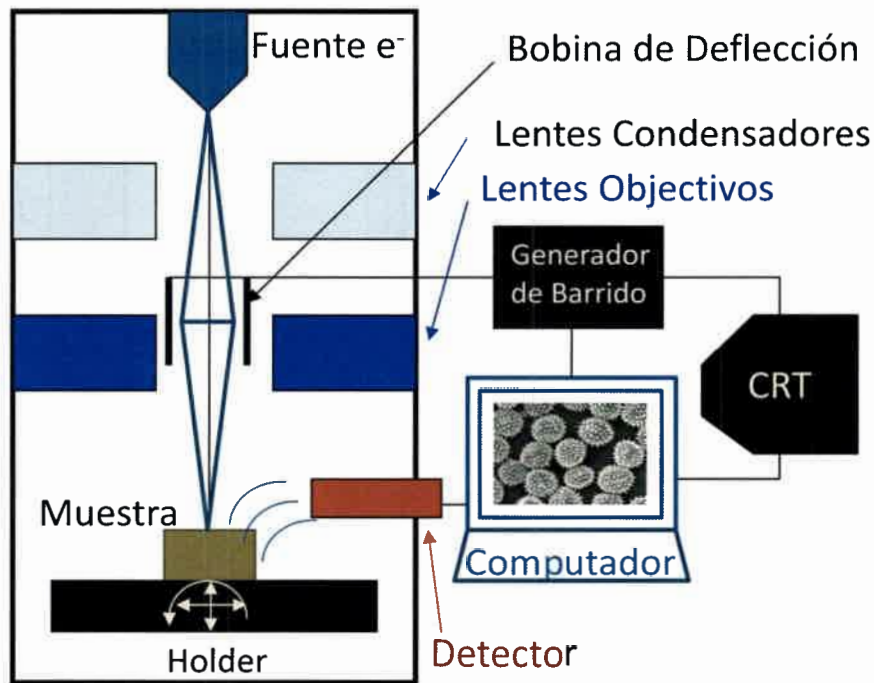


Figura 6. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

III.2. HAZ DE IONES ENFOCADOS Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (FIB/SEM)

Esta técnica de caracterización utiliza un equipo de doble haz que consta de una columna de iones focalizados (FIB, sus siglas en inglés: *focused ion beam*) y un detector de electrones secundarios, el cual permite adquirir imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM.

El FIB por su parte emplea una fuente de iones de galio (Ga^+) para remover finas capas de materiales, mientras que el SEM adquiere las imágenes en cada nuevo corte transversal realizado con la columna de iones (Figura 7). Ambas columnas están posicionadas generalmente formando un ángulo de 52° ⁷⁴, para poder optimizar el proceso de remoción de material y adquisición de imagen⁷⁶.

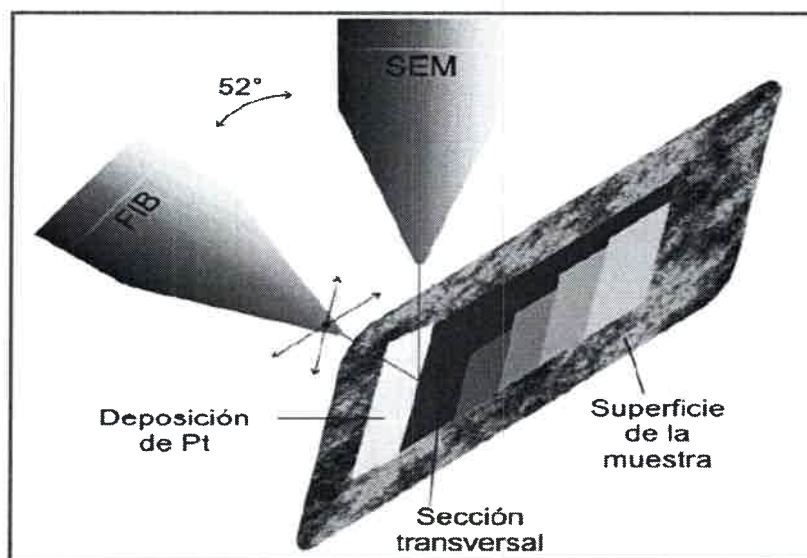


Figura 7. Esquema de un proceso FIB. El haz de iones está orientado de forma perpendicular a la superficie. A partir de un haz de electrones, orientado a 52° respecto a la columna de iones, se toman imágenes SEM de la sección transversal.

El FIB/SEM es una poderosa técnica que permite obtener información principalmente en tres dimensiones (tomografía) de una muestra, pero también es posible obtener información en dos dimensiones en forma perpendicular a la superficie de la muestra.

La tecnología FIB / SEM también está siendo utilizada de forma novedosa para diseñar nanoestructuras y dispositivos, tal como se mencionó. Mediante el haz de iones de Ga⁺ focalizado se pueden remover diversos materiales en forma precisa y controlada, además se pueden depositar materiales tales como el Pt, Au o SiO₂ en forma selectiva.

En el transcurso de esta tesis se utilizó un equipo de doble haz, FEI Helios Nanolab 600, equipado con una columna de iones de Galio y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), disponible en el laboratorio de ciencia de los materiales de la Universidad de Saarbrucken, Alemania.

III.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La microscopía de fuerza atómica conocida por sus siglas en inglés como AFM (Atomic Force Microscopy), es una de las denominadas técnicas SPM o (Scanning Probe

Microscope). Esta técnica es una herramienta muy poderosa en cuanto al estudio y caracterización de materiales a escala manométrica⁷⁷. El principio de funcionamiento está basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra (opera midiendo fuerzas atractivas o repulsivas entre la punta del cantiliver y la muestra), lo que proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real⁷⁸.

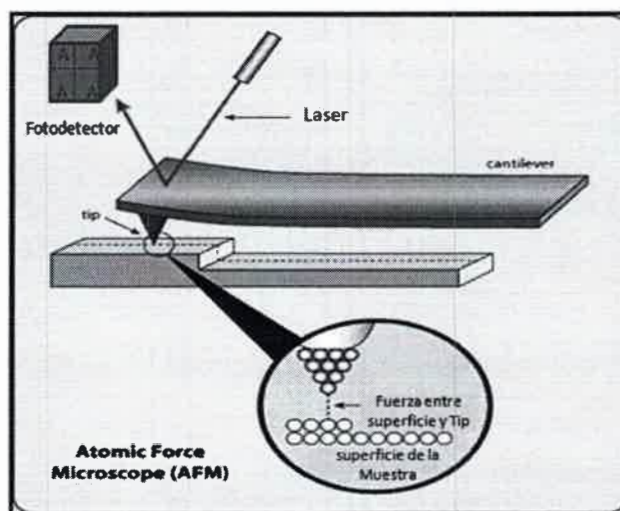


Figura 8. Esquema de funcionamiento de un Microscopio de fuerza atómica

La microscopía AFM sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda, la cual puede alcanzar un par de micras de largo y menos de 100 Å de diámetro. La punta o tip se localiza al final del brazo del cantiliver de 100 a 200 micras de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantiliver se flexione, este equipo consta de un detector capaz de medir esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico (Figura 8)⁷⁹.

Una de las ventajas de esta técnica de microscopía, es que las medidas pueden ser realizadas tanto en materiales aislantes, como en materiales conductores o semiconductores, este aspecto resulta ventajoso comparado con la microscopía de efecto túnel (STM)⁸⁰. Por otra parte es necesario destacar que son varias las fuerzas que

contribuyen a la flexión del cantiléver siendo la más común la fuerza de Van der Waals aunque fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno, uniones específicas también están presentes. Como ya se mencionó el Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta cuyo radio de curvatura puede tener un diámetro de entre 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantiléver (Figura 9).

Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver y simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie.

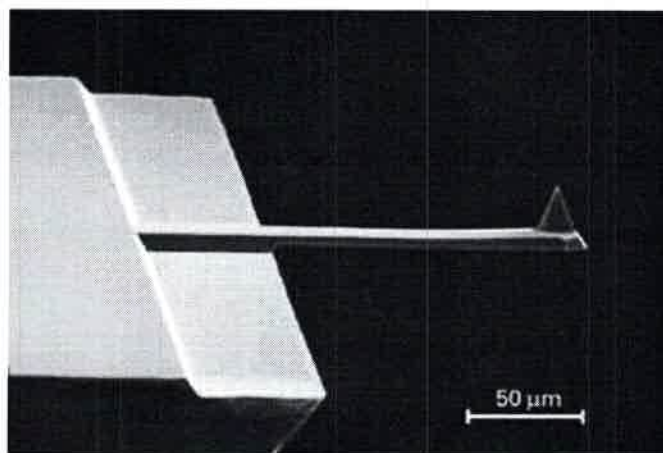


Figura 9. Imagen SEM de un cantiléver tomado de la web (www.schaefer-tec.com)

En la Figura 10 se muestra la magnitud de deflexión del cantiléver, como una función de la distancia existente entre la punta y la muestra. También se muestran dos intervalos de operación: a) de contacto y b) no contacto.

Para el caso del primer intervalo de operación, el cantiléver se mantiene a pocos angstroms de distancia de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantiléver y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantiléver se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva⁸¹.

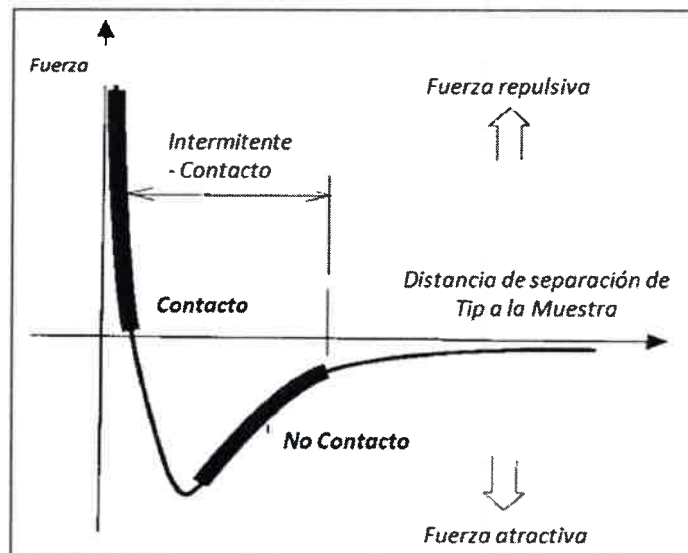


Figura 10. Fuerzas de interacción vs distancia - Modos de operación de un AFM. Ref 82.

En la Microscopía de fuerza atómica existen diferentes modos de operación del equipo dependiendo de la forma como interactúa el tip y la muestra y de las fuerzas que entre ellos actúen, estos modos de operación serán descritos a continuación.

III.3.1. MODOS DE OPERACIÓN AFM

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades que se desean estudiar. A continuación detallaremos los más utilizados para medir la topografía de las muestras.

III.3.1.1. MODO AFM CONTACTO

En este modo de aplicación de la técnica de Microscopía de fuerza atómica (AFM), el tip o punta mantiene un contacto físico suave con la muestra.

La punta se une al final del cantiléver con una baja constante de resorte, menor que la constante de resorte efectiva que mantienen los átomos de la muestra⁸². Conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto origina la flexión del cantiléver de modo

que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra. Como resultado, en el modo de AFM de contacto, las fuerzas de Van der Waals se equilibran con cualquier otra fuerza que intente mantener juntos a los átomos. Por tanto, cuando el cantiléver empuja a la punta contra la muestra, este se flexiona forzando a los átomos de la punta y muestra a permanecer juntos.

$$F_{adh} = 4\pi R\gamma L \cos \theta$$

Ecuación 2

Donde γL es la tensión superficial del agua, θ es el ángulo del menisco entre punta y muestra, y R hace referencia al radio de la punta y de la muestra.

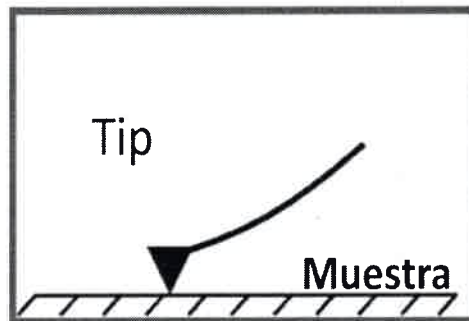


Figura 11. Modo de operación de un Microscopio de fuerza atómica AFM – Modo contacto.

En el modo contacto de AFM, existen otras dos fuerzas de gran importancia, las cuales deben tenerse en cuenta ya que contribuyen a la fuerza total que ejerce el tip sobre la muestra:

a) Fuerza de capilaridad: Esta fuerza es ejercida sobre una delgada lámina de agua que a menudo está presente en el medio ambiente en el que se lleva a cabo la medición.

b) Fuerza ejercida: Esta fuerza como su nombre lo indica es ejercida por el mismo cantiléver.

La fuerza total que ejerce la punta sobre la muestra es la suma de las fuerzas de capilaridad y del cantiléver, y esta debe equilibrar a la fuerza repulsiva de Van der Waals. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra puede variar entre 10^{-8} N y 10^{-6} N⁸³.

Para obtener una imagen gráfica de la superficie, se detecta la posición del cantiléver, mediante el empleo de técnicas ópticas. Una radiación láser incide sobre el dorso especular del cantiléver y de ahí se refleje sobre un fotodetector sensible a la posición.

La relación entre la longitud del camino recorrido por la radiación láser entre el cantiléver y el detector, y la longitud propia del cantiléver origina una amplificación mecánica. Como resultado el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta del cantiléver que son inferiores a unos pocos angstroms (Å) durante las mediciones bajo este modo de operación.

Se puede trabajar en modo de fuerza constante o modo de altura constante.

- **Altura constante:** equivalente al modo del STM. Se desactiva la realimentación para mantener fija la distancia entre punta y muestra.

- **Fuerza constante:** equivalente al modo de corriente constante del STM.

Entre las ventajas y desventajas de la técnica AFM de contacto, se encuentran:

- **Ventajas:** Amplia gama de muestras a analizar; se pueden realizar medidas de elasticidad; se pueden realizar medidas in situ en una celda líquida o en la celda electroquímica; las resoluciones verticales y horizontales son muy elevadas.

- **Desventajas:** la punta está en contacto con la superficie; problemas de destrucción de la punta o modificación de la superficie, arrastre de partículas, las capas

de agua absorbida generan problemas de importantes fuerzas de capilaridad; carga electrostáticas de superficie.

III.3.1.2. MODO AFM NO CONTACTO

En esta técnica de modo no contacto se excita el cantiléver cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å.

La técnica de AFM en modo no contacto se utiliza cuando no se desea deteriorar la superficie de la muestra que se pretende estudiar. La fuerza que ejerce la punta o el tip sobre dicha muestra es muy baja, es de alrededor de 10^{-12} N.

Por otra parte cuando se trabaja con fuerzas tan débiles se hace imposible usar el modo de fuerza constante ya que además estas son difíciles de medir. Sin embargo la sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantiléver, el cual vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y cuyas amplitudes varían entre 10 - 100 Å. Además es necesario resaltar, que de acuerdo a como se acerca la punta o tip a la superficie de la muestra, se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud con una resolución vertical por debajo de los Ångstroms. Según la Ecuación 3

$$f_{eff} = f_o \left(1 - \frac{F'(Z)}{k_o} \right)^{1/2}$$

Ecuación 3

Donde, f_{eff} es la frecuencia de resonancia en presencia de la muestra, f_o es la frecuencia de resonancia en ausencia de la muestra, $F'(Z)$ es el gradiente de fuerzas debido a la interacción con la muestra y k_o es la constante de fuerzas del cantiléver.

- Ventajas: no existe modificación ni contaminación de la superficie de la muestra; se pueden medir diferentes gradientes de fuerza (magnética, electrostática, etc.).

- Desventajas: resoluciones altas requieren que la punta se sitúe muy cerca de la superficie; el barrido ha de ser muy lento para no perder el “contacto” con la superficie; la

oscilación de la punta se puede ver frenada por la existencia de capas de agua/contaminación; las gotas de agua se confunden con la topografía de la muestra.

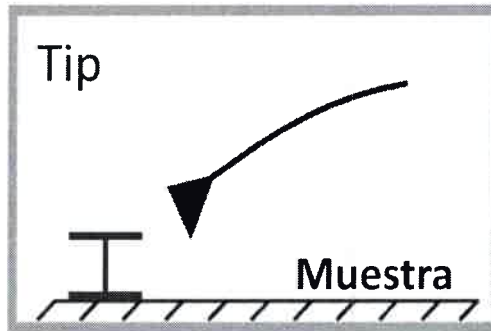


Figura 12. Modo de operación de un Microscopio de fuerza atómica AFM – Modo no contacto.

De manera más general podemos decir entonces que en este modo de operación (no contacto) se mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta del cantilever.

III.3.1.3. MODO AFM INTERMITENTE (TAPPING)

También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.

Uno de los problemas que presenta la técnica de AFM es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra, con el objetivo de minimizar este problema se utiliza una variante de la técnica AFM, conocida popularmente como Tapping Mode en inglés.

En esta aplicación, la punta está en contacto intermitente con la superficie a la vez que se realiza el barrido. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control, esta técnica evita las fuerzas de laterales y de fricción que ocurren en la AFM, y en general solventa algunas de las limitaciones de la técnicas AFM y AFM en modo no contacto.

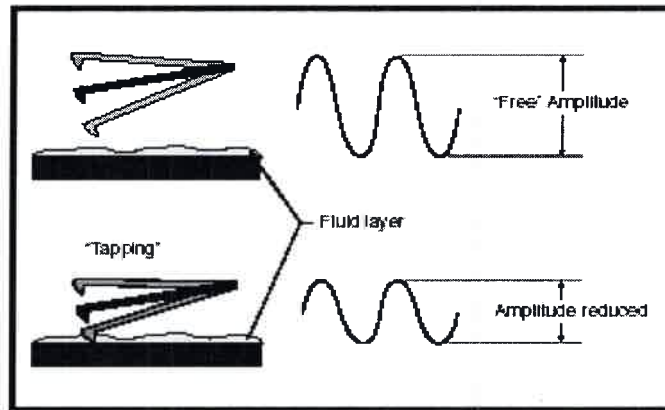


Figura 13. Modo de operación de un Microscopio de fuerza atómica AFM – Modo Intermitente (Tapping).

La Amplitud de oscilación típica en AFM en modo intermitente es de 20-100 nm.

-Ventajas: las medidas muy estable; fuerza de presión muy débil; resolución elevada; proporciona las mejores prestaciones para la medida topográfica de alta resolución; evita imágenes artificiales que ocurren en AFM.

-Desventajas: no puede trabajar en medio líquido; no se llega a resolución atómica; los barridos son más lentos generalmente.

III.4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN MEDIANTE RAYOS X

III.4.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) es una técnica analítica para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Es una de las variantes de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, donde las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia (objeto de estudio), emite rayos X en respuesta a la interacción de esta materia con partículas cargadas. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única.

Para estimular la emisión de rayos X característicos en una muestra, un haz de alta energía de rayos X, se centra en la muestra en estudio; los rayos X característicos emitidos por la muestra implican que se debe medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones en su estado fundamental en niveles discretos de energía.

El haz incidente puede excitar un electrón de un nivel interior y expulsarlo, creando un hueco. Un electrón de una capa exterior, de mayor energía, puede reemplazarlo, liberando la diferencia de energía en forma de rayos X. La intensidad y energía de los rayos X emitidos por una muestra puede ser medido por un espectrómetro de dispersión de energía. Como la energía de los rayos X son característicos de cada átomo es posible determinar la composición elemental de la muestra a medir.

Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones⁸⁴.

III.4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La estructura cristalina de los sólidos puede explorarse a través de la dispersión de una radiación electromagnética que se hace incidir sobre el material, por ejemplo rayos X. Esta radiación se verá difractada siempre y cuando el cambio de dirección de su vector de onda coincida con un vector de la red recíproca del sólido. Así, es posible reconstruir la estructura periódica del material rastreando los máximos de difracción de la radiación incidente. Esta condición de difracción, conocida como Ley de Bragg⁸⁵, puede expresarse para un determinado vector de la red recíproca y una determinada longitud de onda de la radiación como se muestra en la Ecuación 4:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Ecuación 4

Donde: $d(hkl)$ es la distancia que separa la familia de planos del sólido definidos por el vector (hkl) de la red recíproca; θ es el ángulo que forma el vector de onda de la radiación incidente con la normal a los planos en cuestión; λ es la longitud de onda de la radiación incidente; y n es el orden de difracción de la familia de planos (hkl) .

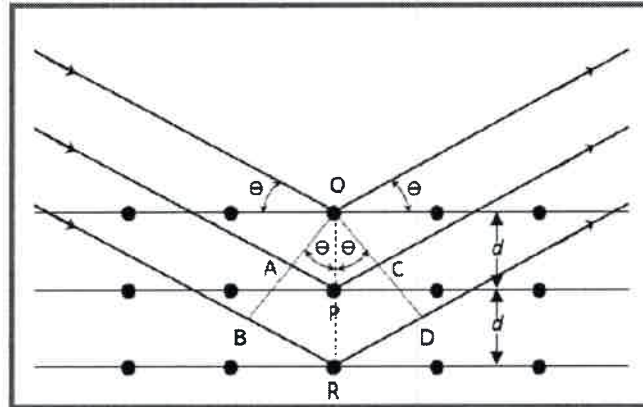


Figura 14. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Cuando un haz incide sobre un cristal infinito con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, los haces difractados por los distintos planos sufren una interferencia destructiva. Esto quiere decir que para todo haz difractado existe siempre otro plano del cristal que difracta un haz opuesto en fase con aquel (ver [Figura 14](#)). Como consecuencia del tamaño finito del cristal, para un haz que incide sobre una familia de planos de un cristal con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, la radiación reflejada a posiciones angulares vecinas a la posición exacta no se anula; entonces, en lugar de tener una línea de difracción tenemos un pico de difracción.

El ancho a mitad de altura, del pico de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia o tamaño de dominio cristalino, D , aplicando la expresión conocida como fórmula de Scherrer, en la Ecuación 5.

$$D = \frac{k \lambda}{2 \Delta\theta \cos \theta}$$

Ecuación 5

Donde $2\Delta\theta$, es el ancho a mitad del máximo de difracción para un ángulo θ , λ es la longitud de onda de los rayos X y k es una constante que varía entre valores $0,89 < k < 1$. Estructuralmente los materiales masivos tienen unas longitudes de coherencia cristalina del orden de unidades de nanómetros. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición de la Ecuación 5, para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

III.4. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

La técnica denominada Dispersión Dinámica de Luz (Dynamic Light Scattering, DLS también referida a veces como espectroscopía de correlación fotónica o dispersión de luz cuasi-elástica) es una técnica que utiliza la luz dispersada por una solución para medir el tamaño de las partículas que se hallan en ella y su medida se encuentra típicamente en la región por debajo de los micrones

Esta técnica está basada en la dispersión de luz y es utilizada para la caracterización físico-química de dispersiones. Utilizando esta técnica pueden ser medidas distintas propiedades, entre ellas podemos citar: masa molar media de polímeros (M_w), radio de giro (R_g), radio hidrodinámico (R_h), que es el radio de una esfera rígida que difunde con la misma velocidad que la partícula en estudio), el coeficiente de difusión, etc.

El movimiento browniano es el movimiento aleatorio de partículas debido a los choques constantes con las moléculas del disolvente que las rodea. Normalmente DLS se refiere a la medición de partículas suspendidas en un líquido.

Por otro lado cuanto mayor sea la partícula, más lento será su movimiento browniano. Las partículas más pequeñas son "empujadas" más lejos por las moléculas del disolvente y se mueven con mayor rapidez.

Para una correcta medida con un equipo de DLS es necesario termostatar el sistema porque debido a que la viscosidad de un líquido está relacionada con su temperatura, la cual debe ser estable, para evitar corrientes de convección en la muestra y que los movimientos no sean aleatorios, lo que impediría la interpretación correcta de tamaño.

La velocidad del movimiento browniano se define por una propiedad conocida como el coeficiente de difusión traslacional (señalado por lo general por el símbolo D).

El tamaño de una partícula se calcula a partir del coeficiente de difusión traslacional mediante la ecuación de Stokes-Einstein (

Ecuación 6)

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

Ecuación 6

Donde, $d(H)$ es el diámetro hidrodinámico, D el coeficiente de difusión traslacional, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y η la viscosidad.

Por otra parte es necesario tener en cuenta que el diámetro que se mide utilizando el equipo de DLS es un valor que se refiere a cómo una partícula se difunde dentro de un fluido, por lo que se refiere a este diámetro como *diámetro hidrodinámico*. El diámetro que se obtiene por esta técnica es el diámetro de una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión traslacional que la partícula. Este hecho hace muy difícil o si no imposible determinar la morfología de la partícula a través de esta técnica.

El coeficiente de difusión traslacional dependerá no sólo del tamaño de la partícula en sí, sino también de cualquier tipo de estructura superficial, así como también de la concentración, del solvente externo y el tipo de iones en el medio.

III.5. TECNICAS ELECTROQUÍMICAS

III.5.1. VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL Y CÍCLICA

Se da el nombre general de voltamperometría al estudio de las relaciones corriente potencial que pueden derivarse de la aplicación de un potencial controlado al electrodo de trabajo de una celda electroquímica. Si dicho potencial es variado con el tiempo a una velocidad constante según la Ecuación 7 , la técnica se denomina voltamperometría lineal.

$$E(t) = E_i + vt$$

Ecuación 7

Donde E_i es el potencial inicial del barrido, v la velocidad en V/s y t el tiempo en segundos.

De manera cualitativa la forma de onda puede explicarse de la siguiente forma, de acuerdo con la Ecuación 8:

Dado un sistema reversible simple con un potencial estándar E_0



Ecuación 8

Donde R es la especie reducida, O la especie oxidada y ne el número de electrones.

A medida que el potencial del electrodo de trabajo se hace más positivo, comenzando desde un valor donde no se registra proceso faradaico, la concentración de la especie electroactiva R en la interfase comienza a disminuir, incrementándose el flujo de R hacia la superficie del electrodo y, por tanto, la corriente. Cuando el potencial del electrodo de trabajo es más positivo que E_0 (potencial normal o estándar), la concentración de R en la superficie del electrodo tiende a cero, y la difusión de la especie electroactiva alcanza su valor máximo, por lo tanto la corriente también es máxima.

El flujo continuo de la especie electroactiva R hacia el electrodo hace que la concentración disminuya en las cercanías, por lo que el gradiente de concentración se hace menor y la corriente comienza a decaer. Gráficamente el proceso se presenta como el ilustrado por la línea continua en la Figura 15.

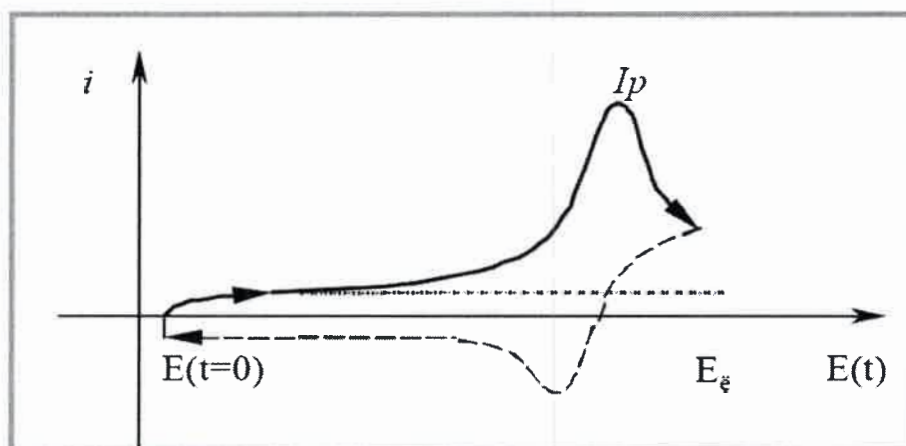


Figura 15. Representación de una voltamperometría cíclica. Barrido anódico (Línea continua); barrido catódico (Línea discontinua); componente de ida de la doble capa eléctrica (Línea punteada).

Por otra parte, si el sentido del barrido se invierte a un determinado valor de potencial E_e , la técnica se denomina voltamperometría cíclica, y la respuesta para este sistema reversible está representada por una línea segmentada en la figura anterior.

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más utilizadas para adquirir información cualitativa de las reacciones electroquímicas. La voltamperometría cíclica nos da información acerca de la termodinámica de un proceso redox, sobre la cinética de las reacciones de transferencia electrónica heterogénea, y sobre reacciones químicas acopladas o procesos de adsorción, además esta técnica nos da una idea de la localización de los potenciales redox de las especies electroactivas, y una evaluación del efecto del medio sobre un proceso redox determinado⁸⁶.

La técnica consiste en barrer linealmente el potencial de un electrodo de trabajo estacionario (Figura 16) y dependiendo de la información que se requiera, se pueden realizar ciclos simples o múltiples. Durante el barrido de potencial, el potencióstato mide la corriente que resulta del potencial aplicado.

Una voltamperometría cíclica es entonces un gráfico de la corriente vs el potencial y es una función que no solo es dependiente del tiempo, sino que además depende de un gran número de parámetros físicos y químicos.

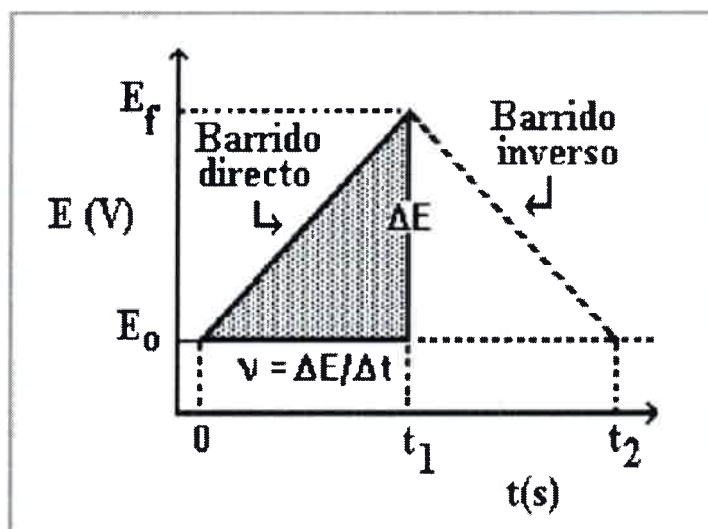


Figura 16. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica.

En la Figura 17 se puede observar la respuesta de una cupla redox reversible durante un ciclo de potencial. Asumiendo que sólo la especie oxidada O está presente inicialmente; se inicia el barrido empezando por un valor donde no ocurre la reducción.

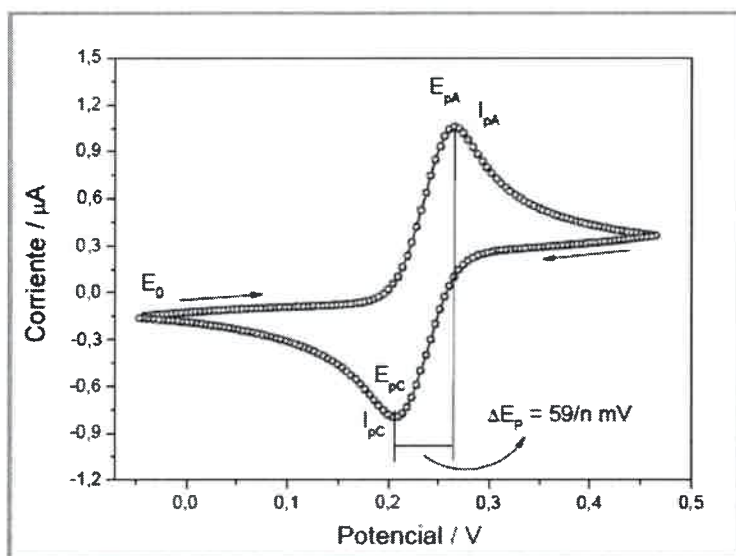


Figura 17. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversible $O + ne^- \rightarrow R$

Cuando el potencial aplicado alcanza el valor característico de E^0 para el proceso redox $O + n e \rightarrow R$, una corriente catódica comienza a crecer alcanzando un máximo denominado Potencial de pico catódico (E_{pc})⁸⁷.

Cuando la dirección del barrido se invierte, las moléculas R (reducidas) son reoxidadas hasta O y se obtiene un pico anódico en este caso potencial de pico anódico (E_{pa}), tal como puede observarse en la Figura 17.

III.5.1.1. SISTEMAS REVERSIBLES

La corriente de pico para un sistema reversible a 25°C está dada por la ecuación de Randles-Sevcik - Ecuación 9:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A \cdot C \cdot D^{1/2} V^{1/2}$$

Ecuación 9

Donde n es el número de electrones, A es el área del electrodo (en cm^2), C es la concentración (en $mol \cdot cm^{-3}$), D es el coeficiente de difusión (en $cm^2 \cdot s^{-1}$), y V es la velocidad de barrido (en $V \cdot s^{-1}$).

La corriente es directamente proporcional a la concentración y aumenta con el cuadrado de la velocidad de barrido. La relación de $I_{p,r}/I_{p,f}$ es uno (1), para una reacción reversible. Las corrientes de pico se miden por extrapolación de la línea de base de la corriente. La posición de los picos en la abscisa (E_p) está relacionada con el potencial formal del proceso redox.

III.5.1.2. REACCIONES IRREVERSIBLES

En un proceso irreversible en el cual el intercambio de electrones es lento, los picos individuales se reducen en tamaño y amplitud. Los sistemas totalmente irreversibles se caracterizan por un cambio en el potencial de pico con la velocidad de acuerdo con la Ecuación 10:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k}{n^2} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Ecuación 10

Donde α es el coeficiente de transferencia y n_a es el número de electrones involucrados en el paso de transferencia de carga. Ep ocurre a potenciales mayores que E^0 , con un sobrepotencial relacionado con k y α . Independiente del valor de k , el desplazamiento del pico puede ser compensado con un cambio en la velocidad de barrido.

La corriente de pico está dada por siguiente ecuación:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n(\alpha n_\alpha)^{1/2} A. C. D^{1/2} V^{1/2}$$

Ecuación 11

Donde la I_p es directamente proporcional con la concentración⁶¹. A partir de esta ecuación se pueden determinar parámetros electroquímicos de interés, tales como α , n_α o D . Donde n_α es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción, A es el área y D el coeficiente de difusión.

III.6. VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA (SWV)

La denominada voltamperometría de onda cuadrada es una técnica poderosa y compleja que utiliza una forma de onda. Esta consiste en una onda cuadrada, la cual es superpuesta a otra de tipo escalera. Durante cada pulso catódico llega un gran aporte de analito al electrodo, que luego se reduce en la superficie del mismo y durante el pulso anódico el analito que antes se redujo, ahora se reoxida⁸⁸.

En la voltametría de onda cuadrada - SWV (ver Figura 18), la corriente es medida durante intervalos de tiempo muy cortos en la parte final de la onda positiva, a un tiempo t_{11} , y en la parte final de la onda negativa, a un tiempo t_{12} , de cada onda cuadrada. La diferencia entre las intensidades de corriente, i_1-i_2 , se registra en función del potencial en escalón, y el voltamperograma obtenido es un pico simétrico idéntico al obtenido en la voltamperometría de pulso diferencial (DPV).

La voltamperometría de onda cuadrada (SWV) en relación con la DPV, es más rápida y presenta una sensibilidad mayor, ya que la intensidad de corriente global resulta en la suma de dos corrientes:

Anódica (fase positiva del pulso, oxidación) y catódica (fase negativa del pulso, reducción).

Dado que la SWV produce voltamperogramas en tiempos extremadamente cortos, se vuelve adecuada para ser utilizada acoplada a otras técnicas instrumentales como, por ejemplo, a la cromatografía líquida por detección de las especies que van siendo eluidas^{89,90}. La sensibilidad de la onda cuadrada es alrededor de dos a tres veces superior a de la DPV^{87,91}.

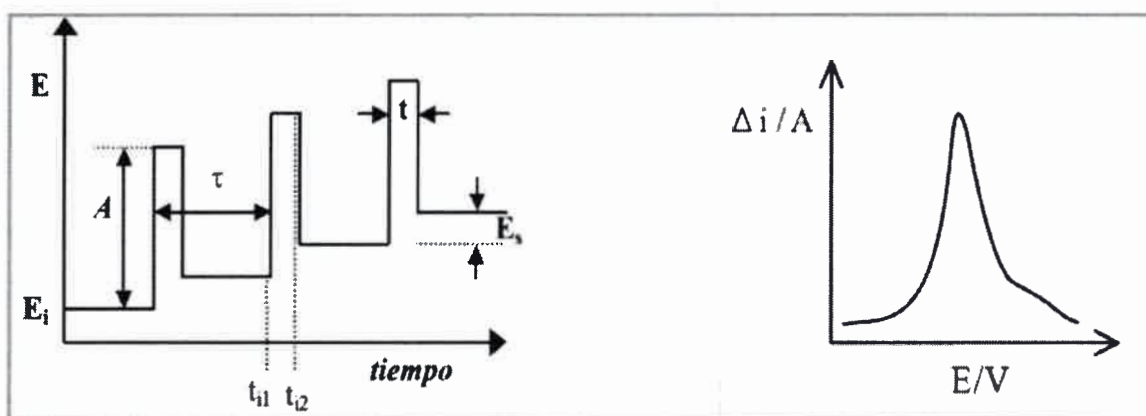


Figura 18. Forma de onda y esquema de medida para una voltamperometría de onda cuadrada. La forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha, el correspondiente tipo de voltamperograma $\Delta i = i_{t_1} - i_{t_2}$ vs E.

Como se mencionó esta técnica muestra una sensibilidad notablemente mejorada respecto a otras técnicas de pulso, ya que es capaz de eliminar corrientes capacitivas y además en sistemas reversibles, la corriente (Δi) tiene contribuciones de las corrientes directas e inversas (anódicas y catódicas en caso de estar estudiándose una reacción de reducción).

Sin embargo existen algunos factores que pueden llegar a afectar la sensibilidad de la respuesta voltamperométrica, dentro de estos factores los más importantes son: la frecuencia y los parámetros característicos de la onda cuadrada (ΔE_{sw} y ΔE_s). Los valores óptimos aconsejables son para $n\Delta E_{sw} = 50$ mV y para $n\Delta E_s = 10$ mV.

III.7. CRONOAMPEROMETRÍA

La cronoamperometría es una técnica que consiste en aplicar uno o más saltos de potencial en un electrodo de trabajo y registrar la corriente producida por esta perturbación. Como potencial inicial se puede seleccionar un valor en el cual no ocurren reacciones faradaicas (Figura 19).

Se utiliza un electrodo de trabajo estacionario y en ausencia de agitación, se monitorea la dependencia de la corriente con el tiempo. Bajo estas condiciones el transporte de masa se da solo por difusión, las curvas de corriente en función del tiempo obedecen a un cambio en el gradiente de concentración cerca de la superficie. Esto involucra una expansión gradual de la capa de difusión asociada con la disminución de la especie, por lo tanto hay una disminución en la pendiente en el perfil de concentración a medida que el tiempo avanza.

Si la corriente está controlada por difusión, en un electrodo plano esta decae con el tiempo y está dado por la ecuación de Cottrell, según la Ecuación 12:

$$I(t) = \frac{(nF.A.C.D^{1/2})}{(\pi^{1/2} t^{1/2})}$$

Ecuación 12

Donde n es el número de electrones, F la constante de faraday, A es el área, C la concentración, D el coeficiente de difusión y t el tiempo en segundos

La Desviación del “comportamiento de Cottrell” ocurre a intervalos de tiempo largos (usualmente superior a 100 s)⁸⁷, por efectos de convección natural.

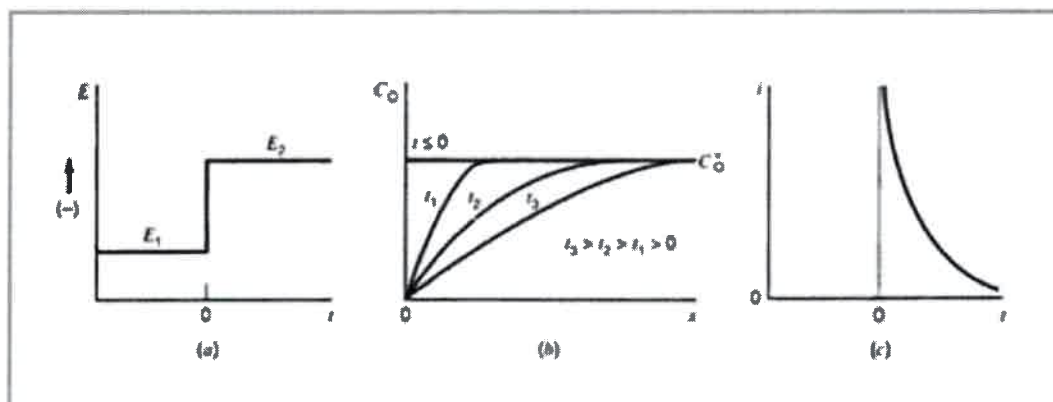


Figura 19. a) Forma de la onda para un salto de potencial en el que la especie O es inactiva a E_1 , pero es reducida a una velocidad limitada por difusión a E_2 , b) Perfiles de concentración para diferentes tiempos durante el experimento, c) Corriente vs Tiempo.⁸⁷

La cronoamperometría es usada generalmente para determinar el coeficiente de difusión de las especies electro-activas o el área superficial del electrodo de trabajo. También se puede utilizar para estudiar mecanismos de los procesos del electrodo⁸⁷.

III.8. CRONODEFLECTOMETRÍA POR SALTO DE POTENCIAL

La cronodeflectometría por salto de potencial es una técnica que consiste en perturbar el sistema con un salto de potencial, partiendo desde un potencial donde no hay reacción a uno donde la reacción es completa⁹² y observar la evolución de la señal de PBD con el tiempo. Se pueden considerar los siguientes casos generales:

i) Procesos continuos con electrolito binario

Cuando en un sistema se produce, consume o se transforma una sustancia soluble de forma continua, se habla de procesos continuos. Si las únicas especies presentes son aquellas del electrolito binario, se debe considerar un único gradiente para el electrolito. Esto se debe a que el electrolito cambiará su concentración por difusión y migración, pero en un electrolito binario ambas especies están vinculadas por el mantenimiento local de la electroneutralidad. Por lo que el coeficiente de difusión que gobierna el transporte será, el del electrolito y no el de uno de sus iones.

La solución de la ecuación de transporte de masa, da la expresión que gobierna el perfil de concentración según la Ecuación 13:

$$C_{(x,t)} = C_o \operatorname{erf}\left(\frac{X}{\sqrt{4Dot}}\right)$$

Ecuación 13

Derivando respecto a z, y multiplicando por los factores ópticos

$$\left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right)$$

Llegamos a la Ecuación 14 que describirá la señal de PBD:

$$\theta_{(x,t)} = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right) \left(\frac{C_o}{\sqrt{\pi Dot}}\right) e^{-x^2 / 4Dot}$$

Ecuación 14

ii) Procesos discontinuos con electrolito binario

En este tipo de sistema, la cantidad de la especie cuya concentración cambia es finita. Cuando se puede suponer que el cambio iónico se produce en un tiempo infinitesimal comparado con el de la experiencia, la variación de la concentración en $z = 0$ (CS) tiene la forma de un delta de Dirac. La expresión para la concentración queda definida entonces de acuerdo con la Ecuación 15:

$$C_{(x,t)} = \left(\frac{C_s}{\sqrt{\pi Dt}}\right) e^{-x^2 / 4Dt}$$

Ecuación 15

Si se deriva con respecto a z, la expresión para la deflexión se obtiene de la Ecuación 16:

$$\theta_{(x,t)} = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right) \frac{C_s}{\sqrt{\pi Dt}} \frac{z}{2Dot} e^{-x^2 / 4Dot}$$

III.9. DEFLECTOMETRÍA POR GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN (PBD)

La deflectometría por gradiente de concentración es una técnica que mide el gradiente de concentración en el frente de electrodo inducido por el intercambio de iones, entre el electrolito y la superficie del mismo⁹³.

III.9.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE REFRACCIÓN POR GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN

La deflexión de un haz de prueba que pasa cercano a un electrodo de ancho L , en un electrólito de índice de refracción n puede ser entendido como una distorsión en los frentes de onda que constituyen el haz, cuya longitud de onda aumenta cuando la velocidad de fase, $v = c/n$, aumenta (ver [Figura 20](#)).

En condiciones de deflexión pequeña se puede usar la aproximación de óptica geométrica y la deflexión dependerá del gradiente de concentración de acuerdo con $G = C$, donde G es la variable medible que cambia durante la experiencia, y C es la concentración de las especies. Se puede modelar el sistema electroquímico como un electrodo plano de ancho L en contacto con un fluido semi-infinito en el cual ocurre difusión (siendo la capa de difusión más pequeña que el ancho del electrodo L). La variación de la concentración como función de la distancia desde la superficie del electrodo, x , y del tiempo, t , puede ser deducida de la ecuación de transporte de masa con las condiciones de contorno adecuadas. Ya que las reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie del electrodo ($x = 0$), quien representa el límite del dominio semi-infinito considerado ($x > 0$), la ecuación para la difusión de una especie, sin convección, es descrita según la Ecuación 17:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Con las condiciones de contorno:

$$C(x, 0) = C_0 \quad \text{para todo } x \quad \text{y} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) = C_0 \quad \text{para todo } t$$

Por tanto una vez calculado el gradiente de concentración, según la Ecuación 18, puede calcularse la deflexión.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

Ecuación 18

En electroquímica es usual calcular el valor del gradiente de concentración en la superficie del electrodo ($x = 0$), que está relacionado con la corriente de acuerdo con la Ecuación 19:

$$i = n_e F A \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

Ecuación 19

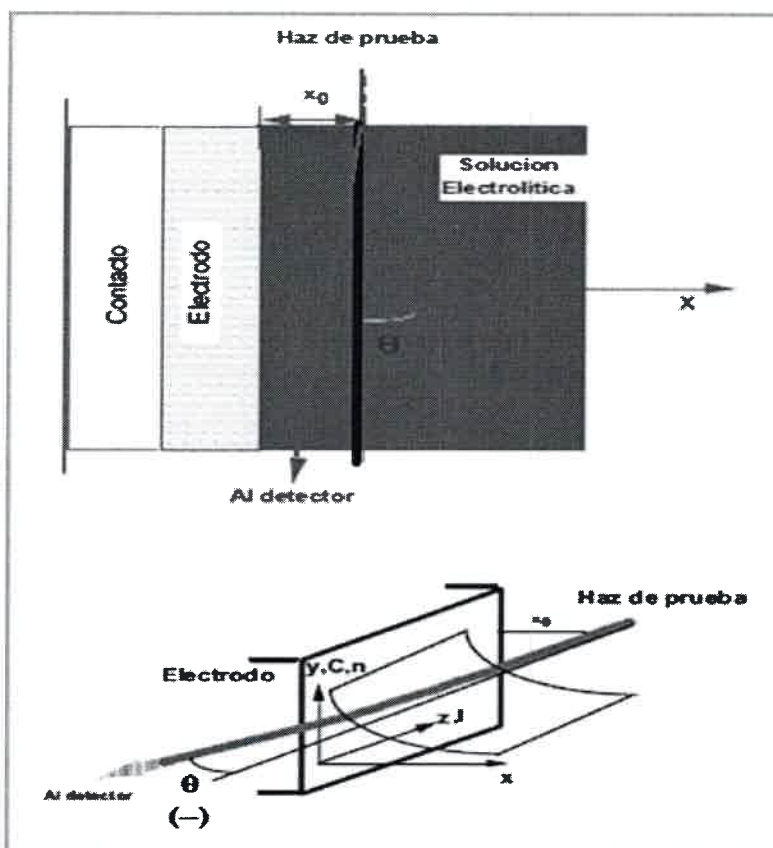


Figura 20. Deflectometría por gradientes de concentración (PBD). En la vista superior se describe el diagrama geométrico de la medida y en la vista inferior se muestra el efecto del gradiente de índice de refracción sobre el haz de prueba.

Para simular la deflexión es necesario calcular el flujo a la distancia x a la cual el haz de prueba pasa cerca del electrodo (para un electrodo de dimensión finita no es posible enfocar el haz de tal manera que el haz pase a una distancia despreciable del electrodo).

III.9.1.1. VOLTAMPEROMETRÍA DEFLECTOMÉTRICA DE MUESTREO

Una manera de obtener información sobre la dependencia entre la concentración de iones en la superficie del electrodo y el potencial es aplicar una serie sucesiva de pulsos desde un valor inicial de potencial hasta un potencial final.

Si el valor de la concentración en $z = 0$, $C_s(E)$, no depende del tiempo es posible plantear la siguiente Ecuación 20:

$$\theta(E)_{t=t_f} = U \left[\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C} \right] C_s(E)$$

Ecuación 20

Donde la constante U incluye los parámetros temporales que no dependen del potencial, y el valor de la deflexión se toma a un tiempo t_f . Cada respuesta tendrá un perfil igual al encontrado en el caso de cronodectometría pero la intensidad dependerá del valor de $C_s(E)$.

La derivada con el tiempo de la Ecuación 20 representa una capacidad de retención de iones (H_{ion}) y está relacionada con la capacidad eléctrica C_{ele} y la corriente voltamperométrica $i(E)$ según la Ecuación 21.

$$d\theta(E) = \frac{\partial C_s(E)}{\partial E} = H_{ion} = \frac{t_f}{n_e F} \frac{\partial Q}{\partial E} = \frac{t_f}{n_e F} C_{ele} = \frac{t_f}{n_e F} \frac{i(E)}{v}$$

Ecuación 21.

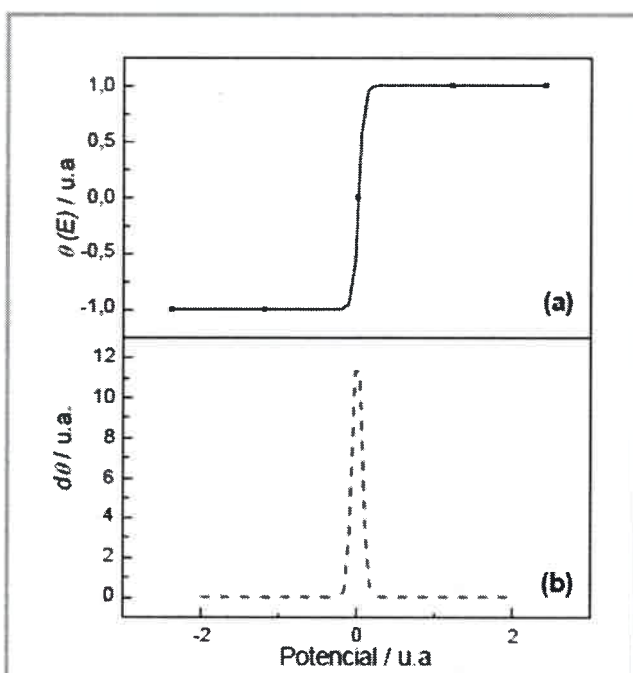


Figura 21. Representación gráfica de la relación entre $\theta(E)$ y $d\theta(E)$.

Gráficamente, si la señal en $\theta(E)$ tiene la forma representada en la Figura 21 a), entonces la correspondiente señal en $d\theta(E)$ puede representarse como su derivada (Figura 21 b), con un máximo en el valor en que la pendiente de $\theta(E)$ es mayor.

III.10. VOLTAMPEROMETRÍA DE ELECTRODO ROTATORIO (RDE)

III.10.1. INTRODUCCIÓN A LA VOLTAMPEROMETRÍA DE ELECTRODO ROTATORIO

Los procesos de anódicos y catódicos involucran reacciones químicas heterogéneas y transferencia de electrones a través de la interface entre un sólido (electrodo) y la fase adyacente (disolución). Sin embargo, la conversión continua de reactivos y productos requiere tanto de la alimentación ininterrumpida de reactivos a la superficie del electrodo, así como de la eliminación de los productos formados sobre misma, por ello el transporte de masa usualmente llega a ser la consideración predominante cuando las soluciones están diluidas. Por otra parte haciendo énfasis en la importancia del transporte de masa, la alimentación de reactivos y la eliminación de los productos, son fenómenos que pueden darse a partir de 3 procesos diferentes, los cuales son de gran importancia en la electroquímica:

1) Difusión: Se define como el movimiento de una especie debido a un gradiente de concentración.

2) Convección: la cual se debe al movimiento debido a una fuerza mecánica externa. Por ejemplo la rotación de un electrodo.

3) Migración: debido a un gradiente de potencial, esto es solo si la especie cargada es afectada⁹⁴.

En los experimentos de laboratorio una forma de controlar las condiciones del régimen de transporte de masa es mediante el empleo de un electrodo de disco rotatorio (RDE). El RDE es utilizado para calcular parámetros que tienen que ver con el transporte de masa de las especies debido casi completamente a la convección^{95,96}. Esta técnica permite calcular parámetros como coeficiente de difusión de las especies electroactivas. La ventaja de esta técnica es que al generar una convección forzada, causa una

disminución importante de la capa de difusión de Nernst, esto lleva a un incremento significativo de la densidad de corriente límite.

III.10.2. FUNDAMENTOS TEORICOS DE RDE

La voltamperometría en electrodo de disco giratorio (RDE) es un método ampliamente utilizado para el estudio de los procesos de electródicos sobre electrodos en estado sólido. Dentro de los beneficios de un RDE podemos encontrar las siguientes:

La capa de difusión formada, presenta un espesor que es constante en el tiempo; el cargado de la doble capa eléctrica tiene un efecto mínimo sobre la medida ⁹⁷.

En la Figura 22. se puede observar, a) Flujo de la solución electrolítica, b) Electrodo de carbono vítreo, c) Cuerpo del electrodo rotatorio y d) Sentido de la rotación.

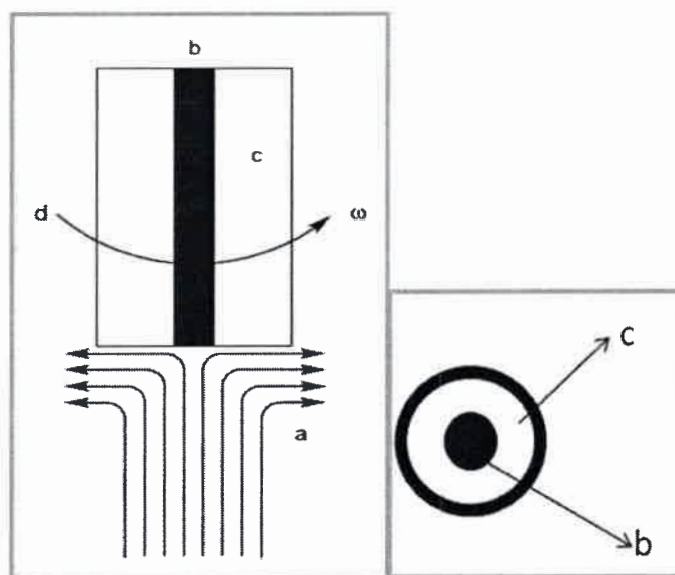


Figura 22. Movimiento de la solución causado por la rotación del electrodo de disco rotatorio.

En un electrodo de disco rotatorio (RDE), la estructura se hace girar alrededor de un eje perpendicular a la superficie del electrodo de disco, este movimiento de rotación

conduce a un patrón de flujo muy bien definido en la solución electrolítica, como puede verse en la Figura 22. La estructura giratoria actúa como especie de bomba, que permite el desplazamiento de la solución hacia arriba y luego hacia fuera. De acuerdo con el modelo de la capa de difusión de Nernst, el electrolito puede clasificarse en dos zonas (ver Figura 23):

- a) Una primera capa cercana a la superficie del electrodo con un espesor δ , donde se asume que la capa está totalmente inactiva, por lo tanto la difusión es el único modo de transporte de masa.

La distancia δ es el espesor de la capa de difusión. Nernst introdujo esta aproximación, y la zona o capa en la cual la concentración difiere apreciablemente de la concentración del seno de la reacción se denomina capa de difusión de Nernst. La velocidad de difusión puede aumentar mucho por medio de agitación vigorosa, ya que se hace más delgada la capa de difusión.

- b) Encontramos una segunda zona al lado de la primera región, donde ocurren los procesos de convección, y podemos decir que en esta zona las concentraciones de todas las especies son constantes.

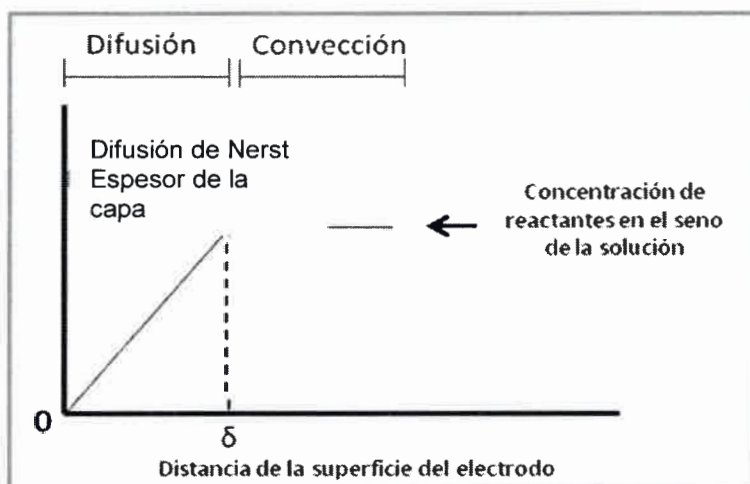


Figura 23. Representación de un modelo básico de la capa de difusión de Nernst. Entiéndase la capa de difusión de Nernst como un modelo del perfil de concentración en la interfase electrodo – disolución, donde la concentración decrece linealmente, a partir de un plano situado a una distancia determinada del electrodo.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores; Levich en condiciones experimentales dedujo una expresión relativa al espesor de la capa difusa (δ) en la primera región antes mencionada con variables experimentales, tales como coeficiente de difusión (D) y la velocidad de rotación del electrodo (ω). De acuerdo con la Ecuación 22:

$$\delta = 1,63 \times v^{0.16} \times D^{0.33} \times \omega^{-0.5}$$

Ecuación 22

El concepto de la capa de difusión de Nernst permite una derivación de la densidad de corriente en un electrodo de disco rotatorio a potenciales en los cuales las reacciones en el electrodo están controladas por procesos de transferencia de masa.

Dado que la concentración superficial de especies electroactivas es cero (0), la densidad de corriente límite (j_L) está dado por la Ecuación 23:

$$j_L = n \times F \times D \times \frac{c}{\delta}$$

Ecuación 23

Finalmente la

Ecuación 22 y la

Ecuación 23 conducen a la ecuación de Levich:

$$J_L (Am^{-2}) = 0,62nFDv^{-1,66} (m^2s^{-1})c (mol m^{-3})\omega^{0,5} (rad s^{-1})$$

Ecuación 24 ⁹⁶

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción del electrodo; F la constante de Faraday= 96500 Coul.mol⁻¹; ν es la viscosidad cinemática; C es la concentración de la especie electroactiva en la solución bulk, y ω es la velocidad de rotación.

La prueba de que el sistema está controlado por transporte de masa, es que la gráfica de j_L vs $\omega^{0.5}$ sea lineal y pase por el origen (Ver Figura 24).

Se puede ver que la densidad de corriente límite es proporcional a la concentración de analito y el coeficiente de difusión bajo estas condiciones puede ser calculado, si tenemos el valor de la viscosidad cinemática.

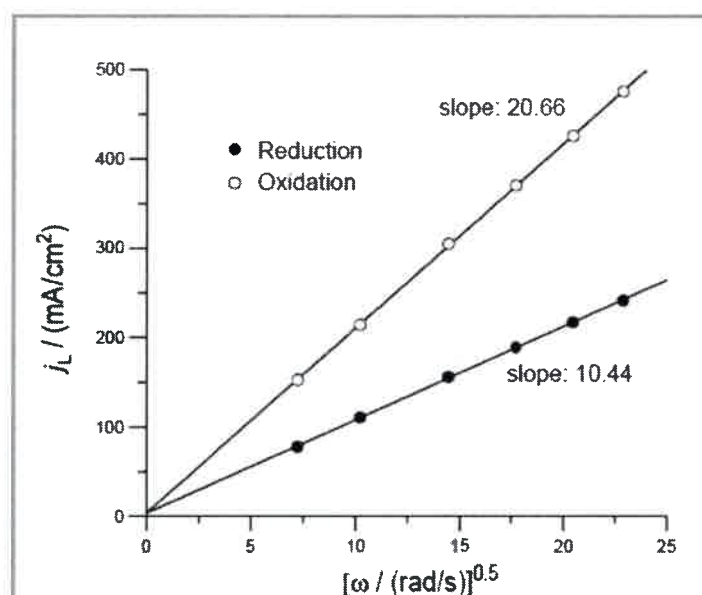


Figura 24. Representación de la densidad de corriente j_L vs velocidad de rotación $\omega^{0.5}$. Gráfico tomado de: Nikolic, J.; Expósito, E.; Iniesta, J.; González-García, J.; Montiel, V., Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode. *Journal of Chemical Education* 2000.

En general, los electrodos de discos rotatorios (RDE) proporcionan un transporte de masa eficiente y reproducible por lo tanto las mediciones de tipo analíticas pueden llevarse a cabo con una alta sensibilidad y gran precisión. Tal comportamiento bien

definido en términos de reproducibilidad y eficiencia simplifica en gran medida la interpretación de la medición.

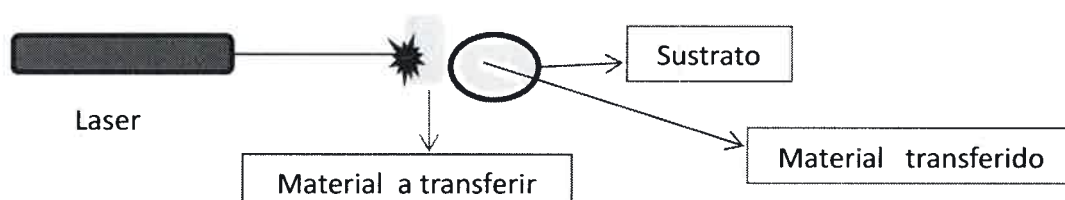
Dentro de las ventajas de esta técnica, podemos destacar que debido a la naturaleza convectiva de los electrodos, se pueden obtener resultados en muy cortos tiempos de respuesta. Los límites de detección se pueden reducir a través de cambios periódicos en la velocidad de rotación y el aislamiento de pequeñas corrientes dependientes del transporte de masa.

III.11. OTRAS TÉCNICAS UTILIZADAS

III.11.1. TRANSFERENCIA DIRECTA INDUCIDA POR LASER

La transferencia de materiales inducida por laser, es una técnica novedosa que ha venido siendo estudiada por muchos investigadores, debido a su sencillez y la habilidad para fabricar microestructuras ⁹⁸. Este proceso consta de 3 pasos consecutivos, en el que primero se irradia con un haz de laser una película delgada de un metal soportada sobre un sustrato transparente generalmente vidrio, y esta película metálica será removida de este sustrato en el cual se encuentra, debido a la interacción con el laser (ver [Figura 25](#)).

El segundo paso consiste en la transferencia de la película a otro sustratoceptor colocado paralelamente al sustrato soporte y el tercer paso de este proceso la película es depositada sobre un sustrato aceptor.



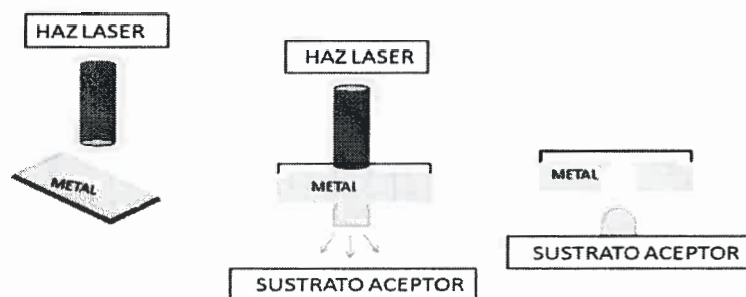


Figura 25. Ilustración esquemática del proceso de transferencia laser. Transferencia mediante la aplicación de un pulso laser, desde un sustrato donador hacia un sustrato aceptor, el metal a transferir (película) se encuentra depositado sobre vidrio.

Este proceso transferencia puede realizarse en aire y bajo condiciones ambientales sin la generación de gases venenosos. Usando un método de proyección con máscara de patrones opcionales, el material puede ser transferido al sustrato aceptor con el tamaño opcional⁸¹. Varios tipos de materiales tales como metales Au, Cu, Al, Pd, etc. han sido depositados usando diferentes tipos de laser⁹⁹.



CAPÍTULO IV

*Sensores Químicos, Electrodo Modificados y
Arreglos de micro-nanoelectrodos*

CAPÍTULO IV

IV. SENSORES QUÍMICOS

Por definición podemos considerar un sensor químico, como un dispositivo capaz de traducir la información química de una muestra de interés en una señal analítica útil ¹⁰⁰. Los sensores químicos constan de dos componentes básicos: un sistema de reconocimiento o receptor y un transductor, sobre el que se encuentra conectado el primero (Figura 26).

El receptor reconoce selectivamente la información química presente en la muestra, y la convierte de tal forma que pueda ser reconocida por el transductor, este a su vez la transforma, de una señal primaria a una señal secundaria fácilmente procesable, generalmente eléctrica u óptica. Podemos destacar que existen tres tipos de receptores¹⁰¹, clasificados de la siguiente manera:

- Físicos, cuando no hay reacciones químicas involucradas en la detección, un ejemplo son los materiales piezoeléctricos utilizados para detectar cambios de masa.
- Químicos, la señal proviene de una reacción química, por ejemplo agentes quelatantes, ionóforos, etc.
- Biológicos, cuando el material receptor tiene una procedencia biológica. Por ejemplo, enzimas, anticuerpos, ADN, células, etc. En este caso, los sensores químicos son denominados biosensores. La clasificación de los sensores y biosensores se puede realizar teniendo en cuenta diferentes criterios, como son el tipo de receptor utilizado, la metodología empleada para inmovilizar este receptor o el tipo de transductor utilizado, siendo este criterio el más aceptado¹⁰². En la Tabla 3 se reportan los distintos tipos de sensores y biosensores según el criterio mencionado.

IV.1. SISTEMAS DE TRANSDUCCIÓN PARA SENSORES QUÍMICOS

El sistema de transducción o transductor, es el elemento que convierte las variaciones de las propiedades físicas o químicas que se producen por la interacción

entre el elemento de reconocimiento y el analito en una señal que puede ser amplificada, almacenada y registrada.

Existen 4 diferentes tipos de transductores y dentro los cuales encontramos: Transductores electroquímicos, ópticos, piezoeléctricos, termométricos y nanomecánicos². Sin embargo, en este trabajo se hará especial énfasis en los transductores electroquímicos, los cuales se describen brevemente en la Tabla 3.

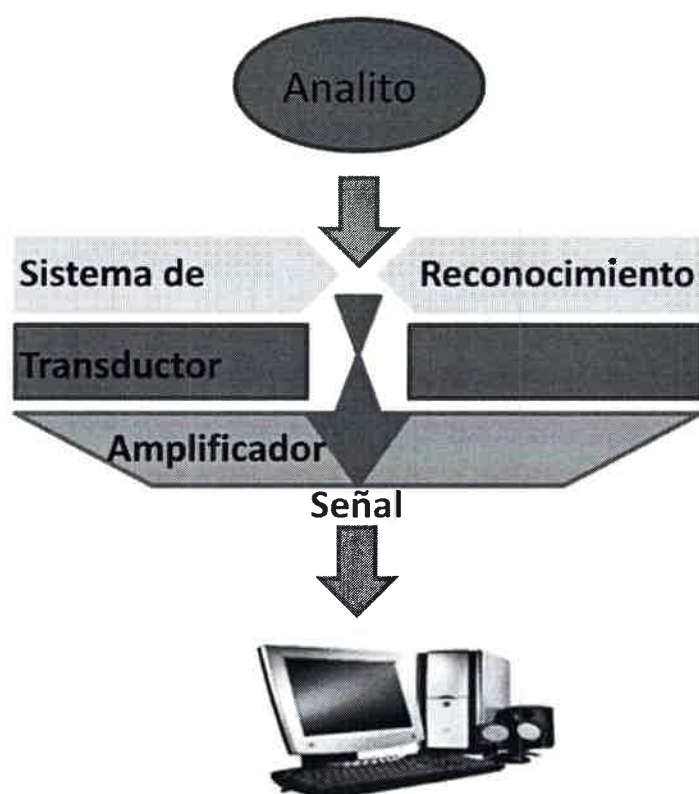


Figura 26. Representación gráfica de un sensor químico, con sus principales sistemas: sistema de reconocimiento y sistema transductor.

A continuación se describen brevemente los sistemas de transducción o tipos de transductores, empleados en sensores químicos.

Tabla 3. Clasificación de sensores químicos y biosensores según el transductor empleado.

Tipos de transductores	Descripción
Ópticos	Transforman los cambios producidos en una señal óptica por la interacción de un analito con el receptor.
Electroquímicos	La señal transformada es debida a una interacción electroquímica entre el analito y el electrodo.
Piezoeléctricos	Dispositivos que transforman un cambio de masa que se da sobre el electrodo modificado con materiales con propiedades piezoelectrónicas.
Térmicos	Dispositivos capaces de medir cambio de calor sobre la superficie del electrodo.

IV.1.1 SENSORES ELECTROQUÍMICOS

Los sensores electroquímicos son dispositivos que miden cambios en alguna propiedad eléctrica del sistema y ese cambio en las magnitudes eléctricas es proporcional a la concentración de analito¹⁰⁰. Como su nombre lo indica, estos sensores son los transductores electroquímicos. Estos sistemas se caracterizan por ser robustos, su fabricación es más simple y económica que la del resto de sensores con transductores diferentes y además, poseen un amplio intervalo de linealidad y tiempos de respuesta muy cortos. Así mismo, los equipos necesarios para recoger y procesar la señal obtenida, tales como potencióstatos y conductímetros son económicos, de fácil mantenimiento, fácil manejo y miniaturización, además son de uso común en la mayoría de laboratorios de análisis.

De acuerdo con la técnica electroquímica empleada, pueden clasificarse en 4 grupos de transductores.

IV.1.1.1. TRANSDUCTORES ELECTROQUÍMICOS

Este tipo de transductores, transforman la señal que se produce a partir de la interacción entre el sistema de reconocimiento y el analito a detectar, en una señal de tipo eléctrica. Proporcionando así información analítica cuantitativa o semicuantitativa específica.

Los transductores electroquímicos pueden a su vez clasificarse de acuerdo a la técnica electroquímica empleada en:

- Transductores potenciométricos
- Transductores amperométricos
- Transductores conductimétricos
- Transductores impedimétricos.

Estos transductores electroquímicos son ampliamente utilizados debido que son dispositivos más robustos, su fabricación es simple y económica comparados con el resto de transductores, y además, poseen un amplio intervalo de linealidad y tiempos de respuesta muy cortos^{103,104,105}.

IV.1.1.1.1. TRANSDUCTORES AMPEROMÉTRICOS

Los transductores amperométricos se basan en la aplicación de un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, sin embargo el tipo de medición está dada por la corriente generada a partir de la oxidación o reducción de las especies electroactivas, presentes en el analito.

Los transductores amperométricos están fundamentado en la proporcionalidad existente entre la concentración de una especie electroactiva y la corriente eléctrica generada al oxidarse o reducirse sobre la superficie de un electrodo polarizado. Esta relación intensidad-concentración se comporta según el siguiente modelo que proviene de la Ley de Fick (Ecuación 25):

$$I = nFA D_0 \frac{\delta(C_0(o,t))}{\delta x}$$

Ecuación 25

Donde A es el área correspondiente al electrodo de trabajo, D_0 el coeficiente de difusión y C_0 la concentración del analito y donde x representa el espesor de la doble capa eléctrica.

Dado el caso que la solución sea agitada de manera constante, se puede considerar que x se mantiene constante y se corresponde con el tamaño de la capa de difusión (δ). Así, la ecuación de la ley de Fick, puede simplificarse obteniéndose una relación lineal entre la intensidad medida y la concentración del analito, como se observa en la Ecuación 26.

$$I = \frac{\delta nFA D_0}{\delta} C_0$$

Ecuación 26

Este tipo de transductores son los que han mostrado un mayor avance debido a su extensa aplicación dentro del campo del análisis médico, especialmente su uso como biosensores amperométricos^{106,107}.

IV.2. ELECTRODOS MODIFICADOS

Los procesos electroquímicos en electrodos parcialmente bloqueados son importantes para estudiar, ya que el bloqueo de la superficie del electrodo modifica las velocidades de difusión relativas y absolutas; así como también el flujo cinético hacia la superficie del electrodo¹⁰⁸. Estos electrodos a menudo pueden prepararse mediante la modificación de un sustrato conductor para producir un electrodo adecuado, para una función determinada, cuyas propiedades son diferentes de las del sustrato no modificado⁸⁷.

Por otra parte los electrodos modificados con arreglos al azar de micro y/o nanopartículas han encontrado una significativa aplicación en electroanálisis, debido a las ventajas de las nanopartículas sobre los macroelectrodos¹⁰⁹. Cuando son soportadas sobre un electrodo, estas nanopartículas pueden catalizar una transferencia electrónica heterogénea y además pueden ser empleadas en electroanálisis para la detección de especies en solución. Los electrodos modificados con partículas son considerados como aquellos en los que la transferencia electrónica solo ocurre en la superficie de la partícula esférica, mientras tanto la superficie del electrodo de soporte plano es considerada electroquímicamente inerte. Por lo tanto, se espera que el comportamiento difusional

observado en la superficie del electrodo sea similar cualitativamente pero no cuantitativamente a la descrita para los electrodos de arreglo de microdiscos¹¹⁰.

Sin embargo estas modificaciones pueden dar lugar a errores y a una interpretación electroquímica inexacta¹¹¹, es por ello que se han llevado a cabo múltiples estudios mediante la simulación de estos sistemas¹¹⁰⁻¹¹². Esto con el objetivo de comprender mejor los fenómenos que pueden tener lugar durante las mediciones experimentales de los mismos, además es necesario destacar que los electrodos modificados (electrodos bloqueados¹¹³) se caracterizan por presentar algunas zonas capaces de catalizar una reacción y otras que simplemente no lo hacen.

IV.3. PROCESOS DE ELECTRODO PARA SUSTANCIAS REDOX INMOVILIZADAS SOBRE ELECTRODOS.

La respuesta electroquímica de electrodos modificados por películas electroactivas depende, entre otros factores de: a) La transferencia de cargas en la interfase película-electrodo base, b) del mecanismo de conducción de cargas dentro de esta, c) de la transferencia de carga película-solución y d) de las condiciones de contorno del mecanismo de conducción.

Durante la electrólisis del material activo de una película en la que ocurre una reacción redox, esta sigue la ley de Faraday, es decir que la carga Q es calculada de acuerdo con la Ecuación 27:

$$Q = nFC_o(t)Ad$$

Ecuación 27

Donde d es el espesor de la película, C_o la concentración de especie electroactiva en el material, y A es el área geométrica del electrodo base.

Por otra parte podemos considerar que para un sistema reversible, en el que ambas especies se encuentran adsorbidas se cumplen la Ecuación 28 y la Ecuación 29 :

$$R_{ads} \rightleftharpoons O_{ads} + ne$$

Ecuación 28

$$\frac{C_O}{C_R} = e^{\left(\frac{nF}{RT}\right)(E-E_0)} = \Theta$$

Ecuación 29

y además tenemos que C_O^* , de acuerdo con la Ecuación 30 es igual a:

$$C_O^* = C_O(t) + C_R(t)$$

Ecuación 30

Por lo tanto se puede expresar $C_O(t) = C_O^*[1 - (1 + \Theta)^{-1}]$

y la expresión de la corriente es expresada de acuerdo con la Ecuación 31:

$$i(t) = \left(\frac{n^2 F^2 v A d C_O^*}{RT}\right) \text{sech}^2(\Theta)$$

Ecuación 31

Donde la corriente máxima de pico (i_p) corresponde a la expresión dada por la Ecuación 32:

$$i_p = \left(\frac{n^2 F^2 v A d C_O^*}{RT}\right) \text{ y } E_p = E^0$$

Ecuación 32

Por lo tanto la i_p es una función lineal con v , pero E_p y la carga son independientes de la velocidad de barrido. En la Figura 27 se observa una representación del comportamiento de la corriente en función del potencial en una situación ideal, sin interacciones laterales entre las especies de la película.

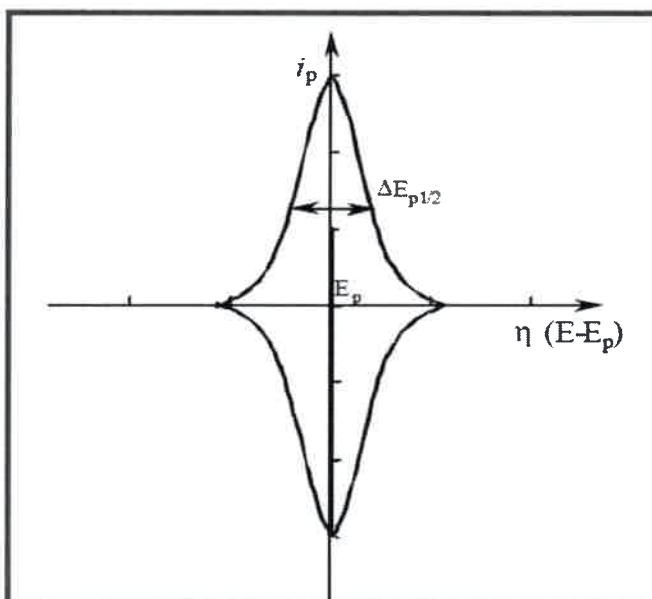


Figura 27. Representación de una voltamperometría cíclica para una sustancia adsorbida

- *Efectos de las interacciones:* Las películas pueden presentar desviaciones de su comportamiento ideal, esto puede verse reflejado en que los valores de $\Delta E_{p1/2}$ se alejan del valor de $3,53 RT/nF$ correspondiente a un proceso reversible. Estas desviaciones son atribuidas a interacciones entre centros reactivos en película.

Si la interacción entre moléculas fuertemente adsorbidas sigue la isoterma de Frumkin, la corriente de pico puede expresada según la Ecuación 33, de la siguiente manera:

$$i_p = \frac{nF}{RT} v Q \Psi_p$$

Ecuación 33

Donde

$$\Psi_P = (4 - 2 \gamma G \Theta_T)^{-1}$$

Ecuación 34

Donde G es la magnitud de la interacción; $\gamma = n_O = n_R$ es el número de moléculas del solvente desplazadas de la superficie del electrodo por cada centro activo, y Θ_T es la fracción de la superficie del electrodo ocupada. Mientras que el término $\gamma G \Theta_T$ corresponde al término de interacción.

IV.4. ARREGLOS DE MICRO Y NANO ELECTRODOS EN ELECTROQUÍMICA

En electroquímica los arreglos de microelectrodos (AMEs) y nanoelectrodos (ANEs) son considerados por definición una colección de microelectrodos y nanoelectrodos, los cuales tienen ventajas sobre electrodos convencionales (macro); dentro de estas ventajas podemos destacar:

(i) Una alta relación señal-ruido debido a que el nivel de ruido depende de la zona activa de la electrodo, mientras que la señal depende de la zona geométrica total del campo de difusión, (ii) no hay necesidad de convección debido al transporte de masa se ve favorecido, (iii) debido a que las corrientes son pequeñas; esta condición permite llevar a cabo análisis por redisolución (Stripping) en medios altamente resistivos y debido a que el electrolito soporte no será necesario y se reducen los efectos de interferencia y (iv) mediante el uso de AMEs y ANEs, se requerirán bajos sobrepotenciales para la llevar a cabo procesos de deposición y redisolución del analito¹¹⁴.

Por otra parte se considera que los microelectrodos presentan al menos una dimensión menor a 100 μm , mientras que los nanoelectrodos presentan al menos una dimensión menor a 25 μm ¹¹⁵.

Tanto los AMEs como los ANEs son considerados herramientas analíticas muy versátiles sobre todo en áreas relacionadas con la electroquímica. Las pequeñas dimensiones de los electrodos que forman los arreglos hacen interesantes a este tipo de dispositivos, ya que esta condición permite ciertas ventajas como por ejemplo: una baja capacitancia interfacial, se favorecen los fenómenos de transporte de masa y por último los valores de la caída ohmica ($i.R$) resultante suelen ser muy pequeños, lo cual produce una menor distorsión de la respuesta corriente-potencial.

Si bien hemos destacado las múltiples ventajas de este tipo de dispositivos, también podemos decir que los microelectrodos presentan típicamente densidades de corriente constante en estado estacionario similares a, o mayores que, las obtenidas en los electrodos de tamaños convencionales bajo convección forzada, como por ejemplo en electrodos de disco rotatorio¹¹⁶. Estas corrientes en estado estacionario son fáciles de analizar e interpretar, y tal vez debido a esta razón, la mayoría de las aplicaciones de los microelectrodos se han reportado en estudios de tipo analíticos. Sin embargo los microelectrodos también permiten el seguimiento de otros procesos electroquímicos tales como la producción y/o consumo de especies electroactivas¹¹⁷ o eventos de corrosión¹¹⁸.

Los microelectrodos pueden ser distribuidos con regularidad o al azar en un arreglo, y dependiendo de la aplicación de esta herramienta, pueden funcionar a un mismo potencial o dirigirse de manera individual. Los arreglos son ventajosos teniendo en cuenta que las corrientes de los microelectrodos son aditivas, con lo cual se puede mejorar la sensibilidad de un sistema desde el punto de vista analítico¹¹⁶.

IV.4.1. TEORÍA: RÉGIMEN DE DIFUSIÓN EN MICROELECTRODOS Y ARREGLO DE MICROELECTRODOS

Si se considera un caso ideal donde tenemos microelectrodos (discos planos), dentro de una solución sin agitar y un exceso de electrolito, tal que las contribuciones dadas por la migración y la convección pueden ser despreciadas. En el caso de los macroelectrodos se asume igualmente que el transporte de masa está dado por difusión y la contribución a la corriente total dada por los bordes es despreciable. Sin embargo en los microelectrodos debido a sus pequeñas dimensiones el material se difunde

principalmente hacia los bordes, lo cual da lugar a perfiles de concentración semiesféricas lo que favorece la aparición de corrientes de estado estacionario y hacen de los microelectrodos herramientas electroanalíticas atractivas.

La solución de la ecuación de difusión en microelectrodos es más complicada que para macroelectrodos porque la difusión en los bordes, no se puede despreciar. Además, es importante tener en cuenta que el comportamiento dominante de microelectrodos está fuertemente influenciado por la escala de tiempo experimental. Así, mientras que la capa de difusión es mucho menor que la dimensión del microelectrodo (Figura 28), la difusión plana es la que domina el transporte de masa y la curva $I - E$, no es más que la correspondiente a un macroelectrodo reducido. Este límite corresponde a altas velocidades de barrido y electrodos separados ampliamente¹¹⁹.

Los arreglos de microelectrodos (disco plano) experimentan cuatro diferentes regímenes de transporte de masas dependiendo de la escala de tiempo o el tamaño de las capas de difusión para cada elemento que compone dicho arreglo. A medida que pasa el tiempo, la capa de difusión aumenta y la difusión en los bordes entra en acción, por lo tanto los perfiles de concentración semiesférica, característicos de microelectrodos son establecidos.

En la Figura 28 está representada la capa de difusión para un arreglo de microelectrodos a tiempos cortos a este caso de la llamaremos categoría 1 según la notación de *Davies, T. J y col. 2004*.

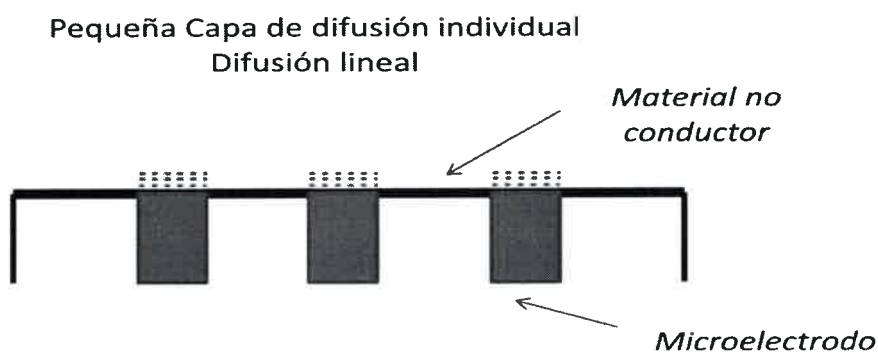


Figura 28. Representación de los perfiles de difusión en arreglos de microelectrodos de disco categoría 1 (uno) espesor de la capa de difusión es menor que el microelectrodo.

La difusión en estado estacionario para microelectrodos planos dispuestos en una matriz aislante ha sido resuelta analíticamente con la corriente encontrada mediante la Ecuación 35:

$$I = 4nFDcr$$

Ecuación 35

Donde F es la constante de Faraday, n el número de electrones intercambiados en el proceso, D el coeficiente de difusión de especies electroactivas, c es la concentración de de especies electroactivas y r el radio del electrodo.

Las expresiones semiempíricas precisas que describen la corriente transitoria entre los regímenes de difusión semiesféricas y planos también han sido descritas¹²⁰. Debido a su interés práctico, la difusión de otras geometrías, tales como microelectrodos cilíndricos, esféricos y hemisféricos¹²¹ también han resueltas numéricamente; desafortunadamente y a pesar de su exactitud, estas expresiones no pueden aplicarse fácilmente para describir el comportamiento de los arreglos de microelectrodos porque el transporte de masa en estos dispositivos complica aún más la situación. Una segunda categoría se puede observar en la [Figura 29](#), donde el espesor de la capa de difusión es mayor que los microelectrodos pero no tanto como para que se solapen entre ellas. El comportamiento de esta categoría es el más asociado a un arreglo de microelectrodos, lo que se traduce en una mejor relación corriente faradaica / corriente de blanco o en otras palabras mejor relación señal / ruido¹²².

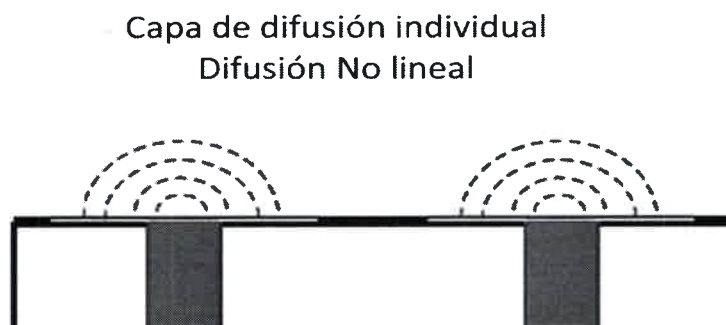


Figura 29. Representación de los perfiles de difusión en arreglos de microelectrodos de disco categoría 1 (uno) espesor de la capa de difusión es mayor que el microelectrodo – Difusión no lineal.

La respuesta voltamperométrica para los arreglos de electrodos de categoría dos, es simplemente la respuesta de un microelectrodo individual multiplicada por el número total de microelectrodos presentes en el arreglo. Estos arreglos de microelectrodos de categoría dos producen voltamperogramas en estado estacionario característicos, independientemente de la velocidad de barrido.

En la categoría tres (Figura 30) el espesor de la capa de difusión es mayor que la del material aislante, resultando en la superposición de capas de difusión adyacentes, lo que a menudo es visto como la fuente de la dependencia de las corrientes de pico con la velocidad de barrido en las voltamperometrías de los arreglos de microelectrodos.

Solapamiento de las Capas de difusión

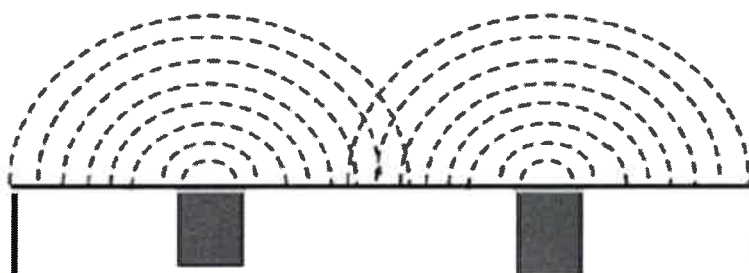


Figura 30. Representación de los perfiles de difusión en arreglos de microelectrodos de disco categoría 3 (tres) espesor de la capa de difusión es mayor que el microelectrodo – Solapamiento de las capas de difusión

Como las zonas de difusión se solapan los electrodos adyacentes consumen efectivamente la misma región de solución, por lo tanto hay una disminución en la corriente comparado con la categoría dos. La descripción de la corriente en este régimen es difícil de detallar, sin embargo puede ser simulada^{121b}.

En el caso de la categoría cuarto (Figura 31), el espesor de la capa de difusión crece y supera ampliamente el área correspondiente al electrodo lo que resulta en un solapamiento completo de los perfiles de difusión, por lo tanto, es esencialmente plana¹²³

o lineal, este comportamiento es equivalente al de un macroelectrodo, donde el transporte de masa se considera en una única dimensión. el primero en considerar esta situación fue *Amatore y col. 1983* ¹¹³.

Fuerte solapamiento de las Capas de difusión
Difusión lineal

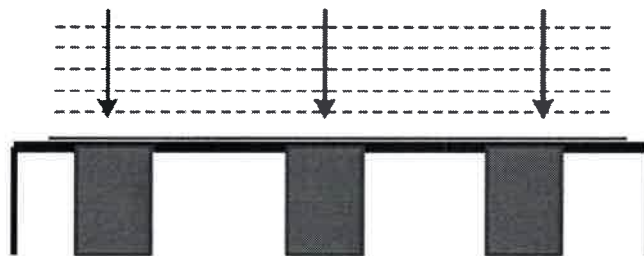


Figura 31. Representación de los perfiles de difusión en arreglos de microelectrodos de disco categoría 3 (tres) espesor de la capa de difusión es mayor que el microelectrodo – difusión lineal

A tiempos cortos la corriente colectada por el arreglo corresponde a la sumatoria individual de las corrientes de los microelectrodos que conforman dicho arreglo, lo cual puede ser descrito por las expresiones de *Randles - Sevcik* o por *Cottrell*. La corriente total puede ser calculada mediante la

Ecuación 35 y luego multiplicada por el número de elementos (discos) que componen la matriz.

La simulación de las respuestas de los arreglos de microelectrodos es aún muy compleja teniendo en cuenta que las cuatro categorías de transporte de masa pueden estar presentes de forma simultánea y además no todos los electrodos correspondientes al arreglo, son equivalentes.



CAPÍTULO V

*Desarrollo Experimental
Síntesis y Caracterización*

CAPÍTULO V

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

V.1. USO DE MOLDES EN LA SÍNTESIS DE CARBONES POROSOS DE ALTA SUPERFICIE

Los carbonos con estructuras porosas pueden sintetizarse a partir de la utilización de moldes o diferentes tipos de estructuras con tamaños que oscilen entre unas pocas micras y los nanómetros¹²⁴. Los denominados moldes duros o *hard template* (en inglés) son comúnmente empleados en los procesos de síntesis de este tipos de materiales porosos, un ejemplo de estos moldes duros son las nanopartículas de óxido de silicio, también pueden obtenerse materiales carbonosos porosos empleando moldes moleculares y supramoleculares¹²⁵, especialmente mediante surfactantes, combinando procesos de auto-ensamblaje de moléculas anfifílicas y reacciones de Sol –gel¹²⁶. Mediante distintas estrategias que incluyen la utilización de moldes blandos (*soft template*) y cristales coloidales; ambos moldes permiten la obtención de estructuras porosas y ordenadas. Durante el transcurso de esta tesis se emplearon nanopartículas de óxido de silicio como moldes duros, siendo estas nanopartículas las responsables de la porosidad del material carbonoso. Para la obtención de materiales porosos de carbono, el primer paso consistió en la síntesis la nanopartículas de SiO_2 , dicho proceso se describirá a continuación.

V.1.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE SILICIO (SiO_2) - NANOMOLDES

Las nanoesferas de óxido de Silicio (SiO_2) fueron sintetizadas a partir del método de Stöber, para ello se prepararon dos disoluciones diferentes, una que contenía el precursor (A) y la otra el catalizador (B).

- Disolución A: 100ml TEOS 0,4M (tetraetoxisilano, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 98%, Aldrich) en etanol absoluto.
- Disolución B: 100ml de solución etanólica que contenía hidróxido de amonio 1,2 M en agua destilada.

Durante el proceso de síntesis las dos soluciones son mezcladas de manera simultánea en un reactor de vidrio, luego la solución se mantuvo en agitación durante 6 horas, posteriormente las nanopartículas fueron lavadas con etanol absoluto¹²⁷ hasta llegar a un pH casi cercano a la neutralidad.

A partir de este método, se sintetizaron nanopartículas de óxido de silicio de diferentes tamaños (70 nm, 120 nm, 300 nm, 400 nm y 500 nm) variando la concentración de hidróxido de amonio en la disolución B (Tabla 4), sin embargo en esta tesis solo se hará énfasis en las partículas de 400 nm .

Los diámetros de las nanopartículas de dióxido de silicio (SiO₂) se determinaron por dispersión de luz dinámica (dynamic light scattering DLS, Malvern 4700, con un goniómetro y un correlacionador 7132), con un laser de argón a una longitud de onda de 488nm. Todas las medidas se realizaron con un ángulo de dispersión de 90°.

Tabla 4. Concentraciones para la síntesis de NPs de SiO₂ de diferentes tamaños. Disolución A: TEOS en etanol absoluto, Disolución B: H₂O + NH₄OH en etanol absoluto.

SiO ₂ (nm)	Disolución A	Disolución B	NH ₄ OH (mol/L)
	TEOS (mol/L)	H ₂ O (mol/L)	
70	0,4	34	0,2
120	0,4	34	0,3
300	0,4	34	0,4
400	0,4	34	1,2
500	0,4	34	3,04

V.2. SÍNTESIS DE CARBONOS POROSOS ESTRUCTURADOS

La síntesis de los carbonos porosos fue realizada mediante la utilización de nanopartículas (nanomoldes) de SiO₂ sintetizados previamente.

Por otra parte, las nanoesferas de SiO₂ una vez sintetizadas y caracterizadas se depositaron por sedimentación.

El solvente en el que se encontraban dispersas fue evaporado a 110 °C y el ópalo obtenido fue tratado térmicamente a temperaturas de 1000 °C (muestra I) durante 4 horas para obtener poros interconectados, proceso conocido como sinterizado.

El material obtenido fue impregnado con una resina de resorcinol/formaldehído (precursora de carbón). Esta resina está constituida por la mezcla de 1 gr de resorcinol (SAFC, 98%), 1,6 ml de formaldehído (Cicarelli, 36,5-38%), y 0,4ml de carbonato de sodio 0,1M como catalizador. El compuesto SiO₂-resina se secó a 105°C, luego se carbonizó a 900°C bajo condiciones no oxidativas durante 24 h. el molde de SiO₂ fue removido por tratamiento con ácido fluorhídrico (HF) concentrado.

Finalizado este proceso se obtuvieron materiales de carbono con poros ordenados.

V.3. SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (Fe₃O₄) A LA MATRIZ DE CARBONO

V.3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (Fe₃O₄)

Las nanopartículas de óxido de hierro fueron sintetizadas modificando el método descrito por Mikhaylova y *col.* 2004¹²⁸. La síntesis se llevó a cabo partiendo de una solución de cloruro férrico (FeCl₃.6H₂O) a una concentración de 0,2 M y cloruro ferroso (FeCl₂.6 H₂O) 0,1 M.

En un erlenmeyer se colocaron 50 ml de una solución de NaOH 0,1 M y aplicando agitación magnética se procedió a adicionar la solución de FeCl₃ - FeCl₂, gota a gota (5 ml), bajo una atmosfera de nitrógeno (N₂). Una vez añadidos los 5 ml de la solución precursora se mantuvo la agitación durante 30 minutos y la atmosfera de N₂.

La formación de un precipitado de color oscuro indica la formación de las nanopartículas de óxido de hierro. Una vez realizada la síntesis se eliminó el exceso de hidróxido de sodio mediante lavados sucesivos (3 veces) con agua destilada y con ayuda de un imán. Las disoluciones fueron preparadas empleando agua destilada y desoxigenada.

V.3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Fe_3O_4 CONFINADAS DENTRO DE LA ESTRUCTURA POROSA DE CARBONO

Para la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro en el interior de los poros del material sintetizado, es necesario tener en cuenta que este material poroso es morfológicamente distinto a una nanopartícula de carbono. Por esta razón la inclusión de NPs en el interior de un soporte poroso (por ejemplo materiales de carbono) no es un procedimiento obvio y generalmente se hace necesario la utilización de técnicas complementarias para lograr el objetivo de obtener nanopartículas que catalicen una reacción de interés, sin que haya una pérdida significativa de área superficial (por la oclusión de los microporos) dado que todo su área superficial se encuentra "en el interior" del grano.

En esta etapa, se pone en contacto el material carbonoso sintetizado con poros de alrededor de 400 nm con una solución de cloruro férrico 0,2 M ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) y cloruro ferroso 0,1 M ($FeCl_2 \cdot 6H_2O$). La proporción de hierro respecto a la masa de carbono fue de 20, 40 y 60 %.

La mezcla de carbón- solución $FeCl_3$ - $FeCl_2$, fue dispersada mediante agitación magnética durante 20 horas. Una vez pasado este tiempo, fue agregada gota a gota una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M.

V.4. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO CON PARTÍCULAS DE ORO, MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER

Mediante esta técnica se logró la deposición de nano/micropartículas de oro (Au) sobre un electrodo de carbono vítreo, el cual fue previamente pulido con una dispersión alúmina. Fue empleado un láser Q-switched Nd: YAG (YAG: Yttrium Aluminium garnet) (con una longitud de onda de 532 nm) con una velocidad de repetición de 10 Hz y duración de pulso de 6 ns, para llevar a cabo la técnica en mención. Todas las experiencias se realizaron utilizando un único pulso del láser por transferencia y el sustrato se mantuvo a temperatura ambiente durante la deposición. La energía del láser se midió con un medidor de energía piroeléctrico, Melles Griot-modelo 13PEM001. La fluencia del láser fue ajustada en función del material a transferir.

V.5. FABRICACIÓN DE ARREGLOS DE MICROELECTRODOS DE CARBONO POROSO

Los arreglos de microelectrodos fueron realizados mediante la utilización de un pantógrafo marca Roland egx-20 (

Figura 32), este equipo utiliza un sistema de seguimiento de superficie para prevenir inserciones de la herramienta sobre el material y mantiene la profundidad constante del grabado.

Este equipo permite el grabado sobre distintas superficies en 2D y 3D., para ello emplea un software denominado Doctor Engrave, el cual permite diseñar los arreglos (por ejemplo la distancia entre cada electrodo y la disposición de los arreglos). Como molde fue empleada una placa de teflón sobre la cual fueron impresos los negativos de los arreglos previamente diseñados; la herramienta de corte empleada durante el procedimiento tiene un diámetro de 4,35 mm en la base. Se aplicaron distintas velocidades de rotación de la herramienta de corte de acuerdo con los arreglos diseñados, aunque los mejores resultados se obtuvieron a 1500 RPM.

Una vez impresos los negativos, se procedió a la impregnación de los moldes con la resina Resorsinol – Formaldehido, luego el proceso de curado fue llevado a cabo a 60 °C y la carbonización en atmosfera de argón fue realizada a 900 °C. Los arreglos fueron caracterizados mediante microscopia SEM y mediante estudios electroquímicos.

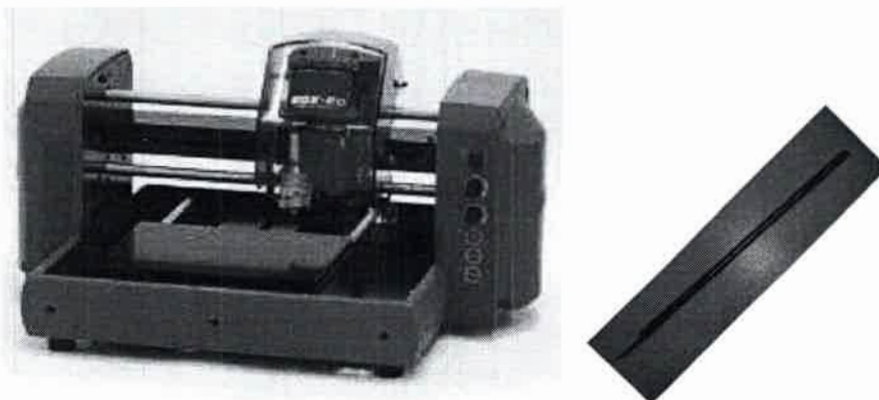


Figura 32. Pantógrafo o grabadora marca Roland egx-20, empleada en el diseño de los arreglos de microelectrodos. A la derecha herramienta de corte utilizada.

V.6. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS – MATERIAL POROSO DE CARBONO

Para las mediciones electroquímicas se emplearon distintas técnicas, las cuales fueron aplicadas en función del material a analizar y la información que se deseaba obtener.

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se procedió inicialmente a la caracterización de las muestras del carbón sintetizado. Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en una celda convencional de tres electrodos. Los electrodos de referencia que se utilizaron fueron: Un electrodo de Hidrógeno (H_2) o un electrodo de Ag/AgCl en solución saturada de cloruro de potasio (KCl) (Merck).

Como contra electrodo se empleó una pieza de carbón monolítico poroso sujetado con un alambre de platino. Como electrodos de trabajo se usaron electrodos de carbono vítreo (GC). Las mediciones se realizaron con un potenciostato computarizado (Autolab PGSTAT30).

Los datos se obtuvieron usando los programas GPES y NOVA (voltamperometría cíclica).

Para el estudio de las propiedades electroquímicas de las muestras de carbón, tales como la capacidad específica, se realizó una tinta mediante una dispersión del carbón (polvo) en Nafion® (*Politetrafluoroetileno sulfonado*)/agua/etanol, la cual fue posteriormente depositada sobre electrodos de GC. Para la elaboración de la tinta se emplearon 4 mg de carbón, 1 mL de agua destilada y 15 μ L de solución de Nafion. La solución fue tratada con ultrasonido hasta obtener una dispersión estable. El electrodo de GC con la tinta depositada fue ciclado en una solución acuosa de H_2SO_4 1 M.

Los voltamperogramas fueron realizados a distintas velocidades de barrido (5 $mV.s^{-1}$, 20 $mV.s^{-1}$ y 50 $mV.s^{-1}$), barriendo distintos rangos de potencial de acuerdo al estudio de interés a realizar.

V.6.1. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS “IN SITU”- DEFLECTOMETRÍA POR GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN (PBD)

Las mediciones de deflectometría por gradiente de concentración se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando una celda electroquímica de tres electrodos. Un electrodo rectangular de GC fue utilizado como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/ClAg como referencia. Los experimentos se llevaron a cabo en una solución de cloruro de potasio (KCl) 0,01 M y fueron ciclados a diferentes velocidades de barrido.

La disposición de la PBD fue realizada de acuerdo a lo descrito por Barbero y *col.* 2001⁹³ y más recientemente por García y *col.* 2008¹²⁹.

El sistema consta de un láser de He-Ne (Uniphase modelo 1103P, 2 mW), una lente de enfoque (50 nm), una celda electroquímica (receptor óptico de cuarzo con una longitud de camino óptico de 2 cm) y un detector sensible a la posición (UDT modelo PIN-LSC/SD) Figura 33.

El haz del láser es enfocado por una lente e incide en la celda electroquímica, la cual es una cubeta de vidrio óptico de 2 cm x 2 cm x 4 cm y 2 cm de longitud de trayectoria.

La celda se encuentra dispuesta sobre un ajuste micrométrico en el eje x (con resolución de 1 μm) para variar la distancia del haz al electrodo, esta celda está dispuesta en una mesa con ajuste de desviación en 3 dimensiones (Newport Corp.).

El haz láser se expande luego de salir de la celda e incide en un detector de posición que está a 25 cm detrás del electrodo y que tiene una sensibilidad de 3 mV/ μm , por lo tanto el sistema tendrá una sensibilidad de deflexión de 1 mrad/V¹³⁰, permitiendo que el límite de detección sea de 0,1 μrad .

Por otra parte la salida del detector ingresa a un amplificador diferencial (UDT 201 DIV) en la que se normaliza la diferencia entre los dos fotodiodos por la suma de las señales. De esta manera se minimiza el efecto de las oscilaciones en la intensidad del láser sobre la señal.

Las voltamperometrías y las señales deflectométricas se registran junto con el potencial, usando un programa desarrollado en un LabView (National Instruments) environment. El programa estuvo controlado por un potencióstato (Amel 2049) a través de una tarjeta AD / DA (AT-MIO, National Instruments).

Durante las medidas llevadas a cabo, todo el sistema se encierra en una caja de Faraday para evitar las fluctuaciones debidas a cambios de temperatura del aire.

Todo el sistema está montado sobre una mesa óptica (Melles-Griot) para evitar las vibraciones externas.

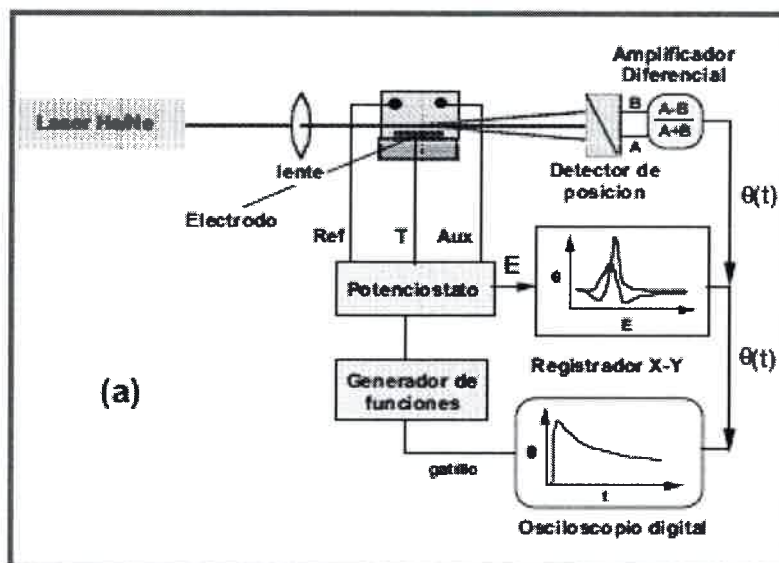


Figura 33. Esquema de un dispositivo experimental para realizar experiencias de Deflectometría por gradientes de concentración (PBD).

V.6.2. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS “IN SITU”- CRONODEFLECTOMETRÍA

Las mediciones de deflectometría por gradiente de concentración se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando una celda electroquímica de tres electrodos. Un electrodo rectangular de carbono vítreo fue utilizado como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Los experimentos se llevaron en una solución de cloruro de potasio (KCl) 0,01 M y fueron ciclados a diferentes velocidades de barrido.

La disposición de la PBD fue realizada de acuerdo con el gráfico de la [Figura 33](#) García *et al* 2008^{129, 131}.

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

- 50 μ l de tinta – Carbón 400 nm depositados sobre placa de carbono vítreo
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl
- Electrodo Auxiliar: Alambre de Pt
- Solución electrolítica: KCl 0,1M
- Velocidad de Barrido de potencial: 0,1V/s.

V.7. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS MEDIANTE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO

Para la síntesis de las películas (films) de óxido de cobalto, se preparó una disolución de CoCl_2 0,01 M, en solución de CH_3COONa 0,1 M, el film fue generado mediante la técnica de electrodeposición a partir de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} , las películas fueron electrodepositadas realizando varios ciclos, todas las mediciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte (N_2)

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

El barrido de potencial para el crecimiento de las películas del óxido de cobalto fue realizado desde $-0,4 \text{ V}$ hasta $1,0 \text{ V}$, Vs un electrodo Ag/AgCl, esta ventana de potencial garantiza la electrodeposición de las películas sobre el electrodo de carbono y presentan actividad catalítica para la oxidación de arsénico (III).

Electrodo de trabajo empleado fue disco de carbono vítreo y como contraelectrodo un alambre de platino (Pt).

Electrodo A = 30 ciclos aplicados, **Electrodo B** = 20 ciclos aplicados

Electrodo C = 15 ciclos aplicados, **Electrodo D** = 10 ciclos aplicados

Electrodo E = 5 ciclos aplicados, **Electrodo F** = 3 ciclos aplicados.

La deposición del catalizador en los electrodos de carbono poroso se realizó, llevando a cabo los pasos antes mencionados, sin embargo antes de aplicar el barrido de potencial, el carbono poroso fue sometido a un proceso de impregnación, en presencia de la solución que contenía el precursor CoCl_2 .

V.7.1. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO POROSO CON NPs DE Co_3O_4

Sobre un electrodo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro se depositaron 10 μl de una tinta de carbono poroso de 400 nm, dicha tinta fue elaborada a partir de 4 mg del carbono poroso sintetizado, 1 ml de agua y 10 μl de nafion, el material poroso fue dispersado mediante ultrasonido y luego empleado para la modificación de los electrodos de carbono vítreo.

V.7.2. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS CON PARTÍCULAS DE ORO, MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER POR MÉTODO DIRECTO

Mediante la técnica de transferencia laser directa, se logró la deposición de nano/micropartículas de oro (Au) sobre un electrodo de carbono vítreo. Además fue posible la modificación otros sustratos, como por ejemplo: películas conductoras de óxidos de indio dopado con estaño (ITO).

Por otra parte es necesario mencionar que durante la modificación de los electrodos mediante la técnica mencionada, fue empleado un láser Q-switched Nd: YAG a con una longitud de onda de 532 nm y todas las experiencias se realizaron utilizando un único pulso.

V.8. CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON NPs DE Co_3O_4 MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Para verificar la formación de los films o películas de óxido de cobalto (Co_3O_4), los electrodos modificados fueron estudiados mediante la técnica de voltamperometría cíclica en medio Alcalino, en ausencia de iones de cobalto ^{2,132}.

Condiciones de experimentales:

Los experimentos fueron realizados en Hidróxido de potasio (KOH) 0,1 M. El barrido de potencial para la caracterización de los películas de Co_3O_4 fue desde $-0,4$ V hasta $0,4$ V Vs electrodo Ag/AgCl, la velocidad de barrido fue de 10 mVs⁻¹.

El electrodo de trabajo empleado, fue un disco de carbono vítreo modificado con el óxido de cobalto, tanto para las medidas en disco rotatorio, como para las medidas en condiciones estáticas, la modificación fue realizada bajo las mismas condiciones experimentales. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino.

V.9. DETECCIÓN DE ARSÉNICO (III) MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La detección de arsénico fue realizada mediante la técnica de voltamperometría cíclica y mediante cronoamperometría, empleando como sensor el electrodo modificado con las películas de óxido de cobalto a diferentes ciclos de de crecimiento. Para ello fueron preparadas soluciones con diferentes concentraciones de arsénico (las soluciones que contenían arsenito fueron preparadas a partir de AsO_3) en Buffer de PBS pH 0,1 M.

Condiciones experimentales:

El barrido de potencial para la oxidación de arsénico (III) presente en la disolución, fue realizado desde 0,55 V hasta 0,9 V o 1V, Vs un electrodo Ag/AgCl, la velocidad de barrido empleada fue de 10 mVs^{-1} . Electrodo de trabajo empleado fue disco de carbono vítreo modificado y como contraelectrodo un alambre de platino.

En la cronoamperometría fue aplicado un potencial de 0,85 V vs. Ag/AgCl y el experimento fue realizado rotando el electrodo modificado a 2500 rpm, aplicando inyecciones sucesivas de la solución que contiene arsénico (III). Electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo empleado en todas las mediciones reportadas durante, fue elaborado por nosotros en el marco del desarrollo de la presente tesis.

V.10. DETECCIÓN DE ARSÉNICO (III) MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA

La detección de arsénico mediante electrodos de carbono vítreo modificados con nano/micropartículas de Au, mediante la transferencia laser directa fue realizada utilizando voltamperometría de onda cuadrada, en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M.

Condiciones experimentales:

Potencial de deposición: $-0,35$ V Vs Ag/AgCl durante 100 s.

Potencial aplicado: De $0,35$ V a $0,7$ V (Vs Ag/AgCl)

Frecuencia 40 Hz, Amplitud 20 mV.

Incremento de Potencial 4 mV.

El electrodo de trabajo empleado fue disco de carbono vítreo modificado con el Au transferido y como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino, los experimentos fueron llevados a cabo en atmosfera de nitrógeno.

V.11. ESTUDIOS EN ELECTRODOS DE DISCO ROTATORIO (RDE)

Los experimentos en electrodo de disco rotatorio fueron llevados a cabo en un potenciostato computarizado (Autolab PGSTAT30), dicho equipo cual posee un módulo para este tipo de experimentos. Las variables del experimento fueron programadas mediante el software NOVA 1.7. Se utilizó una celda convencional de tres electrodos (igual configuración para las medidas realizadas en modo estático).

Los experimentos fueron realizados a diferentes velocidades de rotación. El electrodo para el modulo rotatorio empleado en las mediciones experimentales fue desarrollado de forma casera en nuestro grupo y consistía en un disco de carbono vítreo dentro de una matriz de teflón, ver en la [Figura 34](#).

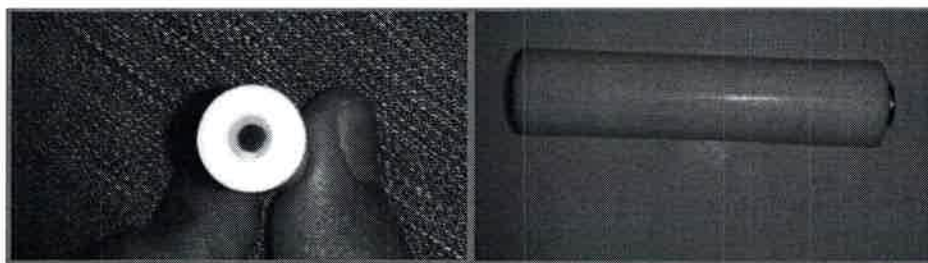


Figura 34. Electrodo de disco rotatorio de carbono, desarrollado en nuestro grupo para los experimentos realizados en el marco del presente trabajo.



El electrodo de disco rotatorio construido, fue utilizado con éxito durante las mediciones realizadas en esta tesis.



CAPÍTULO VI

Resultados y Discusiones

CAPÍTULO VI

VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

VI.1. CARBONES POROSOS, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

VI.1.1. NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 COMO MOLDES PARA LOS CARBONES POROSOS

Los carbones porosos fueron sintetizados empleando nanopartículas de óxido de silicio, las cuales actuaron como moldes rígidos, con el objetivo de proporcionarle una porosidad controlada al carbono resultante. Las nanopartículas de SiO_2 , fueron caracterizadas mediante la técnica de dispersión de luz dinámica. Los resultados obtenidos pueden observarse en la

Figura 35. El grafico registrado por el DLS

Figura 35A, muestra que estas nanopartículas tienen un diámetro de aproximadamente 401 nm, con un índice de polidispersión de 0,0327 (~3 %), por lo tanto podemos afirmar que existe una buena monodispersidad en las nanopartículas sintetizadas.

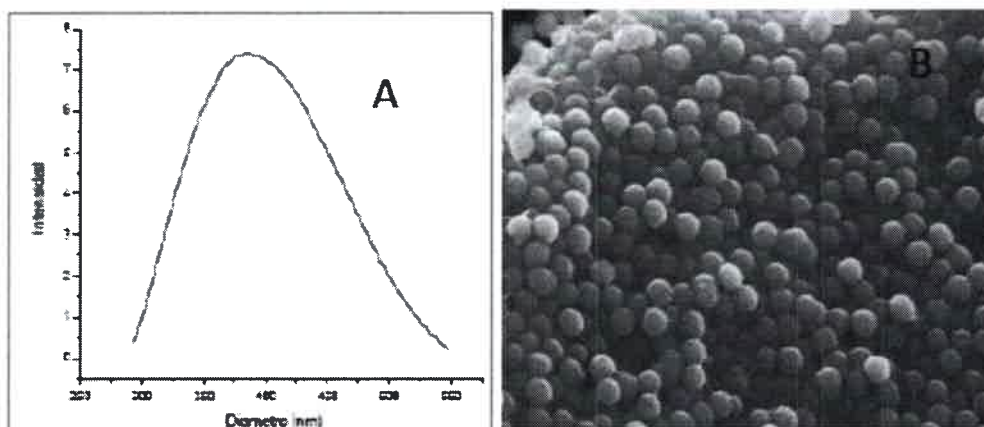


Figura 35. A) Grafico distribución de tamaño de las nanopartículas de óxido de silicio (DLS), B) Imagen SEM de las nanopartículas de óxido de silicio empleadas como moldes en la síntesis de carbonos porosos.

En la

Figura 35 B se puede observar la forma perfectamente esférica de las nanopartículas de óxido de silicio sintetizadas.

Durante el proceso de síntesis del material de carbón, las partículas de óxido de silicio fueron sometidas a un tratamiento térmico (sinterizado) a 1000 °C durante 4 horas, cuyo procedimiento permitió la fusión de las nanopartículas de SiO₂, como se observa en la Figura 36. Este procedimiento favorece la obtención de poros interconectados en el material carbonoso final, luego de la culminación del proceso de síntesis descrita en el apartado V.2.

El efecto de las altas temperatura sobre las nanopartículas juega un papel importante teniendo en cuenta que no se alcanza el punto de fusión del material, pero se crean enlaces fuertes entre las partículas, permitiendo de esta manera obtener un molde, cuyo negativo será un material con poros controlados e interconectados entre sí¹³³.

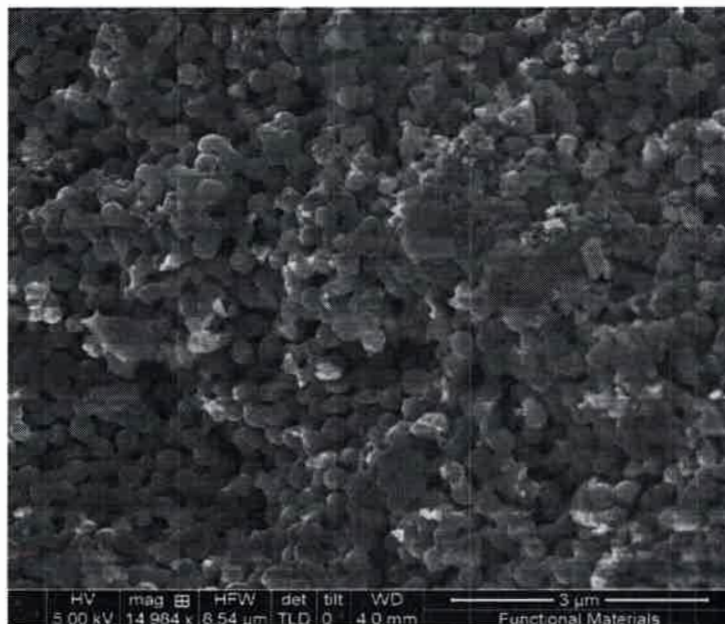


Figura 36. Imagen SEM de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) luego de ser sometidas a tratamiento térmico a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

VI.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL MATERIAL POROSO Y CORTES CON FIB

En el material de carbono obtenido se puede observar la presencia de poros, como resultado de la utilización de las nanopartículas de SiO_2 como molde, pero además es posible observar la presencia de microporos presentes en la pared del macroporo (ver

Figura 37). El tamaño promedio de los poros es de 370 nm , este diámetro es menor que el de las partículas de SiO_2 (401 nm) empleadas. Este fenómeno está relacionado probablemente con contracciones del molde durante los procesos térmicos a los cuales es sometido, antes y durante la carbonización.

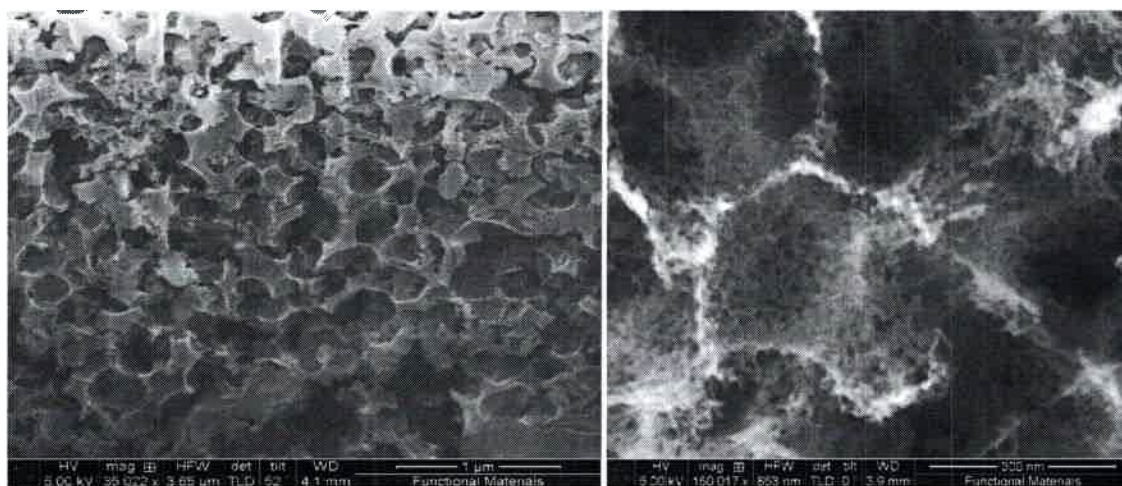


Figura 37. Imagen SEM del Carbón poroso sintetizado, corte realizado con el FIB, en la imagen de la derecha pueden además observarse la presencia de microporos en las paredes del macroporo.

Como se muestra en la micrografía SEM de la

Figura 37, las muestras de carbono sintetizadas presentan una gran macro y microporosidad lo cual sugiere que estos materiales presentan un área superficial elevada. Sin embargo esta propiedad será corroborada más adelante mediante la utilización de técnicas electroquímicas. Por otra parte, con el objetivo comprobar que la estructura porosa observada en este material presentara poros interconectados a través de toda la matriz y que no solo estuviese limitada a la parte más superficial del material, se procedió a realización de cortes transversales mediante el empleo de FIB/SEM, que permite la remoción de material y la obtención de imágenes. Las imágenes obtenidas pueden observarse en la Figura 38.

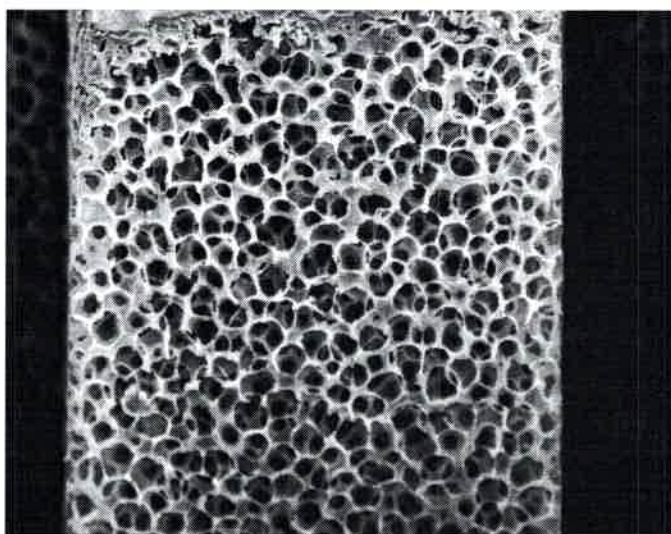


Figura 38. Imagen SEM del Carbón poroso sintetizado, corte trasversal realizado con el FIB (Focused Ions Beam).

Estas micrografías obtenidas no solo revelan la homogeneidad de poros en la superficie, además muestran un material de carbón que contiene poros abiertos que van a facilitar el intercambio de analito, y además va a permitir una mejor accesibilidad de la solución electrolito hacia el interior del carbón, alcanzando un llenado o mojado completo del material. Esta estructura abierta hace factible sintetizar partículas en su interior¹³.

VI.2. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

VI.2.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE MATERIALES DE CARBONO POROSO

El material de carbono con estructura porosa, fue estudiado mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC) en primera instancia, con la finalidad de conocer algunas de las propiedades del material, tales como el área superficial electroquímicamente activa. Se realizaron VC a dos diferentes velocidades de barrido (a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Estos experimentos electroquímicos fueron realizadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado V.2., en este caso la mediciones fueron realizadas empleando un electrodo de hidrógeno como referencia, un alambre de platino como contra electrodo y como electrodo de trabajo un electrodo de carbono vítreo, sobre el cual se depositaron $50 \mu\text{L}$ de la tinta de carbón – Nafion (Ver apartado V.2), esta dispersión obtenida fue secada lentamente para evitar el desprendimiento del material depositado.

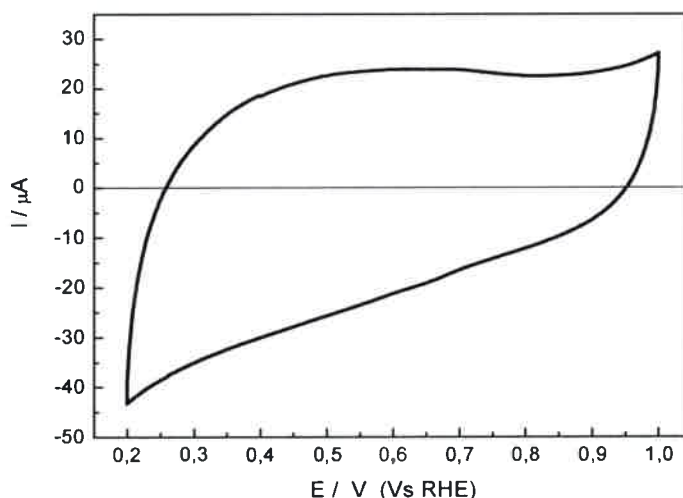


Figura 39. Voltamperometría cíclica de carbón poroso a velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M. Electrodo de referencia de hidrógeno, electrodo de trabajo disco de carbono vítreo y alambre de Pt como contraelectrodo.

En la Figura 39 se puede observar las mediciones voltamperométricas realizadas a las muestras de carbono porosos. El comportamiento observado presenta características de un sistema puramente capacitivo. A partir de las VC se estimó el valor

de la capacidad diferencial evaluada a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, cuyo valor calculado fue de 80 F/g ; por lo tanto podemos afirmar que el material presenta un área superficial interesante para diversas aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electroquímicos.⁷³

A bajas velocidades de barrido ($5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), como se observa en la Figura 40, la VC corresponde a una voltamperometría típica de un sistema puramente capacitivo, donde priman las corrientes no faradaicas sobre las corrientes redox; el valor de la capacidad estimada fue de aproximadamente 132 F/g .

Con base en este valor de capacidad, se estimó un valor de área superficial electroquímicamente activa que oscilaría entre los $700\text{-}900\text{ m}^2/\text{g}$, suponiendo una capacidad específica de $15\text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$ ¹³⁴.

De acuerdo con los valores obtenidos de capacitancia, podemos decir que este material posee una alta capacidad de almacenar carga, cuyo valor es comparable con otros materiales de carbono sintetizados para supercapacitores^{135,136}. Esta propiedad se debe probablemente a la existencia de la microporosidad adicional presente en las paredes de los macroporos, cuya presencia se evidencia en las imágenes SEM realizadas sobre la muestra, ver

Figura 37.

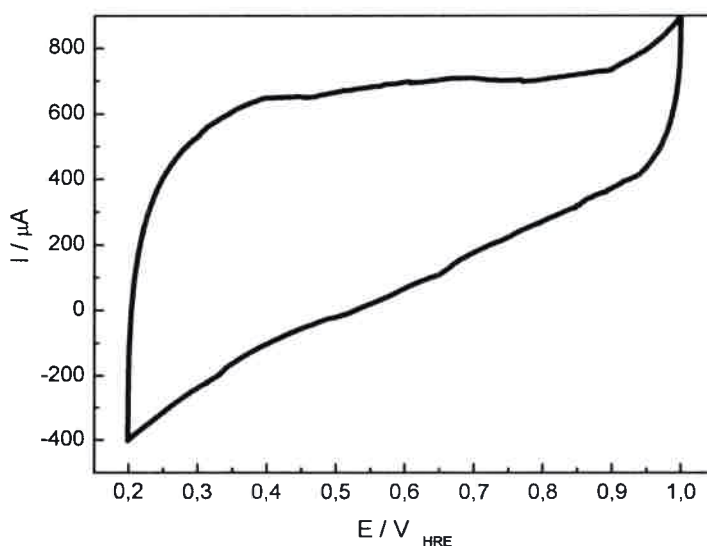


Figura 40. Voltamperometría cíclica de carbón poroso a velocidad de barrido de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M. Electrodo de referencia de hidrógeno, electrodo de trabajo disco de carbono vítreo y alambre de Pt como contraelectrodo.

Al comparar los valores de capacidad obtenidos a partir de las voltamperometrías cíclicas se observa una cierta dependencia de la capacidad diferencial con la velocidad de barrido, lo cual está relacionado directamente con la porosidad adicional de la matriz de carbono porosa sintetizada. Por lo tanto a bajas velocidades de barrido, se le da tiempo suficiente al sistema como para tener un mayor acceso al área electroquímicamente activa en el interior de los microporos.

VI.3. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS “IN SITU”

VI.3.1. DEFLECTOMETRÍA POR GRADIENTE DE CONCENTRACION (PBD)

Los experimentos en esta sección han sido realizados mediante la técnica de deflectometría por gradiente de concentración (PBD). Esta técnica permite analizar con mayor detalle los procesos electroquímicos que tiene lugar en la superficie del material de carbono sintetizado. Por otra parte podemos estimar el valor del potencial de carga mínima del electrodo en diferentes medios electrolíticos por ejemplo en medio neutro (KCl) y en medio ácido (H_2SO_4)¹³⁷.

En la

Figura 41 se pueden observar tanto la respuesta de la corriente (Voltamperograma cíclico, parte A del gráfico) como su correlación con el intercambio iónico experimentado por el electrodo (señal de PBD, parte B del gráfico).

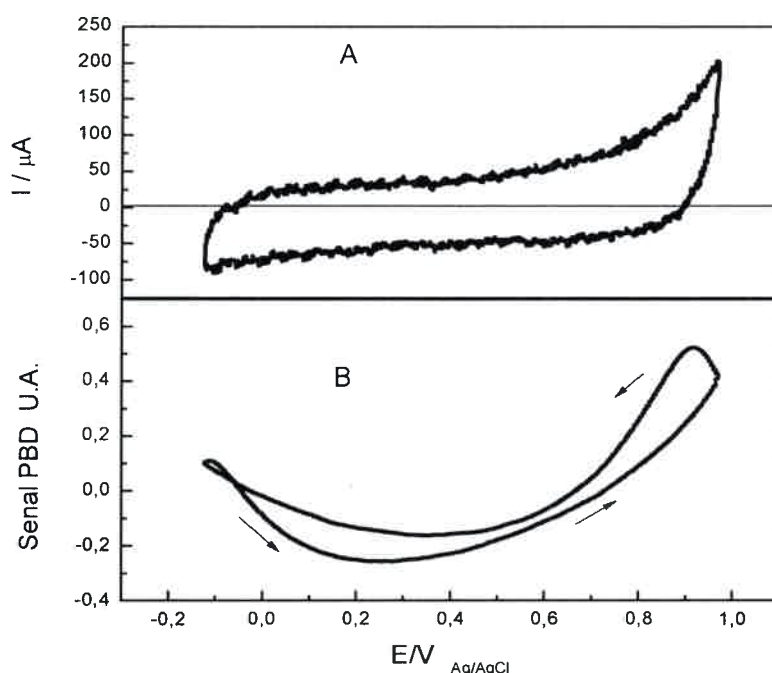


Figura 41. Voltamperometría cíclica A) y Señal de PBD registrada durante el barrido de potencial para el carbón sintetizado B); a una velocidad de barrido $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución de KCl $0,01 \text{ M}$.

La voltamperometría cíclica obtenida luego de la perturbación del sistema corresponde a la de un régimen puramente capacitivo¹³⁸.

El barrido de potencial durante la experiencia se realizó desde $-0,2 \text{ V}$ hasta $1,0 \text{ V}$ frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl , con el fin de observar la respuesta de la PBD en una amplia región de potencial. Durante el barrido de potencial en sentido positivo se observa una deflexión negativa, la cual corresponde a un cambio en el gradiente de concentración de iones cerca de la superficie del electrodo debido a la expulsión de iones (cationes), desde el electrodo hacia el seno de la solución. El fenómeno de deflexión antes mencionado, ocurre desde un potencial negativo ($-0,1 \text{ V}$) hasta aproximadamente $0,25 \text{ V}$. A valores más positivos que $0,25 \text{ V}$ se observa un cambio en el sentido de la deflexión, que ahora toma valores positivos hasta llegar al límite del barrido en $1,0 \text{ V}$. Durante esta última parte del proceso, los iones son tomados por el electrodo desde el seno de la solución.

Durante el barrido de potencial en sentido negativo, se observa como a medida que el potencial va adquiriendo valores negativos, la deflexión también es negativa hasta obtener un mínimo en torno a los 0,35 V. Un comportamiento similar ha sido reportado durante el estudio de aerogeles de carbono, este fenómeno ha sido relacionado con alteraciones en los excesos superficiales de cationes y aniones cuando se cambia el potencial de electrodo por G. Planes y col. 2005¹³⁷.

El valor de potencial en el que se observa la inversión de flujo iónico se ha identificado con el potencial de carga mínima ¹³⁹.

El intercambio iónico experimentado por el electrodo puede ser observado en la señal de PBD, teniendo en cuenta que esta técnica permite monitorear los perfiles de concentración establecidos en la interfaz electrodo/electrolito durante las reacciones electroquímicas. ^{139b}

Un aspecto interesante sin embargo, es que el valor del potencial al cual ocurre la inversión del sentido de flujo de los iones difiere para ambos barridos, es decir durante el barrido anódico, el potencial al cual ocurre la deflexión no coincide con el potencial obtenido durante el barrido catódico, por lo tanto se hace necesario perturbar al sistema a tiempos más largos.

Dado que los resultados demostraron una elevada sensibilidad mostrada, se experimentó a una menor velocidad de barrido es decir a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con el objetivo de determinar si la diferencia observada se debe a aspectos inherentes a la técnica, tales como demoras temporales o a desfases entre la perturbación y la respuesta (Ver

Figura 42).

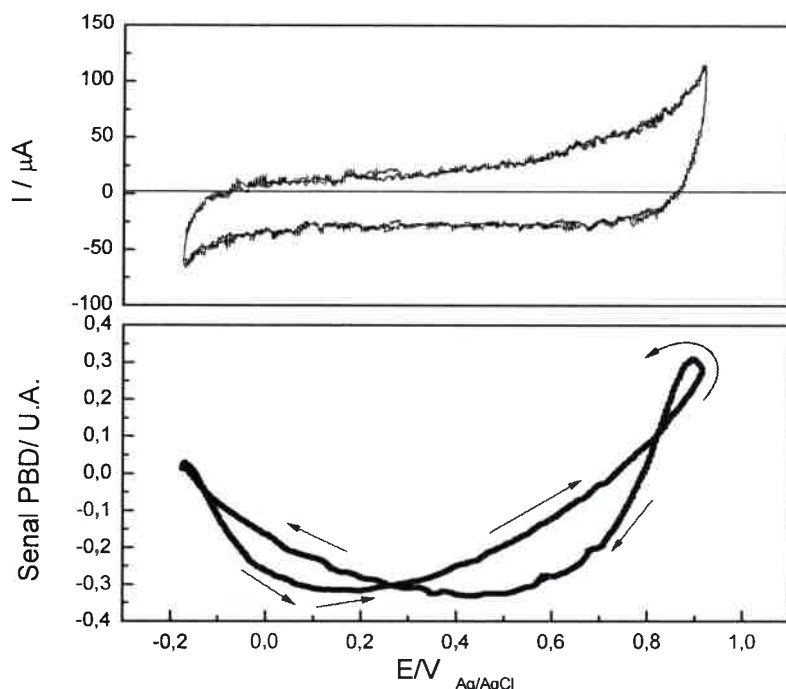


Figura 42. Señal de PBD registrada durante el barrido de potencial para el carbón sintetizado; a una velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución de KCl $0,01 \text{ M}$.

Sin embargo los resultados obtenidos a partir de estos experimentos, no solo confirman la naturaleza fisicoquímica del fenómeno observado, sino que además son agudizados por la baja velocidad de barrido, es decir, se observa que la separación entre los potenciales mínimos se hace mayor a medida que la perturbación del sistema se hace más lenta. El potencial de carga cero podría situarse entonces en algún punto entre $0,15$ y $0,45 \text{ V}$, tal y como se observa en el deflectograma de la

Figura 42.

Por otra parte, con el fin de monitorear los perfiles de concentración en la interfaz, se experimentó a velocidades de barrido aún más bajas que $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, por lo tanto los tiempos de perturbación del sistema, bajo estas condiciones resultan más largos. En este paso experimental el sistema fue evaluado a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (ver Figura 43).

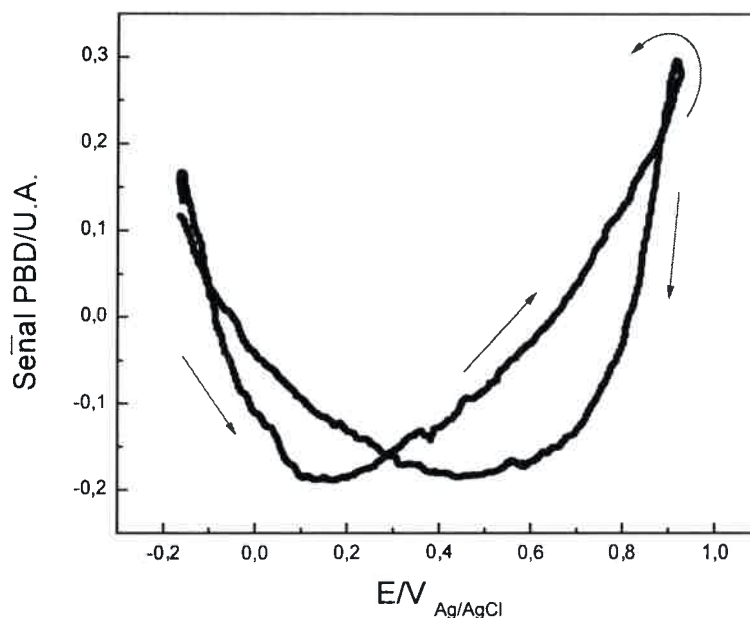


Figura 43. Señal de PBD registrada durante el barrido de potencial para el carbón sintetizado; a una velocidad de barrido $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución de KCl $0,01 \text{ M}$.

Nuevamente durante el barrido de potencial en sentido positivo se observa una deflexión negativa, esto indica la expulsión de cationes desde el electrodo hacia el seno de la solución tal como se reportó en los experimentos anteriores. Sin embargo el potencial de carga cero en este caso se observa más definido alrededor de $0,15 \text{ V}$ frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Por otra parte durante el barrido de potencial negativo, se da la expulsión de cationes desde un potencial de $1,0 \text{ V}$ hasta un potencial cercano a los $0,5 \text{ V}$, donde se considera que la sumatoria de las cargas en la superficie del electrodo es igual a cero (0); este proceso se invierte a partir de dicho potencial ($0,5\text{V}$) y a medida que el mismo se hace más negativo el sistema deja de expulsar cationes.

Teniendo en cuenta la complejidad del sistema, dado por su naturaleza nanoestructurada, se realizaron experimentos a una ventana de potencial más chica, con la finalidad de tener un mayor conocimiento acerca del comportamiento del intercambio iónico, en el electrodo de carbono poroso sintetizado.

Durante esta experiencia el sistema fue perturbado desde un potencial de 0,1 V hasta 0,7 V frente a un electrodo de Ag/AgCl. De acuerdo con la gráfica de la señal de deflexión (ver

Figura 44), se observa como la expulsión de los cationes predomina durante la etapa inicial de experimento, esta deflexión es negativa desde 0,05 V hasta aproximadamente 0,25 V durante el barrido de potencial positivo. Luego el sistema comienza a tomar cationes de la solución¹³⁰.

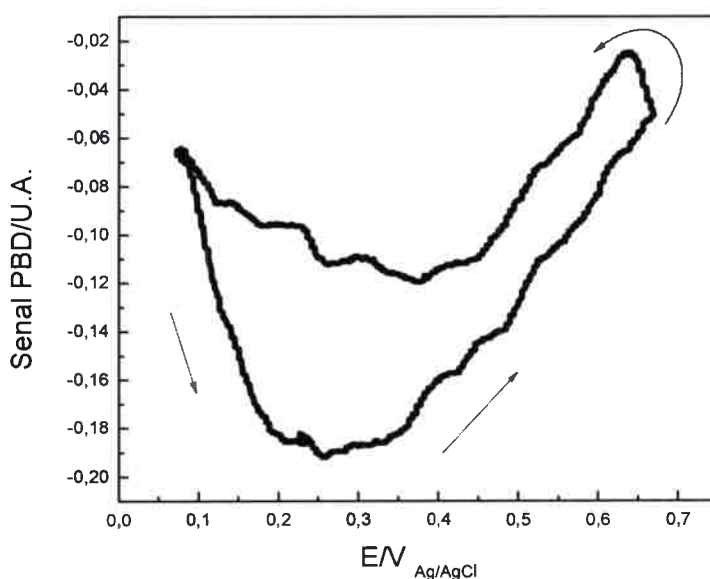


Figura 44. Señal de PBD registrada durante el barrido de potencial para el carbón sintetizado. Velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución de KCl 0,01 M.

El potencial de carga cero puede estimarse alrededor de 0,25 V aproximadamente frente a un electrodo de Ag/AgCl. El corrimiento en la ventana de potencial dentro de la cual se verifican ambos mínimos no es significativo, con lo cual no parece ser un proceso dependiente de los potenciales límites del barrido. Las siguientes medidas de la deflexión (Figura 45) fueron realizadas usando como medio electrolítico H_2SO_4 0,1 M, este medio resulta interesante para este tipo de experiencias por la naturaleza ácida del mismo.

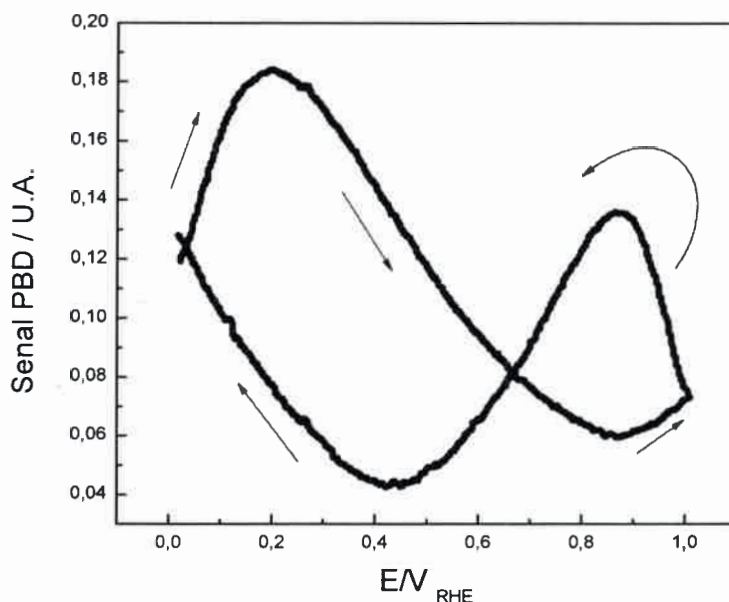


Figura 45. Señal de PBD registrada durante el barrido de potencial para el carbón sintetizado; a una velocidad de barrido $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución de H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$.

En este caso durante el barrido de potencial en sentido positivo, vemos que la pendiente inicial es positiva, lo que podría interpretarse como incorporación de aniones en la superficie del electrodo, fenómeno que ocurre hasta que se alcanzan los $0,2 \text{ V}$ aproximadamente, a partir de ese potencial, se da la expulsión de los cationes hasta aproximadamente $0,85 \text{ V}$ frente a un electrodo de referencia de Hidrógeno.

Esta respuesta puede originarse por diferentes causas:

- a) Retardos experimentados asociados al muestreo de la señal de PBD
- b) Efectos químicos. En medio ácido puede haber una contribución de procesos redox comunes en carbón activado, tales como el que presenta la Quinona/Hidroquinona que requiere del intercambio de protones.

Sin embargo, con el objetivo de descartar efectos de retardo en el muestreo, se realizaron las mismas experiencias pero a velocidades de barrido menores, en este caso a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y los resultados obtenidos serán discutidos en el párrafo siguiente.

En la Figura 46 se puede observar tanto la respuesta de la corriente (CV, Fig. 46 A), como su correlación con el intercambio iónico experimentado por el electrodo (señal de PBD, 46 B). La forma de la curva deflectométrica obtenida a esta velocidad de barrido más baja ($5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), permite pensar que el efecto responsable en gran medida del comportamiento observado en la Figura 45 (desfasaje en los potenciales de carga mínima, durante los barridos de potencial) es el de un retardo en la señal. Dado que la pendiente negativa está asociada a la expulsión de iones, se puede deducir que durante la primera fase del barrido de potencial, es decir desde $0,2 \text{ V}$ hasta aproximadamente $0,7 \text{ V}$, ocurre una expulsión de iones desde el electrodo, mientras que en el tramo restante (desde $0,7$ hasta $1,0 \text{ V}$) el electrodo revierte esta tendencia y comienza a tomar iones nuevamente. Un punto interesante a destacar es la diferencia en los potenciales a los que se observa el mínimo de la deflexión, cuando se compara con la respuesta en KCl.

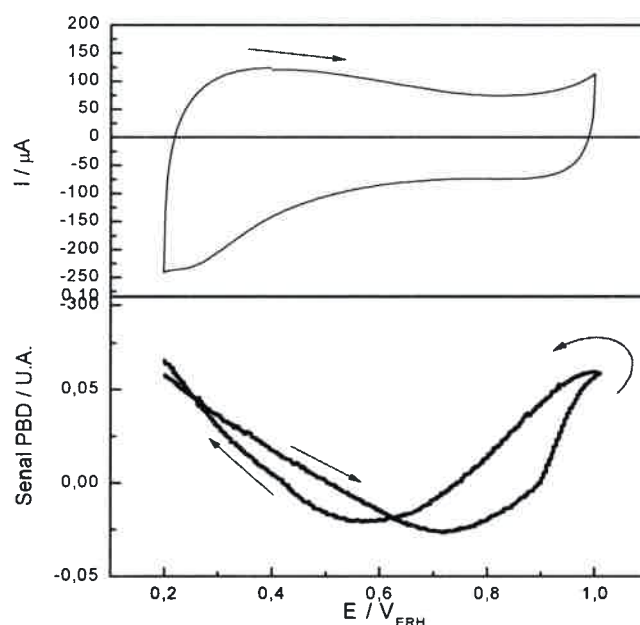


Figura 46. Señal de PBD registrada durante el barrido de potencial para el carbón sintetizado; a una velocidad de barrido $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución de H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$.

Los desplazamientos del mínimo hacia valores más positivos sugieren que el potencial de carga mínima se ha desplazado. El sentido del desplazamiento es concordante con la menor tendencia del SO_4^{2-} a adsorberse sobre el carbón cuando se compara con el anión I^- . Un comportamiento similar ya se ha observado con anterioridad para la serie iones I^- ; Cl^- ; F^{-137} .

No obstante las diferencias observadas en ambos barridos de potencial, se puede inferir que el potencial de carga mínima en estos electrodos porosos está situado entre dos valores de potencial, es decir entre 0,60 y 0,70 V.

Del análisis general de los resultados obtenidos y de los datos presentes en la literatura surgen una serie de incógnitas a estudiar. La primera incógnita y más interesante, es el origen del fenómeno de histéresis en la respuesta deflectométrica de los carbonos evaluados en medio ácido y en medio neutro. Por otra parte podemos decir que uno de los fenómenos más notorios observados, es el desplazamiento de los valores de potencial mínimo, durante los barridos en sentido positivo y negativo, lejos de atenuarse con un descenso de la velocidad de barrido (efecto que podría ser atribuido a fenómenos cinéticos), la histéresis se agudiza aún más.

De acuerdo con lo mencionado en los párrafos anteriores, los datos obtenidos resultan interesantes teniendo en cuenta que, no existen registros previos de sistemas similares estudiados en nuestro grupo o fuera de él, que muestren un comportamiento de estas características. Por otro lado destacamos que a partir de las medidas de capacitancia obtenidas, podemos concluir que se trata de un material de elevada área accesible para los procesos electroquímicos, sin embargo es necesario destacar la importancia del tipo de poros y su distribución en la matriz, para que toda esta área sea accesible.

Los valores de área superficial obtenidos mediante voltamperometría cíclica, resultaron prometedores e interesantes y este hecho motivó la necesidad de realizar una caracterización superficial por adsorción de gases¹⁴⁰.

Los ensayos realizados sobre la muestra de carbono indican que el área superficial obtenida por BET no excede los 100 m²/g. Sin embargo, este valor es incongruente con las capacidades medidas por técnicas electroquímicas ya que implicarían valores de capacidad específica superiores a 200 $\mu\text{F cm}^{-2}$. La presencia de grandes cantidades de microporos de muy bajo tamaño podría ser la causa de tales discrepancias y, posiblemente, del fenómeno de histéresis observado. Valores

anormalmente altos de capacidad en sistemas microporosos ya han sido reportados por Walcarius y col. 2013¹³, aunque, no precisamente para materiales de carbono.

Finalmente, debido a la importancia que tienen los procesos de intercambio iónico⁹² y de masa en general, sobre los métodos de detección electroquímicos, en el siguiente apartado (VI.3.2.) se profundizará el estudio de los sistema sintetizados a fines de entender las causas de los fenómenos observados durante los experimentos de VC y de PBD.

VI.3.2. CRONODEFLECTOMETRÍA EN MATERIALES POROSOS DE CARBONO

Teniendo en cuenta la necesidad de conocer los fenómenos que tienen lugar en la superficie de este material; la técnica de voltamperometría deflectométrica muestra múltiples ventajas, por lo tanto fue empleada con el objetivo de entender el intercambio iónico entre el material poroso de carbono y los diferentes medios electrolíticos en los que fue evaluado, así como también resultó de gran interés la estimación de otros parámetros fisicoquímicos fundamentales. Sin embargo para lograr un mejor entendimiento del comportamiento del carbono poroso sintetizado (tamaño de poros 400 nm) y comprobar la posible influencia de la presencia de microporos en la estructura, fueron realizados experimentos mediante cronodeflectometría, con la cual además se podrá elucidar si se trata de un proceso continuo o no.

Teniendo en cuenta que un *proceso continuo* es aquel en el cual una sustancia soluble se produce, consume o transforma en forma continua; el único gradiente de concentración a considerar, es el del electrólito binario. Esto se debe a que el electrólito cambiará su concentración por difusión y migración pero en un electrólito binario ambas están vinculadas por el mantenimiento local de la electroneutralidad de tal forma que el coeficiente de difusión que gobierna el transporte será el del electrólito y no el de uno de los iones¹⁴¹.

Las mediciones fueron realizadas a un potencial de 0,1 V (antes del potencial de carga cero - PCZ) ver Figura 47. Cabe resaltar que el PCZ es el potencial en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas, de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es igual a cero.^{139a}

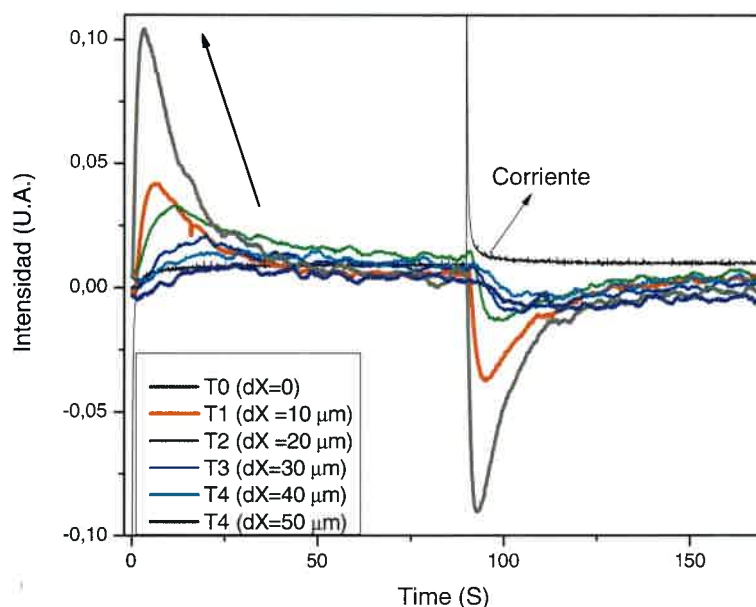


Figura 47. Cronodeflectograma para un salto de potencial de 0,10 V de una muestra carbón poroso sintetizado (400 nm) en solución de KCl 0,1 M.

El intercambio iónico experimentado por el electrodo puede ser observado en la señal de PBD^{139b} en la Figura 47, donde además se puede observar el comportamiento del electrodo a diferentes distancias (el haz del láser se aleja controlada e intencionalmente del electrodo), en este caso se muestra una señal, la cual presenta un máximo de intensidad (0,13 U. A.) que disminuye a medida que la distancia electrodo – haz laser aumenta.

El gráfico de la Figura 48, consiste en una ampliación del gráfico de la Figura 47.

En el cronodeflectograma puede observarse como disminuyen los valores de intensidad, a medida que el electrodo se va alejando del haz de prueba, a partir de los datos obtenidos puede calcularse el valor del coeficiente de difusión.

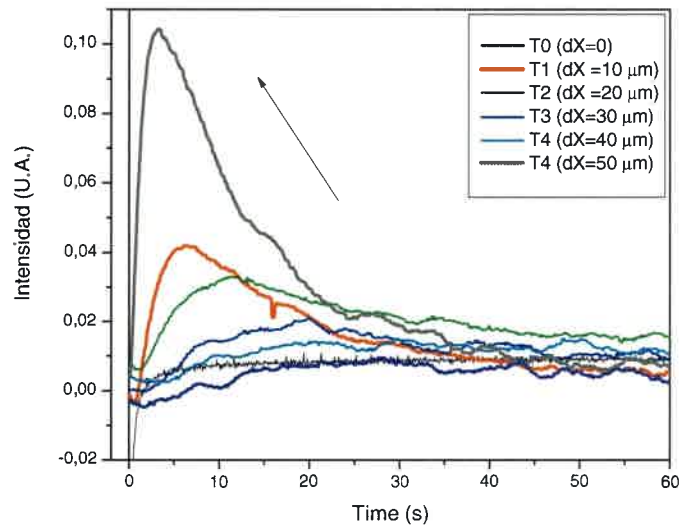


Figura 48. Cronodeflectograma para un salto de potencial de 0,1 V (Vs Ag/AgCl) de una muestra carbón poroso sintetizado (400 nm) en - KCl 0,1 M

Teniendo en cuenta que la solución de las ecuaciones de transporte de masa da una ecuación que gobierna el perfil de concentración, de acuerdo con la Ecuación 36:

$$C_{(x,t)} = C_o \operatorname{erf}\left(\frac{X}{\sqrt{4Dot}}\right)$$

Ecuación 36

El gradiente de concentración es la derivada de la concentración con respecto a la distancia x (ver Ecuación 37).

$$\theta_{(x,t)} = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right) \left(\frac{C_o}{\sqrt{\pi Dot}}\right) e^{-x^2 / 4Dot}$$

Ecuación 37

Entonces la señal PBD será el producto del gradiente por los factores ópticos según la Ecuación 38.

$$\theta_{(x,t)} = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C} \right) \frac{C_s}{\sqrt{\pi D t}} \frac{z}{2 D \theta t} e^{-x^2 / 4 D \theta t}$$

Ecuación 38

Simulando los datos mediante estas ecuaciones se obtendrían gráficos de cronodectometría, similares a los obtenidos en la Figura 48 y usando la

Ecuación 37, como función del tiempo para diferentes distancias, se observa como la señal presenta un máximo que depende de la distancia.

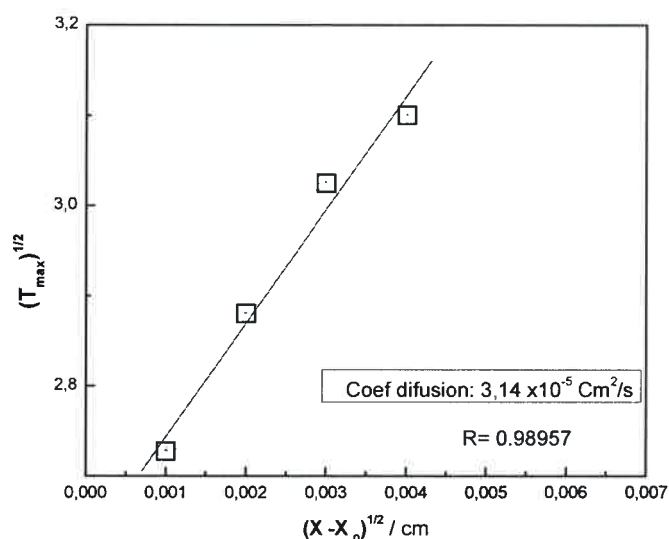


Figura 49. Gráfica para la estimación del coeficiente de difusión, medidas realizadas antes de alcanzar el potencial de carga cero (Tiempo máximo^{1/2} Vs la distancia del electrodo respecto al haz de prueba)

En las gráficas de la Figura 49 y la Figura 49, se muestra la estimación del coeficiente de difusión para los datos tomados a un potencial de 0,1 V de acuerdo con la Ecuación 39.

$$\sqrt{t_{\max}} x = (x - x_o) / \sqrt{2D}$$

Ecuación 39

Los coeficientes de difusión (D) de electrólitos binarios pueden ser calculados mediante la técnica de cronodeflectometría^{93,142} aplicando la Ecuación 39. Conociendo entonces la posición inicial del haz (x_o), el valor del coeficiente de difusión $D = 3,14 \times 10^{-5}$ cm²/s fue calculado.

Las mediciones de cronodeflectometría fueron realizadas luego de que el sistema sobrepasara el potencial de carga cero, en este caso los pulsos fueron realizados a 0,9 V, los cuales se observan en la Figura 50.

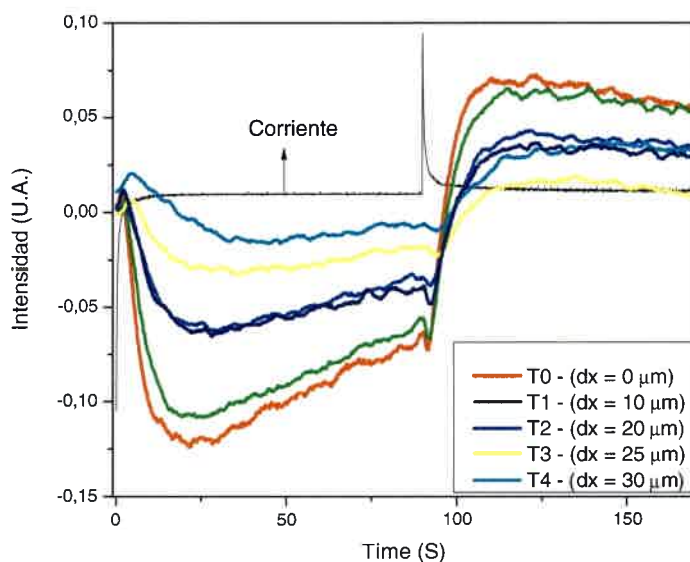


Figura 50. Cronodeflectograma para un salto de potencial de 0,9 V (Vs Ag/AgCl) de una muestra carbón poroso sintetizado (400 nm) en KCl 0,1 M (medio electrolítico) a diferentes distancias haz – electrodo.

En este caso también puede observarse como disminuyen los valores de intensidad, a medida que el electrodo se va alejando del haz de prueba y presenta un máximo valor de intensidad en un valor de tiempo, que depende de la distancia del haz - electrodo.

Por otro lado en la gráfica de la Figura 51, se muestra una ampliación de la cronodeflectometría para un único pulso, en el cual se puede apreciar mejor la disminución del máximo de la intensidad a medida que aumenta la distancia de separación entre el electrodo y el haz del laser, este fenómeno también se presenta en los experimentos realizados a potenciales menores (0,1 V), es decir antes del potencial de carga cero.

Este experimento fue realizado con el objetivo de conocer el comportamiento del electrodo de carbono poroso (400 nm), antes y después del potencial de carga cero, y de esta manera tener una idea de la influencia de los microporos presentes en la pared del material en el comportamiento electroquímico del mismo. Además evaluar la posible utilización de este material con fines electroanalíticos entre otras aplicaciones¹⁴³.

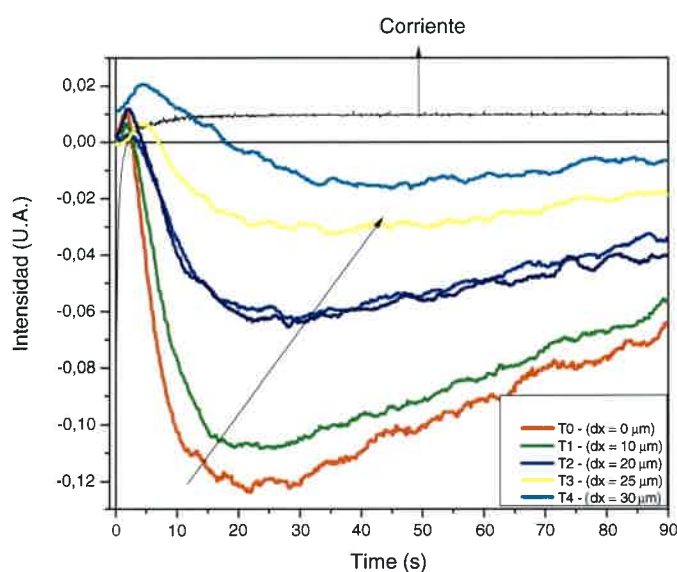


Figura 51. Cronodeflectograma para un salto de potencial de 0,9 V (Vs Ag/AgCl) de una muestra carbón poroso sintetizado (400 nm) en KCl 0,1 M (medio electrolítico) a diferentes distancias haz – electrodo.

Teniendo en cuenta lo anteriormente descrito sabemos que la solución de las ecuaciones de transporte de masa como en el caso anterior, da una ecuación que gobierna el perfil de concentración:

$$C_{(x,t)} = C_o \operatorname{erf}\left(\frac{X}{\sqrt{4Dot}}\right)$$

Ecuación 36

El gradiente de concentración es la derivada de la concentración con respecto a la distancia x y se expresa según la Ecuación 37.

$$\theta_{(x,t)} = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right) \left(\frac{C_o}{\sqrt{\pi Dot}}\right) e^{-x^2 / 4Dot}$$

Ecuación 37

Entonces la señal PBD será el producto del gradiente por los factores ópticos

$$\theta_{(x,t)} = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right) \frac{C_s}{\sqrt{\pi Dt}} \frac{z}{2Dot} e^{-x^2 / 4Dot}$$

Ecuación 38

Por lo tanto la estimación del coeficiente de difusión para los datos tomados a un potencial de 0,9 V, fue calculado mediante la Ecuación 39, este caso $D = 2,58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

$$\sqrt{t_{\max} x} = (x - x_o) / \sqrt{2D}$$

Ecuación 39

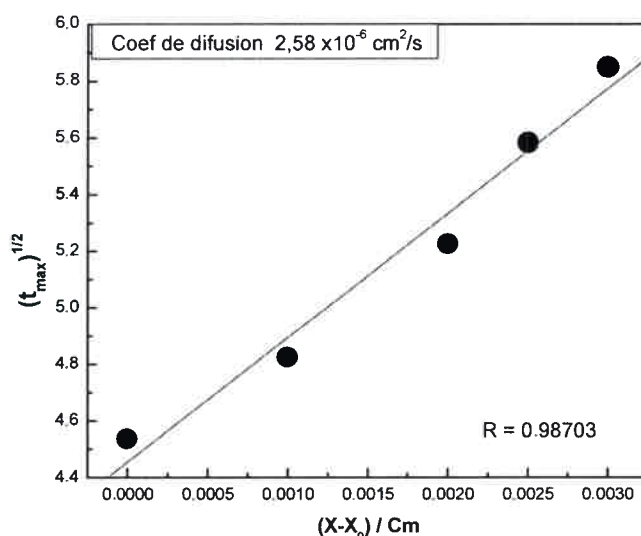


Figura 52. Gráfica para la estimación del coeficiente de difusión, medidas realizadas después de alcanzar el potencial de carga cero (Tiempo máximo^{1/2} Vs la distancia del electrodo respecto al haz de prueba)

Teniendo en cuenta los experimentos anteriores y con el objetivo de comprender el comportamiento dinámico del sistema, la señal de PBD es monitoreada durante un tiempo, después que el potencial es aplicado entre 0,0 V y 0,9 V versus un electrodo de referencia de Ag /AgCl (Ver

Figura 53, proceso simulado).

En la

Figura 53 se puede observar la simulación de un experimento de cronodeflectometría para un carbono poroso sintetizado (CP400) en KCl 0,1 M.

Es necesario tener en cuenta que el perfil de cronodectometría (

Figura 53) está ajustado de acuerdo con un proceso discontinuo, ya que la longitud del poro en el material de carbono es lo suficientemente pequeña como para permitir el cargado de la doble capa eléctrica en un tiempo relativamente pequeño en comparación con el lapso de tiempo de la medición (> 16 s aproximadamente).

En la señal cronodectométrica es posible observar la aparición de un prepico (antes de 1 s); una posible explicación es el hecho de que, en el interior del poro es más rápido para disociar agua y adsorber OH^- , en lugar de arrastrar Cl^- de la solución, debido a que los protones son capaces de difundir más rápidos ($D = 8,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que los Cl^- ($D = 1,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)¹⁴⁴.

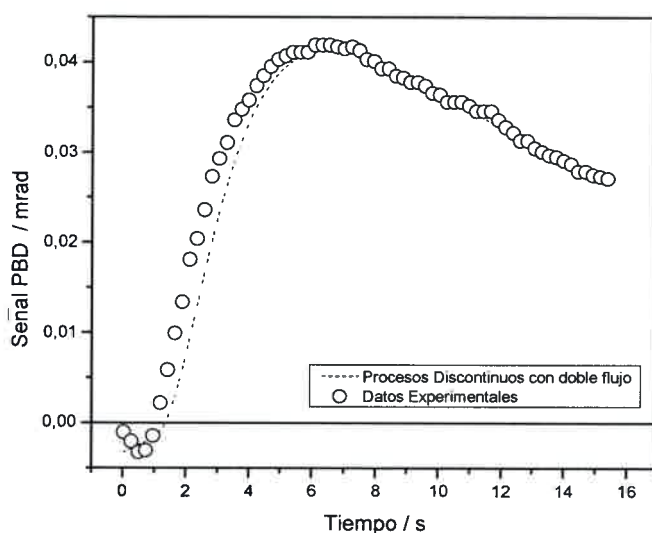
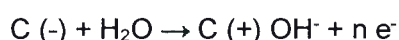


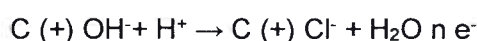
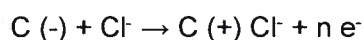
Figura 53. Cronodectometría de Carbono Poroso en 0,1 KCl. Pulso realizado entre 0 – 0,9 V vs Ag/AgCl. La línea punteada - simulación utilizando dos procesos discontinuos de sentido contrario. Distancia haz / electrodo = 100 mm. $D_1 = 2,58 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_2 = 3,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. $C_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. $C_2 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

De esta manera podemos decir que a tiempos cortos, el agua se disocia y los OH⁻ son adsorbidos, mientras que los H⁺ son expulsados creando un contraflujo de aniones consumidos, por ejemplo se tiene que a:

- *Tiempos cortos*



- *Tiempos largos*



En este caso podemos decir que el proceso de doble capa eléctrica podría mostrar solamente un intercambio iónico; por ejemplo: Cl⁻

Donde C (-) representa el carbono a potenciales más negativos que el potencial de la carga mínima (PMC) y C (+) representa el carbono a potenciales más positivos que el PMC. En este caso, solamente un pico estará presente (

Figura 53).

El fenómeno anteriormente descrito se puede observar en la figura anterior como un prepico en la señal cronodectométrica. En el interior del poro se asume, que el pH local es probablemente mayor que el pH en el seno de la solución.

Por lo tanto en tiempos más largos, se absorben los aniones, los iones OH⁻ se desorben y los protones se insertan haciendo que el pH interno sea igual al pH externo. Este pH local podría afectar la química de la solución y / o electroquímica del analito y deben tenerse en cuenta al utilizar electrodos porosos (con microporosidad).

Los coeficientes de difusión utilizados para la simulación (

Figura 53), corresponden al coeficiente de difusión binaria de KCl (pico principal) y HCl (prepico) ya que en un electrolito binario como KCl, el mantenimiento de la electroneutralidad enlaza la transferencia de masa de los aniones y cationes¹⁴⁵.

Teniendo en cuenta que las corrientes capacitivas y faradaicas juegan un papel importante en los fenómenos que tiene lugar en el electrodo, en el gráfico de la

Figura 54, se pueden observar estas corrientes después de la aplicación de un pulso potencial al electrodo poroso, en este caso el valor del coeficiente de difusión fue $D_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

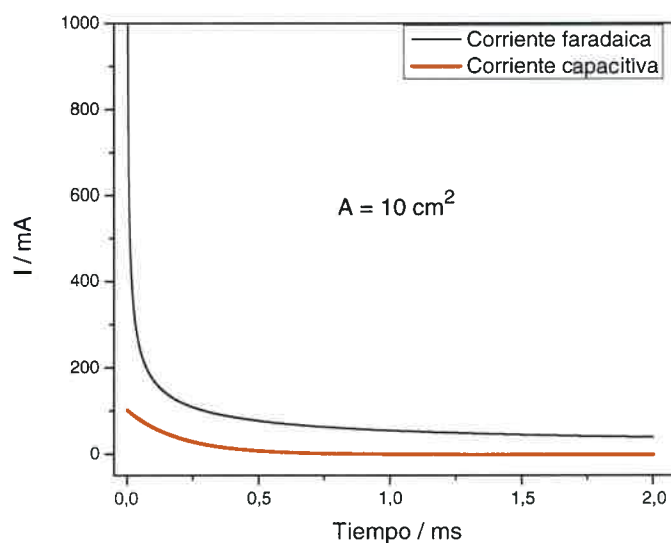


Figura 54. Corriente capacitiva y faradaica calculada después de la aplicación de un pulso E al electrodo. $DE = 0,1 \text{ V}$, $C_{d_{sp}} = 20 \text{ mF}/\text{cm}^2$, $D_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $C_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $n=1$).

Por otra parte es necesario destacar, que aún no está bien estudiado el comportamiento electroquímico de sistemas nanoconfinados y por tanto para una mejor comprensión, se requieren estudios de mayor complejidad que permitan corroborar las

hipótesis planteadas. Sin embargo, es interesante estudiar este tipo de electrodos con macro y micro porosidad, con el objetivo de comprender la naturaleza de los fenómenos presentes y de esta manera aprovechar las múltiples ventajas que este tipo de materiales ofrecen.

Por último a manera de conclusión, podemos decir que los datos de PBD sugieren que el transporte de iones en el electrodo de carbono poroso (macro-microporoso) se produce en un proceso continuo. Además puede pensarse que los iones tienden a moverse en el interior de los microporos para compensar la carga dentro de la matriz porosa. No obstante, la diferencia más notable surge como consecuencia de la difusión restringida dentro de la matriz porosa, que tal como sugieren los datos mostrados aquí, es capaz de forzar cambios locales de pH a partir de la disociación de las moléculas de agua para compensar los balances de carga originados por el cambio en el potencial del electrodo.

VI.4. DETECCIÓN DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE Fe_3O_4 MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Una vez caracterizada la matriz de carbono se procedió a soportar catalizadores capaces oxidar electroquímicamente al arsénico. Un sistema de gran interés resultan ser las nanopartículas de magnetita, por sus propiedades paramagnéticas, baja toxicidad y por su fácil proceso de síntesis¹⁴⁶.

Las nanopartículas de magnetita (óxido de hierro - Fe_3O_4), fueron evaluadas inicialmente sin que fueran soportadas en la matriz de carbono poroso, por lo tanto fueron depositadas sobre un electrodo circular de carbono vítreo. En este caso las medidas electroquímicas fueron realizadas empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrolito cloruro de potasio (KCl) 0,01 M, con el objetivo de evitar la conversión de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) a maghemita (Fe_2O_3) su estado oxidado.

En la Figura 55 se puede observar la voltamperometría cíclica del electrodo de carbono vítreo (blanco) en una solución de KCl 0,01 M, sin carga de nanopartículas de óxido de hierro en su superficie (línea discontinua). El voltamperograma obtenido es característico de un sistema capacitivo.

La modificación de la superficie de carbón con nanopartículas de óxido de hierro se realizó depositando 10 μl de una tinta acuosa de nanopartículas de magnetita dispersas en 1 ml de agua y 15 μl de Nafion (polielectrólito).

El voltamperograma de la Figura 55 muestra el comportamiento de las nanopartículas de magnetita sobre el electrodo de carbono vítreo (línea continua); Durante el barrido de potencial anódico se puede observar la presencia de un pequeño pico de corriente anódica alrededor de los 0,25 V respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl, que corresponde a la oxidación de las nanopartículas de Fe_3O_4 sobre la superficie del electrodo¹⁴⁷.

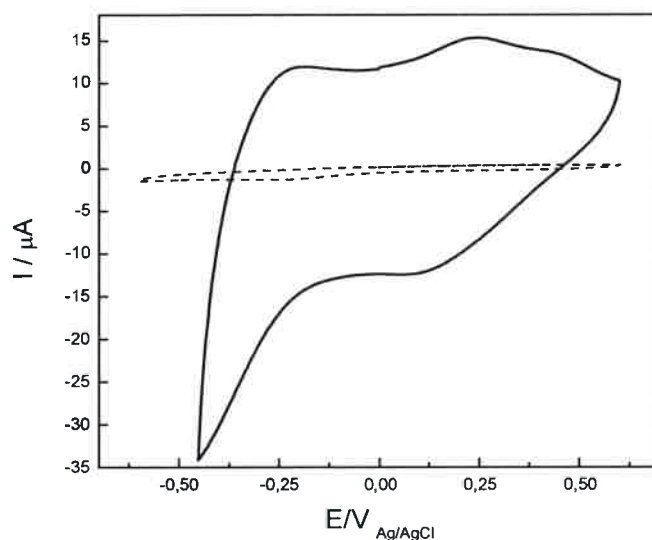


Figura 55. Voltamperometría cíclica de electrodos de carbono vítreo desnudo (línea discontinua) y modificado con NP Fe_3O_4 (línea continua); en KCl 0,01 M. Velocidad de barrido 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Vs Ag/AgCl.

El cambio observado en el voltamperograma de las nanopartículas de óxido de hierro (Figura 55), con respecto al del electrodo de carbono vítreo desnudo demuestra el aumento en la corriente por la presencia del Fe_3O_4 en el sistema, sin embargo los

procesos faradaicos siguen siendo de poca magnitud cuando se comparan con el cargado de la doble capa eléctrica en la interface electrodo/electrolito.

El aumento en los valores de corriente puede indicar además un área superficial mayor, la cual estaría dada por la contribución de las nanopartículas de óxido de hierro, además se observa durante el barrido de potencial en sentido negativo la presencia de un pequeño pico de reducción alrededor de 0,15 V.

Por otra parte; con el objetivo de evaluar la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de magnetita sobre la oxidación de arsénico (As III) y teniendo en cuenta la afinidad de este elemento por la superficie del óxido de hierro, fueron realizadas voltamperometrías cíclicas como se muestra en la Figura 56, en presencia de 300 ppm de arsénico (As III).

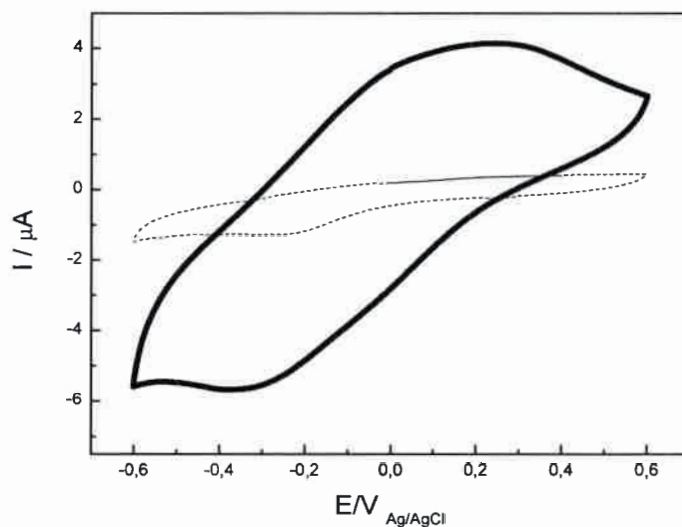


Figura 56. Voltamperometría cíclica de electrodos de carbono vítreo desnudo (línea discontinua) y modificado con NP Fe_3O_4 (línea continua); en KCl 0,01 M y 300 ppm de As (III). Velocidad de barrido 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. E referencia Ag/AgCl.

Las voltamperometrías cíclicas fueron realizadas en una solución de cloruro de potasio (KCl) 0,01 M que contenía una 300 ppm de arsénico- As (III). Durante los experimentos se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl.

Dado a que el arsénico se adsorbe específicamente sobre la superficie de las nanopartículas de magnetita¹⁴⁸, se procedió a evaluar el comportamiento electroquímico de las nanopartículas en presencia de arsénico, mediante la técnica de voltamperometría cíclica (ver Figura 56).

En el voltamperograma de la Figura 56, se observa un incremento en la corriente resultante para el electrodo modificado con la magnetita en presencia del As (III), en comparación con la corriente obtenida por el electrodo de carbono vítreo desnudo en presencia del mismo analito. Este comportamiento estaría relacionado con los procesos de oxidación y la posterior reducción del arsénico [As (III)] en presencia del catalizador, luego del barrido de potencial aplicado. Por otra parte podemos observar además como la corriente obtenida en ausencia de arsénico (línea discontinua) es menor que la del electrodo modificado, lo confirma la actividad catalítica de las nanopartículas de óxido de hierro para la reacción de oxidación del arsénico (As III)¹⁴⁹.

Un pequeño pico de corriente catódica aparece en el barrido de potencial negativo alrededor de $-0,35$ V aproximadamente, lo que indicaría probablemente la reducción del arsenito a arsénico elemental, sin embargo este fenómeno es reportado a un potencial de $-0,15$ V por A. Kumar Mishra y *col.* 2010⁷⁵.

Las formas casi rectangulares de los voltamperogramas cíclicos en cada uno de los casos en que fue evaluado el sistema, sugiere el cargado de la doble capa eléctrica en la interfaz electrodo – electrolito y esta acumulación de carga estaría infiriendo en la apreciación de las corrientes faradaicas (fenómenos redox) que tienen lugar durante la aplicación del potencial, en otras palabras el cargado de la doble capa eléctrica enmascara las reacciones faradaicas de interés.

Por otra parte al comparar las corrientes obtenidas con los electrodos modificados con nanopartículas de Fe_3O_4 en presencia y en ausencia As (III), se observa que las corrientes en ausencia de As (III), resultan mayores que en presencia del mismo analito, lo cual estaría relacionado con pérdida del área electroquímica debido al desprendimiento

de las nanopartículas del óxido de hierro durante los experimentos, lo cual fue corroborado al realizar al comparar las corrientes del electrodo antes y después de los experimentos de oxidación de arsénico.

VI.4.1. DETECCIÓN DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE Fe_3O_4 MEDIANTE VOLTAMPEROMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (DVP)

El electrodo de carbono vítreo modificado con nanopartículas de óxido de hierro¹⁴⁶ fue evaluado mediante la técnica de voltamperometría de pulso diferencial, en presencia de 300 ppm de As (III), los experimentos fueron realizados desde un potencial negativo cercano a -0,45 hasta 0,6 V, frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

La estandarización de esta técnica de pulso (DPV) permitirá analizar más detalladamente la actividad electrocatalítica de los materiales empleados como catalizadores, en este caso el óxido de hierro soportado en la matriz de carbono poroso sintetizado anteriormente; teniendo en cuenta el gran área superficial que posee lo hace atractivo desde el punto de vista de una posible mejora de los límites de detección. Sin embargo, esta elevada área superficial se traduce en una capacidad electroquímica diferencial muy elevada (130 Fg^{-1}), con lo cual las corrientes faradaicas resultantes de los fenómenos catalíticos pueden verse enmascaradas; debido a estos inconvenientes la DPV se perfila como una técnica útil para la eliminación de la doble capa (ver [Figura 57](#)).

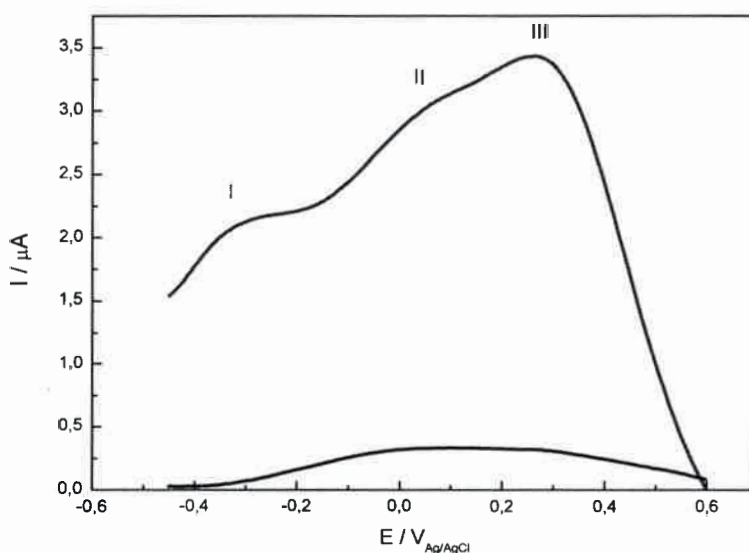


Figura 57. Voltamperometría de pulso diferencial (DPV_{Oxi}) electrodo de carbono vítreo modificado con NP de Fe₃O₄ en presencia de 300 ppm de As III (Línea Roja) y en ausencia (Línea Negra), velocidad de barrido 20 mV.s⁻¹.

La respuesta en corriente obtenida durante el experimento se muestra en la Figura 57. La línea roja corresponde a la oxidación del arsénico [As (III)] en presencia de NP de Fe₃O₄ como catalizador, en dicho voltamperograma se pueden observar 3 picos a distintos potenciales.

Pico I → - 0,314 V, **Pico II** → 0,050 V y **Pico III** → 0,257 V

Estos picos estarían relacionados con los procesos de oxidación del arsénico sobre la superficie de la nanopartícula de Fe₃O₄. El pico III observado a 0,25 V correspondería específicamente a la oxidación de As (III) a As (V) ¹⁵⁰.

En la

Figura 58 se observa el voltamperograma obtenido durante el barrido de potencial negativo. Este experimento fue llevado a cabo luego de haber realizado la oxidación del arsénico sobre la superficie del electrodo modificado.

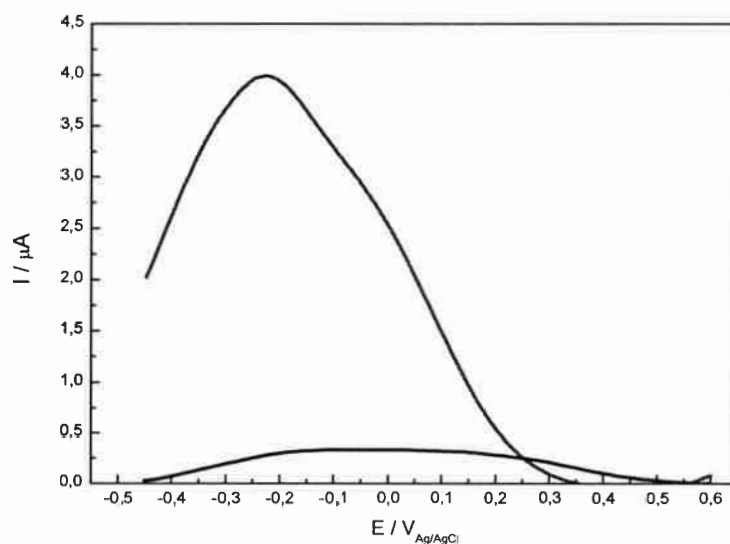


Figura 58. Voltamperometría de pulso diferencial (DPV_{Red}) electrodo de carbono vítreo modificado con NP de Fe₃O₄ en presencia de 300 ppm de NaHAsO₃ (Línea Roja) y en ausencia (Línea Negra), velocidad de barrido 20 mV.S⁻¹.

Comparando las respuestas obtenidas durante los barridos de potencial, positivo y negativo, se observa un incremento en la corriente durante el barrido negativo, este comportamiento está relacionado con la reducción del óxido de hierro presente en el electrodo (ver Figura 59).

Teniendo en cuenta que los resultados obtenidos mediante la utilización de electrodos modificados con NPs de Fe₃O₄, para la oxidación electroquímica de arsénico, no fueron los esperados debido a las bajas corrientes obtenidas, se procedió a experimentar con distintos catalizadores nano-estructurados. Sin embargo el poco éxito de la magnetita en este caso, se debe probablemente al desprendimiento del catalizador durante los experimentos como consecuencia de la poca adhesión de las nanopartículas en la superficie del electrodo.

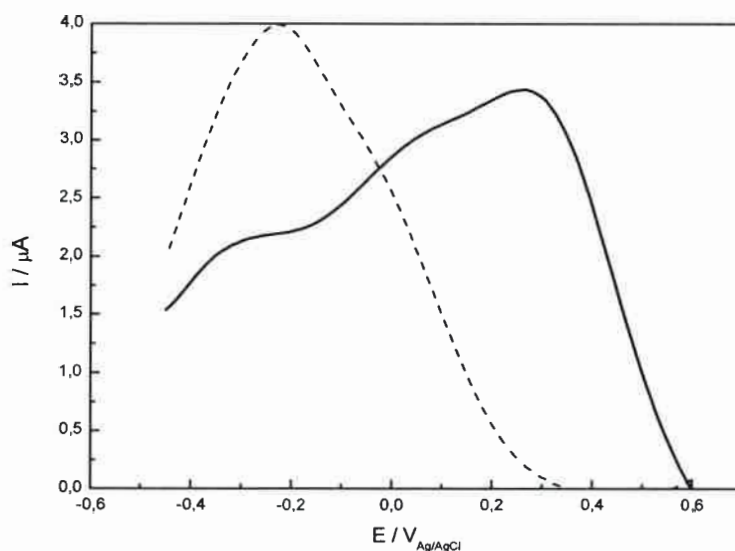


Figura 59. Voltamperometría de pulso diferencial electrodo de carbono vítreo modificado con NP de Fe₃O₄ en presencia de 300 ppm de As (III). Línea continua –oxidación y Línea discontinua –reducción. Velocidad de barrido 20 mV.s⁻¹

Además otros fenómenos pueden estar involucrados en este comportamiento, como por ejemplo posibles cambios en el estado de oxidación del catalizador (de Fe₃O₄ a

Fe₂O₃) por influencia de las condiciones experimentales tales como el pH y la presencia de oxígeno en la solución. Así como también por influencia del nafion (*Politetrafluoroetileno sulfonado- usado frecuentemente como electrolito sólido de intercambio protónico*¹⁵¹), que es empleado para soportar las nanopartículas sobre el electrodo.

VI.4.2. ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO SOBRE ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO

La voltamperometría cíclica se ha constituido en una buena técnica para depositar películas delgadas con buena morfología y bien adheridas sobre un sustrato conductor, es por ello que esta técnica se utilizó en la modificación de los distintos electrodos estudiados en la presente tesis.

La deposición de las películas de óxido de cobalto fue realizada a partir de la solución de Co²⁺ (0,01 M de CoCl₂ en 0,1 M de CH₃COONa) y fue llevada a cabo sobre un electrodo de carbono vítreo previamente pulido. En la [Figura 60](#) se muestra la electrodeposición de la película de óxido de cobalto sobre el electrodo de carbono. Los ciclos de crecimiento fueron realizados en una ventana de potencial comprendida entre -0,4 y 1,0 V frente a un electrodo de referencia Ag/AgCl. La velocidad de barrido empleada para este experimento fue de 100 mVs⁻¹. En dicho voltamperograma puede observarse un incremento en la corriente durante cada ciclo aplicado, lo cual indica la deposición de una capa de óxido electroactivo¹⁵², en este caso correspondiente al óxido de cobalto.

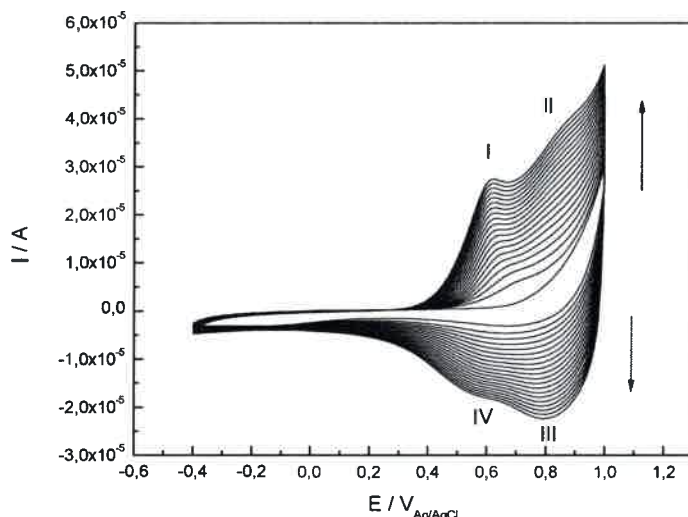
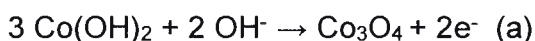


Figura 60. Voltamperometrías cíclicas sucesivas de un electrodo de carbono vítreo durante el crecimiento del film de óxido de cobalto. Solución 0,01 M de CoCl_2 + 0,1 M de CH_3COONa . (pH 7,5) Velocidad de barrido 100 mVs^{-1} . E de referencia Ag/AgCl

En la Figura 60, dos picos anódicos pueden observarse durante el barrido de potencial en sentido positivo; uno a 0,6 V y el otro a 0,9 V (picos I y II) Vs Ag/AgCl .

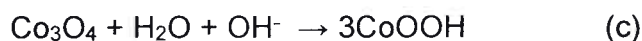
Los cuales corresponden probablemente a las cuplas redox $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ y $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{IV}}$ respectivamente. Las películas o films de oxihidróxidos se depositan sobre el electrodo por la oxidación los iones de Co^{II} a especies de Co^{III} y se produce probablemente de CoOOH^{153} , el cual es insoluble al pH de trabajo¹⁵².

El pico I corresponde a la formación de Co_3O_4 siguiendo la siguiente reacción¹⁵⁴ :



La aparición del otro pico alrededor de 0,9 V estaría asignado a la formación de oxihidróxido de cobalto (CoOOH) como resultado de la oxidación del hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$) o del óxido de cobalto (Co_3O_4) previamente formado.





Los picos de corrientes obtenidos durante el barrido de potencial positivo (pico III y IV en la Figura 60) a 0,8 V y 0,55 V, corresponden a la reducción del oxihidróxido de cobalto (CoOOH) a hidróxido de cobalto (Co(OH)₂) u óxido de cobalto (Co₃O₄)².

Una vez realizado el proceso de crecimiento de las películas (formadas por nanopartículas ver [Figura 63](#)) de óxido de cobalto durante 20, 15, 10, 5 y 3 ciclos, se procedió a comprobar mediante voltamperometría cíclica, la presencia de las diferentes especies de óxidos de cobalto formadas mediante la aplicación de potencial. Las voltamperometrías para corroborar la presencia de dichos óxidos se llevó a cabo en una solución alcalina (libre de cobalto).

En la

Figura 61 se pueden observar los voltamperogramas cíclicos, que corresponden a diferentes números de ciclos de electrodeposición de la película de óxido, en el caso de la línea negra (mayor corriente) corresponde a 20 ciclos, mientras la línea roja corresponde a 5 ciclos, lo cual sugiere que a mayor número de ciclos, mayores corrientes son obtenidas lo que indicaría una película electroactiva de mayor espesor y por consiguiente una mayor área electroquímicamente activa.

Este experimento fue realizado con el objetivo de comprobar la presencia de los diferentes óxidos de cobalto generados durante la electrodeposición de la película, los cuales son los responsables de la actividad catalítica sobre el arsénico.

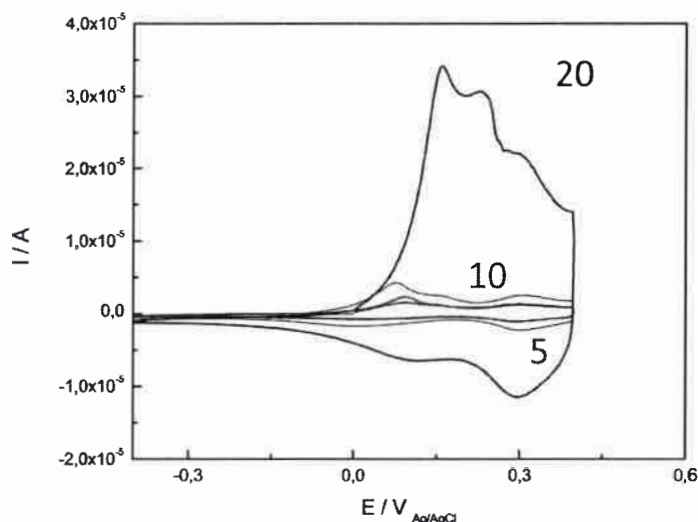


Figura 61. Voltamperometría cíclica realizada a los electrodos de carbono vítreo modificados con películas (formadas por nanopartículas) electrodepositadas de óxido de cobalto, en KOH 0,1 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Electrodo de referencia Ag/AgCl

En los voltamperogramas de la

Figura **61**, se puede observar que los picos obtenidos corresponden a la formación de la capa o película nanoparticulada de óxido de cobalto sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo, dichos voltamperogramas son muy similares a los descritos en la literatura para este tipo de sistemas^{155,156}.

Pueden observarse tres picos de oxidación durante el barrido de potencial positivo situado a 0,15, 0,23 y 0,31V, los mismos pueden ser atribuidos a la conversión entre cuatro diferentes óxidos de cobalto, por ejemplo: $\text{Co}(\text{OH})_2$ y Co_3O_4 , CoOOH y CoO_2 cuando el electrodo es ciclado hasta 0,6 V frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl, estas especies son estables a pH 13¹⁵⁷. Durante el barrido de potencial en sentido negativo, dos picos de reducción son observados en 0,3 y 0,1 V, los cuales corresponderían a la reducción de diversas especies de óxido de cobalto formadas, durante el barrido de potencial positivo.

- CUANTIFICACIÓN DEL CUBRIMIENTO SUPERFICIAL DEL ÓXIDO DE COBALTO SOBRE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO

El cubrimiento superficial (Γ) de óxido de cobalto se calculó mediante la integración del segundo pico de reducción observado durante el barrido de potencial negativo (Ver [Figura 62](#)).

Las voltamperometrías cíclicas para la cuantificación de Γ fueron realizadas en una solución de KOH 0,1 M; este procedimiento fue realizado para cada uno de los electrodos modificados con diferentes números ciclos de electrodeposición.

Por otra parte el denominado pico II a partir del cual se llevó a cabo el cálculo de Γ , corresponde a la conversión de Co_3O_4 a CoOOH , según literatura.¹⁵⁸

El cálculo fue realizado mediante la Ecuación 40:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}$$

Ecuación 40

Donde Γ es la cobertura media de la superficie de hidróxido de cobalto depositada sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$), n el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A el área del electrodo (cm^2) y Q la cantidad de carga (C).

En el gráfico de la Figura 62 es posible observar el incremento de la cobertura superficial (Γ), de acuerdo con el número de ciclos aplicados durante la generación del óxido. Sin embargo este fenómeno muestra una dependencia no lineal, entre la carga de catalizador electrodepositada y el número de ciclos aplicados.

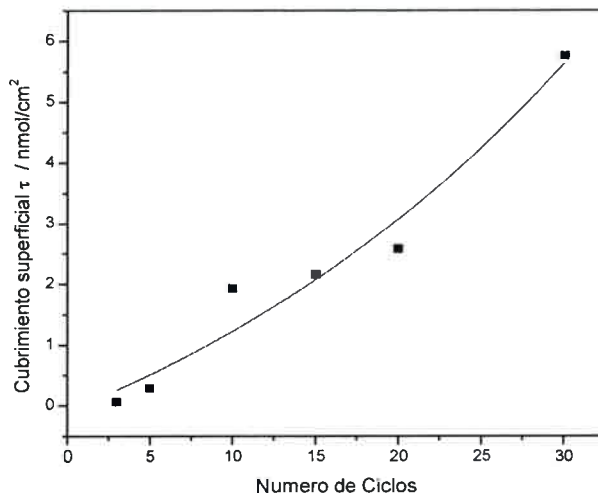


Figura 62. Concentración superficial de la película de óxido de cobalto electrodepositado Vs el número de ciclos aplicados durante el proceso de electrodeposición a 100mVs⁻¹.

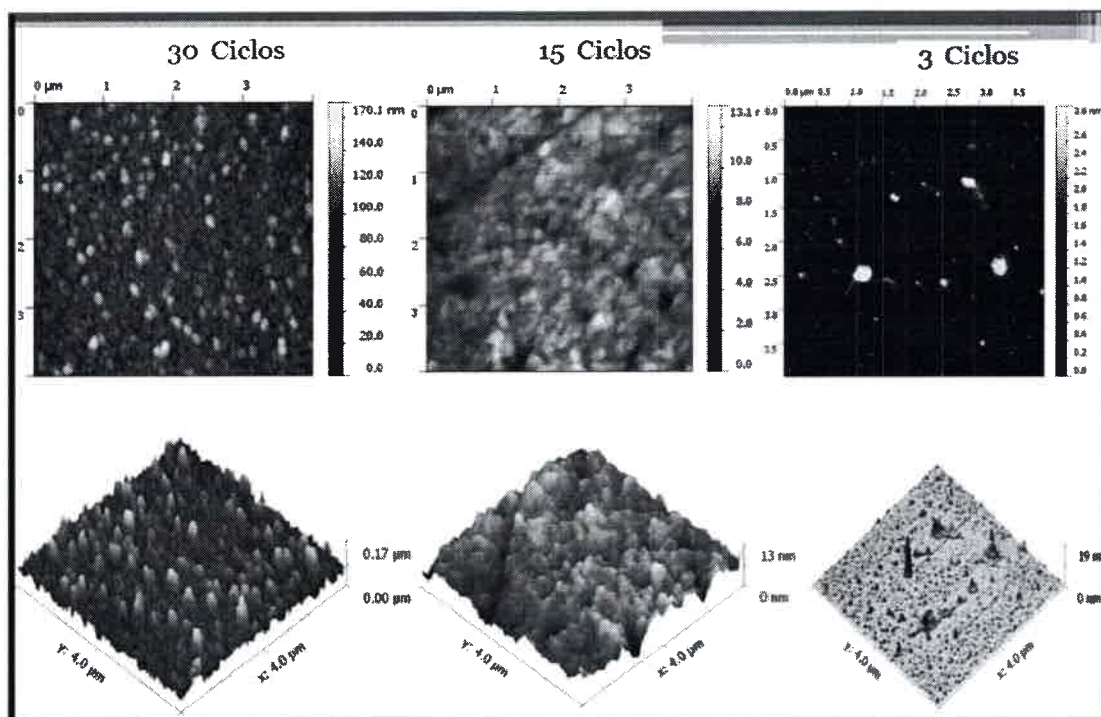


Figura 63. Imágenes Mediante Microscopia de fuerza Atómica AFM. Electrodo modificados con la aplicación de 3, 15 y 30 ciclos.

Los valores calculados para el cubrimiento de la superficie del electrodo en función del número de ciclos de electrodeposición se encuentran detallados en la Tabla 5.

Tabla 5. Cubrimiento superficial de óxido de cobalto sobre electrodos de carbono vítreo

Numero de Ciclos	Cubrimiento superficial nmol.cm ⁻²
3	0,066
5	0,290
10	1,931
15	2,153
20	2,576
30	5,755

VI.4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE COBALTO MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA A DIFERENTES VALORES DE pH

La identificación de los óxidos de cobalto responsables de la oxidación de Arsénico fue realizada mediante voltamperometría cíclica en medio alcalino, además fueron realizados experimentos a diferentes pH de trabajo con el objetivo de evaluar el comportamiento de los electrodos modificados.

En la Figura 64, se comparan dos disoluciones básicas (NaOH y KOH). En ambas disoluciones se pueden observar dos cuplas redox con potenciales formales bien definidos durante el barrido anódico las cuales pueden ser atribuidas a la conversión entre diferentes óxidos del cobalto^{159,160}, mencionados en el apartado anterior.

Estos óxidos (Co(OH)₂, Co₃O₄ y CoOOH) resultan ser muy estables a pH 13¹⁵².

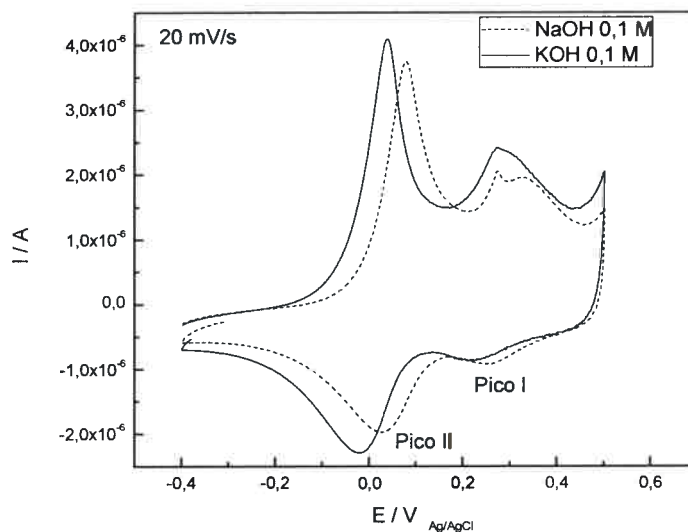


Figura 64. Respuestas voltamperométricas de electrodos de carbono vítreo modificados con películas nanoparticuladas de óxido de Cobalto, en soluciones 0,1 M de NaOH (línea discontinua) y KOH (línea continua). Vel de barrido $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Electrodo c (10 Ciclos).

En la grafica anterior además pueden observarse, los picos correspondientes a la reducción de los óxidos formados durante en barrido de potencial en sentido positivo.

A continuación podemos ver que los picos de oxidación en la solución de KOH, aparecen a potenciales de $0,0384 \text{ V}$ y $0,2788 \text{ V}$ respectivamente Vs Ag/AgCl, mientras que en la solución de NaOH, el primer pico de oxidación aparece a un potencial de $0,0800 \text{ V}$ (desplazado $41,6 \text{ mV}$) y el segundo pico en $0,3171 \text{ V}$ (desplazado $38,3 \text{ mV}$ respecto al VC obtenido en KOH). Es necesario aclarar que en nuestro caso reportamos la aparición de dos picos de oxidación, sin embargo en algunos trabajos se han reportado la presencia de 3 picos anódicos¹³². Por otra parte consideramos que desplazamiento de los potenciales de oxidación es un fenómeno que puede estar asociado al tamaño (movilidad) de los iones presentes en la solución electrolítica y su accesibilidad al interior del catalizador. Los iones de sodio y de potasio tienen un radio medio de 186 y 231 pm respectivamente¹⁶¹.

En el gráfico de la [Figura 65](#) se muestra el comportamiento voltamperométrico del electrodo modificado a diferentes valores de pH, en este gráfico se observan los picos correspondientes a la oxidación y a la reducción de las especies de cobalto presentes. Sin embargo las diferentes especies de óxidos formadas presentan además diferentes estructuras cristalográficas¹⁵³; dan lugar al complejo comportamiento electroquímico observado en estos electrodos basados en óxidos de cobalto¹⁶².

Podemos observar que a valores de pH altos, se observan voltamperometrías bien definidas y los valores de corriente son aceptables. No obstante se registra un decrecimiento en los valores de las corrientes de oxidación y un desplazamiento del potencial de oxidación a medida que los valores de pH van decreciendo. Este comportamiento confirma el papel de los protones en la reacción redox de las especies de óxido inmovilizados sobre el electrodo, sin embargo las corrientes obtenidas a pH más bajos (pH 7) son aceptables para llevar a cabo los experimentos de oxidación de arsénico, de acuerdo con la [Figura 65](#).

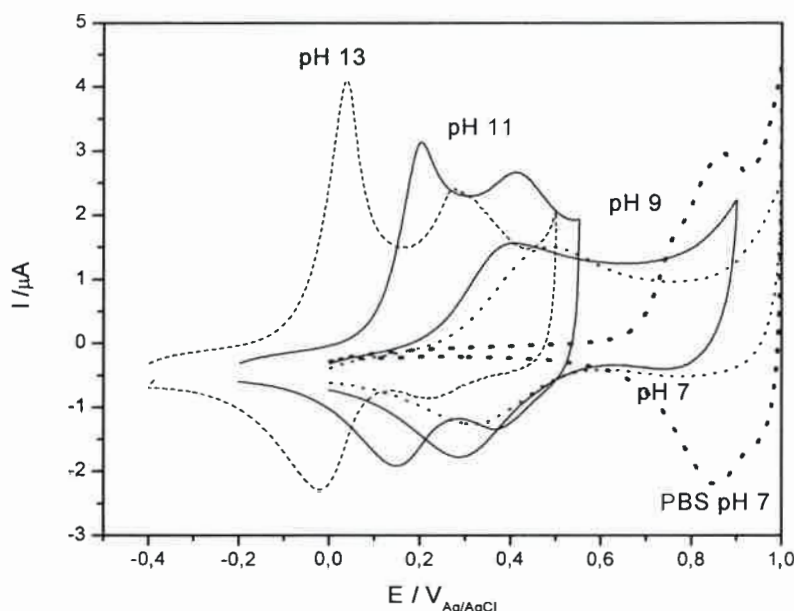


Figura 65. Voltamperometrías Cíclicas, electrodo de carbono vítreo modificado con CoOxi. 10 ciclos de electrodeposición a 100 mV.s⁻¹. VC realizadas en KCl pH 9, 11 y 13. Velocidad de barrido 20 mV.s⁻¹, pH 13 KOH.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, podemos observar la influencia del pH en la estabilidad de los óxidos de cobalto electrodepositados, pero además se puede evaluar la influencia que este electrodo modificado puede llegar a ejercer sobre el comportamiento electroquímico del sistema a un pH de medición dado, ya sea ácido o básico, ya que se ha demostrado que algunos electrodos pueden mantener su actividad electrocatalítica en un amplio rango de pH¹⁶³.

VI.4.3. ÓXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ARSÉNICO (III) SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON NP DE ÓXIDO DE COBALTO

Con la finalidad de comprender los fenómenos electrocatalíticos que ocurren en el electrodo modificado con diferentes ciclos de crecimiento de las películas de óxido de cobalto, se realizaron diferentes experimentos en presencia de arsénico (III). En la [Figura 66](#) se observan las voltamperometrías cíclicas realizadas en presencia de 300 μM de As III, empleando un electrodo modificado con óxido de cobalto durante 10 ciclos.

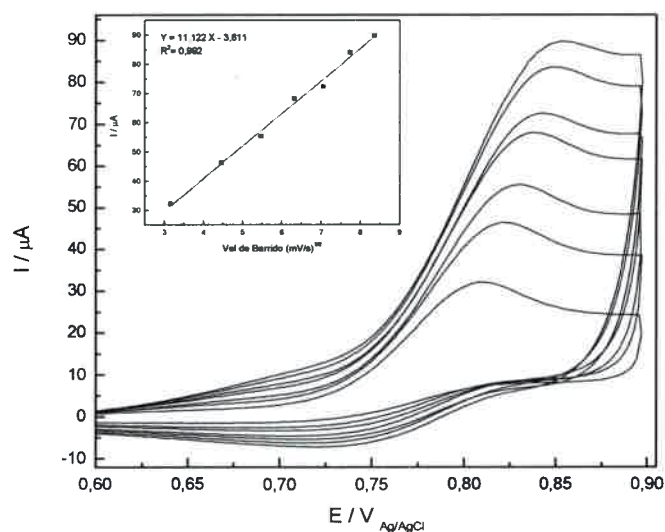


Figura 66. Electrodo modificado con Óxido de cobalto (10 ciclos) en presencia de As (III) 300 μM a diferentes velocidades de barrido (10 – 70 10 mVs^{-1}). En el inserto de la figura puede observarse el gráfico de I_p Vs $v^{1/2}$

El incremento en las corrientes de oxidación confirma la capacidad catalítica del electrodo modificado para la oxidación de As (III).

Por otra parte se pudo observar como la corriente de pico aumenta a medida que aumenta la velocidad de barrido y si graficamos las corrientes de pico (I_p) obtenidas frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) se observa un comportamiento lineal, lo podría sugerir que el sistema está controlado por difusión.

En la Figura 67 se observa el comportamiento del electrodo modificado (electrodeposición de película de óxido, 20 ciclos) en presencia de As (III) en una concentración de 30 y 300 μM en solución de buffer fosfato pH 7.

Las voltamperometrías fueron realizadas en una ventana de potencial desde 0,55 hasta 0,9 V y la respuesta del electrodo, muestra como la corriente de oxidación del arsénico catalizada por la película de óxido de cobalto fue aumentado, obteniéndose un pico máximo de corriente a 0,8 V. Sin embargo durante el barrido de potencial negativo, el pico de reducción de la especie oxidada (As IV) desaparece completamente.

El incremento en la corriente de oxidación confirma la capacidad catalítica para la oxidación de As (III) por parte de las películas de óxido de cobalto electrodepositadas, por lo tanto las nanopartículas de óxido de cobalto son adecuadas como mediadores al transporte de los electrones entre el arsénico y el electrodo de trabajo².

Para evaluar el comportamiento del electrodo se realizaron experimentos de oxidación a las concentraciones antes mencionadas. Para el caso en que la concentración de arsénico presente en la solución fue de 30 μM de As (III) se obtuvo una corriente de oxidación de 1,029 μA , mientras que en los experimentos realizados a 300 μM de As (III) la corriente fue de 6,977 μA , este comportamiento muestra la dependencia de la corriente de oxidación obtenida con la concentración del analito.

Sin embargo debemos considerar que la contribución del cargado de doble capa aportada por el espesor de la película crecida durante 20 ciclos, comienza a ser importante a bajas concentraciones de arsénico, ya que las corrientes catalíticas observadas fueron demasiado bajas respecto al blanco.

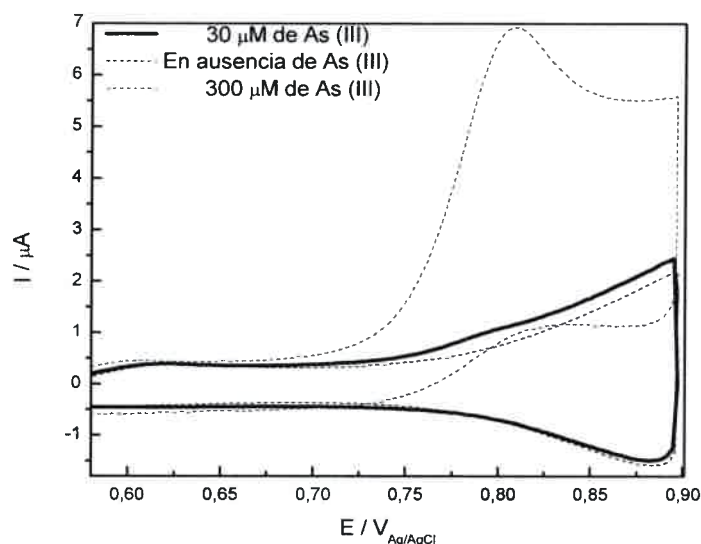


Figura 67. Voltamperometría cíclica del electrodo de carbono vítreo modificado con Óxido de cobalto (20 ciclos de crecimiento) en presencia de As (III) 30 μM pH7 – línea negra, 300 μM en PBS y la línea continua en ausencia de arsénico. Velocidad de barrido 10 mVs^{-1} . Electrodo a.

Una vez comprobada la actividad electrocatalítica de la película de óxido de cobalto crecida durante 20 ciclos a 100 mVs^{-1} , se procedió a la evaluación de otro electrodo modificado en las mismas condiciones; pero en este caso el número de ciclos de crecimiento de la película se redujo a 15 ciclos como se observa en la Figura 68. En esta gráfica además se puede ver como la corriente de oxidación de la película de óxido de cobalto va aumentando debido a la oxidación catalítica de arsénico. Los experimentos fueron realizados empleando concentraciones de 30 y 300 μM de As (III).

Por otra parte el potencial de pico fue reportado a 0,805 V, el cual se mantiene prácticamente constante en comparación con el potencial de pico observado en el electrodo a- (modificado con 20 ciclos).

De acuerdo con lo anterior podemos sugerir que el comportamiento de las películas de óxido de cobalto obtenidas entre 20 ciclos - 15 ciclos y evaluadas en presencia de 300 μM de arsénico, resultan muy similares, desde el punto de vista de las corrientes de oxidación obtenidas durante los experimentos.

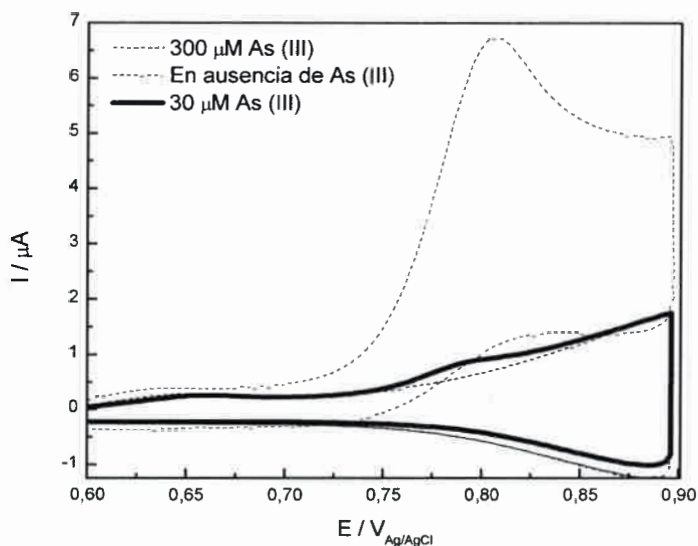


Figura 68. Voltamperometría cíclica del electrodo de carbono vítreo modificado con Óxido de cobalto (15 ciclos de crecimiento) en presencia de As (III) 300 μM línea roja, 30 μM de As (III) en Buffer de PBS pH 7 línea negra y en ausencia de arsénico línea discontinua, Velocidad de barrido 10 mVs^{-1} . Electrodo b.

En la Figura 68 también se evaluó el comportamiento del electrodo *b* en presencia de 30 μM de As (III), con el objetivo de comparar la respuesta en corriente a bajas concentraciones del analito.

De acuerdo con la respuesta voltamperométrica obtenida, se observa que aun a bajas concentraciones de arsénico (30 μM) el electrodo sigue mostrando actividad para la oxidación electrocatalítica de As (III). Sin embargo, la contribución del espesor de la película de cobalto depositada durante la modificación del electrodo, es importante en términos de la corriente de oxidación, ya que si aporte del cargado de la doble capa eléctrica es muy grande, influenciará en gran manera las reacciones electrónicas¹⁶⁴.

Por otra parte podemos decir cualitativamente, que el pico de oxidación de arsénico puede verse mejor definido durante la utilización del electrodo *b*, en comparación con el electrodo *a*- (20 ciclos), en el cual la carga de catalizador es mayor.

Debido a que nuestro interés se basa en comprender el fenómeno de electrooxidación de arsénico empleando diferentes espesores de película (formada por nanopartículas) de óxido de cobalto controladas mediante el número de ciclos de electrodeposición, se decidió evaluar el comportamiento de un electrodo a partir de la deposición de la película durante 10 ciclos (ver [Figura 69](#)), cabe destacar que el proceso de electrodeposición de las películas, fue realizado bajo las mismas condiciones experimentales que en los casos anteriores.

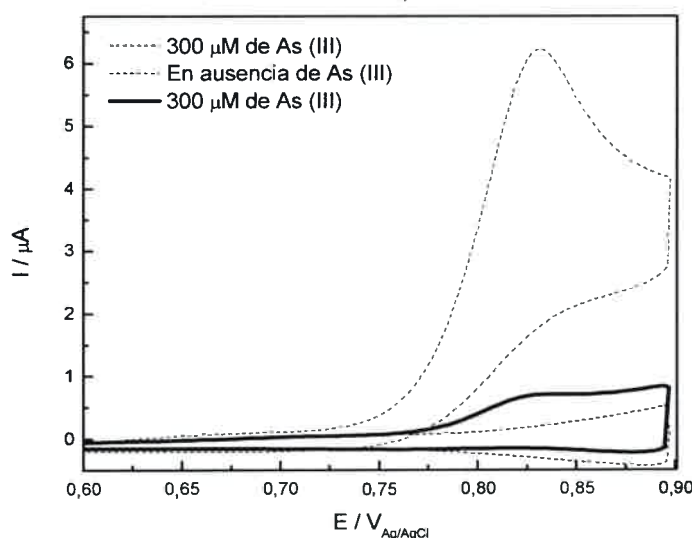


Figura 69. Voltamperometría cíclica del electrodo de carbono vítreo modificado con Óxido de cobalto (10 ciclos de crecimiento) en presencia de As (III) 300 μM línea roja, 30 μM de As (III) en Buffer de PBS pH 7 línea negra y en ausencia de arsénico línea discontinua. Velocidad de barrido 10 mVs⁻¹. Electrodo c.

En la Figura 69 se observa la respuesta voltamperométrica de los electrodos de carbono vítreo modificados, a partir de la deposición electroquímica de óxido de cobalto durante 10 ciclos – electrodo c. El experimento fue llevado a cabo en un rango de potencial de 0,55 hasta 0,9 V. Si bien se observa la actividad electrocatalítica de los electrodos durante la oxidación de arsénico, el potencial del pico de oxidación se reporta a 0,83 V y se encuentra desplazado hacia valores más positivos, alrededor de 30 mV

aproximadamente respecto al electrodo *a*- (20 Ciclos), a la misma concentración de analito (300 μM de arsénico).

El electrodo *c* (10 ciclos) también fue evaluado en presencia de 30 μM de arsénico, en este caso la carga de Co_3O_4 en la superficie del electrodo es menor comparada con los electrodos *a* y *b*. La menor carga del catalizador va influir en la apreciación del pico correspondiente a la oxidación del analito (se observa poco), ya que los electrodos con mayor espesor de película presentaron una mayor contribución de la corriente del cargado de la doble capa eléctrica y este fenómeno puede enmascarar reacciones redox de interés. En esta situación no ocurre una transferencia electrónica neta por lo que hay acumulación de carga, lo cual puede enmascarar de cierta manera las reacciones faradaicas (redox) de interés.

En el gráfico de la [Figura 69](#), se comparan los resultados obtenidos durante la electrooxidación de arsénico (As III) a través de un electrodo de carbono vítreo modificado con óxido de cobalto (durante 10 ciclos de electrodeposición), las concentraciones de analito en la muestra fueron de 30 y 300 μM en Buffer PBS pH 7.

Cualitativamente podemos decir que el pico correspondiente a la oxidación de arsénico (III) se observa mejor definido cuando se utilizó el electrodo *c* que cuando se emplearon los electrodos *a* y *b* (20 y 15 ciclos) para una concentración de analito de 30 μM , este comportamiento está relacionado con que a una menor carga de catalizador, los efectos del cargado de la doble capa serán menores (teniendo en cuenta que la película de catalizador es porosa¹⁶⁵), por lo tanto a bajas concentraciones de analito, se observa una mayor definición del pico de oxidación.

Por otra parte si comparamos las respuestas en corriente a partir de los voltamperogramas obtenidos para los electrodos *a* y *c* ([Figura 70](#)) vemos una mayor corriente de oxidación, para el caso del electrodo modificado con *a*- (20 ciclos); sin embargo el cargado de la doble capa también es mayor. Este comportamiento indica lo importante que es ajustar del número de ciclos realizados durante la electrodeposición de la película de óxido (espesor de la misma).

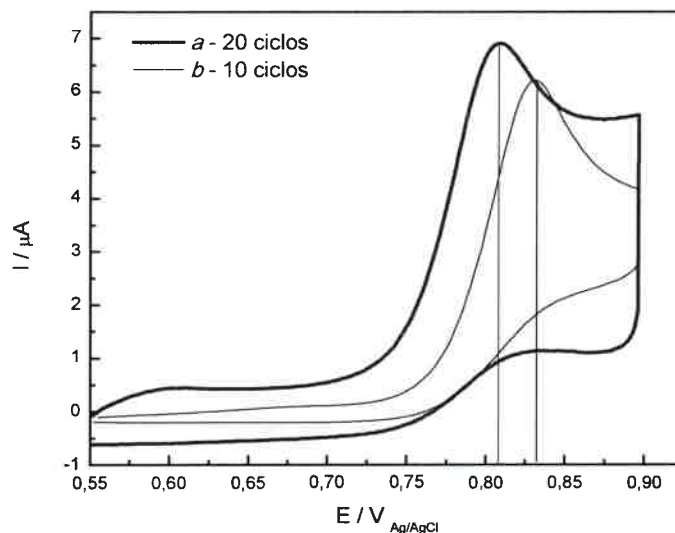


Figura 70. Voltamperometría cíclica. Electrodo de carbono vítreo modificado con Óxido de cobalto (10 ciclos, Electrodo c) línea negra y (20 ciclos Electrodo a) línea roja en presencia de As (III) 300 μM en Buffer de PBS pH 7. Velocidad de barrido 10 mVs^{-1} .

Las corrientes de oxidación obtenidas experimentalmente fueron:

Electrodo c (10 ciclos) \rightarrow 6,290 μA

Electrodo a (20 ciclos) \rightarrow 6,977 μA .

De acuerdo con lo observado en la Figura 70, si comparamos dos electrodos con distinta carga de catalizador (electrodos a y c), vemos como el espesor de la película de óxido de cobalto (película constituida por un conjunto de nanopartículas de Co_3O_4 ^{166,162}) puede modificar el potencial de oxidación del arsénico (As^{3+}), en este caso fue requerido un mayor potencial para la oxidación en el electrodo c.

El potencial de oxidación fue reportado a 0,83 V aproximadamente y no se observó ningún corrimiento respecto al pico de oxidación obtenido a mayor concentración de arsénico (300 μM), con lo cual se infiere que posibles corrimientos en los potenciales de oxidación no estarían relacionados inicialmente a la concentración del analito presente en

la muestra, aunque si estarían relacionados con los espesores de la película electrodepositada (carga de catalizador en la superficie).

Por otro lado, las propiedades electrocatalíticas de las películas de óxido cobalto dependen del método de deposición¹⁵⁹ y de la carga depositada en él electrodo, por lo tanto en el grafico de la Figura 71, donde se compararan 3 electrodos con distinta carga de catalizador y se pueden observar los voltamperogramas correspondientes a diferentes ciclos de crecimiento de las películas de óxido de cobalto (*Electrodos (R) 30 ciclos, (a) 20 ciclos y (c) 10 ciclos*). Estos electrodos fueron estudiados a una misma concentración de arsénico, 300 μM . El desplazamiento de los picos de oxidación (Eoxi) hacia potenciales más positivos, se observa en la Figura 71, para el caso del electrodo R (30 ciclos- Mayor cubrimiento superficial) el Eoxi es de 0,79 V aproximadamente; en el caso de electrodo b (20 ciclos) el Eoxi se observó alrededor de 0,80 V y para el electrodo c (10 ciclos) el Eoxi fue de 0,83 V.

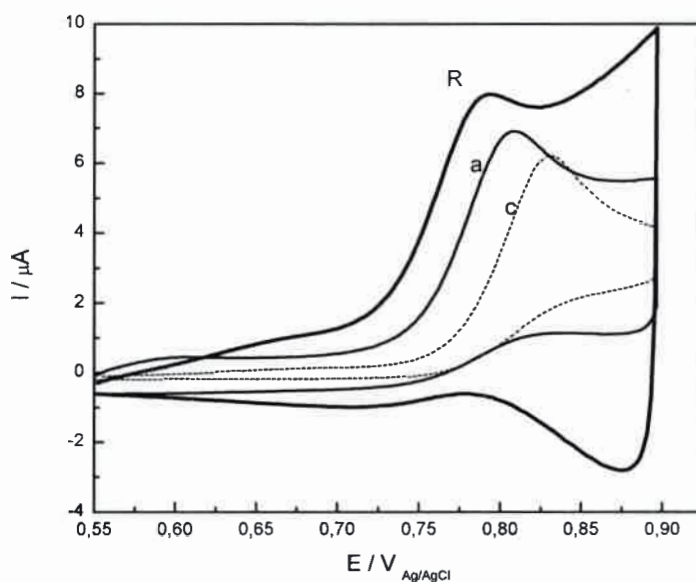


Figura 71. Voltamperometría cíclica. Electrodo de carbono vítreo modificado con óxido de cobalto (R) 30 ciclos, (a) 20 ciclos y (c) 10 ciclos en presencia de As (III) 300 μM en Buffer de PBS pH 7. Velocidad de barrido 10 mVs^{-1} .

Los experimentos de la [Figura 71](#) fueron realizados a la misma concentración de arsénico en todos los casos (300 μM) y a la misma velocidad de barrido, por lo tanto los sobrepotenciales requeridos para la oxidación de arsénico sobre el óxido de cobalto, están influenciados por la cantidad de catalizador depositada sobre el electrodo (Γ); además, existe una fuerte dependencia de las propiedades catalíticas con el tamaño de las partículas de Co_3O_4 ¹⁶⁷.

Con el objetivo de evaluar la actividad electrocatalítica de los electrodos modificados con las películas de óxido de cobalto, depositadas electroquímicamente, fueron realizadas diferentes voltamperometrías cíclicas a una única velocidad de 10 mV/s, sin embargo, la concentración de arsénico se fue incrementando como se observa en la [Figura 72](#).

En este caso el electrodo empleado correspondió al electrodo c (10 ciclos), como se muestra en [Figura 72](#). Los valores de las corrientes de pico anódicas se hacen más grandes a medida que se aumenta la concentración de arsénico, como consecuencia de la oxidación catalítica del analito sobre el electrodo.

Teniendo en cuenta que en la [Figura 71](#) se comparan los desplazamientos de los potenciales de pico (de oxidación), para electrodos con distintas cargas de catalizador (30, 20 y 10 ciclos) a una misma concentración de arsénico (300 μM); en la [Figura 72 a](#), se muestran las diferentes voltamperometrías cíclicas obtenidas a distintas concentraciones de arsénico empleando un único electrodo modificado, en este caso el electrodo c (10 ciclos), cabe destacar que en dicha grafica no se observa un desplazamiento significativo en los potenciales de oxidación, este fenómeno corrobora la influencia de la carga del catalizador sobre la oxidación de arsénico, tal como se sugirió anteriormente.

Los experimentos fueron realizados a distintas concentraciones de As (III) 10, 23, 90 y 300 μM . En el grafico de la [Figura 72 b](#)) puede observarse una tendencia hacia la linealidad del sistema en el rango de concentraciones evaluadas.

La ecuación de regresión lineal es obtenida como $I (\mu\text{A}) = 0,0205.C (\mu\text{M}) - 0,0415$, $R^2 = 0,995$.

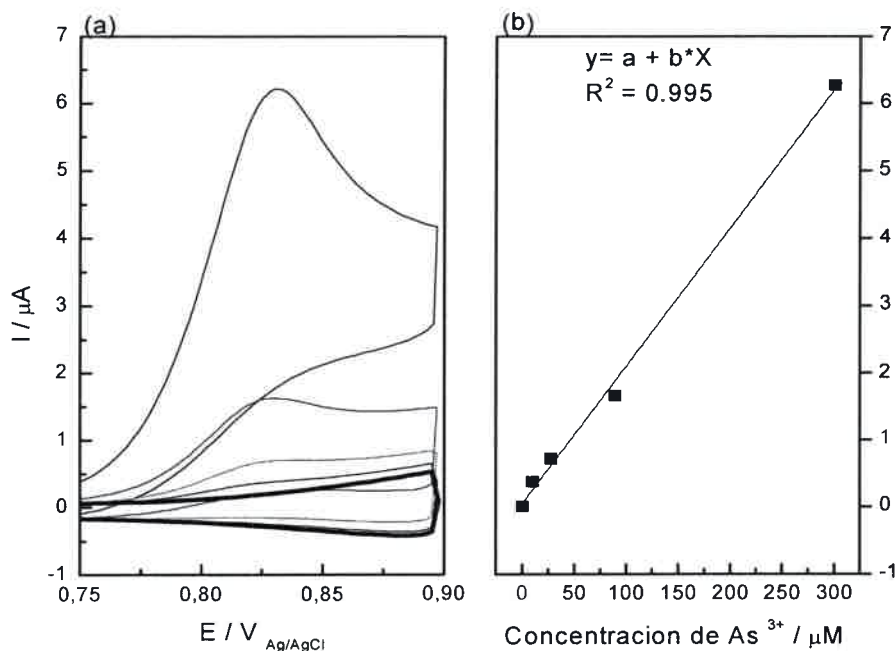


Figura 72. Voltamperometría cíclica. Electrodo de carbono vítreo modificado con óxido de cobalto (10 ciclos) en Buffer de PBS pH 7, Velocidad de barrido 10 mVs⁻¹. Incremento en la concentración de As (III) 10, 23, 90 y 300 μM en (a) y (b) Corriente de pico Vs concentración de arsénico.

Con la finalidad de evidenciar aún más el efecto de carga del óxido de cobalto sobre la oxidación de arsénico, en la Figura 73 se muestran los desplazamientos en los potenciales de los picos de oxidación catalítica, durante los experimentos con electrodos modificados mediante la aplicación de diferentes números de ciclos, con lo cual se obtuvieron distintas cargas de catalizador sobre la superficie de los mismos. Las medidas experimentales fueron realizadas a una concentración constante de arsénico (300 μM).

Como puede observarse en la Figura 73, a menor carga de catalizador (menor número de ciclos), mayores sobrepotenciales son requeridos para oxidación del arsénico, siendo más notorio este efecto en el electrodo modificado con menor carga de catalizador, es decir el de 3 ciclos - electrodo e.

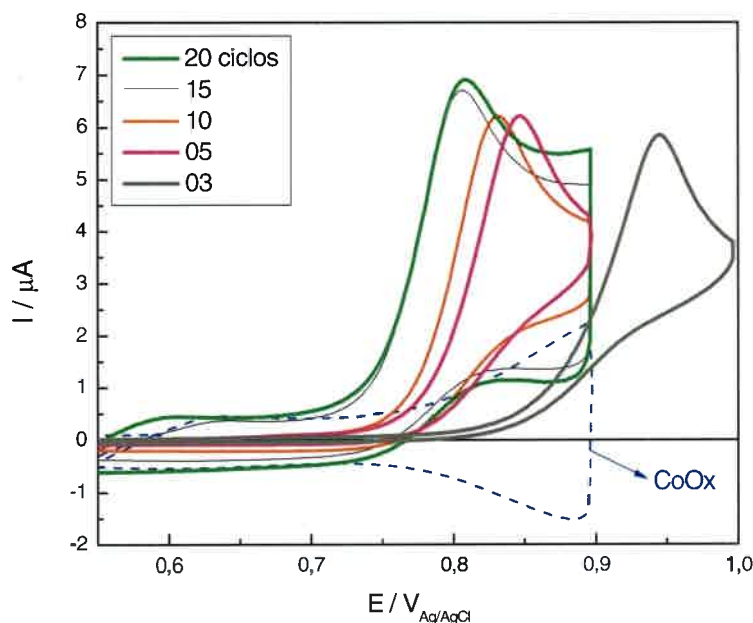


Figura 73. Voltamperometrías cíclicas. Desplazamiento del potencial de pico de oxidación respecto al número de ciclos durante el crecimiento de la película de óxido de cobalto, para una concentración de $300 \mu\text{M}$ de As (III), velocidad de barrido 10 mVs^{-1} .

Por otra parte se graficaron los picos de oxidación anódicos (ver Figura 74) en función del número de ciclos de electrodeposición del Co_3O_4 realizados durante la modificación del electrodo.

En este gráfico se aprecia como los desplazamientos de potencial de oxidación se van haciendo más importantes a medida que disminuye la carga del Co_3O_4 (menor número de ciclos) sobre la superficie del electrodo, observándose un corrimiento de 250 mV aproximadamente entre el electrodo de mayor carga de catalizador y el de menor carga.

El desplazamiento en los potenciales de oxidación muestra una tendencia lineal, salvo el de 3 ciclos (Primer punto en Figura 74) que puede considerarse una situación no catalizada por el mismo mecanismo. El número de ciclos intermedios de crecimiento de la película de óxido de cobalto, es decir los electrodos modificados *b*, *c* y *d* con 15, 10 y 5

ciclos muestran un comportamiento casi lineal con un desplazamiento de aproximadamente 20 mV por cada electrodo modificado, mientras que el desplazamiento entre los electrodos *a* y *b* (20 y 15 ciclos respectivamente) no es muy significativo teniendo en cuenta que la oxidación ocurre al mismo potencial (ver Figura 73), lo que probablemente indicaría que el área de la película generada electroquímicamente es muy similar en este rango de ciclos de deposición de la película del óxido.

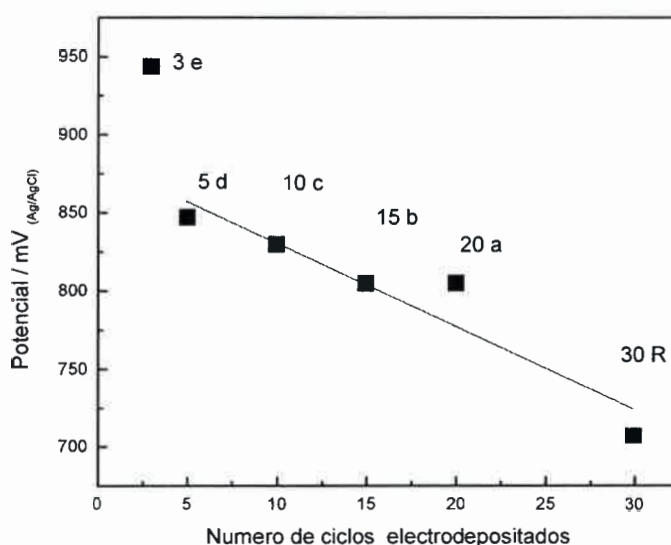


Figura 74. Efecto del números de ciclos de deposición sobre el potencial de pico de oxidación de arsénico (300 μ M), velocidad de barrido 10 mVs⁻¹.

Para evaluar el rendimiento de los electrodos modificados se procedió a calcular el porcentaje de incremento en los valores de la corriente de pico anódico, respecto el número de ciclos realizados durante la electrodeposición de la película de cobalto, teniendo en cuenta la contribución del cargado de la doble capa eléctrica la cual se hace más importante a mayor número de ciclos.

En la Tabla 6 se muestran los aumentos en los porcentajes de corriente máxima de pico anódico para cada electrodo modificado, este porcentaje fue calculado a partir de la normalización de la corriente de oxidación, obtenida mediante voltamperometría cíclica.

Un alto porcentaje en el aumento de la corriente de oxidación ($I_p \text{ max}/N$) nos da una idea de la eficiencia del sistema para la electrooxidación catalítica del arsénico, además podemos observar cómo influyen los distintos espesores de la película de óxido (mayor número de ciclos/mayor carga de catalizador) en la respuesta de los sistemas analizados.

Tabla 6. Porcentaje de aumento de la corriente de pico de oxidación respecto al número de ciclos de electrodeposición de la película de óxido de cobalto.

	I_n (Normalizada) / nA	$I_p \text{ max}$ / μA	$I_p \text{ max} / N$	[As]/ μM
3 Ciclos	38,8	5,85	150,8 %	300
	No detectable	-	-	30
5 Ciclos	117	6,43	54,7 %	300
	102	0,674	6,6 %	30
10 Ciclos	157	6,23	39,8 %	300
	102	0,697	6,8 %	30
15 Ciclos	358	6,71	18,7 %	300
	227	8,64	3,8 %	30
20 Ciclos	520	6,92	13,1 %	300
	412	1,00	2,4 %	30
30 Ciclos	103	7,98	7,7 %	300

I_n (Normalizada) corriente obtenida de la voltamperometría cíclica normalizada, **$I_p \text{ max}$** corriente de pico máxima, **$I_p \text{ max}/ N$** porcentaje de incremento calculado, **[As]** concentración de As (III).

Como se mencionó anteriormente, el rol que desempeña el tamaño de la película de óxido de cobalto en la superficie del electrodo (en otras palabras la carga de catalizador) durante el proceso de oxidación del analito, es esencial para el funcionamiento del sistema experimentado como sensor electroquímico (ver Tabla 6). En este sentido, la carga de óxido es una variable de la que dependerán en gran medida, los límites de detección y la sensibilidad del dispositivo. Así mismo las corrientes de oxidación catalítica tendrán mayor o menor importancia, de acuerdo con la disponibilidad de superficie activa del catalizador (Co_3O_4) depositada en electrodo y de la interacción de este con el analito.

Otro dato interesante concluido de la Tabla 6, corresponde al comportamiento del electrodo *-e*, el cual fue modificado durante 3 ciclos de electrodeposición. Este electrodo sólo mostró respuesta electroquímica frente a la oxidación de arsénico, a una concentración de $300 \mu\text{M}$, Sin embargo la corriente de oxidación obtenida es aproximadamente 150 veces mayor en comparación con la del cargado de la doble capa eléctrica. Del mismo modo, este electrodo fue evaluado en concentraciones más bajas de arsénico ($30 \mu\text{M}$ de As (III)) y en este caso no se observa actividad catalítica (electrooxidación de arsénico) mediante voltamperometría cíclica; por lo tanto este fenómeno estaría asociado con que probablemente la cantidad de óxido de cobalto depositado, resulta ser tan baja que no muestra actividad catalítica bajo las condiciones experimentales descritas, es decir $30 \mu\text{M}$ de As (III) medidos por voltamperometría cíclica.

Por otra parte, es necesario resaltar que los electrodos modificados con 5 ciclos *-d*, arrojaron valores de corrientes catalíticas que aumentaron 55 veces aproximadamente en comparación con la corriente del cargado de la doble capa eléctrica. En el caso del electrodo modificado con 10 ciclos *-c*, el incremento en la corriente fue de 40 veces mayor aproximadamente, evaluado en una solución cuya concentración de arsénico fue de $300 \mu\text{M}$.

Sin embargo los electrodos *c* y *d*, fueron evaluados a una concentración de arsénico de $30 \mu\text{M}$. El aumento en las corrientes de oxidación fue calculado y los resultados obtenidos muestran un incremento de 6,6 % en el caso del electrodo modificado con 5 ciclos *-d*, mientras que para el electrodo modificado con 10 ciclos *-c*, el

incremento fue de 6,8 %, respecto al cargado de la doble capa eléctrica. Estos valores de corrientes de pico están expresados en términos de porcentaje tal como se puede ver en Tabla 7.

En conclusión, los datos reportados en la Tabla 6 permiten inferir además, que para una mejor respuesta catalítica del electrodo modificado, términos de detección de arsénico (es decir obtener mejor sensibilidad y bajos límites de detección), es necesaria una cierta carga de catalizador de cobalto y esta carga puede electrodepositada mediante la aplicación de un cierto número de ciclos, que estarían comprendidos entre 5 y 10 ciclos (electrodos *c* y *d*).

Por otra parte, el espesor de la película de óxido de cobalto generado sobre la superficie del electrodo, bajo estas condiciones (5 y 10 ciclos a 100mV/s) permiten la detección de arsénico de manera adecuada, sin embargo para mejorar la sensibilidad del sistema es necesario involucrar otras variables, tales como el pH de la solución², morfología y estructura química de la nanoestructura del óxido de cobalto¹⁵⁹ y la técnica de detección empleada¹⁶⁸, etc.

No obstante los experimentos realizados hasta aquí, nos dan una idea del número de ciclos a realizar durante la electrodeposición del catalizador sobre un electrodo de carbono vítreo, esto con el objetivo de obtener un sistema sensor de la manera más óptima posible. Aunque nuestro objetivo es soportar el catalizador sobre las matrices del carbono poroso sintetizado previamente.

En el gráfico de la Figura 75 se representa el aumento porcentual de la corriente de oxidación normalizada por la corriente del cargado de la doble capa, graficada en función del número de ciclos efectuados durante la electrodeposición del catalizador (óxido de cobalto).

En esta gráfica se reporta la corriente de oxidación neta (I_n) expresada en porcentaje, respecto a la carga catalizador electrodepositado. Sin embargo se puede observar además como decrece esta corriente catalítica normalizada (I_n), expresada en porcentaje, con el aumento en la carga del catalizador depositado sobre el electrodo.

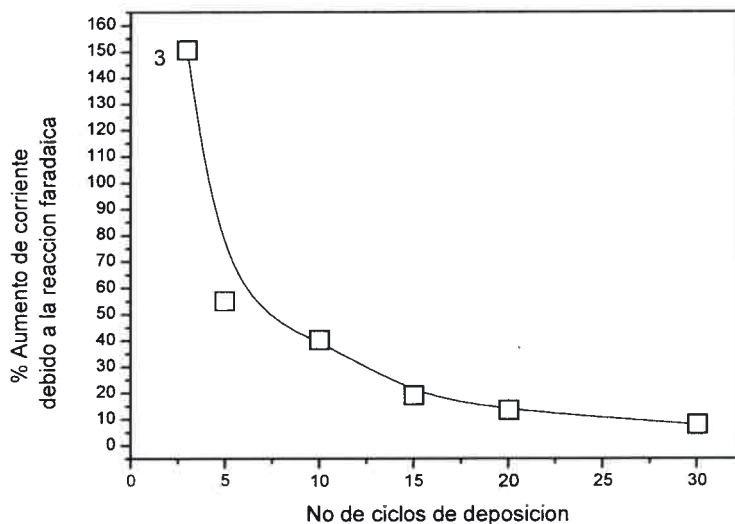


Figura 75. Aumento porcentual de la corriente de oxidación respecto a la corriente de cargado de la doble Capa eléctrica concentración de arsénico 300 μM .

Con el objetivo de conocer el valor de la corriente de oxidación neta (I_n), en nuestro caso se calculó a partir del valor de la corriente total (I_t) obtenida mediante la voltamperometría y a esta le fue sustraída la contribución de la corriente faradaica (I_f). Los valores obtenidos fueron expresados en porcentajes.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los datos analizados en la Figura 75 podemos decir que el incremento de la I_n en términos de porcentaje, podría estar relacionado con la influencia de la carga de catalizador, ya que, a mayor número de ciclos mayor será espesor de la película generada y por tanto mayor será la contribución del cargado de la doble capa eléctrica en la corrientes obtenidas durante el proceso electroquímico.

El comportamiento observado puede deberse probablemente, a un bajo cubrimiento superficial, que está relacionado con altas densidades de corriente, lo que implica control cinético. Por otra parte, la velocidad de transferencia de carga depende de área superficial electroquímica y es menor que la velocidad de transferencia de masa.

Cuando aumenta el área, la densidad de corriente disminuye y el control pasa a ser difusional (o mixto) ya que la velocidad de transporte de masa es menor que la de transferencia de cargas. Además, ambas velocidades (cinética y de difusión) dependen de la concentración de la sustancia, este fenómeno podría estar relacionado con los corrimientos en los potenciales de oxidación, como se verá más adelante.

VI.4.4. OTROS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE ARSÉNICO

Estos experimentos fueron realizados con el objetivo de evaluar el comportamiento de los electrodos modificados luego de aplicar un potencial de estabilización. Para la modificación de dichos electrodos se realizaron los depósitos de las películas de óxido de cobalto a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, tal como se reportó en los experimentos anteriores. Las voltamperometrías cíclicas fueron realizadas en dos partes, primero se fijó un potencial de pretratamiento, ubicado por debajo del potencial donde comienza la oxidación del arsénico, en este caso $0,55 \text{ V}$. Notar que este potencial se corresponde con el potencial inicial de los experimentos anteriores. El potencial fue aplicado durante un tiempo de 5 y 10 minutos. Durante la segunda parte del experimento se realizó el barrido cíclico tal como se muestra en la Figura 76.

Los voltamperogramas reportados en la Figura 76, además muestran la oxidación de arsénico, a partir de electrodos modificados con 5 y 10 ciclos durante la deposición del óxido de Cobalto, como se observa no hay una diferencia marcada entre las corrientes límites obtenidas con el electrodo *c* (10 ciclos) antes ($I = 6,7 \mu\text{A}$) y después ($6,7 \mu\text{A}$) del acondicionamiento del electrodo (Potencial inicial $E_i = 0,55 \text{ V}$).

En el caso del electrodo *d* (5 ciclos) se observa un comportamiento similar en cuanto a la invariabilidad de las corrientes de oxidación antes y después del proceso de potenciostatización, en este caso los valores fueron $6,8 \mu\text{A}$ y $6,7 \mu\text{A}$ respectivamente.

El fenómeno observado sugiere que la aplicación de un potencial de $0,55 \text{ voltios}$ durante 10 minutos antes del barrido cíclico, no mejora significativamente los efectos catalíticos de los electrodos, además indica que el óxido de cobalto depositado sobre el electrodo es estable en las condiciones experimentales antes mencionadas. Por otra parte la redisolución del catalizador bajo la aplicación del pretratamiento se reflejaría en un

desplazamiento en los potenciales de oxidación del arsénico y en la disminución de las corrientes, probablemente.

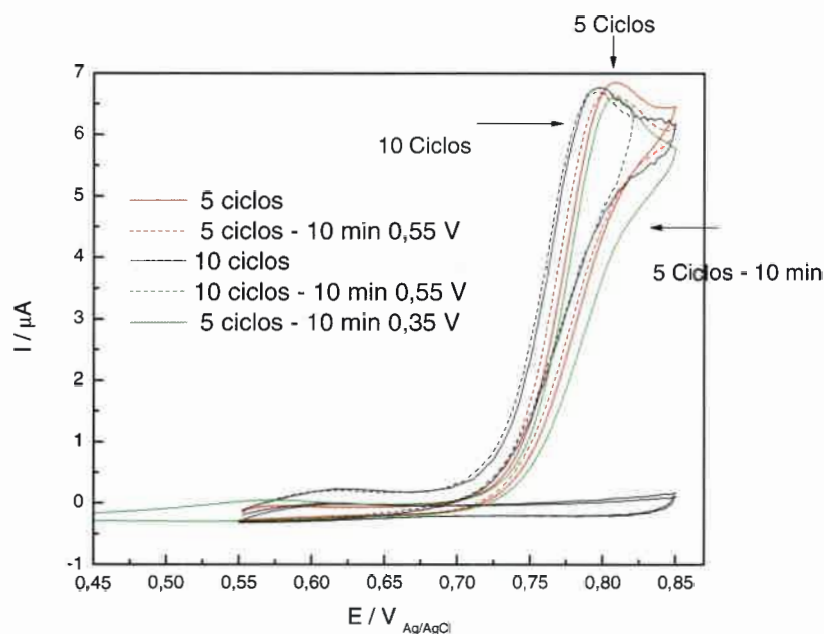


Figura 76. Voltamperometría Cíclica, electrodos de carbono vítreo modificado con Co_3O_4 mediante diferentes ciclos de electrodeposición. $300 \mu\text{M}$ de As (III) en PBS pH 7 10 mVs^{-1} . (potenciostatizado 10 minutos en $0,55 \text{ V}$, línea verde pretratamiento en $0,35 \text{ V}$)

Con el objetivo de evaluar el efecto del pretratamiento en el proceso de potenciostatización, durante la electrooxidación de arsénico; al electrodo *d* (línea verde) le fue aplicado un potencial de $0,35 \text{ voltios}$ durante 10 minutos ; en este caso la corriente obtenida fue de $6,6 \mu\text{A}$, este valor de corriente fue menor que los obtenidos cuando la potenciostatización fue aplicada a valores más positivos de potencial ($0,55 \text{ V}$). Este comportamiento indicaría que la aplicación de un potencial E_i durante 10 minutos antes del barrido de potencial en sentido positivo, no mejora el funcionamiento del electrodo en términos de corriente límite. Por el contrario se observa una disminución de la corriente, que puede estar relacionada con la redisolución de la película de óxido de cobalto cuando el electrodo es potenciostatizado a $0,35 \text{ V}$.

En la gráfica de la Figura 77, se observa la evaluación del electrodo -e (3 ciclos); en donde el proceso de potenciostatación durante 10 minutos es llevada a cabo a un potencial E_i de 0,55 V. En este caso el comportamiento del electrodo muestra una corriente menor de oxidación cuando es potenciostataizado (5,7 μA) con respecto a los 5,8 μA del electrodo no potenciostataizado, sin embargo esta disminución de la corriente no es significativa por lo que consideramos que el pretratamiento realizado a los electrodos aplicando un potencial fijo durante 10 minutos antes del barrido de potencial no afecta dramáticamente el funcionamiento de los sistemas estudiados en términos de la corriente obtenida.

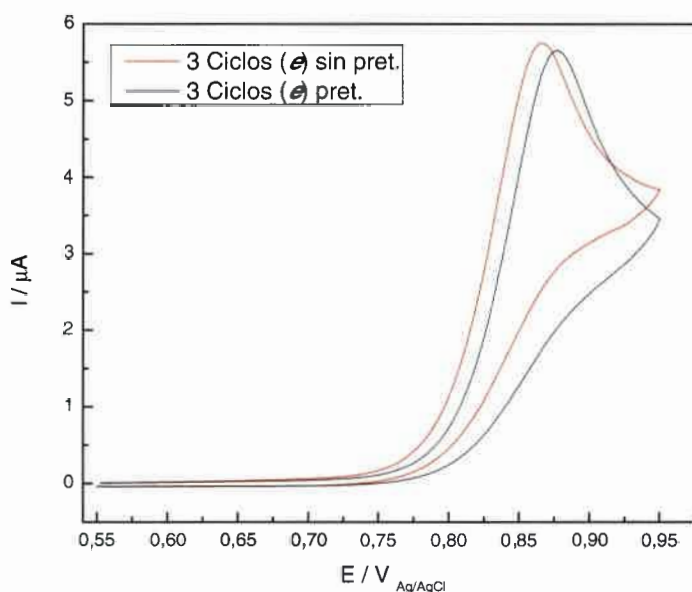


Figura 77. Voltamperometría Cíclica, electrodos de carbono vítreo modificado con Co_3O_4 mediante 3 ciclos de electrodeposición. 300 μM de As (III) en PBS pH 7. 10 mVs^{-1} (potenciostataizado 10 minutos en 0,55V).

Sin embargo en el caso del electrodo -e (3 ciclos), que contiene la menor carga de óxido de cobalto en comparación con los demás electrodos analizados, se observa luego del pretratamiento, un desplazamiento en los potenciales de *onset* de aproximadamente 20 mV, lo cual indicaría que aplicar un potencial fijo antes del experimento de oxidación

de arsénico, puede influenciar el funcionamiento del sistema en electrodos donde la carga de catalizador (Co_3O_4) es menor por ejemplo 3 ciclos.

En la Figura 78, se muestra el comportamiento de un electrodo de carbono vítreo modificado con óxido de cobalto (*b400*), sin embargo en este caso a diferencia de los electrodos anteriores, el proceso de electrodeposición del catalizador fue realizado a $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El valor de la corriente de oxidación obtenida en este caso fue de $5,5 \mu\text{A}$, este valor de corriente es menor que los obtenidos en los electrodos *b* y *c*, (10 y 5 ciclos respectivamente a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ver Figura 77).

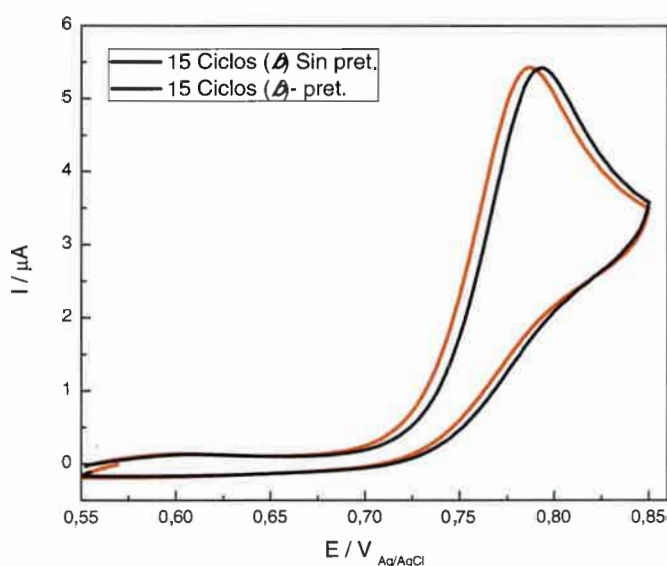


Figura 78. Voltamperometrías Cíclica, electrodo modificado con Co_3O_4 . 15 ciclos de electrodeposición a $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $300 \mu\text{M}$ de As (III) en PBS pH 7 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (Potenciostatizado 10 minutos en $0,55\text{V}$) Electrodo *b400*.

Teniendo en cuenta que en el electrodo denominado *b400*, el catalizador fue electrodepositado a una mayor velocidad de barrido, el depósito del óxido de cobalto sobre el carbono vítreo es menor, es decir menor carga de catalizador que en los electrodos modificados a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Este comportamiento indica la dependencia de la

carga de óxido de cobalto depositada con la velocidad de barrido durante la electrodeposición, además depende del número de ciclos aplicado. El desplazamiento en los potenciales de pico de oxidación observado cuando se aplica un potencial fijo (0,55 V) durante 10 minutos, antes de la realización del barrido, está representado en la Figura 78. En este caso el desplazamiento de potencial de oxidación atribuibles al pretratamiento del electrodo no fue significativo (6 mV), y las corrientes de oxidación obtenidas, antes y después del pretratamiento son iguales. Lo mismo se observa en electrodos con mayor carga de catalizador (30 ciclos, Figura 79).

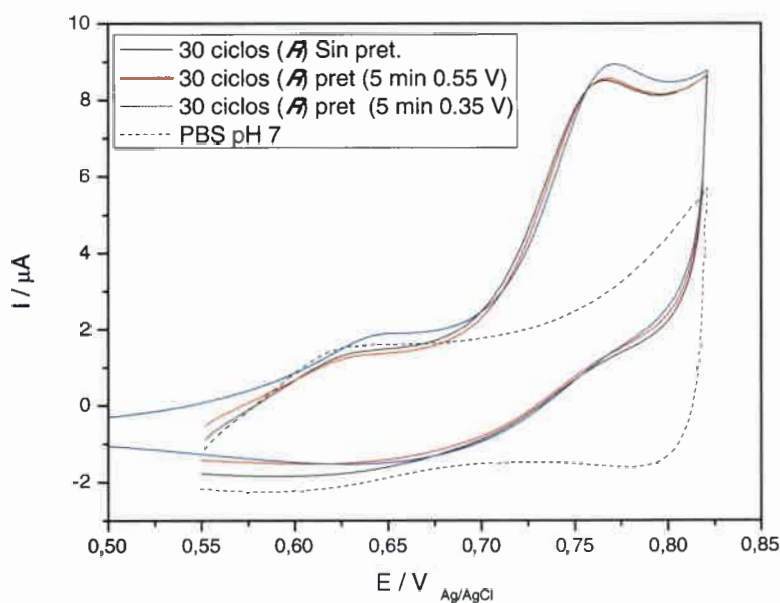


Figura 79. Voltamperometrías Cíclica, electrodo modificado con Co_3O_4 . 15 ciclos de electrodeposición a $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $300 \mu\text{M}$ de As (III) en PBS pH 7 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (Potenciostatizado 5 minutos en 0,35 y 0,55 V).

Cuando el potencial aplicado en el pretratamiento es de 0,3 V (5 minutos), se observa la misma tendencia que en el caso anterior indicando que la evolución temporal de la superficie no es significativa. El pretratamiento no cambia la naturaleza del óxido en la superficie del electrodo.

VI.5. OXIDACIÓN DE ARSÉNICO SOBRE ELECTRODOS DE DISCO ROTATORIO MODIFICADOS CON ÓXIDO DE COBALTO

De acuerdo con los resultados obtenidos durante la oxidación de arsénico, mediante el uso de electrodos modificados con distintas cargas de catalizador en la superficie de los mismos se ha observado como la carga de óxido de cobalto influencia el corrimiento de los potenciales de oxidación, requiriéndose mayores sobrepotenciales cuando la carga del catalizador disminuye. Sin embargo con el objetivo de comprender los fenómenos que tiene lugar, se realizaron experimentos en electrodos de disco rotatorio dado que esta técnica permite controlar la transferencia de masa en la superficie del electrodo, modificando el espesor de la capa de difusión en función de la velocidad de giro, esta técnica además nos garantiza la difusión como único modo de transporte de masa⁸⁷.

VI.5.1. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO R (30 CICLOS)

En la Figura 80 se pueden observar las curvas corriente/potencial correspondientes a la oxidación de arsénico. Estos experimentos fueron llevados a cabo a diferentes velocidades de rotación; en dicho experimento fue empleado el electrodo R (30 ciclos). En este caso la corriente es controlada con respecto al potencial aplicado, a una velocidad de barrido conocida ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) y la información se registra en el gráfico mencionado.

Los voltamperogramas son característicos de un electrodo de disco rotatorio, en los que puede verse el efecto de la velocidad angular sobre la corriente límite del sistema evaluado (valor de la corriente límite incrementa a medida que aumenta la velocidad de rotación). La forma de S o de sigmoide característica es lograda cuando la velocidad del barrido del potencial aplicado es menor que la velocidad angular, lo cual permite alcanzar el estado estacionario⁹⁷. Para comprender mejor el comportamiento del electrodo modificado, mediante la aplicación de 30 ciclos durante el crecimiento de la película de óxido de cobalto, se reportan las corrientes durante el barrido catódico, además se observa el incremento de la corriente límite resultante y su dependencia con la velocidad angular (Figura 80).

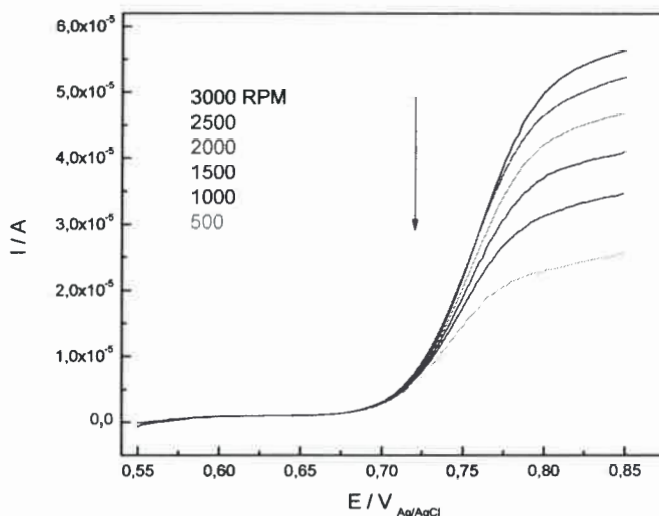


Figura 80. Barrido de potencial positivo. Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de Arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo R (30 ciclos durante la deposición de la película de óxido).

Debido a que la corriente límite del sistema aumenta linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad angular ($\omega^{1/2}$); este comportamiento puede ser corroborado mediante la ecuación de Levich⁹⁴, Estos resultados se analizarán más adelante.

En el caso de una desviación de la ecuación de Levich se debe tener en cuenta que alguna etapa activada estaría en el mecanismo de reacción por lo tanto se debe aplicar la ecuación Koutecky-Levich sin embargo debe tenerse en cuenta que esta no es aplicable para las reacciones electroquímicas con un mecanismo complejo.

En tales casos, las ecuaciones que describen el transporte de masa de las especies electroquímicamente activas en solución y la cinética de reacción en el electrodo se resuelven simultáneamente para obtener una relación entre la densidad de corriente medida y parámetros cinéticos tales como la constante de velocidad de reacción y el número de electrones que participan en el proceso electroquímico¹⁶⁹.

En la literatura se han reportado estudios en sistemas que presentan un mecanismo de reacción química-electroquímica (CE)¹⁶⁹. Las reacciones electroquímicas

cuasireversibles y reacciones electroquímicas seguidas de una reacción química (mecanismos de reacción EC) son otros dos ejemplos en los cuales la ecuación Koutecky-Levich no representa el proceso electroquímico de una manera adecuada¹⁷⁰.

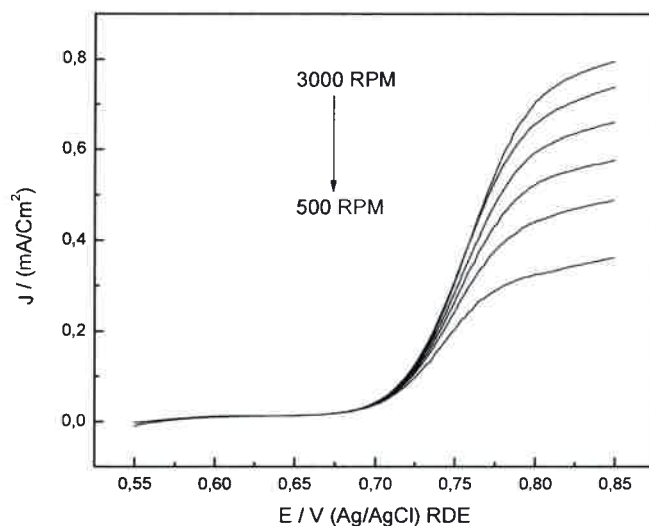


Figura 81. Densidad de corriente Vs potencial. Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de Arsénico $300 \mu\text{M}$, Vel de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo R (30 ciclos durante la deposición de la película de óxido).

La densidad de corriente (j) fue graficada en función del potencial aplicado como se observa en la Figura 81. Además en dicha la gráfica se muestra como incrementa la densidad de corriente, a medida que aumenta la velocidad de rotación. Es necesario tener en cuenta que la velocidad de barrido aplicada durante los experimentos fue de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en todos los casos. Este aumento en la densidad de corriente está relacionado con que el transporte de masa, está gobernado por difusión y el flujo de reactivos hacia la superficie del electrodo se considera constante. En la zona cercana a la superficie del electrodo con un espesor δ , se asume que es una capa inmobilizada y la difusión se da solo por transporte de masa. En estos experimentos de *RDE* la convección forzada provoca una importante disminución en la capa de difusión de Nernst, lo que aumenta significativamente la densidad de corriente limitante⁹⁶.

Por otra parte, el concepto de capa de difusión de Nernst permite una derivación trivial de la densidad de corriente en un electrodo de disco rotatorio (*RDE*), para potenciales en los cuales, la reacción del electrodo es controlado por transporte de masa tal como lo es nuestro caso. Dado que la concentración superficial de las especies electroactivas es cero, la densidad de corriente límite (j_L) está dada por la Ecuación 23.

Por lo tanto podemos decir que la densidad de corriente de un proceso electroquímico es proporcional a la concentración de las especies electroactivas y a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación (ω)¹⁷⁰.

En el gráfico de la Figura 82, se puede observar como el incremento en la velocidad de rotación, produce un aumento en la densidad de corriente límite, este comportamiento previsto de acuerdo con la ecuación de Levich. Sin embargo en esta representación de la densidad de corriente frente a la raíz cuadrada de la velocidad angular ($\omega^{1/2}$), al extender la línea recta, esta no pasa por el origen lo cual indica que la reacción está gobernada por transporte de masa. El paso de esta línea recta por el intercepto del origen indicaría algunos pasos cinéticos involucrados en la transferencia electrónica⁹⁷.

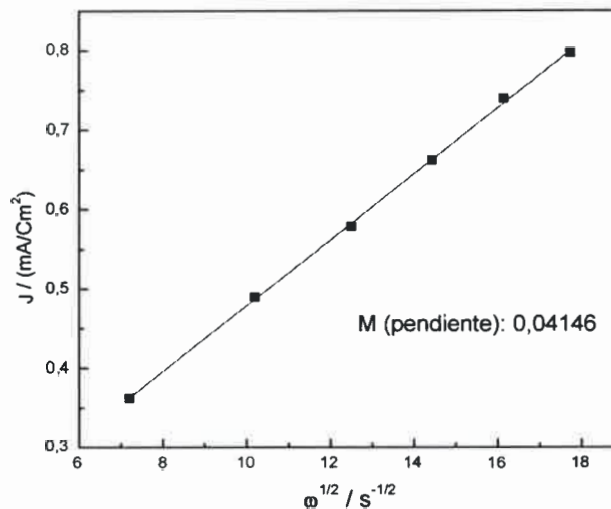


Figura 82. Gráfico densidad de corriente $j_{limiting}$ vs $\omega^{1/2}$ Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $mV.s^{-1}$, electrodo R (30 ciclos durante la deposición de la película de óxido)

De acuerdo con la ecuación de Levich se observa un incremento lineal de la I_L con la $\omega^{1/2}$ ⁽⁹⁶⁾.

El valor de la pendiente (M) obtenido fue de 0,04146 y se calculó a partir la Ecuación 41:

$$M = 0,62nF * D^{0.67} (m^2 s^{-1}) * V^{-0.166} (m^2 s^{-1}) * c (mol m^{-3})$$

Ecuación 42

Y conociendo el valor de la viscosidad cinemática, se puede calcular el coeficiente de difusión.

Dado que era necesario entender el comportamiento del sistema a diferentes espesores de película del óxido de cobalto, variando la carga del catalizador electrodepositado sobre la superficie del electrodo, se procedió a evaluar el sistema modificando la variable antes mencionada (carga de catalizador).

VI.5.2. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO *a* (20 CICLOS)

Es conocido que a elevados sobrepotenciales, la transferencia electrónica es muy rápida y el flujo de carga es limitado por la difusión de las especies electroactivas hacia el electrodo. Teniendo en cuenta lo anterior, el transporte de masa se puede modificar incrementando la velocidad de rotación (ω). Por lo tanto con el aumento de la velocidad angular estamos llevando una mayor cantidad de especies electroactivas a la superficie del electrodo y por lo tanto la electrocatálisis ocurre a una mayor velocidad, donde la corriente comienza a ser constante, a esta se le conoce como la corriente límite, la cual se manifiesta por su independencia con el potencial aplicado¹⁷¹.

En la Figura 83 se puede observar la electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación. En este caso se utilizó el electrodo *a* (20 ciclos).

En el gráfico se reportan además, las corrientes durante el barrido positivo de potencial, así como también se observa un notable el incremento de la corriente límite

obtenida y su dependencia con la velocidad angular, tal como era de esperarse para este sistema teniendo en cuenta que al aumentar la velocidad de rotación, estamos llevando una mayor cantidad de especies electroactivas a la superficie del electrodo. (Dependencia de I_{limite} con la velocidad angular, ver Figura 83).

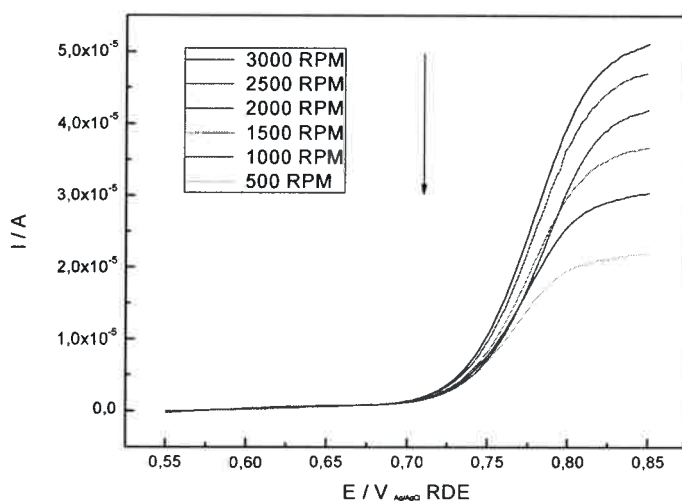


Figura 83. Electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de arsénico 300 μM , Velocidad de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Electrodo *a* (20 ciclos durante la deposición de la película de óxido)

Los valores de corriente límite total (incluyendo doble capa eléctrica) obtenidos en este sistema, son menores que los obtenidos a mayor espesor de la película de óxido (Electrodo R, ver Tabla 8), lo que indica la presencia de un área superficial menor, corroborando de esta manera que un menor número de ciclos aplicados durante el depósito del catalizador, una menor carga del óxido de cobalto será obtenida sobre la superficie del electrodo. Por otro lado se comprobó que para depósitos mayores a 40 ciclos, la corriente presenta un decrecimiento, lo que puede ser atribuido al desprendimiento de la película de óxido de la superficie del electrodo de carbono vítreo, bajo las condiciones aplicadas. Este decrecimiento en las corrientes es reportado en otros trabajos¹⁷².

En la Tabla 8 se comparan los valores de corriente obtenidas a dos valores diferentes de velocidades de rotación 3000 y 500 RPM, para los electrodos R y a.

Tabla 8. Valores de corriente limite, comparación de los electrodos (R) y (a) para valores diferentes de velocidades de rotación

Electrodo	$I_L / \mu A$	Vel de rotación / RPM
Electrodo R - 30 ciclos	56,25 μA	3000
	25,42 μA	500
Electrodo a - 20 ciclos	51,08 μA	3000
	21,77 μA	500

Para complementar el estudio llevado a cabo en cada sistema, se procedió a graficar la densidad de corriente j durante el barrido de potencial positivo en función del potencial aplicado durante la oxidación del analito. El comportamiento registrado es típico, teniendo en cuenta la influencia del aporte de masa dado por la rotación del electrodo (Figura 84).

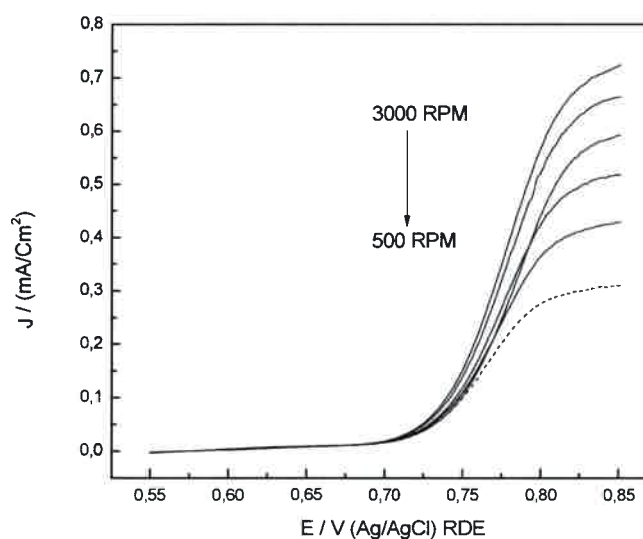


Figura 84. Densidad de corriente Vs potencial. Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de arsénico 300 μM , Vel de barrido 10mV.s⁻¹, electrodo a (20 ciclos durante la deposición de la película de óxido de cobalto)

Durante los experimentos realizados a velocidades de rotación intermedias (2000, 1500 y 1000 RPM ver Figura 85) se puede observar un entrecruzamiento en las curvas I/E , dicho fenómeno tiene lugar antes que el sistema alcance la corriente limite (en los potenciales de *onset*).

Este comportamiento poco previsible en dicho rango de velocidades de rotación, estaría relacionado con la velocidad de reacción del electrodo, sin embargo se hace necesario un mayor número de experimentos para corroborar dicho fenómeno.

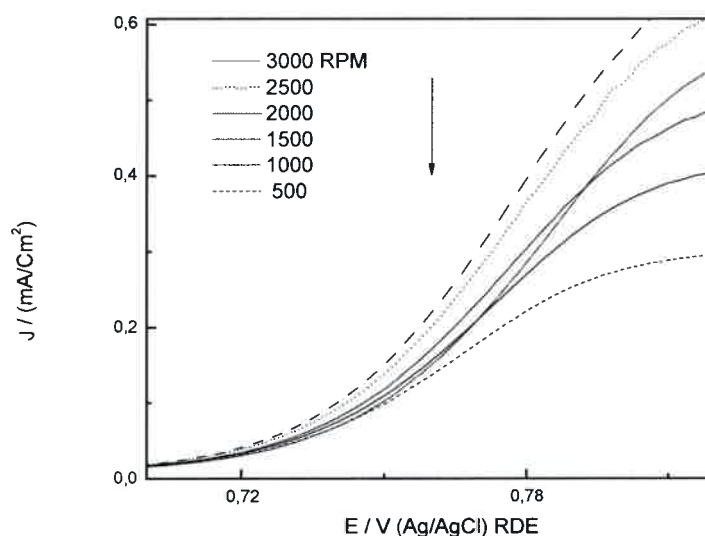


Figura 85. Densidad de corriente Vs potencial. Ampliación de la Figura 84, concentración de Arsénico 300 μ M, Vel de barrido 10mV.s⁻¹, electrodo a (20 ciclos durante la deposición de la película de óxido de cobalto)

Por otra parte, tal como lo describe la ecuación de Levich, en el gráfico de la Figura 86, se puede observar la representación de densidad de corriente (j_L) vs la $\omega^{1/2}$, conocido también como gráfico de Levich.

El valor de la pendiente obtenida es $M = 0,0394$, mediante la Ecuación 42.

Este valor de pendiente es menor que el obtenido para el electrodo R (pendiente $M = 0,04146$), lo que podría estar relacionado con la carga de óxido de cobalto depositado en la superficie del electrodo y su efecto electrocatalítico en la oxidación de arsénico (As III).

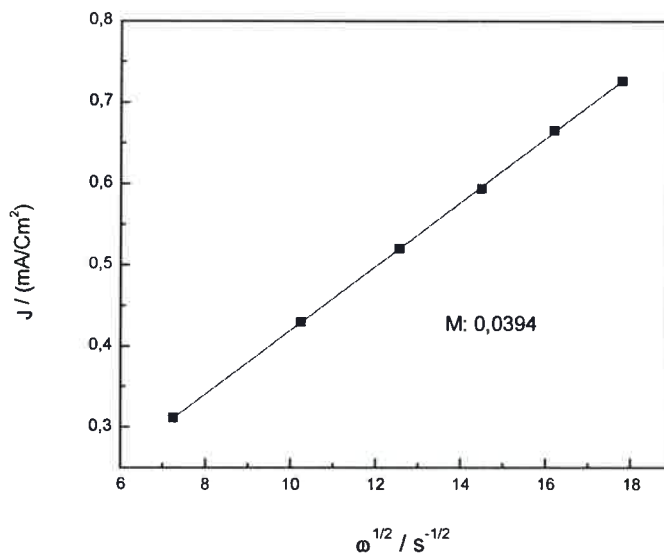


Figura 86. Gráfico densidad de corriente $J_{limiting}$ vs $\omega^{1/2}$ Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de arsénico $300 \mu M$, Vel. de barrido $10 mV.s^{-1}$, electrodo a (20 ciclos durante la deposición de la película de óxido de cobalto)

La linealidad observada en el gráfico anterior confirma que el sistema está controlado por el transporte de masa, de acuerdo con la ecuación de Levich y al extrapolar la línea que une los puntos, esta muestra una ligera desviación del origen lo cual indica que se trata de un sistema irreversible.

La linealidad observada en el gráfico anterior confirma que el sistema está controlado por el transporte de masa, de acuerdo con la ecuación de Levich y al extrapolar la línea que une los puntos, esta muestra una ligera desviación del origen lo cual indica que se trata de un sistema irreversible.

El gráfico de la Figura 86 corresponde a un gráfico de Levich.

VI.5.3. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO *b* (15 CICLOS)

En el gráfico de la [Figura 87](#) se muestran los experimentos llevados a cabo variando la velocidad de rotación del electrodo, con el objetivo de llevar una mayor cantidad de especies electroactivas a la superficie del electrodo y las corrientes obtenidas para cada velocidad de rotación son las reportadas en la Tabla 9.

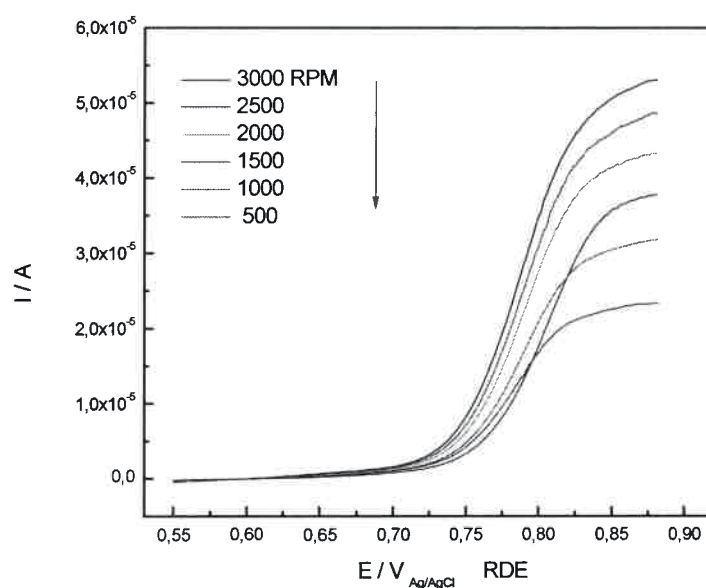


Figura 87. Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de Arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo *b* (15 ciclos durante la deposición de la película de óxido cobalto)

Los valores de corriente límite obtenidos durante los experimentos muestran una dependencia con la velocidad de rotación. Dicho comportamiento es típico debido a que una mayor velocidad de rotación implica mayor aporte de materia hacia el electrodo y por lo tanto una mayor corriente de acuerdo a la ecuación de Levich.

Tabla 9. Corrientes obtenidas mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de rotación (Electrodo *b* – 15 Ciclos).

<i>I</i> / μA	Vel. Rotación / RPM
53,09	3000
48,71	2500
43,63	2000
37,86	1000
23,32	500

Los valores de corrientes reportados en la Tabla 9 corresponden a los obtenidos mediante la técnica de voltamperometría cíclica barrido a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y variando la velocidad de rotación, se observa el incremento de la corriente a medida que aumenta la rotación como consecuencia de que el transporte de masa, está gobernado por difusión y el flujo de reactivos hacia la superficie del electrodo se considera constante.

Si comparamos los valores de corriente obtenidos para el electrodo *-b* (15 ciclos) con respecto al electrodos *-a* (20 ciclos), durante los experimentos realizados a una velocidad de rotación de 3000 RPM, podemos observar que el electrodo *-b* presenta un mejor comportamiento electroquímico en comparación con el electrodo *-a*, ya que la corriente catalítica obtenida en el caso del electrodo *-b* fue $53 \mu\text{A}$, mientras que en el electrodo *-a* fue $51 \mu\text{A}$, lo interesante es que la carga del óxido depositado en el electrodo *-b* es menor que en *-a*, sin embargo la corriente obtenida fue mayor.

Este comportamiento podría estar relacionado con la influencia de la carga del óxido de cobalto sobre los procesos de electrooxidación de arsénico.

En las gráficas de la [Figura 88](#) y de la [Figura 89](#) se muestran los valores de *I* - corriente y de *j* - corriente por unidad de área (referida al área geométrica del electrodo) respectivamente, los valores de *I* y *j* fueron obtenidos durante el barrido de potencial positivo.

Los gráficos antes mencionados muestran un comportamiento característico de electrodos rotatorios, tal como se observó en los experimentos realizados previamente, sin embargo, puede observarse que el inicio de la reacción de oxidación de arsénico se encuentra desplazada hacia valores de potencial más positivos, cuando el experimento es

realizado a una velocidad de rotación de 1500 RPM (ver línea punteada en [Figura 88](#)) y aunque el valor de la corriente límite obtenida es coherente con el comportamiento esperado, el corrimiento de potencial hacia valores más positivos observado en el experimento, no lo es.

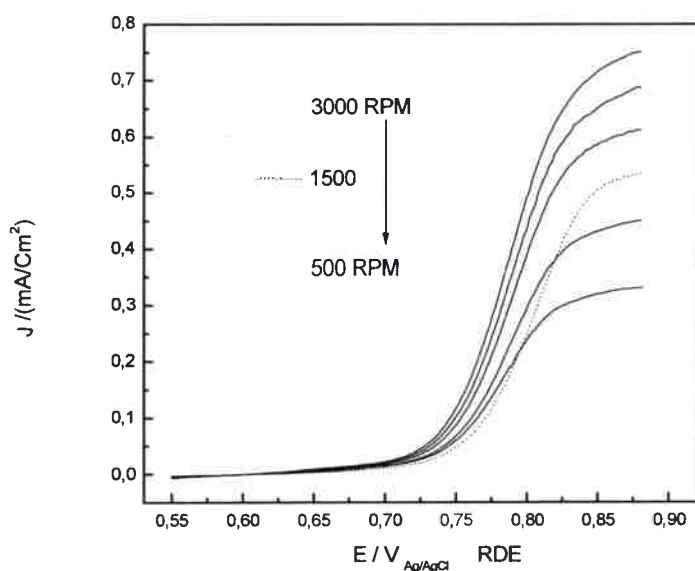


Figura 88. Densidad de corriente Vs potencial. Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo c (15 ciclos durante la deposición de la película de óxido de cobalto).

Dado que el comportamiento electroquímico de las especies en solución no solo es función de la perturbación eléctrica, sino, que también los es de la frecuencia de rotación del electrodo, la cual determina el transporte de las especies desde el seno de la solución hacia la interfase electrodo-solución.

Este fenómeno se encuentra representado en el gráfico de la [Figura 89](#), que corresponde al gráfico de Levich obtenido para el electrodo b.

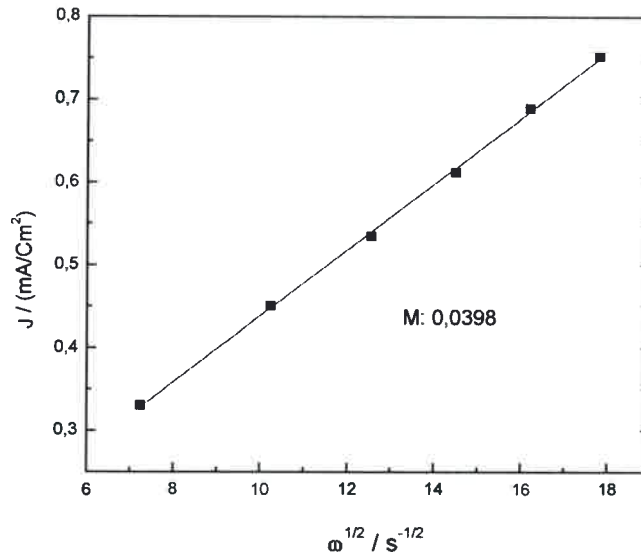


Figura 89. Gráfico densidad de corriente j_{limiting} vs $\omega^{1/2}$ Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de Arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo *b* (15 ciclos durante la deposición de la película de óxido de cobalto)

Una vez más comprobamos la irreversibilidad del sistema, dado que la derivación de la línea recta no pasa por el origen, el valor de la pendiente obtenida es $M = 0,0398$, cuyo valor no muestra un cambio significativo respecto al valor de la pendiente obtenido para el electrodo *a* (0,0394). Lo cual confirma la similitud de los electrodos *-a* y *-b*, evaluados mediante electrodo de disco rotatorio, en términos de catálisis, aunque la carga de Co_3O_4 sea distinta, no se observan diferencia significativas.

VI.5.4. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO *c* (10 CICLOS $-\text{CO}_3\text{O}_4$)

A continuación se muestran las voltamperometrías en disco rotatorio, correspondientes al electrodo *-c*. Como se observa en la [Figura 90](#) estos

voltamperogramas exhiben la forma característica de este tipo de experimentos en electrodos de disco rotatorio.

Los valores de corriente obtenidos durante el experimento son detallados a continuación en la Tabla 10, donde se observa el aumento de la corriente a medida que se aumenta la velocidad de rotación del electrodo.

Tabla 10. Corrientes obtenidas mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de rotación (Electrodo c).

$I / \mu A$	Vel. Rotación / RPM
44,37	3000
40,79	2500
36,46	2000
31,95	1000
19,15	500

Si comparamos los valores de corriente obtenidos utilizando el electrodo *c* (10 ciclos), estos valores son menores que los alcanzados durante las experiencias realizadas con los electrodos anteriores (*R*, *a* y *b*), evaluados bajo las mismas condiciones experimentales, lo cual estaría relacionado con la cantidad de catalizador que fue depositado electroquímicamente mediante la aplicación de diferentes números de ciclos (10 ciclos en este caso). Es necesario tener en cuenta que nos referimos a corriente total (I Faradámica + I doble capa).

Los valores de corriente (I_L) reportados en la Tabla 10, pueden ser corroborados en la [Figura 90](#), los cuales corresponden a los voltamperogramas cíclicos durante la oxidación de arsénico, donde nuevamente se observa el incremento de la I_L con la velocidad de rotación.

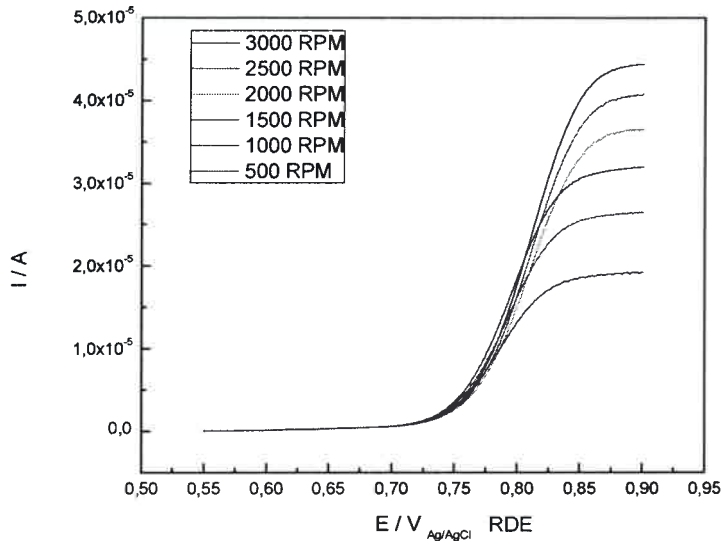


Figura 90. Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de Arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo c (10 ciclos durante la deposición de la película de óxido cobalto) Barrido de potencial positivo.

En el gráfico de la **Figura 91**, se muestran los valores de densidad de corriente j .

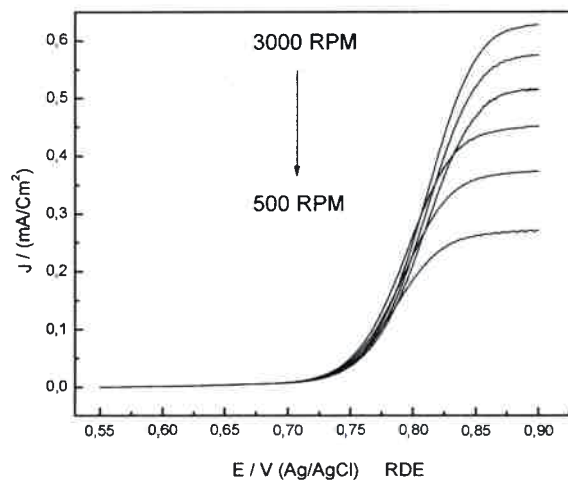


Figura 91. Densidad de corriente vs potencial. Electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo c.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los electrodos hasta aquí evaluados, podemos decir que se observan comportamientos similares en cuanto a la irreversibilidad de estos sistemas, teniendo en cuenta que al extrapolar la recta de la pendiente en los gráficos de Levich, esta no pasa por el origen.

Sin embargo el gráfico de Levich es lineal en todos los casos, lo que indica que el sistema está controlado por transporte de masa, de acuerdo con la ecuación de Levich⁹⁶.

En el gráfico de la Figura 92 está representada la densidad de corriente (j_L) versus la raíz cuadrada de la velocidad angular ($\omega^{1/2}$). En este caso los experimentos corresponden al electrodo *c*, el cual fue evaluado con el objetivo de corroborar algún posible cambio atribuible al espesor de la película de óxido de cobalto electrodepositada, sin embargo el comportamiento muestra la misma tendencia de acuerdo con la ecuación de Levich⁹⁷ y solo presenta algunos cambios en el valor de la pendiente comparados con los electrodos ya caracterizados.

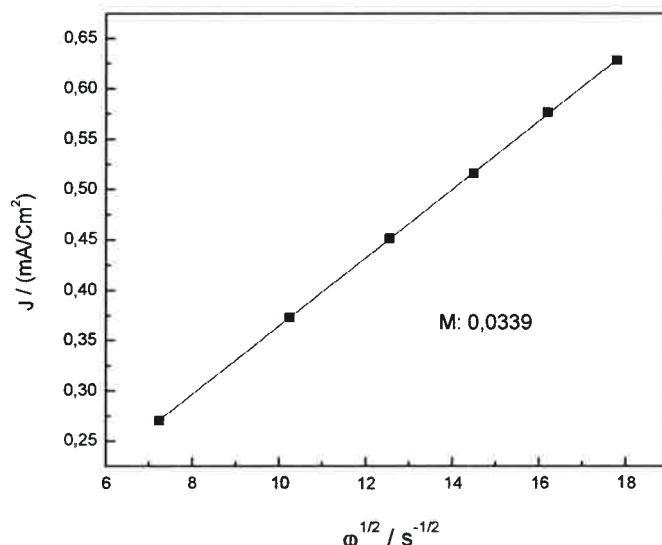


Figura 92. Gráfico Densidad de corriente $j_{limiting}$ vs $\omega^{1/2}$ Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As 300 μ M, Vel de barrido 10 $mV \cdot s^{-1}$, electrodo *c* (10 ciclos)

En el gráfico de la Figura 92 además se observa un comportamiento lineal del sistema, lo cual indica o confirma que el sistema es controlado por el transporte de masa, como se mencionó anteriormente⁹⁶. Tal como se observó en los casos anteriores para cada uno de los electrodos evaluados, este comportamiento fue observado en la zona plateau de los voltamperogramas registrados a distintas velocidades de rotación.

El valor de la pendiente obtenida fue $M= 0,0339$.

Como era de esperarse, al tratarse de un electrodo con menor carga de catalizador en su superficie, el valor de la pendiente fue menor que el de las pendientes obtenidas en los electrodos ya evaluados.

De acuerdo con lo observado podemos decir que el valor de la pendiente disminuye con el número de ciclos durante el depósito del óxido, lo que podría estar relacionado con que a menores depósitos de óxido, menores serán las corrientes catalíticas (menor superficie catalítica), sin embargo esta predicción no se cumple al comparar los electrodos *a* y *b* con 20 y 15 ciclos respectivamente, donde no se obtuvo una diferencia significativa en los valores de la pendiente.

VI.5.5. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO *d* (5 CICLOS)

Tal como se mencionó en los apartados anteriores, la aplicación de esta técnica hidrodinámica permite conocer los valores de corriente límite y determinar los coeficientes de difusión de las especies electroactivas utilizando la ecuación de Levich⁸⁷. En la Figura 93 se puede observar el comportamiento voltamperométrico del electrodo *d*, donde las curvas *corriente/potencial* durante el barrido positivo y negativo son muy parecidas en términos de corriente, lo que sugiere una menor contribución del cargado de la doble capa debido a una menor de catalizador en la superficie.

En este caso se muestran las corrientes obtenidas durante los barridos de potencial positivos y negativos, para un electrodo modificado con 5 ciclos (*d*) durante la electrodeposición de óxido de cobalto; con el objetivo de observar cualitativamente la influencia de la carga en los voltamperogramas obtenidos, teniendo en cuenta que para los

electrodos R, a, b y c, las corrientes limites durante los barridos anódicos y catódicos muestran diferencias hasta de 60 mA para el caso del electrodo R, mientras que para el electrodo d esta diferencia es mucho menor, ver Tabla 11.

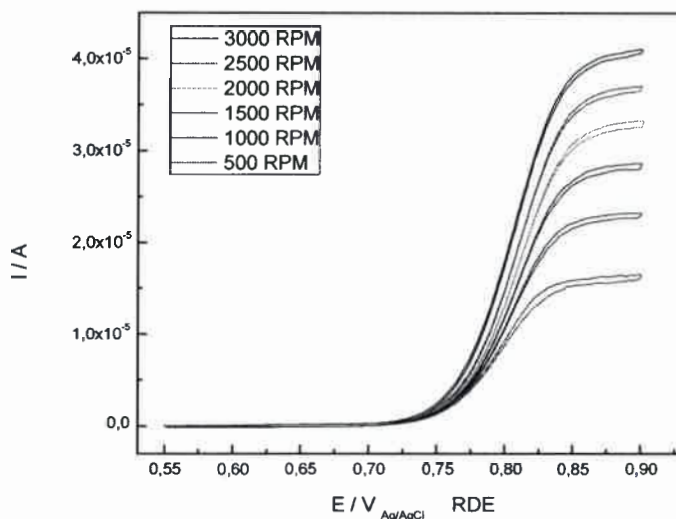


Figura 93. Electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As 300 μM , Vel. de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo d (5 ciclos)

Los valores de las corrientes limite obtenidas durante el barrido de potencial anódico a diferentes velocidades de rotación se encuentran especificados en la Tabla 11, en la que se incluyen los valores de corriente durante los barridos de potencial negativos:

Tabla 11. Corrientes obtenidas mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de rotación (Electrodo d).

$I_a / \mu\text{A}$	$I_c / \mu\text{A}$	Vel. Rotación / RPM
41,10	40,39	3000
37,01	36,30	2500
33,26	32,30	2000
28,66	28,12	1500
23,38	22,84	1000
16,56	15,68	500

Los valores de corriente registrados durante los experimentos anteriores (electrodo *d* – 5 ciclos), como era de esperarse presentan valores menores de corriente que los obtenidos durante la caracterización de los electrodos *R*, *a*, *b*, *c* y *d*, debido precisamente a una menor carga del óxido depositada en la superficie del electrodo. La diferencia entre la corriente límite anódica y corriente límite catódica, para cada una de las velocidades de rotación experimentadas, arroja un valor promedio de aproximadamente 1 μA .

En la Figura 94, se reportan los gráficos *I/E* a diferentes velocidades de rotación para el electrodo *e*, los valores de corriente obtenidos se encuentran registrados en la Tabla 11, en este caso los potenciales de *onset* presentan un desplazamiento coherente hacia valores de potencial más positivos, influenciados por la velocidad de rotación.

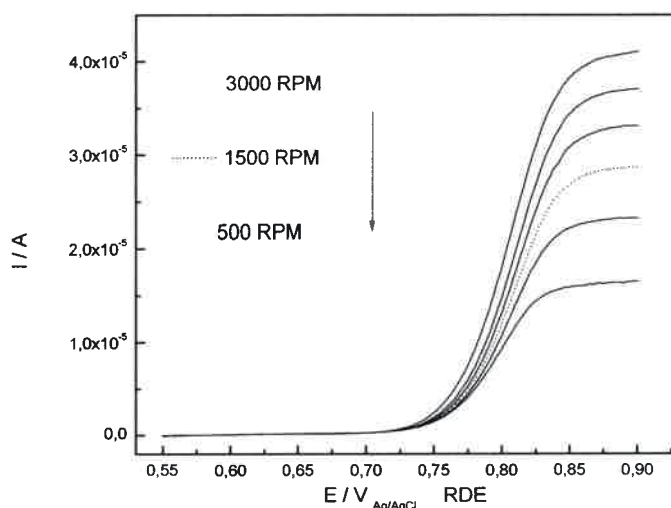


Figura 94. Curvas *I/E*. Barrido de potencial positivo, electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo *d* (5 ciclos)

En la Figura 95 se registran las curvas *I/E* obtenidas, pero esta vez referidos como densidad de corriente, en ambos (Figura 94 y Figura 95) se observa el incremento de la corriente a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo, comportamiento típico hasta ahora observado en todos los electrodos estudiados.

La mayor corriente límite alcanzada depende de la capa de difusión establecida en la interfase, como resultado de la rotación del electrodo y también de la concentración de las especies electroactivas presentes en el sistema.

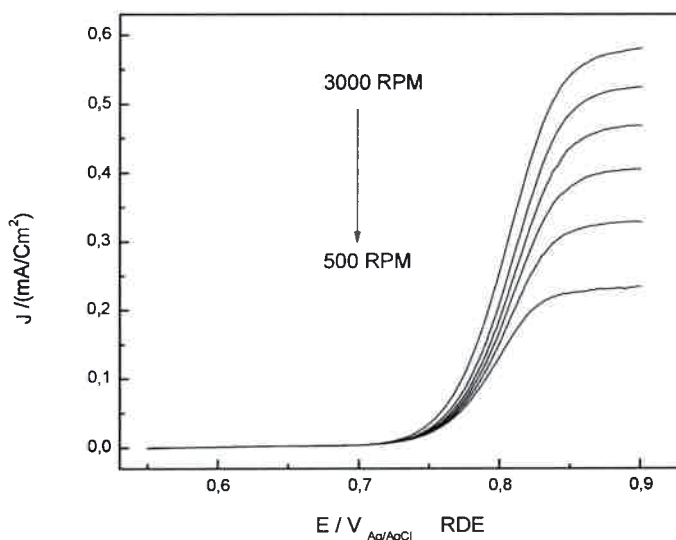


Figura 95. Densidad de corriente Vs potencial. Electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As $300 \mu\text{M}$, Vel de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo d (5 ciclos)

Por otra parte cuando los valores de j_L (Densidad de corriente límite) obtenidas para cada velocidad de rotación son graficadas en función la raíz cuadrada de la velocidad de agitación, se obtienen líneas rectas como la representada en la Figura 96 para el electrodo d . Esta linealidad de acuerdo con la ecuación de Levich, confirma el control por transferencia de masa, sin embargo la desviación del gráfico j_L vs $\omega^{1/2}$ de la línea recta que intercepta al origen, indica una paso cinético involucrado en la reacción de transferencia electrónica⁹⁷.

De acuerdo con el gráfico de Levich mencionado anteriormente en la Figura 96, se obtuvo un valor de la pendiente $M= 0,0328$, con lo cual se mantiene la tendencia, de una disminución del valor de la pendiente de acuerdo con la disminución de la carga del óxido catalítico electrodepositado sobre la superficie del electrodo¹⁷³.

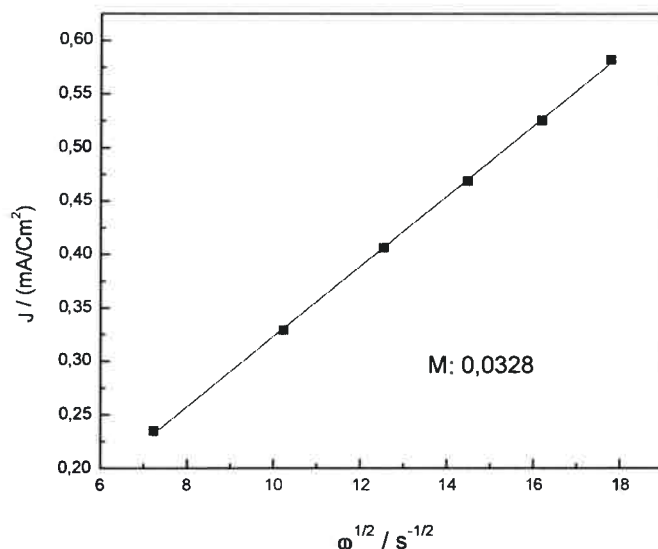


Figura 96. Gráfico densidad de corriente $j_{limiting}$ vs $\omega^{1/2}$ Electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As 300 μ M, Vel de barrido 10 mV.s⁻¹, electrodo d (5 ciclos)

La irreversibilidad del sistema también puede ser corroborada de acuerdo con el gráfico j_L vs $\omega^{1/2}$ (Figura 96), dado que la desviación del origen de la línea recta obtenida de acuerdo con la ecuación de Levich⁸⁷, indicaría un paso cinético involucrado en la transferencia de carga.

VI.5.6. EXPERIMENTO EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. ELECTRODO e (3 CICLOS)

Generalmente el primer experimento que suele llevarse a cabo con la técnica de disco rotatorio es usualmente el de velocidad de agitación, el cual muestra los datos para determinar si la disolución satisface o no la ecuación de Levich.

Estas pruebas en electrodo rotatorio fueron realizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo, empleando una velocidad de barrido de 10 mV.s⁻¹.

Los voltamperogramas hidrodinámicos en estado estacionario obtenidos para cada velocidad de rotación analizada, se muestran en la

Figura 97.

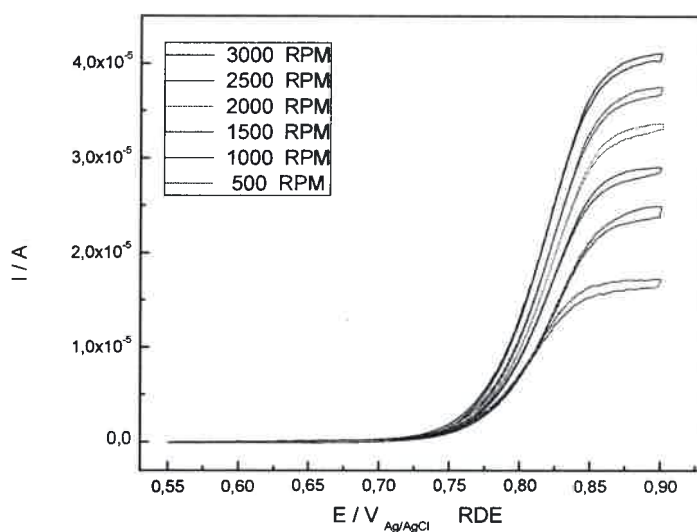


Figura 97. Electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, electrodo e (3 ciclos)

Los valores de corriente límite obtenidos durante la caracterización del electrodo e - (3 ciclos) mediante la oxidación de arsénico, utilizando la técnica de voltamperometría en disco rotatorio, arrojo valores menores que los reportados para electrodos modificados con una mayor carga del óxido de Cobalto como era de esperarse, lo que evidencia la influencia de la carga de catalizador en la corriente límite total obtenida.

Los valores de corriente anódica pueden ser observados en Tabla 12.

Tabla 12. Corrientes obtenidas mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de rotación (Electrodo e).

$I_a / \mu A$	Vel. Rotación / RPM
41,00	3000
37,45	2500
33,57	2000
29,05	1500
24,85	1000
17,66	500

De acuerdo con los valores reportados en la Tabla 12, podemos sugerir que no existe una diferencia significativa en los efectos catalíticos registrados durante la oxidación de arsénico al comparar las corrientes alcanzados en los electrodos *d* y *e* (ver Tabla 11).

Los valores de corriente límite obtenidos son similares para los dos electrodos, por lo tanto se asume que la carga depositada electroquímicamente es muy similar cuando son aplicados 3 y 5 ciclos de barrido de potencial a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, durante la electrodeposición del óxido de cobalto. Por ejemplo: a 3000 RPM la corriente límite fue 41,10 y 41,00 μA , para el electrodo *d* y el electrodo *e* respectivamente.

En los gráficos de la Figura 98 y la Figura 99, muestran los voltamperogramas hidrodinámicos obtenidos, en los cuales se representa la corriente límite y la corriente por unidad de área (*j*), frente al potencial aplicado (*E*) durante el experimento.

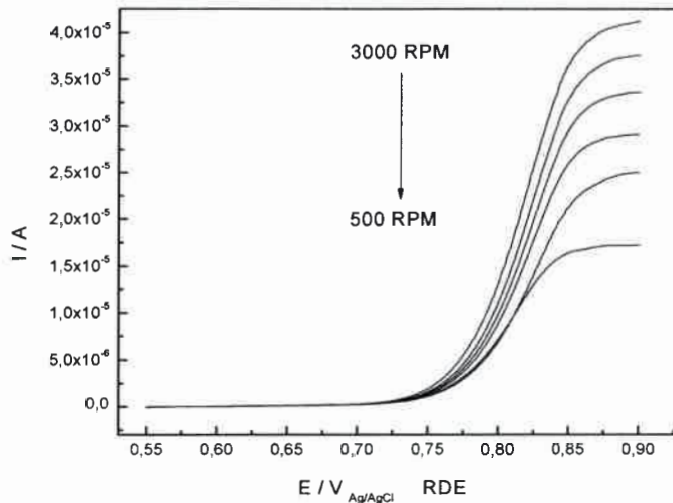


Figura 98. Barrido anódico. Electrooxidación de As^{3+} a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de As 300 μM , Vel de barrido 10 $mV \cdot s^{-1}$, electrodo e (3 ciclos)

Estas gráficas registran un aumento en la corriente al incrementar las velocidades de rotación. Este comportamiento típico, ha sido discutido para los demás electrodos.

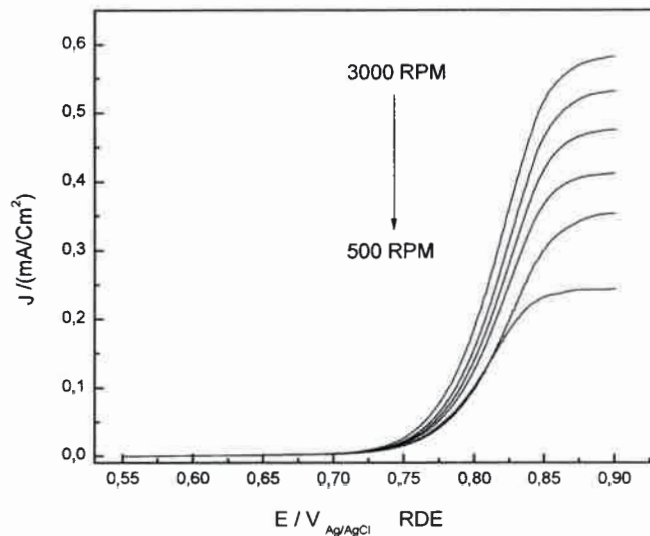


Figura 99. Densidad de corriente Vs E. Electrooxidación de As a diferentes velocidades de rotación, As 300 μM , Velocidad de barrido 10 $mV \cdot s^{-1}$, electrodo e (3 ciclos)

En la gráfica de la [Figura 98](#) y de la [Figura 99](#) se observa claramente la tendencia del electrodo a disminuir la corriente limite cuando la velocidad de rotación se hace menor o en su defecto las corrientes se hacen mayores a mayores velocidades de rotación, debido al aporte de masa como se discutió anteriormente, sin embargo un dato de interés tiene que ver nuevamente con los potenciales de *onset*, los cuales se desplazan hacia potenciales más positivos de manera gradual con la velocidad de rotación. Sin embargo los experimentos realizados a 1000 y 500 RPM, no muestran diferencias significativas en los potenciales de inicio del incremento de la corriente (*onset*), aunque la I_L es mayor a 1000 RPM que a 500 RPM, condición que está influenciada por el aporte de masa durante la rotación del electrodo, teniendo en cuenta que de la corriente total de las especies electroactivas que reaccionan están relacionada con la velocidad de rotación del electrodo⁹⁴.

A continuación en la [Figura 100](#), se reporta el gráfico de Levich, para la oxidación de Arsénico mediante la utilización del electrodo e, en dicha gráfica se observa el incremento en la corriente relacionado con el aumento de la velocidad angular, fenómeno que se correlaciona con los datos estudiados mediante las voltamperometrías.

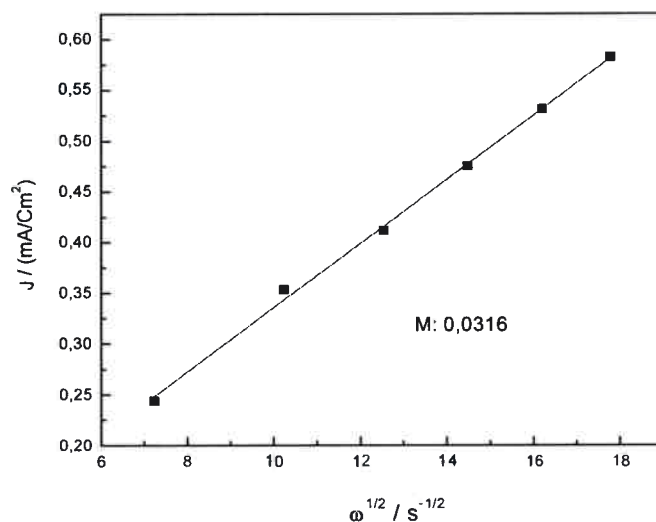


Figura 100. Gráfico densidad de corriente $j_{limiting}$ vs $\omega^{1/2}$ Electrooxidación de arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $mV.s^{-1}$, electrodo e (3 ciclos)

El valor de la pendiente obtenida en este caso es $M= 0,0316$. Sin embargo con el objetivo de comparar los valores de las pendientes obtenidas para cada uno de los distintos electrodos modificados, estas son comparadas en el gráfico de la Figura 101, con lo cual se comprobó el comportamiento catalítico durante la electrooxidación de arsénico y la influencia de la carga de óxido catalizador depositado en el funcionamiento del sistema.

Por otra parte al comparar los valores de las pendientes obtenidas para cada electrodo se observa una disminución en dichos valores a medida que la carga de óxido de cobalto se hace menor y nos permite clasificar los electrodos en 4 grupos, de acuerdo con la similitud en los comportamientos observados el grafico de Levich, por ejemplo:

Grupo I, 30 ciclos

Grupo II, 20 y 15 ciclos

Grupo III, 10 ciclos

Grupo IV, 5 y 3 ciclos

Esta clasificación nos dice que los electrodos modificados con un número de ciclos entre 20 y 15, mostrará un comportamiento similar aunque la carga de catalizador generada sea ligeramente distinta entre cada electrodo (ver Figura 62).

Por otra parte en la Figura 101, que corresponde a los gráficos de Levich obtenidos durante la oxidación de arsénico (As III) sobre cada electrodo evaluado, permite entender la importancia de la carga del catalizador depositada en la superficie del electrodo, durante la modificación del mismo y su influencia en el funcionamiento del sensor que se desea desarrollar.

Además en caso de reportarse ligeras desviaciones de la linealidad de la representación j_L vs $\omega^{1/2}$. Este comportamiento estaría relacionado con limitaciones

cinéticas asociadas a la transferencia electrónica ¹⁷⁴. Bajo esta condición se puede decir que el sistema presenta un comportamiento mixto entre el control por transporte de masa y el control cinético por la reacción electroquímica.

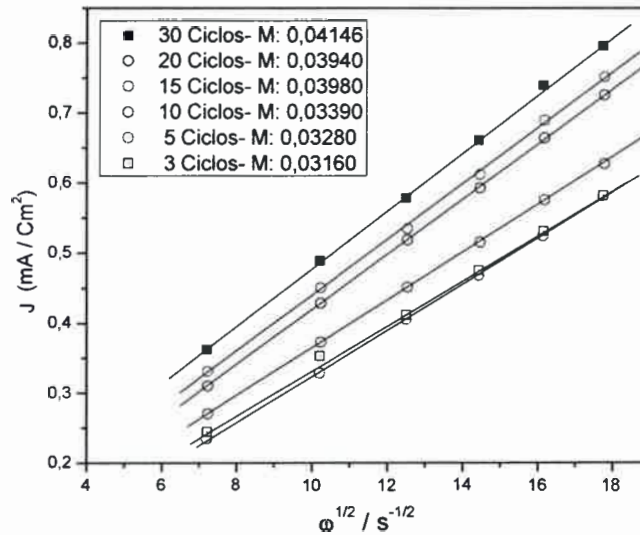


Figura 101. Gráficos de Levich. Densidad de corriente $j_{limiting}$ vs $\omega^{1/2}$ - Electrooxidación de Arsénico a diferentes velocidades de rotación del electrodo, concentración de Arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Comparación de los valores de la pendiente obtenida para cada electrodo (R, a, b, c, d y e).

VI.5.7. ANALISIS MEDIANTE MODELO DE KOUTECKY-LEVICH (K-L)

Un método empleado con frecuencia para el diagnóstico de los mecanismos electroquímicos es el método de Koutecky – Levich. Este método se basa en la extrapolación de la recíproca de la intensidad de la corriente (o densidad) frente al inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación de un electrodo de disco giratorio para diferentes potenciales aplicados (Gráfico $1/iL$ vs $\omega^{-1/2}$)¹⁷⁵. A partir del intercepto y la pendiente del gráfico, varios parámetros tales como la constante de la velocidad,

coeficiente de difusión y número de electrones transferidos, sin embargo estos dos últimos no pueden ser calculados de manera simultánea¹⁷⁶.

Para las reacciones que son controladas por tanto la difusión como por la cinética, en electrodos de disco rotatorio, la densidad de corriente total (j) de las especies electroactivas que reaccionan está relacionada con la velocidad de rotación del electrodo (ω) a través de la

Ecuación 43, conocida comúnmente como la ecuación Koutecky-Levich (Ecuación 43).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{kc_{\infty}} + \frac{1}{Dc_{\infty}/x_D}$$

Ecuación 43

Donde k es la constante de velocidad dependiente del potencial de la reacción definida en la

Ecuación 44, C_{∞} es la concentración de las especies reactantes en el electrolito y X_D es el espesor de la capa de difusión.

$$k = k^0 \exp \left[-\frac{(n + \alpha)FE}{RT} \right]$$

Ecuación 44

Donde R es la constante universal de los gases ($J.K^{-1}mol^{-1}$), α es el coeficiente de transferencia, T es la temperatura (K), k^0 es la constante de velocidad electroquímica estándar (ms^{-1}) y n' es el número de electrones transferidos antes de la etapa determinante de velocidad.

En la Figura 102 podemos observar la representación gráfica de $1/iL$ vs $\omega^{-1/2}$, también conocida como gráfico de Koutecky -Levich, en este caso para la oxidación de As

(III), mediante el empleo de electrodos modificados con diferentes cargas de óxido de cobalto electrodepositado.

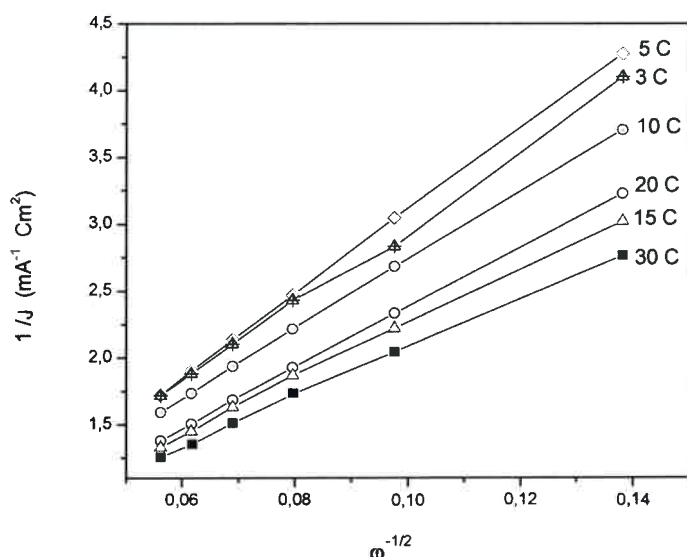


Figura 102. Gráfico de Koutecky – Levich del comportamiento $1/i_L$ vs $\omega^{-1/2}$. Oxidación de As^{3+} mediante el empleo de los distintos electrodos modificados ($R=30$ ciclos, $a=20$ ciclos, $b=15$ ciclos, $c=10$ ciclos, $d=5$ ciclos y $e=3$ ciclos)

De acuerdo con la teoría, las corrientes cinéticas pueden extraerse del intercepto dicho gráfico y a partir de estas los correspondientes valores de k y k^0 , que dan una idea de la actividad electrocatalítica intrínseca del electrodo, de acuerdo a lo descrito por la teoría de Koutecky–Levich. Sin embargo puede aparecer una distorsión en los datos obtenidos si se comparan los valores de actividad electrocatalítica entre nano o micropartículas de diferentes materiales, debido a una variación en el área de superficie electroactiva del electrodo modificado¹⁷⁷.

En el gráfico de Koutecky – Levich (Figura 102), se puede observar el comportamiento de la densidad de corriente con respecto al inverso la raíz cuadrada de la velocidad angular para cada electrodo estudiado, en dicho gráfico se puede apreciar como la reacción ocurre a más bajos sobrepotenciales, a medida que el recubrimiento del óxido de cobalto es mayor (mayor número de ciclos / mayor carga de catalizador) sobre la

superficie del electrodo modificado; es decir mayor número de ciclos implicaría un mayor tamaño de partículas, electrodepositadas y por tanto se requerirá un menor sobrepotencial para llevar a cabo la reacción de acuerdo a lo reportado por J. Masa y *Col* 2014 ¹⁷⁷.

Además se pueden comparar el comportamiento entre los electrodos a (20 ciclos) y b (15 ciclos) en los que de acuerdo con el gráfico la reacción ocurre prácticamente al mismo sobrepotencial, caso similar se da al compara los electrodos c (5 ciclos) y e (3 ciclos).

Un comportamiento similar en cuanto al desplazamiento de los potenciales de oxidación de arsénico, con respecto a la carga de óxido de cobalto depositado sobre el electrodo, ha sido observado mediante voltamperometrías cíclicas (Figura 103), lo que evidencia la fuerte dependencia de la carga de catalizador de cobalto en el funcionamiento del electrodo, para el sistema estudiado.

Tabla 13. Valores de pendiente para gráfico *Koutecky – Levich*

Nº Ciclos	Pendiente (M)	intercepto
3	28,74299	0,10202
5	31,14245	-0,01863
10	25,73636	0,15448
15	20,53807	0,19958
20	22,53644	0,12102
30	18,41684	0,23326

Los valores de las pendientes obtenidas a partir del gráfico de *Koutecky – Levich* y su respectivo valor del intercepto, son reportados en Tabla 13 para cada electrodo. Si comparamos los valores podemos observar de manera general que un menor valor de la pendiente se obtiene cuando la modificación implica mayor número de ciclos y los mayores valores de la pendiente indicarían un mayor sobrepotencial para llevar a cabo la reacción.

VI.6. ESTUDIOS DEL DESPLAZAMIENTO DEL POTENCIAL DE OXIDACIÓN MEDIANTE ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (RDE)

Un fenómeno interesante que hemos observado durante la caracterización de los electrodos modificados, a partir de diferentes números de ciclos durante la electrodeposición del óxido de cobalto, es un desplazamiento en los potenciales de aparición de los picos de oxidación. Dicho desplazamiento ocurre hacia valores más positivos a medida que la carga del catalizador es menor, como se observa en los voltamperogramas de la [Figura 103](#), este fenómeno lo estudiaremos además mediante la técnica de disco rotatorio en el presente apartado.

Dado que una de las maneras de modificar la superficie de un electrodo con óxido de cobalto es mediante la electrodeposición de dicho óxido, aplicando la técnica de voltamperometría cíclica^{166,162}.

El material es depositado en forma de nanopartículas cuyo tamaño y forma dependerá de las condiciones de electrodeposición¹⁵⁹, incluyendo el número de ciclos aplicados^{2,159}. De acuerdo con los datos obtenidos mediante la teoría de Koutecky – Levich en el apartado anterior, podemos inferir que la reacción de oxidación se desplaza hacia mayores sobrepotenciales según se incrementa la cantidad de catalizador depositado, este comportamiento es típico de acuerdo con datos reportados en literatura¹⁷⁷⁻¹⁷⁸.

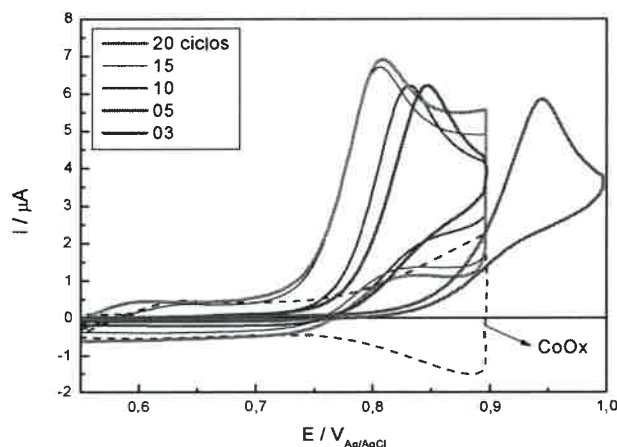


Figura 103. Voltamperometrías cíclicas. Desplazamiento del potencial de pico de oxidación respecto al número de ciclos durante el crecimiento de la película de óxido de cobalto, para una concentración de 300 μM de As, velocidad de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El rol que desempeña el espesor o tamaño de la película (conjunto de nanopartículas) de óxido de cobalto en la superficie del electrodo durante el proceso de oxidación, es de gran interés en el funcionamiento del sistema ya que de esto dependerán los límites de detección y la sensibilidad del dispositivo, teniendo en cuenta que las corrientes de oxidación catalítica tendrán mayor o menor importancia de acuerdo con la disponibilidad de superficie (área) activa del catalizador (Co_3O_4) y su interacción con el analito.

Mediante los experimentos en electrodos de disco rotatorio se procedió a la evaluación del comportamiento de cada uno de los electrodos modificados con distintas cargas de catalizador (a diferentes números de ciclos lo que indicaría diferente tamaño de partículas) a diferentes velocidades de rotación.

En la Figura 104 se puede observar el desplazamiento de los potenciales de oxidación de arsénico (*onset*) de acuerdo con el número de ciclos de electrodeposición de la película de óxido de cobalto, durante un experimento realizado a una velocidad de rotación de 3000 RPM.

Los voltamperogramas muestran un comportamiento característico de un electrodo de disco rotatorio, donde el sistema está controlado por difusión y los valores de corriente límite incrementan a medida que el número de ciclos durante la deposición del óxido de cobalto es mayor, este comportamiento puede estar relacionado con la contribución de la corriente del cargado de la doble capa eléctrica.

Por otra parte los desplazamientos en los potenciales de *onset* durante la oxidación, se da hacia valores más positivos cuando la carga de cobalto es menor, fenómeno que indicaría la dependencia del sistema con la carga del catalizador (tamaño de partículas de Co_3O_4 , relacionado en el número de ciclos), lo que a su vez indica mayores sobrepotenciales para llevar a cabo la reacción de oxidación, hecho que está relacionado con los datos obtenidos, mediante los gráficos de Koutecky – Levich¹⁷⁹ (ver Figura 102).

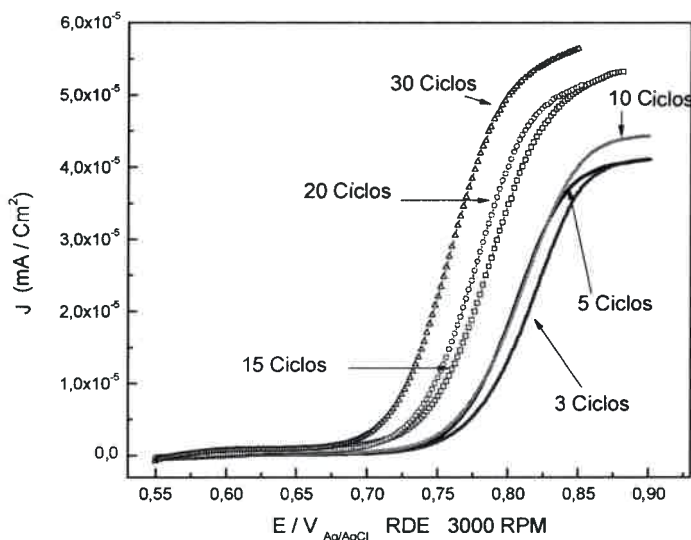


Figura 104. Desplazamiento del potencial de *onset*, de acuerdo con el número de ciclos durante la electrodeposición de la película de cobalto, concentración de arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 3000 RPM.

El comportamiento de los electrodos, observado en la [Figura 104](#), indicia cuatro dominios definidos en cuanto al desplazamiento del potencial durante la oxidación, estos dominios están organizados por la similitud de los voltamperogramas en términos de potenciales de *onset*, durante la reacción oxidación:

Dominio 1: - 30 ciclos, $E_{\text{on set}}$ 0,690 V Dominio 2: - 20 y 15 ciclos, $E_{\text{on set}}$ 0,725 V

Dominio 3: - 10 y 5 ciclos, $E_{\text{on set}}$ 0,75 V Dominio 4: - 3 ciclos, $E_{\text{on set}}$ 0,765 V

En los gráficos de la [Figura 105](#) y de la

[Figura 106](#), se muestran los voltamperogramas durante el barrido anódico para los distintos electrodos modificados, dichos experimentos fueron realizados en electrodos de disco rotatorio, para cada una de las modificaciones llevadas a cabo en la superficie de los electrodos de carbono vítreo, mediante la aplicación de diferentes ciclos consecutivos (30, 20, 15, 10, 5 y 3) durante la generación del óxido de Cobalto, estos experimentos se realizaron a una velocidad de rotación de 2000 RPM en el caso de la [Figura 105](#) y de 1000 RPM para el caso de la

[Figura 106](#).

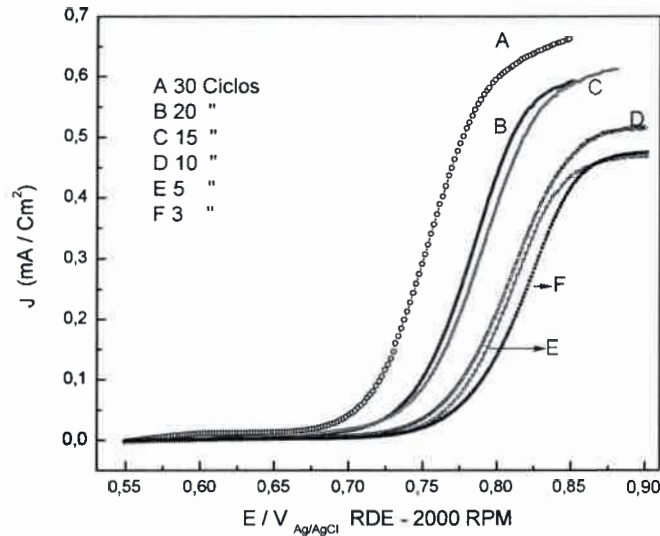


Figura 105. Desplazamiento del potencial de on set, de acuerdo con el número de ciclos durante la electrodeposición de la película de óxido de cobalto, concentración de Arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 2000 RPM.

El desplazamiento en los potenciales del inicio de la reacción de oxidación de arsénico, es evidente incluso a diferentes velocidades de rotación del electrodo, por lo tanto podemos descartar que este desplazamiento este influenciado por el aporte de masa, si no que se trataría de un efecto influenciado por el tamaño de las partículas del catalizador de la reacción.

Durante el experimento realizado a 1000 RPM (

Figura 106), se presenta una mayor separación entre los potenciales de *onset*, registrados para cada uno de los electrodos estudiados; es decir cada electrodo presenta un potencial de inicio de oxidación de arsénico que no coincide con potencial de los otros electrodos modificados. En los experimentos de la Figura 104 y de la Figura 105 se observa por ejemplo, similares potenciales de *onset* en los electrodos b y c.

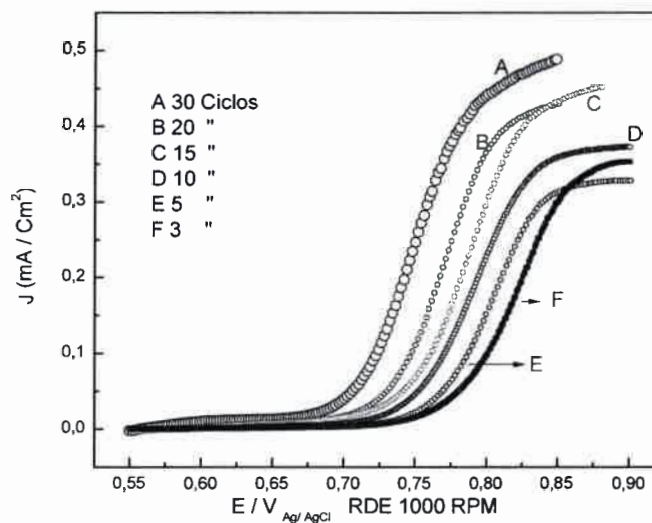


Figura 106. Desplazamiento del potencial de *onset*, de acuerdo con el número de ciclos durante la electrodeposición de la película de óxido de cobalto, concentración de arsénico 300 μ M, Vel de barrido 10 mV.s⁻¹, 1000 RPM.

Por otra parte es necesario recordar que debido a la naturaleza de los experimentos en electrodos de disco rotatorio, los voltamperogramas presentan una forma característica sigmoideal en todos los casos, aunque los valores de corriente límite varían dependiendo de la carga de óxido de cobalto sobre la superficie de los electrodos y de la velocidad de rotación a la cual se llevan a cabo los experimentos, sin embargo en este caso la velocidad de agitación utilizada fue de 1000 RPM.

Un estudio similar fue llevado a cabo con los electrodos modificados a una velocidad de rotación de 500 RPM, como se observa en la [Figura 107](#) reportada a continuación.

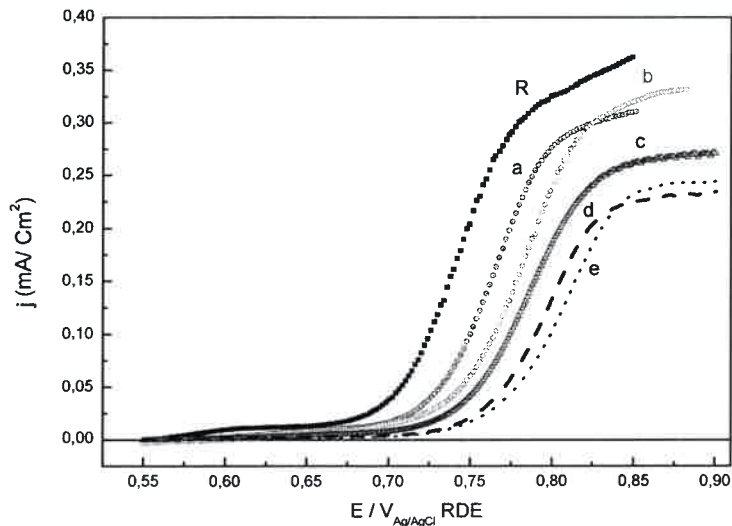


Figura 107. Desplazamiento del potencial de *onset*, de acuerdo con el número de ciclos durante la electrodeposición de la película de Cobalto, concentración de Arsénico 300 μM , Vel de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 500 RPM.

El comportamiento observado durante los experimentos realizados a 500 y 1000 RPM muestra una mejor separación en los potenciales de *onset*, con lo cual podemos diferenciar el potencial al cual se inicia la reacción de oxidación de arsénico, para cada uno de los electrodos modificados; esta separación puede estar relacionada con el aporte de masa, bajo estas condiciones de agitación empleadas.

Por otra parte, esta separación en los potenciales de inicio de la reacción de oxidación, permite observar una mayor influencia de la carga de catalizador en los fenómenos catalíticos que tienen lugar durante la experiencia. Los menores sobrepotenciales para la oxidación de arsénico, cuando la carga de óxido de cobalto es mayor, puede ser interpretado como un efecto “catalítico” aparente, cuyo efecto además ha sido estudiado en electrodos modificados con nanopartículas¹⁷⁸.

Este efecto “catalítico” aparente se debe a que la constante de velocidad aparente (K_{app}), para un proceso electródico es igual al producto de la verdadera constante de velocidad (K^0) por ψ (área electroquímicamente activa/ área geométrica) Ecuación 45.

$$k_{app} = k^0 \cdot \psi$$

Ecuación 45

Entonces cuando las nanopartículas electroactivas (Co_3O_4 en nuestro caso) presentan un valor de $\psi > 1$, mostrarán un efecto catalítico “aparente” en comparación con el material “bulk”, lo cual se debe a la geometría de la superficie y no necesariamente está relacionado cambios en la cinética a nivel de la nanoescala^{178, 180}.

VI.7. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE ARSÉNICO EN MEDIO NEUTRO

En este apartado se discutirá el comportamiento de los electrodos modificados, con óxido de cobalto durante la electrooxidación de arsénico, sin embargo estos experimentos se han realizados empleando KCl como electrolito soporte, en lugar de PBS pH=7. Dichos experimentos tienen por objetivo, evaluar la influencia del electrolito soporte en el funcionamiento del electrodo.

En el gráfico de la Figura 108 se muestra el voltamperograma cíclico correspondiente a la oxidación de arsénico ($300 \mu\text{M}$) sobre un electrodo de carbono vítreo modificado con óxido cobalto, en este caso el electrodo fue modificado mediante el crecimiento del catalizador durante de 3 ciclos a una velocidad de barrido de $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El valor de la corriente límite alcanzada durante el proceso de oxidación fue $4,5 \mu\text{A}$ para el experimento realizado usando KCl como electrolito soporte, si se compara este valor de corriente con los valores obtenidos usando como electrolito soporte PBS pH=7 y a la misma concentración de arsénico ($300 \mu\text{M}$).

El experimento fue llevado a cabo en presencia de la solución amortiguadora y arrojó un valor de corriente más alto ($5,8 \mu\text{A}$) que el realizado en KCl; este comportamiento indica que el electrolito soporte también juega un papel en el funcionamiento del electrodo modificado durante la oxidación de arsénico.

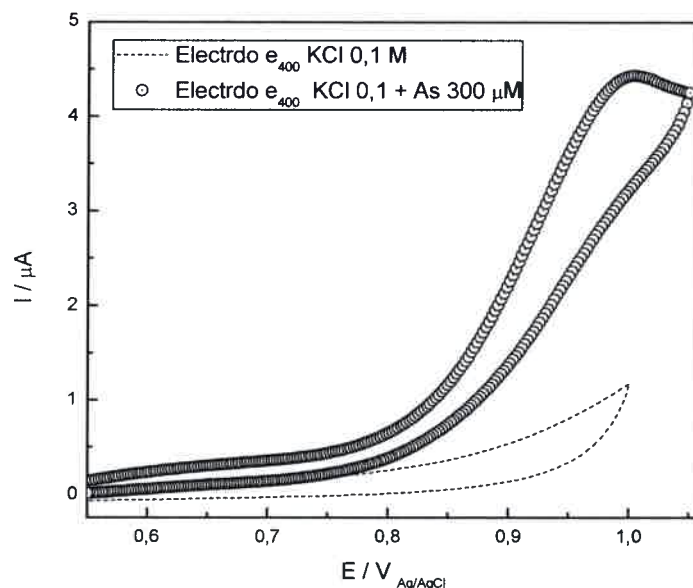


Figura 108. Comportamiento voltamperométrico para oxidación de As $300\mu\text{M}$. Electrodo de carbono vítreo modificado con Co_3O_4 . 3 ciclos - electrodeposición del óxido de Co_3O_4 a $400\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. VC realizadas en KCl pH 7. Vel de barrido $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrodo e_{400} .

Los experimentos de oxidación de arsénico fueron realizados también en electrodos modificados con 5, 10 y 20 ciclos durante el crecimiento del óxido de cobalto, sin embargo estos electrodos fueron modificados a una velocidad de $400\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, durante la electrodeposición de la película del óxido.

En la Figura 109 se muestra el voltamperograma correspondiente a la oxidación de arsénico sobre el electrodo modificado durante 5 ciclos (electrodo d_{400} - Línea continua).

El valor de la corriente de oxidación alcanzada para este electrodo fue de $4,0\mu\text{A}$ y el potencial del pico de oxidación $0,988\text{V}$, al comparar estos valores con los obtenidos en los experimentos en PBS pH=7, encontramos que en el buffer, la corriente de oxidación fue mayor ($4,7\mu\text{A}$) y el potencial de oxidación se registró en $1,029\text{V}$. Este comportamiento muestra que la solución de KCl, no mejora el funcionamiento del

electrodo en términos de corriente límite, y que el desempeño no solo es función del pH al cual se realizan los experimentos, sino que además los iones presentes en electrolito soporte pueden afectar la medición.

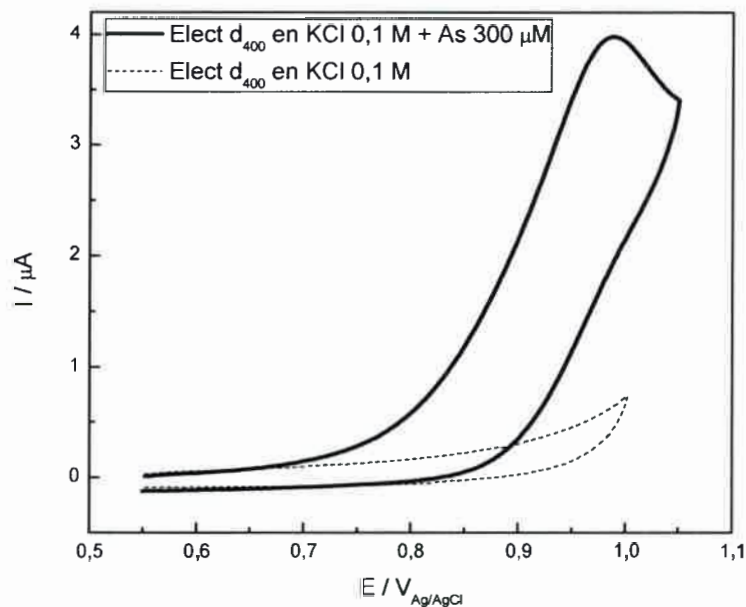


Figura 109. Comportamiento Voltamperométrico para oxidación de As 300 μ M. Electrodo de carbono vítreo modificado con Co_3O_4 . 5 ciclos de electrodeposición del óxido de cobalto a 400 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. VC realizadas en KCl pH 7. Velocidad de barrido 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la Figura 110 se muestra el comportamiento voltamétrico del electrodo modificado con óxido de cobalto aplicando 10 ciclos, durante la electrodeposición a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Electrodo c). En este caso para tener una idea del funcionamiento del electrodo cuando el depósito de óxido es realizado a una menor velocidad de barrido, lo que supone una mayor carga de catalizador sobre la superficie. Estos experimentos fueron llevados a cabo a pH neutro.

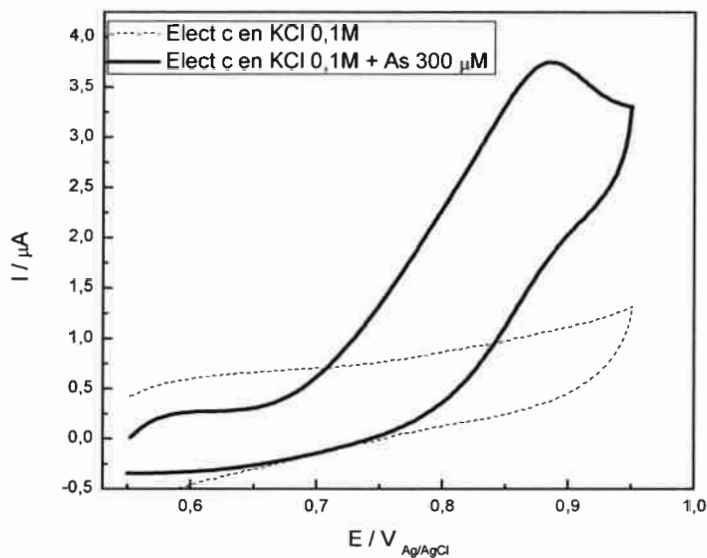


Figura 110. Voltamperometría Cíclica, electrodo de carbono vítreo modificado con CoOxi. 10 ciclos de electrodeposición a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. KCl pH =7. Vel de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El valor de la corriente obtenida durante la oxidación de arsénico empleando como electrolito soporte KCl fue $3,8 \mu\text{A}$, registrada a $0,889 \text{ V}$. Este valor de corriente fue menor, comparado con un electrodo modificado bajo las mismas condiciones (10 ciclos – $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) pero en presencia de PBS pH =7 como electrolito soporte, en este caso el valor de corriente fue $6,2 \mu\text{A}$. Tal como se registró en los experimentos anteriores se mantiene la tendencia de menores valores de corriente cuando es empleado cloruro de potasio (KCl) como electrolito soporte, sin embargo algunos trabajos reportan un acomplejamiento de los iones Cl^- con As III, que mejora el funcionamiento del electrodo (oro como catalizador en HCl)²¹.

VI.8. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE ARSÉNICO SOBRE CARBONO POROSO SINTETIZADO

En el informe de tesis anterior se reportó la síntesis de materiales de carbono poroso, con diferente tamaño de poros, en los cuales se empleó como molde dióxido de silicio. Luego de su caracterización se procedió a escoger el material con un tamaño de

poro de 400 nm, debido a su gran área superficial¹⁸¹. Esta condición resulta prometedora en cuanto desarrollo de sensores electroquímicos⁶³.

Los experimentos llevados a cabo muestran oxidación de Arsénico sobre electrodos modificados con el carbono poroso de 400 nm, depositado en forma de tinta sobre el carbono vítreo, luego del depósito del carbono se realizó la electrodeposición del óxido de Cobalto. Los electrodos evaluados fueron modificados, aplicando 5 ciclos (dPC₄₀₀), 10 ciclos (cPC₄₀₀), 15 ciclos (bPC₄₀₀) y 30 ciclos (cPC₄₀₀) durante la electrodeposición del óxido de Cobalto sobre el carbono poroso 400 sintetizado.

En la Figura 111 se muestra la oxidación de arsénico (En rojo oxidación de arsénico III) para un electrodo modificado con carbono poroso sintetizado cuyo tamaño de poros es de 300 - 400 nm aproximadamente. De acuerdo con la forma del voltamperograma se puede observar la contribución de la doble capa eléctrica¹⁸².

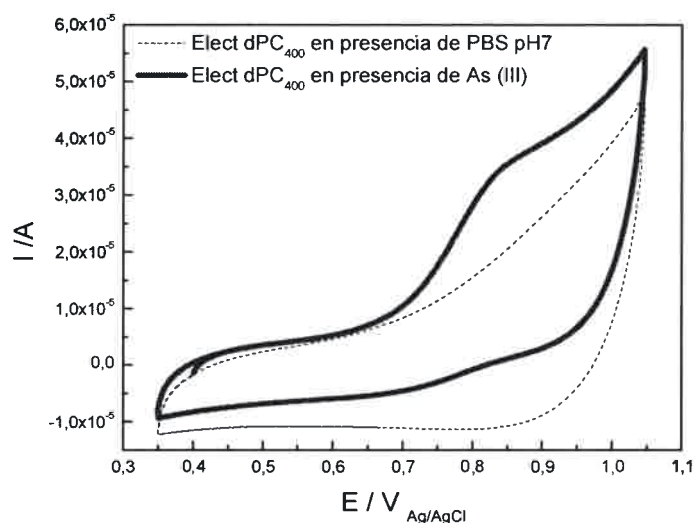


Figura 111. Voltamperometría Cíclica, electrodo de carbono vítreo modificado con Co_3O_4 carbono poroso 400 nm. 5 ciclos de electrodeposición (Electrodo dPC₄₀₀). 2,5 mM de As (III) en PBS pH = 7

Este comportamiento se obtiene como consecuencia de una gran área superficial debido a la macro- mesoporosidad del material de carbono, cabe mencionar que los poros

están interconectados, lo que facilita el transporte de masa hacia el interior del electrodo¹⁸³.

La corriente de oxidación obtenida para la durante el proceso oxidación de una solución de concentración 2,5 mM de arsénico (III) fue 32 μA .

En el gráfico de la Figura 112 se observa la oxidación de Arsénico sobre el electrodo modificado a partir de la aplicación de 10 ciclos durante la electrodeposición, en este caso la corriente obtenida (40 μA) es mayor que la reportada anteriormente. Este aumento puede estar relacionado con una mayor cantidad de catalizador electrodepositado al interior de los poros del material de soporte.

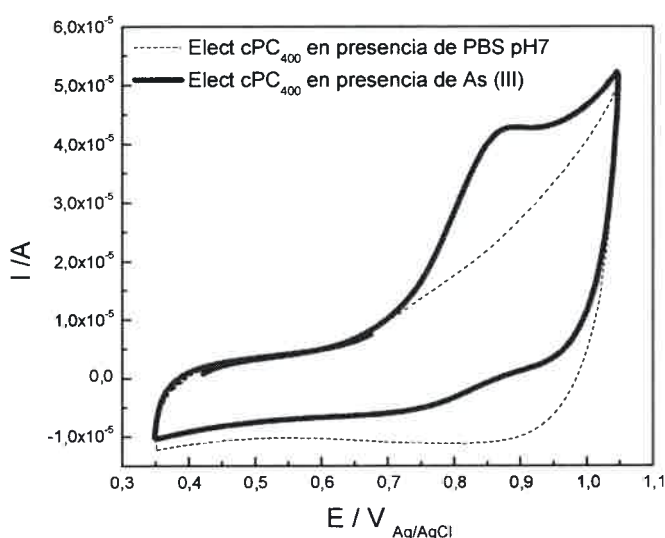


Figura 112. Voltamperometría Cíclica, electrodo de carbono vítreo modificado con carbono poroso 400 nm, Co_3O_4 . 10 ciclos de electrodeposición (Electrodo cPC₄₀₀). 2,5 mM de As (III) en PBS pH= 7

Las corrientes del cargado de la doble capa eléctrica atribuidas al área superficial del material de carbono poroso, contribuyen con los valores de corriente total de oxidación, sin embargo el pico correspondiente al proceso de oxidación no se observa tan definido con en los electrodos planos.

En los gráficos de la Figura 113 y de la Figura 114 se muestran los voltamperogramas correspondientes a electrodos modificados durante 15 (Electrodo bPC₄₀₀) y 30 ciclos (Electrodo RPC₄₀₀) de electrodeposición del óxido de cobalto.

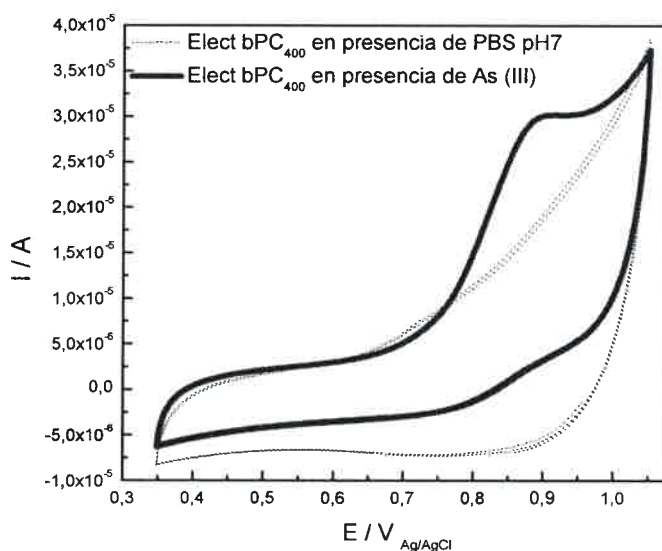


Figura 113. Voltamperometría Cíclica, electrodo de carbono vítreo modificado con carbono poroso 400 nm, Co₃O₄. 15 ciclos de electrodeposición (Electrodo bPC₄₀₀). 2,5 mM de As (III) en PBS pH =7

Durante el proceso de oxidación de arsénico (III) a arsénico (V), línea roja en los voltamperogramas se observan diferencias en los valores de las corrientes obtenidas, dicho fenómeno esperable debido a las diferencias en la carga del catalizador, sin embargo dicha diferencia no es muy significativa (ver Tabla 14) .

Los valores de corriente alcanzados fueron 30,105 μ A para el electrodo modificado mediante la aplicación de 15 ciclos y de 31,509 μ A para el electrodo modificado durante 30 ciclos. Al comparar las corrientes obtenidas para cada electrodo se puede observar que la mayor corriente fue reportada por el electrodo modificado durante 10 ciclos, lo que sugiere y número de ciclos óptimos para alcanzar un mejor funcionamiento de sensor.

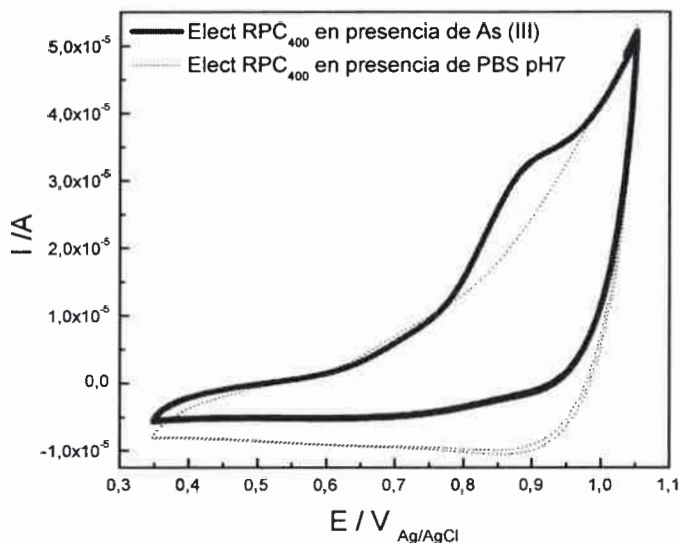


Figura 114. Voltamperometría Cíclica, electrodo de carbono vítreo modificado con carbono poroso 400 nm, Co_3O_4 . 30 ciclos de electrodeposición (Electrodo RPC_{400}). 2,5 mM de As (III) en PBS pH 7

Tabla 14. Corriente de oxidación de Arsénico para electrodos modificados mediante la aplicación de distintos ciclos durante la electrodeposición del óxido de Cobalto

Corriente de pico / mA	N° de Ciclos
32,0	5
40,0	10
30,0	15
32,0	30

Una menor corriente obtenida a un mayor número de ciclos, puede suponer una obstrucción de los poros¹⁶⁸, debido al mayor tamaño de las partículas del catalizador, lo que a su vez puede conllevar a una disminución en el área superficial del electrodo.

VI.8.1. DETECCIÓN AMPEROMÉTRICA DE As (III) EN ELECTRODOS MODIFICADOS CARBONO POROSO - COBALTO DE ÓXIDO

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente mediante las voltamperometrías cíclica, en este apartado se registra la respuesta de la corriente amperométrica – tiempo, con el objetivo de estimar límites de detección del sensor (es necesario aclarar que la relación señal-ruido debe ser mejorada). La técnica de amperometría bajo condiciones de agitación (disco rotatorio) es mucho más sensible que la corriente de voltametría cíclica.

En la Figura 115 se observa la respuesta de la corriente catalítica-tiempo, en estado estacionario del electrodo modificado rotando a 2500 RPM, aplicando un potencial de 0,8 V vs un electrodo de Ag/AgCl y con adiciones sucesivas de 2,0 μM de As (III).

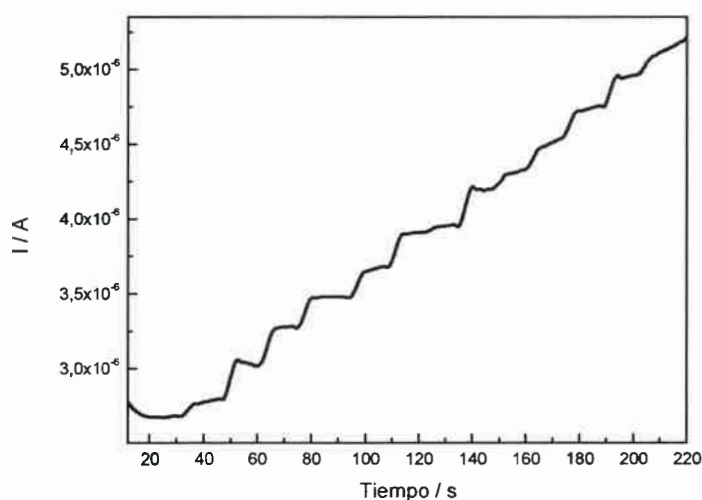


Figura 115. Respuesta amperométrica en disco rotatorio, electrodo modificado carbono poroso- Co_3O_4 , velocidad de rotación (2500 RPM) con adiciones sucesivas 2,0 μM de arsénico (III)

Por otra parte puede observarse una relación lineal entre la corriente de respuesta y la concentración de arsénico en el rango de 2 a 22 μM , sin embargo para concentraciones mayores de arsénico, en el gráfico de la corriente vs la concentración analito (Figura 116) se desvía de la linealidad.

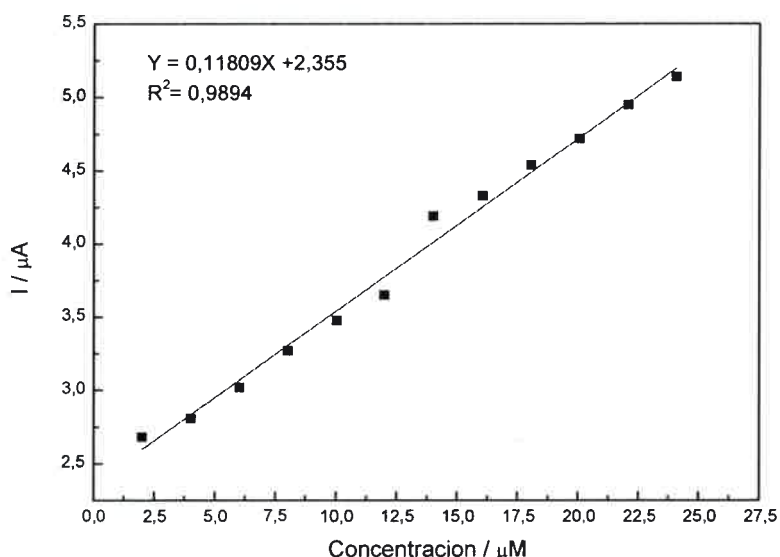


Figura 116. Curva de calibración - Respuesta amperométrica en disco rotatorio, electrodo modificado carbono poroso- Co_3O_4 , velocidad de rotación (2500 RPM) con adiciones sucesivas $2,0 \mu\text{M}$ de arsénico (III)

El ajuste por mínimos cuadrados para la curva de calibración en el rango de concentraciones de $2,0$ a $22,0 \mu\text{M}$ de arsénico es $I (\mu\text{A}) = 0,118 (\text{As III}) + 2,355 \mu\text{A}$.

De acuerdo a lo anterior la regresión puede ser utilizada para la determinación de concentraciones de muestras desconocidas. El límite de detección (LD) para el electrodo modificado, obtenido a partir de la desviación estándar de la medida (S), y asumiendo que LD es $3 \times S$; es $2,032 \mu\text{M}$ de As (III) y la sensibilidad de $0,118 \mu\text{A}$. Por otra parte estos valores de sensibilidad y límite de detección pueden ser mejorados modificando las condiciones de pH del sistema¹⁸⁴.

Si bien se demostró la estabilidad catalítica del electrodo modificado con nanopartículas de catalizador inmovilizadas dentro de los poros de material de carbono, resulta interesante estudiar los efectos de la difusión del analito bajo las condiciones de nanoconfinamiento en el material poroso y posible influencia en el mejoramiento de los límites de detección y de sensibilidad.

VI.9. ARREGLO DE MICROELECTRODOS (AMEs) DE CARBONO POROSO

Los arreglos de microelectrodos (AMEs) de carbonos porosos fueron realizados con el objetivo de aprovechar las bondades de los arreglos de electrodos convencionales¹⁸⁵ y combinarlas con las ventajas ofrecidas por los carbonos porosos. Este tipo de dispositivos han sido poco estudiados de acuerdo con datos bibliográficos.

Los AMEs de carbono poroso desarrollados pueden observarse en la micrografía SEM de la

Figura 117.

Estos dispositivos consistieron en arreglos de 17 microelectrodos cuyo tamaño de radio fue de 100 μm y distancia de separación entre ellos fue de 200 μm aproximadamente.

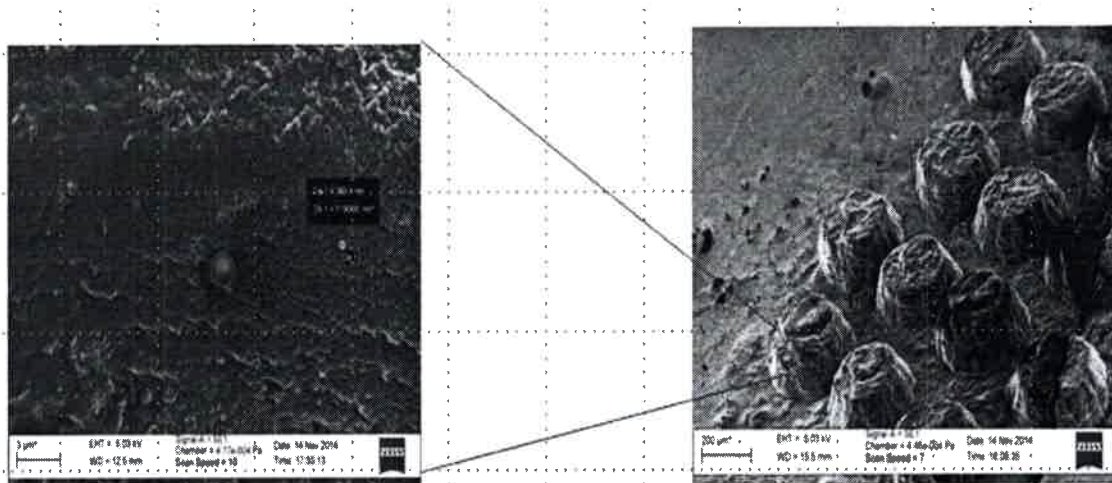


Figura 117. Micrografía SEM de los arreglos de microelectrodos (AMEs) de carbonos porosos desarrollados.

Para una mejor comprensión de la disposición de los arreglos de microelectrodos véase la ilustración esquemática de la Figura 118.

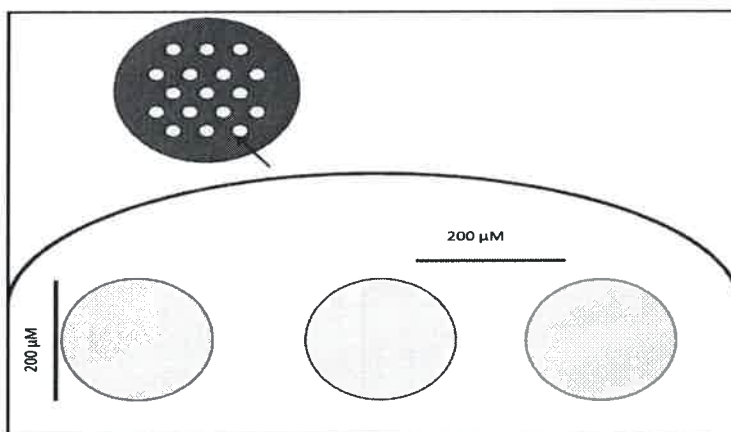


Figura 118. Ilustración esquemática de la distancia de separación y disposición de los microelectrodos, en el AMEs poroso desarrollado.

Caracterización de los AMEs mediante voltamperometría cíclica

Los AMEs porosos fueron evaluados mediante la utilización de la voltamperometría cíclica, los experimentos fueron llevados a cabo en una solución de H_2SO_4 1 M y la velocidad de barrido empleada fue de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

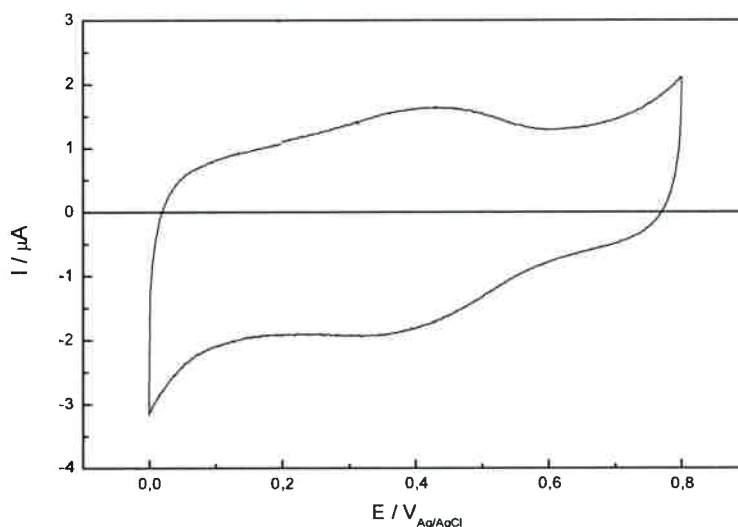


Figura 119. Voltamperometría cíclica de AMEs poroso, velocidad de barrido de $50\text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M. Electrodo de referencia de Ag/AgCl y alambre de Pt como contraelectrodo.

En la Figura 119 se puede observar la caracterización voltamperométrica realizada a los AMEs de carbono poroso. El comportamiento observado presenta características de un sistema puramente capacitivo y a partir de las VC se estimó el valor de la capacidad diferencial evaluada a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, cuyo valor calculado fue de $54,223\ \mu\text{F}$.

Los resultados obtenidos son interesantes debido a que, por las pequeñas dimensiones de los microelectrodos, estos son sistemas en los que la materia difunde principalmente hacia los bordes, por lo tanto da lugar a perfiles de difusión semiesférica que favorecen la aparición de corrientes de estado estacionario¹⁸⁶. La difusión en estado estacionario para microelectrodos *planos* dispuestos en una matriz aislante ha sido resuelta analíticamente con la corriente encontrada mediante la Ecuación 46:

$$I = 4nFDcr$$

Ecuación 46

Sin embargo, estas expresiones a pesar de su exactitud no pueden aplicarse fácilmente para describir el comportamiento de los arreglos de microelectrodos con geometrías cilíndricas o microelectrodos porosos, porque el transporte de masa en estos dispositivos complica aún más la situación para el cálculo de la difusión¹²⁰.

Finalmente, el AME de carbono poroso fue modificado mediante la electrodeposición de óxido de cobalto y posteriormente evaluado como sensor de arsénico. El óxido cobalto empleado como catalizador fue crecido durante la aplicación de 10 ciclos y La voltamperometría cíclica fue técnica empleada para medir las corrientes de oxidación, este experimento fue realizado en una ventana de potencial comprendida entre 0,65 y 1,1 Voltios.

En la Figura 120 se observa el incremento en la corriente de oxidación para el experimento realizado con el AME de carbono poroso modificado con óxido de cobalto, lo que confirma la capacidad catalítica para la oxidación de As (III).

El valor obtenido para la corriente de oxidación fue de $7,00\ \mu\text{A}$, mientras que el pico de oxidación se observa a $0,95\text{V}$. Este valor de corriente resulta interesante pero puede ser optimizado debido a la potencialidad del dispositivo. El resultado obtenido con

el arreglo de microelectrodos mejoró notablemente la relación de corriente faradaicas respecto a las corrientes capacitivas (ver [Figura 113](#) y [Figura 120](#)).

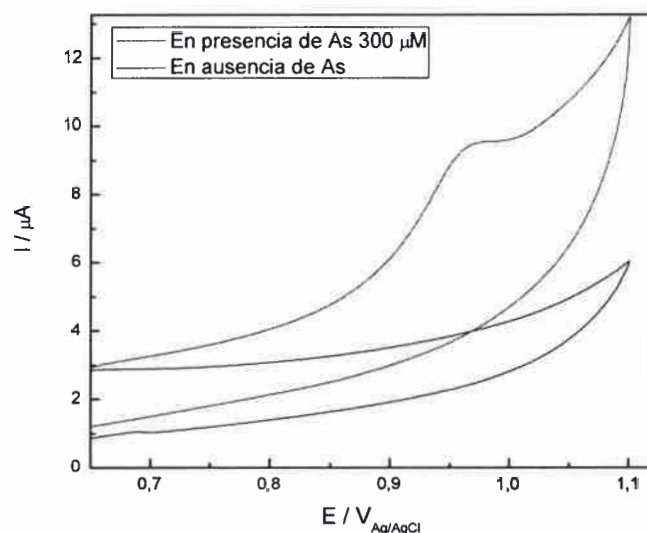


Figura 120. Voltamperometrías cíclicas del AME de carbono poroso modificado con óxido de cobalto (15 ciclos) en presencia de As (III) 300 μM en Buffer de PBS pH 7 – línea roja y la línea negra en ausencia de arsénico. Velocidad de barrido 10 mVs^{-1} .

En conclusión, fue posible la oxidación catalítica de arsénico mediante la utilización de arreglos de electrodos porosos, sin embargo estos sistemas que han sido poco estudiados resultan complejos ya que no se posee una total claridad acerca de los fenómenos presentes en estos sistemas nanoconfinados (al interior de los poros de la matriz de carbono, además de la porosidad propia del óxido de cobalto empleado como catalizador).

VI.10. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS CON PARTÍCULAS DE ORO, MEDIANTE TRANSFERENCIA LASER POR MÉTODO DIRECTO

Con la finalidad de desarrollar materiales capaces de ser empleados como sensores electroquímicos; que en este caso permitan la detección de arsénico, elemento

que puede encontrarse de manera natural en fuentes de agua¹⁸⁷. La exposición a largo plazo puede traer graves consecuencias a la salud humana, tales como el cáncer de vejiga, de pulmones, de piel, de riñones, de hígado y de próstata¹⁸⁸. La presencia de arsénico en el agua se ha convertido en un tema importante desde el punto de vista de la salud pública¹⁸⁹.

La modificación de la superficie del electrodo de carbono vítreo fue llevada a cabo mediante la técnica de transferencia laser directa, en la cual el oro (Au) es transferido desde un sustrato donador hasta la superficie del electrodo que se desea modificar¹⁹⁰. El material es transferido y ablacionado¹⁹¹ en forma de nano/micro partículas, las cuales quedan depositadas sobre la superficie de carbono.

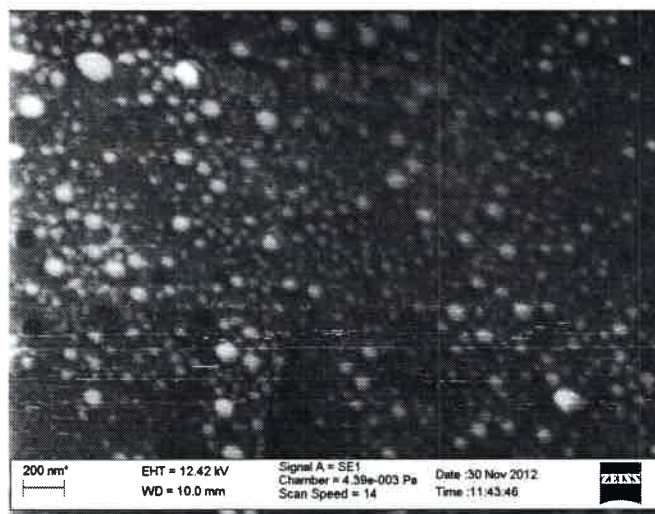


Figura 121. Imagen SEM de oro transferido sobre lámina de carbono vítreo, mediante la técnica laser

En la micrografía SEM (Figura 121) se observa una gran distribución de tamaños de partículas, en la cual dichas partículas presentan diámetros de alrededor de 20 nm hasta encontrar partículas con tamaños mayores a 100 nm. Esta gran polidispersidad está relacionada con las condiciones en que fue realizada de transferencia del metal, ya que la distancia de separación entre el sustrato donador y el sustrato aceptor, así como la fluencia¹⁹² (densidad de energía) van a determinar las propiedades morfológicas del material transferido¹⁹³. Estas propiedades morfológicas (tamaño de partículas, separación y

forma de las partículas) van a ejercer una gran influencia en los procesos de transporte de masa¹⁹⁴. Sin embargo en este caso, nuestro mayor interés se basó en la obtención de partículas (nano/micro) que contribuyeran como centros catalíticos activos, para la detección de arsénico, a partir de la modificación de la superficie de un electrodo de carbono de una manera no convencional. El oro transferido fue luego caracterizado mediante microscopia de fuerza atómica (AFM)

Figura 122.

En las imágenes se puede observar la manera como las partículas se encuentran distribuidas en el sustrato aceptor, estos resultados sugieren que el metal se vaporiza por el calentamiento a partir de la interacción con el láser y luego se produce una condensación del material evaporado sobre la superficie aceptora acompañada de la nucleación y crecimiento de nano/micro partículas.

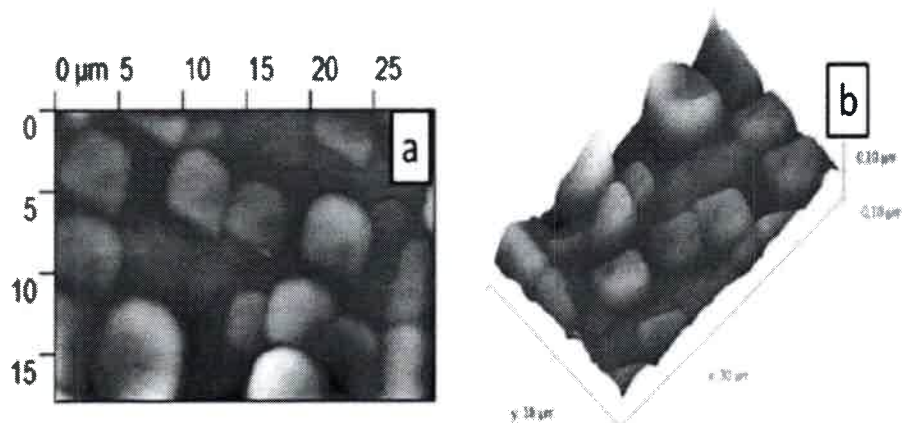


Figura 122. Imágenes AFM de Au transferido sobre un sustrato de carbono vítreo mediante técnica laser (a y b)

Antes de proceder a la realización de ensayos electroanalíticos que confirmaran la posible detección de arsénico (III), se realizaron algunas pruebas para corroborar la presencia de oro sobre la superficie modificada del electrodo.

En la Figura 123, se muestra el voltamperograma correspondiente al Au transferido, en ácido sulfúrico como medio electrolítico. Como se puede observar el voltamperograma presenta los picos de oxidación y reducción característicos de oro¹⁹⁵. Se observa un pico anódico a aproximadamente 1,25 V respecto a Ag/AgCl, probablemente debido a la formación de los óxidos de oro.

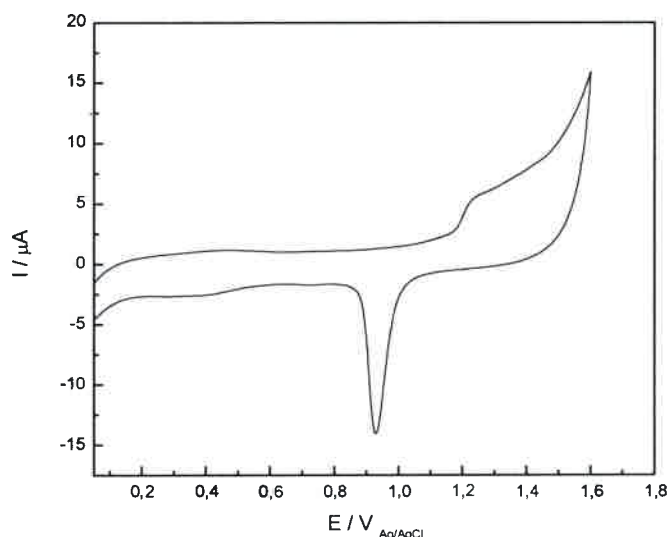


Figura 123. Voltamperometría cíclica de nano/micro partículas de Au transferidas sobre electrodo de carbono vítreo en H₂SO₄ 1 M – Velocidad de barrido 50 mV/s.

Un pico de reducción a aproximadamente 0,95 V, estos picos de oxidación y reducción corresponden a la formación y a la reducción de los óxidos del oro¹⁹⁶.

El área electroquímica fue calculada a partir de la integración del pico correspondiente a la reducción del óxido de oro, suponiendo una carga específica de 386 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la reducción de óxidos de oro¹⁹⁷, el electrodo modificado mediante transferencia laser directa presenta una superficie activa total de 1,528 mm^2 .

VI.10.1. DETECCIÓN DE ARSÉNICO (III) MEDIANTE ELECTRODOS MODIFICADOS

La detección de arsénico (III) fue realizada usando como electrodo de trabajo, el cual consistió en un electrodo de carbono vítreo modificado con nano/micropartículas de Au transferidas mediante laser, los experimentos fueron realizados ácido sulfúrico 1 M.

La respuesta del electrodo modificado fue evaluada mediante voltamperometría cíclica en la Figura 124.

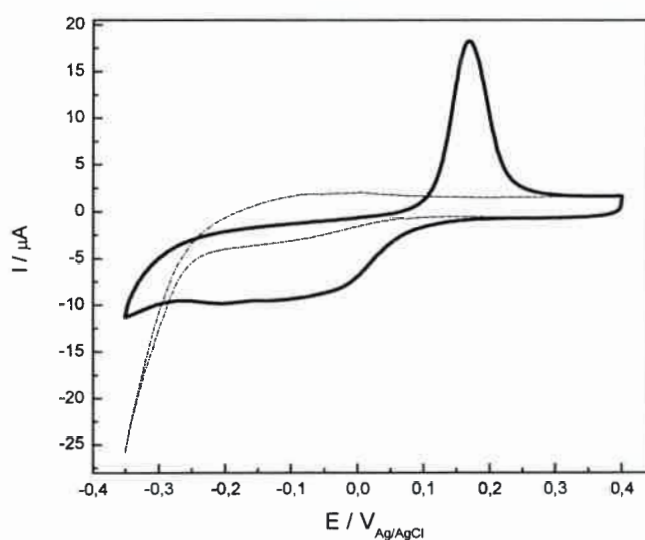


Figura 124. Voltamperometría cíclica de nano/micropartículas de Au transferidas sobre electrodo de carbono vítreo en presencia de As (III) – Velocidad de barrido 50 mVs⁻¹. Línea continua en presencia de As (III). ($4,69 \times 10^{-4}$ M). Línea discontinua en ausencia.

En la Figura 124 se observa el voltamperograma típico correspondiente al electrodo modificado (nano/micro partículas de oro) en una ventana de potencial de -0.3 a 0,4 V versus Ag/AgCl a 50 mVs⁻¹ en 1M de H₂SO₄. La línea discontinua representa el experimento en ausencia de As (III), en la cual no fueron observados fenómenos redox en un rango de potencial de 0 a 0,4 V.

En la línea continua (experimento en presencia de As (III)) se observa, durante el barrido catódico un cambio en la forma del voltamperograma el cual puede atribuirse a la

reducción del As (III) al As (0)^{198, 21}. Este potencial de reducción (-0,1 V aprox.) es menos negativo que el reportado para un electrodo de carbono modificado con nanopartículas de oro mediante electrodeposición¹⁹⁹, lo que indica que la reducción es más favorable en el electrodo modificado mediante transferencia laser.

Durante el barrido catódico de potencial se observa un pico anódico a aproximadamente 0,16 V versus a un electrodo de referencia de Ag/AgCl, el cual correspondería a la subsecuente reoxidación de As (0) a la especie As (III)²¹, la aparición de este único pico de oxidación se podría relacionar con que las partículas transferidas al electrodo corresponderían a una estructura cristalografica similar a la de Au policristalino según datos de literatura²⁰⁰.

En la Figura 125 se observa el incremento de las corrientes de oxidación a medida que se aumenta la concentración de As (III) en la solución de analito, lo cual permite comprobar, que el electrodo responde a diferentes concentraciones de As (III).

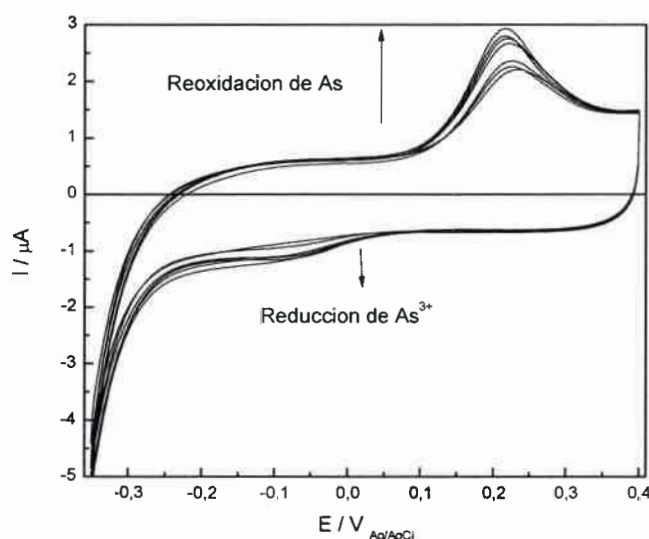


Figura 125. Oxidación de Arsénico (III) mediante voltamperometría cíclica en H_2SO_4 1M, sobre electrodo de carbono vítreo modificado con nano/micropartículas de Au. Velocidad de barrido 50 mV/s.

En el gráfico de la Figura 125 se muestran los procesos de reoxidación y de reducción de As (III). En dicho procedimiento se realizan adiciones sucesivas con el

objetivo de aumentar la concentración de analito, muestran un incremento en la corriente de oxidación con la creciente adición de As (III), las adiciones fueron realizadas desde 0,0 μM hasta 10,02 μM , en adiciones sucesivas de 1,669 μM .

Los experimentos llevados a cabo demuestran un potencial uso de este tipo de electrodos modificados (Au transferido mediante laser) en el proceso de detección de arsénico²⁰¹ con fines electroanalíticos ya que el metal transferido es capaz de catalizar la oxidación del As (III), como se observa en la

Figura 126.

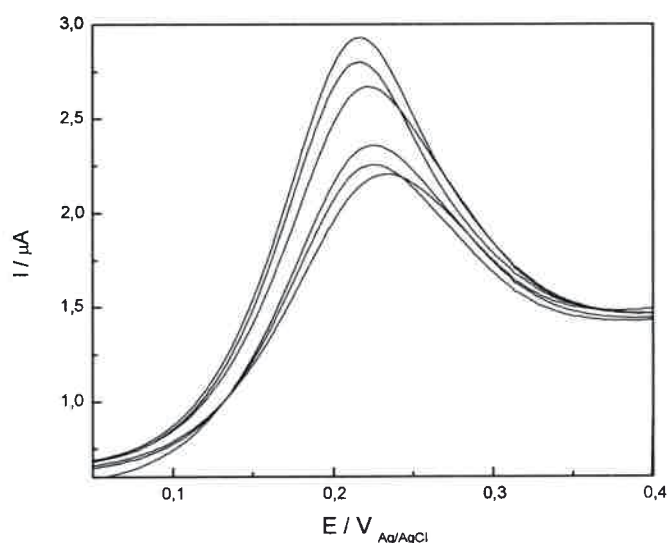


Figura 126. Voltamperometría cíclica de nano/micropartículas de Au transferidas sobre electrodo de carbono vítreo en presencia de iones As (III), aumento en la concentración – Velocidad de barrido 50 mV/s en H_2SO_4 1M.

Los voltamperogramas superpuestos de la

Figura 126 indican un incremento en la corriente de oxidación a medida que aumenta la concentración de As (III), lo que evidencia la buena respuesta en corriente del electrodo modificado a diferentes concentraciones de analito (Figura 127), sin embargo el

valor obtenido para el coeficiente de correlación ($R^2 = 0,976$) indica que la regresión lineal no ajusta de la mejor manera a los datos experimentales.

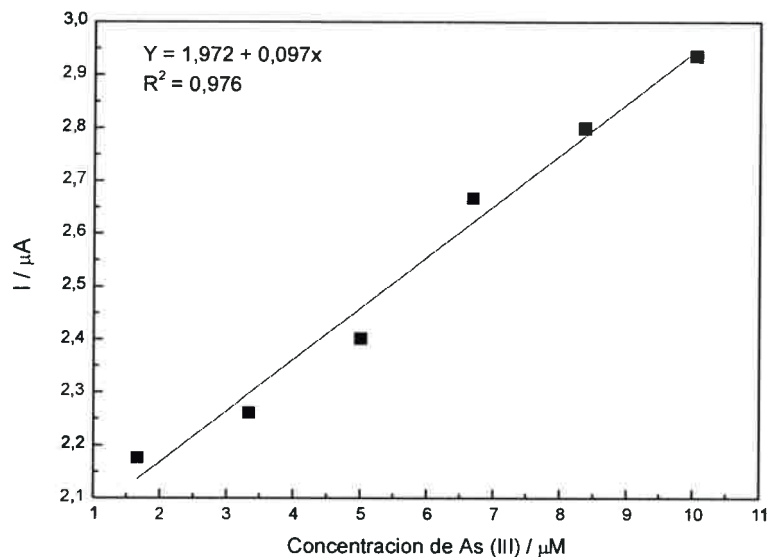


Figura 127. Curva de calibración. Corriente de oxidación a 0,24 V obtenida mediante Voltamperometría cíclica, adiciones sucesivas de 1,669 μM hasta 10,02 μM de As (III) – Velocidad de barrido 50 mVs^{-1} en H_2SO_4 1M.

Con el objetivo de demostrar alguna ventaja o desventaja del electrodo carbono vítreo modificado, a partir de la transferencia del catalizador (en este caso oro) mediante la técnica laser anteriormente descrita, fueron realizados experimentos en los cuales se compararon los datos obtenidos tanto para el electrodo modificado, como para un electrodo de oro masivo (disco de Au). En la Figura 128, se comparan las voltamperometrías cíclicas correspondientes a la respuesta de dos diferentes electrodos, línea negra (electrodo modificado por transferencia laser) y línea roja (disco de oro). En este caso ambos fueron evaluados a una misma concentración de As (III) 26,80 μM y 50 mVs^{-1} . Las corrientes obtenidas son mayores para el electrodo modificado lo que demuestra mayor área electroquímicamente activa, probablemente favorecida por las nano/micro partículas de Au, generadas tras la transferencia desde el sustrato donador hacia el carbono vítreo.

Otro fenómeno que puede observarse es que aparentemente los procesos de reducción y oxidación de arsénico se ven favorecidos ya que ocurren a potenciales más pequeños, en comparación con el disco de Au, aunque el desplazamiento del pico oxidación es más significativo ya que en el electrodo modificado ocurre aproximadamente 15 mV antes que en el disco de oro. Este fenómeno es atribuible a la superficie irregular del electrodo modificado, dada por el conjunto de nano/micropartículas de Au presentes como consecuencia de la transferencia laser.

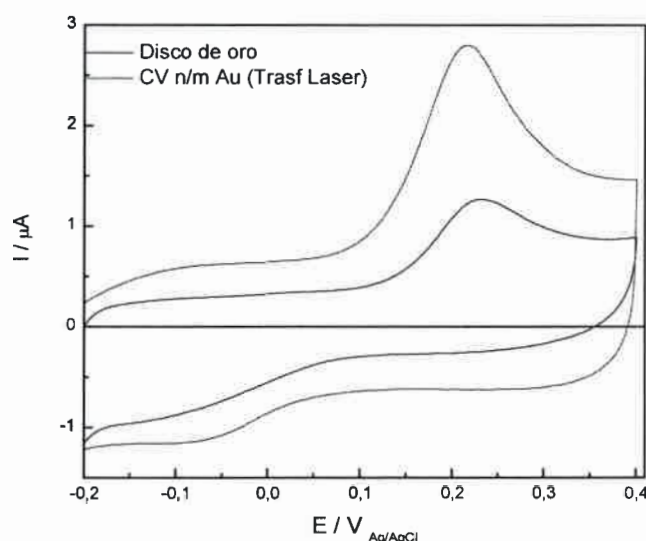


Figura 128. Voltamperometría cíclica de nano/micro partículas de Au transferidas (Línea roja) sobre electrodo de carbono vítreo y disco de Au (Línea negra) en presencia de iones As (III). Velocidad de barrido 50 mV/s.

El electrodo modificado a partir de la técnica de transferencia laser fue evaluado mediante voltamperometría cíclica, y además fue evaluado mediante voltamperometría de onda cuadrada (Figura 129), debido a que esta técnica es conocida por ser una de las técnicas más sensibles en el electroanálisis de trazas de metales en diferentes muestras^{202,203,204}.

La técnica electroquímica de onda cuadrada ha sido empleada para la detección de arsénico (III) bajo condiciones optimizadas. Esta técnica involucra 2 pasos: i) consiste

en la deposición de As (0) a un potencial optimizado durante un tiempo dado y ii) la redisolución anódica del As (0) depositado; El potencial de deposición y el tiempo fueron optimizados, aplicando un potencial de $-0,35$ V frente a un electrodo de referencia Ag/AgCl, durante 100 segundos. Este tiempo de deposición se utiliza para evitar la respuesta de saturación cuando se tiene altas concentraciones de arsénico²⁰⁵.

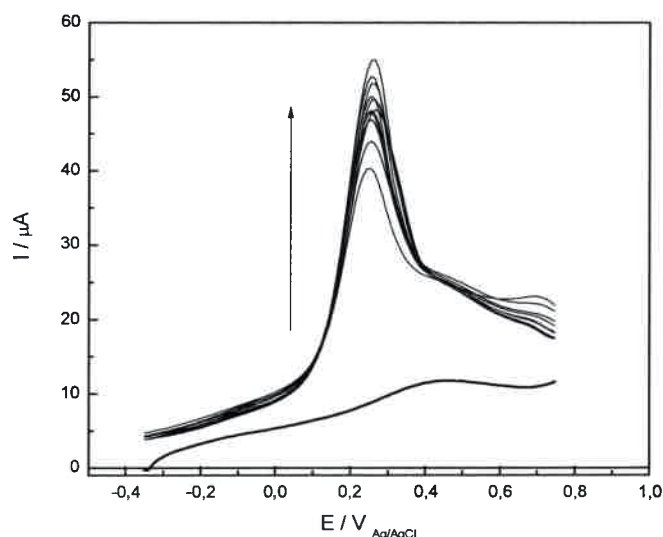


Figura 129. Voltamperometría de onda cuadrada de nano/micro partículas de Au transferidas sobre electrodo de carbono vítreo en presencia de iones As (III). Con aumento en la concentración de As (III).

En la Figura 129 se muestra la respuesta de la voltamperometría de onda cuadrada del electrodo modificado mediante la técnica de transferencia laser, en presencia de diferentes concentraciones de As (III) en H_2SO_4 1M. En esta gráfica se muestra el incremento de la corriente de pico con la creciente adición diferentes concentraciones de As (III), estas adiciones fueron realizadas desde $16 \mu M$ hasta $27 \mu M$, en adiciones sucesivas de $1,7 \mu M$, lo cual indica una posible opción para la detección electroquímica de As (III). Sin embargo es necesario llevar a cabo otros experimentos que permitan establecer los parámetros tales como, límites de detección, realizar ensayos de interferentes²⁰⁶, análisis en muestras reales²⁰⁷ y la estabilidad en el tiempo del sistema.

De todas maneras podemos concluir que la modificación de electrodos mediante la técnica de transferencia laser abre una posibilidad para modificar de manera rápida, fácil y reproducible electrodos con fines electroanalíticos. A partir de la aplicación de la voltamperometría de onda cuadrada para medir la concentración de arsénico (III), fueron comparados los resultados obtenidos mediante el electrodo modificado y el disco de oro, como se observa en la Figura 130.

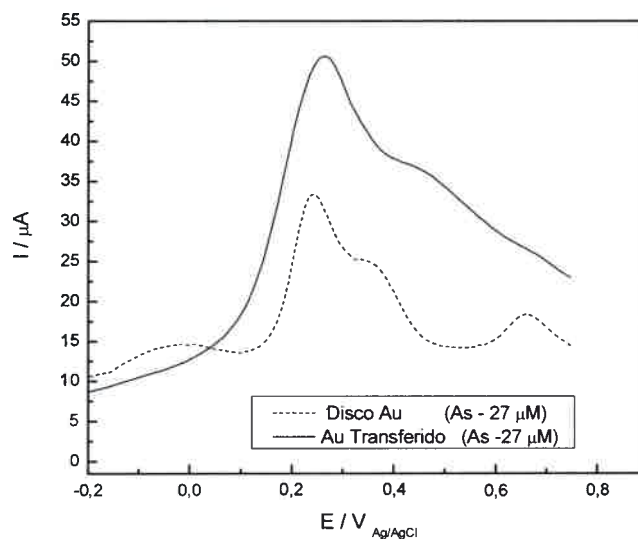


Figura 130. Voltamperometría de onda cuadrada, línea continua nano/micro partículas de Au transferidas sobre electrodo de carbono vítreo y línea discontinua en presencia de iones As (III) 27 μM .

A una misma concentración de arsénico (27 μM) y bajo las mismas condiciones de optimización, se observa una mayor corriente durante la redisolución anódica cuando es utilizado el electrodo modificado con oro transferido mediante la técnica laser (línea continua), 50 μA contra 33 μA obtenido en el disco de Au, este comportamiento podría estar confirmando lo observado durante la voltamperometría cíclica y es que se dispone de mayor área electroquímicamente activa favorecida por las nano/micro partículas ancladas en la superficie del electrodo soporte.





CAPÍTULO VII

Conclusiones

CAPÍTULO VII

VII.1. CONCLUSIONES

En esta tesis se trabajó en el desarrollo de diferentes electrodos modificados con estructuras porosas, con la finalidad de estudiar su desempeño frente a la detección de arsénico. El material activo seleccionado, compuesto por depósitos electroquímicos de Co y sus óxidos, pudo ser incluido con éxito dentro de estas estructuras porosas.

Aunque los electrodos planos demuestran buena actividad, su miniaturización baja irremediablemente el área activa, limitada a su área geométrica, y por lo tanto también lo hace la señal medida. Por otro lado, los electrodos porosos pueden ofrecer mayor cantidad de centros activos para los procesos redox de interés (en este caso oxidación de As (III)), pero están limitados por los condicionamientos propios del transporte de masa, como puede ser fácilmente observado de los resultados de la presente tesis.

La estrategia de crear arreglos de microelectrodos, propuesta en esta Tesis mitiga parcialmente estos efectos contraproducentes, mejorando considerablemente la respuesta de los electrodos porosos así estructurados.

Obtener tales resultados ha implicado un esfuerzo importante en la selección, el desarrollo, y la caracterización de los materiales finalmente empleados. A continuación se enumeran algunos de los aspectos más relevantes que han permitido el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

Carbono Poroso: El uso de moldes rígidos tales como las Nanopartículas de SiO₂ ha permitido la obtención de materiales de carbono con poros de distinto tamaño: 120, 300, 400 y 500 nm. Sin embargo, en nuestro caso los experimentos se llevaron a cabo con las matrices de carbono cuyo tamaño de poros fue de 400 nm aproximadamente (CP400), debido a su gran área superficial medida a través de técnicas electroquímicas. La utilidad de este material de carbono (CP400) como base para el desarrollo de un sensor electroquímico fue experimentada a partir de la modificación de su superficie, mediante el anclaje de centros catalíticos tales como nanopartículas de óxido de cobalto y de magnetita.

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizó una técnica electroquímica no convencional, la deflexión de haz de luz (PBD). Mediante esta técnica se realizó una estimación de parámetros fisicoquímicos fundamentales del material de carbono

sintetizado, como el potencial de carga mínima (PMC). Por otra parte un fenómeno interesante de histéresis fue observado en los procesos de cargado durante los experimentos de PBD y aunque las causas de tales comportamientos no están claras, probablemente están asociadas a la presencia de microporos sobre la superficie del carbón. Por otra parte, las medidas cronodectométricas aplicadas al estudio de los procesos de intercambio iónico en dichos materiales muestran un prepico definido a tiempos cortos durante el pulso (tiempos menores a 2 segundos), lo cual estaría relacionado con un cambio en el pH local interior del poro, debido a la difusión restringida de los iones. Estos resultados muestran que el material posee elevada área superficial electroactiva, pero que la respuesta frente a los cambios de potencial difiere notablemente de aquella que experimentan los electrodos planos. La razón parece estar íntimamente vinculada al transporte de masa restringido dentro del material.

Catalizadores: Fue posible la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro mediante la técnica de co-precipitación en medio básico con el objetivo de evaluar su actividad electrocatalítica para la oxidación de arsénico. De acuerdo con los resultados obtenidos a través de las voltamperometrías cíclicas, muestran un pequeño pico de reducción a -0,35 voltios, el cual correspondería a la reducción del As (III) a As elemental, de acuerdo con datos reportados en literatura. Sin embargo se trata de una señal muy baja, que posee poca relevancia analítica.

Por otra parte fue posible la modificación de la superficie de electrodos de carbono vítreo y electrodos de carbono poroso (*Cp400*) mediante la electrodeposición de nanopartículas de óxido de cobalto. Nuestros resultados muestran que el conjunto de nanopartículas puede ser considerada como una película, ya que con el número de ciclos empleados durante la deposición, estas pueden crecer hasta que la distancia de separación entre partículas es despreciable, por lo tanto su comportamiento es similar a un electrodo plano (difusión lineal).

Oxidación de arsénico: Se observaron efectos marcados sobre los potenciales de pico y las corrientes obtenidas por voltamperometría cíclica durante la oxidación de arsénico, tanto los potenciales como las corrientes mostraron una fuerte dependencia con el número de ciclos aplicados durante la deposición del catalizador, es decir de la carga de óxido de cobalto depositado sobre el electrodo. Este fenómeno, observado aquí por

primera vez para depósitos electroquímicos de Co, ha sido interpretado como la resultante de un descenso en la densidad de corriente producida por la mayor cantidad de superficie disponible para la reacción, y discutido en los términos de electrodos parcialmente bloqueados.

Fue posible la detección de arsénico (III) empleando los electrodos modificados con Co_3O_4 , donde las concentraciones de As evaluadas fueron de 300 y 27,65 μM . Los mejores rendimientos calculados en términos de corriente normalizada para un electrodo modificado, fueron observados para aquellos electrodos cuya carga óxido de cobalto fue depositada electroquímicamente durante la aplicación de entre 5 y 10 ciclos. Bajo este número de ciclos la carga de óxido generado electroquímicamente sobre la superficie del electrodo es la óptima, y se observó una menor contribución de cargado de la doble capa, por lo tanto la corriente de oxidación obtenidas fueron mayores.

Modificación de electrodos por transferencia laser. Se desarrollo la técnica de transferencia laser de metales obteniéndose electrodos modificados con nano-micropartículas de oro, las cuales fueron caracterizadas por las técnicas de microscopía SEM y AFM.

Los electrodos modificados con nano-micropartículas de oro mediante la técnica de transferencia laser fueron usados con éxito en la detección de As (III), utilizando tanto voltamperometría cíclica, como voltamperometría de onda cuadrada. Estos electrodos modificados presentaron buena actividad catalítica para la oxidación de arsénico y pueden eventualmente ser usado en la detección de Cu (II) y Hg (II). Además constituye una nueva alternativa para la modificación de superficies de manera rápida y limpia para aplicaciones con fines electroanalíticos.

Las concentraciones de arsénico (III) detectadas a partir de la utilización del electrodo fabricado mediante la técnica de transferencia laser fueron más bajas (1,7 μM) que las detectadas mediante la modificación con óxido de cobalto (30 μM).

Arreglo de microelectrodos porosos: Se desarrollaron arreglos de electrodos de carbono poro. Los arreglos consistieren en 17 microelectrodos cuyo de radio fue de 100 μm y la distancia de separación entre ellos fue de 200 μm . Estos arreglos fueron



modificados con óxido de cobalto y empleados con éxito en la oxidación de arsénico, con un límite de detección de 2,032 μM y una sensibilidad de 0,118 μA .

Finalmente, y aunque estos electrodos aun pueden optimizarse, se puede concluir que las limitaciones que imponen las estructuras porosas pueden ser (al menos en parte) contrarrestadas depositando las mismas en forma de micro-arreglos hexagonales de electrodo, confirmando una de las hipótesis centrales de esta Tesis.

GLOSARIO

Abreviatura: Significado

A: Amperio

As: Arsénico

Au: oro

Ag/AgCl: Electrodo de referencia de Plata/ Cloruro de plata

AFM: Microscopia de fuerza atómica

AMEs: Arreglo de microelectrodos

ANEs: Arreglo de Nanoelectrodos

CV: Voltamperograma cíclico

Co₃O₄: Oxido de cobalto

CoCl₂: Cloruro de cobalto

CRT: tubo de rayos catódicos

DLS: Dispersión de Luz Dinámica (dynamic light scattering)

E: Potencial

EDX: Energía dispersiva de Rayos X

EDLC: Doble capa eléctrica

E_{ox}: Potencial de oxidación

E_{pA}: potencial del pico anódico

E_{pC}: potencial del pico catódico

F: Faradios

FIB: Haz de iones enfocados



GC: Carbono vítreo

H₂SO₄: Acido sulfúrico

HCl: Acido clorhídrico

j_L: Densidad de Corriente limite

NP: Nanopartículas

I: Corriente

I_L: Corriente limite

I_p: Corriente del pico

IHP: Plano interno de Helmholtz

ITO: Oxido de estaño dopado con indio

KCl: cloruro de potasio

KOH: Hidróxido de potasio

M: molar

M: Pendiente

mV: Milivoltios

OHP: Plano externo de Helmholtz

PBD: Deflectometría por gradientes de concentración

PZC: Potencial de carga cero

R_g: Radio de giro

R_h: Radio hidrodinámico

RHE: Electrodo de referencia de hidrogeno

RPM: Revoluciones por minuto



S: Segundos

SEM: Microscopía electrónica de barrido

T: Tiempo

UME: ultramicroelectrodos

μ M: Micro molar

mA: Miliamperio

SWV: Voltamperometría de onda cuadrada

NP: Nanopartículas

pHPZC: pH del potencial de carga cero

XRD: Difracción de Rayos X

ω : Velocidad angular

μ m: Micras

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Van Dorst, B.; Mehta, J.; Bekaert, K.; Rouah-Martin, E.; De Coen, W.; Dubruel, P.; Blust, R.; Robbens, J., Recent advances in recognition elements of food and environmental biosensors: a review. *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *26* (4), 1178-1194.
2. Salimi, A.; Mamkhezri, H.; Hallaj, R.; Soltanian, S., Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *129* (1), 246-254.
3. Rumayor, V. G.; Iglesias, E. G.; Galán, O. R.; Cabezas, L. G., de biosensores en la industria agroalimentaria.
4. Zhao, J.; Zhang, Y.; Wu, K.; Chen, J.; Zhou, Y., Electrochemical sensor for hazardous food colourant quinoline yellow based on carbon nanotube-modified electrode. *Food Chemistry* **2011**, *128* (2), 569-572.
5. Chou, C.-H.; Chang, J.-L.; Zen, J.-M., Effective analysis of gaseous formaldehyde based on a platinum-deposited screen-printed edge band ultramicroelectrode coated with Nafion as solid polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *147* (2), 669-675.
6. Jiang, H.; Ma, J.; Li, C., Mesoporous carbon incorporated metal oxide nanomaterials as supercapacitor electrodes. *Advanced Materials* **2012**, *24* (30), 4197-4202.
7. Planes, G. A.; García, G.; Pastor, E., High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochemistry communications* **2007**, *9* (4), 839-844.
8. Pérez-López, B.; Merkoçi, A., Nanomaterials based biosensors for food analysis applications. *Trends in Food Science & Technology* **2011**, *22* (11), 625-639.
9. He, Y.; Sheng, Q.; Zheng, J.; Wang, M.; Liu, B., Magnetite-graphene for the direct electrochemistry of hemoglobin and its biosensing application. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (5), 2471-2476.
10. Vashist, S. K.; Zheng, D.; Al-Rubeaan, K.; Luong, J. H.; Sheu, F.-S., Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications. *Biotechnology advances* **2011**, *29* (2), 169-188.
11. Riu, J.; Maroto, A.; Rius, F. X., Nanosensors in environmental analysis. *Talanta* **2006**, *69* (2), 288-301.
12. Ramesha, G.; Sampath, S., In-situ formation of graphene-lead oxide composite and its use in trace arsenic detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *160* (1), 306-311.
13. Walcarius, A., Mesoporous materials and electrochemistry. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (9), 4098-4140.
14. Crossland, E. J.; Noel, N.; Sivaram, V.; Leijtens, T.; Alexander-Webber, J. A.; Snaith, H. J., Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance. *Nature* **2013**, *495* (7440), 215-219.
15. Moura, S. L.; de Moraes, R. R.; dos Santos, M. A. P.; Pividori, M. I.; Lopes, J. A. D.; de Lima Moreira, D.; Zucolotto, V.; dos Santos Júnior, J. R., Electrochemical detection in vitro and electron transfer mechanism of testosterone using a modified electrode with a cobalt oxide film. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *202*, 469-474.

16. Zhou, M.; Shang, L.; Li, B.; Huang, L.; Dong, S., Highly ordered mesoporous carbons as electrode material for the construction of electrochemical dehydrogenase-and oxidase-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **2008**, *24* (3), 442-447.
17. Shin, S.-H.; Hong, H.-G., Anodic stripping voltammetric detection of arsenic (III) at platinum-iron (III) nanoparticle modified carbon nanotube on glassy carbon electrode. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2010**, *31* (11), 3077-3083.
18. Chen, S.; Yuan, R.; Chai, Y.; Hu, F., Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. *Microchimica Acta* **2013**, *180* (1-2), 15-32.
19. Zare, H.; Nasirizadeh, N., A comparison of the electrochemical and electroanalytical behavior of ascorbic acid, dopamine and uric acid at bare, activated and multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrodes. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2011**, *8* (1), S55-S66.
20. Banerjee, R.; Katsenovich, Y.; Lagos, L.; Senn, M.; Naja, M.; Balsamo, V.; Pannell, K. H.; Li, C.-z., Functional magnetic nanoshells integrated nanosensor for trace analysis of environmental uranium contamination. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (27), 7897-7902.
21. Kumar Jena, B.; Retna Raj, C., Gold nanoelectrode ensembles for the simultaneous electrochemical detection of ultratrace arsenic, mercury, and copper. *Analytical chemistry* **2008**, *80* (13), 4836-4844.
22. Liu, S.; Yuan, L.; Yue, X.; Zheng, Z.; Tang, Z., Recent advances in nanosensors for organophosphate pesticide detection. *Advanced Powder Technology* **2008**, *19* (5), 419-441.
23. Braun, T.; Schubert, A.; Zsindely, S., Nanoscience and nanotechnology on the balance. *Scientometrics* **1997**, *38* (2), 321-325.
24. Poole Jr, C. P.; Owens, F. J., *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons: 2003.
25. Zhang, W.; Zhu, S.; Luque, R.; Han, S.; Hu, L.; Xu, G., Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications. *Chemical Society Reviews* **2016**.
26. Frackowiak, E.; Beguin, F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **2001**, *39* (6), 937-950.
27. Wang, Q.; Yan, J.; Wang, Y.; Wei, T.; Zhang, M.; Jing, X.; Fan, Z., Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors. *Carbon* **2014**, *67*, 119-127.
28. Dimakis, V. T.; Gavalas, V. G.; Chaniotakis, N. A., Polyelectrolyte-stabilized biosensors based on macroporous carbon electrode. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *467* (1), 217-223.
29. Sarangapani, S.; Tilak, B.; Chen, C. P., Materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143* (11), 3791-3799.
30. Molina-Sabio, M.; de Castro, M. C. M.; Martinez-Escandell, M.; Rodríguez-Reinoso, F., Preparation of high metal content nanoporous carbon. *Fuel Processing Technology* **2013**, *115*, 115-121.
31. Endo, M.; Kim, C.; Nishimura, K.; Fujino, T.; Miyashita, K., Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon* **2000**, *38* (2), 183-197.
32. Li, D.-C.; Dai, L.; Huang, S.; Mau, A. W.; Wang, Z. L., Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis. *Chemical Physics Letters* **2000**, *316* (5), 349-355.

33. Jin, Y. Z.; Gao, C.; Hsu, W. K.; Zhu, Y.; Huczko, A.; Bystrzejewski, M.; Roe, M.; Lee, C. Y.; Acquah, S.; Kroto, H., Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons. *Carbon* **2005**, *43* (9), 1944-1953.
34. Chang, Y.; Antonietti, M.; Fellinger, T. P., Synthesis of Nanostructured Carbon through Ionothermal Carbonization of Common Organic Solvents and Solutions. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (18), 5507-5512.
35. Pérez, L. E. B.; Medina, M. P. In *Investigaciones conjuntas Cuba UNICAMP sobre pirólisis de materiales lignocelulósicos*, Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural, SciELO Brasil: 2000.
36. Díez Tascón, J. M., Materiales de carbono: estructuras y formas. *Óptica pura y aplicada* **2007**, *40* (2), 149-159.
37. Kudryavtsev, Y. P.; Heimann, R.; Evsyukov, S., Carbynes: Advances in the field of linear carbon chain compounds. *Journal of materials science* **1996**, *31* (21), 5557-5571.
38. Dicks, A. L., The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources* **2006**, *156* (2), 128-141.
39. Kostecky, R.; Song, X.; Kinoshita, K., Fabrication of interdigitated carbon structures by laser pyrolysis of photoresist. *Electrochemical and solid-state letters* **2002**, *5* (6), E29-E31.
40. Salimi, A.; Eshghi, H.; Sharghi, H.; Golabi, S. M.; Shamsipur, M., Electrocatalytic reduction of dioxygen at the surface of glassy carbon electrodes modified by some anthraquinone substituted podands. *Electroanalysis* **1999**, *11* (2), 114-119.
41. Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst, R. A., Chemically modified electrodes molecular design for electroanalysis. *Analytical Chemistry* **1987**, *59* (5), 379A-390A.
42. Ferrari, P. E.; Rezende, M. C., Carbono polimérico: processamento e aplicação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1998**, *6* (4), 35-42.
43. McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G., Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73* (2), 381-394.
44. Rodríguez-Reinoso, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **1998**, *36* (3), 159-175.
45. Johnson, S. A.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E., Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates. *Science* **1999**, *283* (5404), 963-965.
46. Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Yu, J.-S., A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts. *Chemical Communications* **2002**, (14), 1536-1537.
47. Kang, S.; Yu, J.-S.; Kruk, M.; Jaroniec, M., Synthesis of an ordered macroporous carbon with 62 nm spherical pores that exhibit unique gas adsorption properties. *Chem. Commun.* **2002**, (16), 1670-1671.
48. Dudarko, O. A.; Gunathilake, C.; Sliesarenko, V. V.; Zub, Y. L.; Jaroniec, M., Microwave-assisted and conventional hydrothermal synthesis of ordered mesoporous silicas with P-containing functionalities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *459*, 4-10.
49. Yamamoto, E.; Kitahara, M.; Tsumura, T.; Kuroda, K., Preparation of size-controlled monodisperse colloidal mesoporous silica nanoparticles and fabrication of colloidal crystals. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (9), 2927-2933.
50. Zheng, N.; Fan, J.; Stucky, G. D., One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (20), 6550-6551.

51. Gaponik, N.; Herrmann, A.-K.; Eychmüller, A., Colloidal nanocrystal-based gels and aerogels: material aspects and application perspectives. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 3 (1), 8-17.
52. Stein, A.; Wang, Z.; Fierke, M. A., Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture. *Advanced Materials* **2009**, 21 (3), 265-293.
53. Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier, V., A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes. *Chemistry-A European Journal* **2008**, 14 (22), 6614-6626.
54. Baena-Moncada, A. M.; Coneo-Rodríguez, R.; Calderon, J. C.; Florez-Montano, J.; Barbero, C. A.; Planes, G. A.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E., Macroporous carbon as support for PtRu catalysts. *international journal of hydrogen energy* **2014**, 39 (8), 3964-3969.
55. Murray, R. W., Chemically modified electrodes. *Accounts of Chemical Research* **1980**, 13 (5), 135-141.
56. Jenkins, G. M.; Kawamura, K., *Polymeric carbons--carbon fibre, glass and char*. Cambridge University Press: 1976.
57. Li, Z. Q.; Lu, C. J.; Xia, Z. P.; Zhou, Y.; Luo, Z., X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **2007**, 45 (8), 1686-1695.
58. Shenderova, O. A.; Gruen, D. M., *Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications*. William Andrew: 2012.
59. Bello, G.; Garcia, R.; Arriagada, R.; Sepulveda-Escribano, A.; Rodriguez-Reinoso, F., Carbon molecular sieves from Eucalyptus globulus charcoal. *Microporous and mesoporous materials* **2002**, 56 (2), 139-145.
60. Lafi, W. K., Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass and Bioenergy* **2001**, 20 (1), 57-62.
61. Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F., Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources* **2006**, 157 (1), 11-27.
62. Moreno-Castilla, C.; Lopez-Ramon, M. V.; Carrasco-Marin, F., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* **2000**, 38 (14), 1995-2001.
63. Wang, J.; Pamidi, P. V. A.; Renschler, C. L.; White, C., Metal-dispersed porous carbon films as electrocatalytic sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 404 (1), 137-142.
64. Inagaki, M.; Konno, H.; Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (24), 7880-7903.
65. Bleda-Martínez, M. J.; Maciá-Agulló, J. A.; Lozano-Castelló, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon* **2005**, 43 (13), 2677-2684.
66. Yoon, S.-H.; Lim, S.; Song, Y.; Ota, Y.; Qiao, W.; Tanaka, A.; Mochida, I., KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon* **2004**, 42 (8), 1723-1729.
67. Barbieri, O.; Hahn, M.; Herzog, A.; Kötz, R., Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon* **2005**, 43 (6), 1303-1310.
68. Everett, D. H., Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry* **1972**, 31 (4), 577-638.
69. Liu, C.; Li, F.; Ma, L. P.; Cheng, H. M., Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials* **2010**, 22 (8), E28-E62.
70. Ting, E.-Y.; Porter, M. D., Electrochemically modulated liquid chromatography (EMLC) as a probe of the adsorption characteristics of monosubstituted benzenes at porous graphitic carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 443 (2), 180-185.
71. Kinoshita, K., *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. **1988**.

72. Poole, C. P.; Owens, F. J., *Introducción a la nanotecnología*. Reverté: 2007.
73. Naik Kardile, A., Fundamentos del microscopía electrónico y su aplicación en la investigación textil. **1975**.
74. Giannuzzi, L. A., *Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice*. Springer Science & Business Media: 2006.
75. Cao, G., *Synthesis, Properties and Applications*. World Scientific: 2004.
76. Van Leer, B.; Giannuzzi, L. A.; Anzalone, P., Applications of FIB and DualBeam for Nanofabrication. In *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer: 2007; pp 225-236.
77. Ros Yáñez, T.; Houbaert, Y., Uso de la microscopía de fuerza atómica (AFM) en materiales ferrosos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2000**, 39 (4), 569-571.
78. Sawyer, L. C.; Grubb, D. T.; Meyers, G. F., Fundamentals of microscopy. *Polymer microscopy* **2008**, 27-66.
79. Jackson, J. D.; Jackson, J. D., *Classical electrodynamics*. Wiley New York etc.: 1962; Vol. 3.
80. Wolf, E. L., Nanophysics and nanotechnology. *Weina heim: WIEYaVCH* **2004**.
81. Zangwill, A., *Physics at surfaces*. Cambridge University Press: 1988.
82. Pino Mínguez, J., *Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédicas*. Univ Santiago de Compostela: 2008.
83. González, M. C. R.; Castellón-Urbe, J., Microscopio de Fuerza Atómica. *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica. Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón* **2012**, 10 (1), 1845-1856.
84. Faraldos, M.; Goberna, C., *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas: 2002.
85. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Gómez, M. d. C. M., *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill España.: 2001; Vol. 5.
86. Damaskin, B. B.; Rodríguez, L. G.; Petri, O. A., *Fundamentos de la electroquímica teórica*. Mir: 1980.
87. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley New York: 1980; Vol. 2.
88. Wang, J., *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons: 2006.
89. Pretty, J. R.; Blubaugh, E. A.; Caruso, J. A., Determination of arsenic (III) and selenium (IV) using an on-line anodic stripping voltammetry flow cell with detection by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry* **1993**, 65 (23), 3396-3403.
90. Ito, A.; Takachi, T.; Kitada, K.; Aizawa, J.; Umita, T., Characteristics of arsenic elution from sewage sludge. *Applied organometallic chemistry* **2001**, 15 (4), 266-270.
91. Florence, T. M., Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review. *Analyst* **1986**, 111 (5), 489-505.
92. Láng, G. G.; Barbero, C. A., *Laser techniques for the study of electrode processes*. Springer Science & Business Media: 2012.
93. Barbero, C.; Miras, M. C.; Haas, O.; Kötz, R., Alteration of the ion exchange mechanism of an electroactive polymer by manipulation of the active site: probe beam deflection and quartz crystal microbalance study of poly (aniline) and poly (N-methylaniline). *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1991**, 310 (1), 437-443.
94. Levich, V. G.; Technica, S., *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-hall Englewood Cliffs, NJ: 1962; Vol. 689.

95. Bertram, R., *Electrochemistry at solid electrodes*. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry. Von RN Adams. Marcel Dekker, Inc., New York 1969. 1. Aufl., XIII, 402 S., zahlr. Abb., geb. \$18.75. *Angewandte Chemie* **1970**, 82 (19), 820-820.
96. Nikolic, J.; Expósito, E.; Iniesta, J.; González-García, J.; Montiel, V., Theoretical concepts and applications of a rotating disk electrode. *Journal of Chemical Education* **2000**, 77 (9), 1191.
97. Town, J. L.; MacLaren, F.; Dewald, H. D., Rotating disk voltammetry experiment. *Journal of Chemical Education* **1991**, 68 (4), 352.
98. Yamada, H.; Sano, T.; Nakayama, T.; Miyamoto, I., Optimization of laser-induced forward transfer process of metal thin films. *Applied surface science* **2002**, 197, 411-415.
99. Sano, T.; Yamada, H.; Nakayama, T.; Miyamoto, I., Experimental investigation of laser induced forward transfer process of metal thin films. *Applied surface science* **2002**, 186 (1), 221-226.
100. Eggins, B. R., *Chemical sensors and biosensors*. John Wiley & Sons: 2008; Vol. 28.
101. Turner, A.; Karube, I.; Wilson, G. S., *Biosensors: fundamentals and applications*. **1987**.
102. Eggins, B. R., *Biosensors: an introduction*. Springer-Verlag: 2013.
103. Luna, M. C., *Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras*. Servicio de Publicaciones, Universidad de Córdoba: 2009.
104. Saar, R. A.; Weber, J. H., Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy-metal ions. *Analytical Chemistry* **1980**, 52 (13), 2095-2100.
105. Tani, Y.; Umezawa, Y., Ion-selective electrodes. *Sensor Letters* **2005**, 3 (2), 99-107.
106. McNeil, C. J.; Athey, D.; Ball, M.; Ho, W. O.; Krause, S.; Armstrong, R. D.; Des Wright, J.; Rawson, K., Electrochemical sensors based on impedance measurement of enzyme-catalyzed polymer dissolution: theory and applications. *Analytical Chemistry* **1995**, 67 (21), 3928-3935.
107. Hofmann, T.; Schröder, K.; Zacheja, J.; Binder, J., Fluid characterization using sensor elements based on interdigitated electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1996**, 37 (1), 37-42.
108. Contamin, O.; Levart, E., Characterization and identification of partially blocked electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, 136 (2), 259-270.
109. Welch, C. M.; Compton, R. G., The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2006**, 384 (3), 601-619.
110. Streeter, I.; Baron, R.; Compton, R. G., Voltammetry at nanoparticle and microparticle modified electrodes: theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (45), 17008-17014.
111. Chevallier, F. G.; Davies, T. J.; Klymenko, O. V.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G., Numerical simulation of partially blocked electrodes under cyclic voltammetry conditions: influence of the block unit geometry on the global electrochemical properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 577 (2), 211-221.
112. Prehn, R.; Abad, L.; Sánchez-Molas, D.; Duch, M.; Sabaté, N.; del Campo, F. J.; Muñoz, F. X.; Compton, R. G., Microfabrication and characterization of cylinder micropillar array electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, 662 (2), 361-370.

113. Amatore, C.; Savéant, J. M.; Tessier, D., Charge transfer at partially blocked surfaces: A model for the case of microscopic active and inactive sites. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1983**, *147* (1), 39-51.
114. Li, M.; Gou, H.; Al-Ogaidi, I.; Wu, N., Nanostructured sensors for detection of heavy metals: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, *1* (7), 713-723.
115. Soh, K. L.; Kang, W. P.; Davidson, J. L.; Basu, S.; Wong, Y. M.; Cliffl, D. E.; Bonds, A. B.; Swain, G. M., Diamond-derived microelectrodes array for electrochemical analysis. *Diamond and related materials* **2004**, *13* (11), 2009-2015.
116. Ordeig, O.; del Campo, J.; Munoz, F. X.; Banks, C. E.; Compton, R. G., Electroanalysis utilizing amperometric microdisk electrode arrays. *Electroanalysis* **2007**, *19* (19-20), 1973-1986.
117. Baker, W. S.; Crooks, R. M., Independent geometrical and electrochemical characterization of arrays of nanometer-scale electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (49), 10041-10046.
118. Tan, Y., Sensing localised corrosion by means of electrochemical noise detection and analysis. *Sensors and actuators B: Chemical* **2009**, *139* (2), 688-698.
119. Davies, T. J.; Moore, R. R.; Banks, C. E.; Compton, R. G., The cyclic voltammetric response of electrochemically heterogeneous surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *574* (1), 123-152.
120. Zoski, C. G., A survey of steady-state microelectrodes and experimental approaches to a voltammetric steady state. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1990**, *296* (2), 317-333.
121. (a) Ferrigno, R.; Brevet, P. F.; Girault, H. H., Finite element simulation of the chronoamperometric response of recessed and protruding microdisc electrodes. *Electrochimica acta* **1997**, *42* (12), 1895-1903; (b) Ordeig, O.; Banks, C. E.; Davies, T. J.; del Campo, J.; Muñoz, F. X.; Compton, R. G., The linear sweep voltammetry of random arrays of microdisc electrodes: Fitting of experimental data. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *592* (2), 126-130.
122. Bai, Q.; Wise, K. D., Single-unit neural recording with active microelectrode arrays. *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on* **2001**, *48* (8), 911-920.
123. Ngamchuea, K.; Eloul, S.; Tschulik, K.; Compton, R. G., Planar diffusion to macro disc electrodes—what electrode size is required for the Cottrell and Randles-Sevcik equations to apply quantitatively? *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18* (12), 3251-3257.
124. Petkovich, N. D.; Stein, A., Controlling macro-and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (9), 3721-3739.
125. Nair, M. M.; Yen, H.; Kleitz, F., Nanocast mesoporous mixed metal oxides for catalytic applications. *Comptes Rendus Chimie* **2014**, *17* (7), 641-655.
126. Soler-Illia, G.; Angelomé, P.; Fuertes, M.; Calvo, A.; Wolosiuk, A.; Zelcer, A.; Bellino, M.; Martínez, E., Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties. *Journal of sol-gel science and technology* **2011**, *57* (3), 299-312.
127. Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W., Fabrication of two-and three-dimensional silica nanocolloidal particle arrays. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (15), 3400-3404.
128. Mikhaylova, M.; Kim, D. K.; Bobrysheva, N.; Osmolowsky, M.; Semenov, V.; Tsakalakos, T.; Muhammed, M., Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification. *Langmuir* **2004**, *20* (6), 2472-2477.

129. García, G.; Bruno, M.; Planes, G.; Rodríguez, J.; Barbero, C.; Pastor, E., Probe beam deflection studies of nanostructured catalyst materials for fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (44), 6677-6685.
130. Barbero, C. A., Ion exchange at the electrode/electrolyte interface studied by probe beam deflection techniques. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7* (9), 1885-1899.
131. Lux, K. W.; Rodríguez, K. J., Template synthesis of arrays of nano fuel cells. *Nano letters* **2006**, *6* (2), 288-295.
132. Salimi, A.; Hallaj, R.; Soltanian, S.; Mamkhezri, H., Nanomolar detection of hydrogen peroxide on glassy carbon electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles. *Analytica chimica acta* **2007**, *594* (1), 24-31.
133. Schuster, J.; He, G.; Mandlmeier, B.; Yim, T.; Lee, K. T.; Bein, T.; Nazar, L. F., Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (15), 3591-3595.
134. Zhao, X.; Tian, H.; Zhu, M.; Tian, K.; Wang, J.; Kang, F.; Outlaw, R., Carbon nanosheets as the electrode material in supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2009**, *194* (2), 1208-1212.
135. Ji, H.; Zhao, X.; Qiao, Z.; Jung, J.; Zhu, Y.; Lu, Y.; Zhang, L. L.; MacDonald, A. H.; Ruoff, R. S., Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nature communications* **2014**, *5*.
136. Bose, S.; Kula, T.; Mishra, A. K.; Rajasekar, R.; Kim, N. H.; Lee, J. H., Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (3), 767-784.
137. Planes, G. A.; Miras, M. C.; Barbero, C. A., Double layer properties of carbon aerogel electrodes measured by probe beam deflection and AC impedance techniques. *Chemical communications* **2005**, (16), 2146-2148.
138. Liu, Y.; Lin, B.; Li, D.; Xu, T.; Zhang, X.; Sun, Y.; Yang, H., Synthesis and supercapacitive performance of hierarchically porous graphitic carbon monoliths containing cobalt nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *200*, 245-252.
139. (a) Harris, D. C., Análisis Químico Cuantitativo. 2001. *Reverté*; (b) Silvestro, G. G.; Tejera, E. M. P.; Marrero, J. L. R., *Estudios espectroelectroquímicos sobre electrocatalizadores para uso en celdas de combustible*. 2007.
140. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1), 207-219.
141. Alonso-Vante, N., Electroquímica y electrocatalisis Vol 1b. *Nicolás Alonso-Vante (ed.)* **2002**.
142. Vorotyntsev, M. A.; Lopez, C.; Vieil, E., On the interpretation of optical beam deflection data at excess of a background electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *368* (1), 155-163.
143. Walcarius, A., Template-directed porous electrodes in electroanalysis. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2010**, *396* (1), 261-272.
144. Wraight, C. A., Chance and design—proton transfer in water, channels and bioenergetic proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics* **2006**, *1757* (8), 886-912.
145. Garay, F.; Barbero, C. A., Charge neutralization process of mobile species at any distance from the electrode/solution interface. 1. Theory and simulation of concentration and concentration gradients developed during potentiostatic conditions. *Analytical chemistry* **2006**, *78* (19), 6733-6739.

146. Setyawan, H.; Fajaroh, F.; Widiyastuti, W.; Winardi, S.; Lenggoro, I. W.; Mufti, N., One-step synthesis of silica-coated magnetite nanoparticles by electrooxidation of iron in sodium silicate solution. *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, *14* (4), 1-9.
147. Mishra, A. K.; Ramaprabhu, S., Magnetite decorated multiwalled carbon nanotube based supercapacitor for arsenic removal and desalination of seawater. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (6), 2583-2590.
148. Mayo, J. T.; Yavuz, C.; Yean, S.; Cong, L.; Shipley, H.; Yu, W.; Falkner, J.; Kan, A.; Tomson, M.; Colvin, V. L., The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8* (1), 71-75.
149. Ona-Nguema, G.; Morin, G.; Wang, Y.; Foster, A. L.; Juillot, F.; Calas, G.; Brown Jr, G. E., XANES evidence for rapid arsenic (III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O₂ via Fe²⁺-mediated reactions. *Environmental science & technology* **2010**, *44* (14), 5416-5422.
150. Toor, S. K.; Devi, P.; Bansod, B. K. S., Electrochemical Detection of Trace Amount of Arsenic (III) at Glassy Carbon Electrode Modified with Au/Fe₃O₄ Nanocomposites. *Aquatic Procedia* **2015**, *4*, 1107-1113.
151. Hooshyari, K.; Javanbakht, M.; Naji, L.; Enhessari, M., Nanocomposite proton exchange membranes based on Nafion containing Fe₂TiO₅ nanoparticles in water and alcohol environments for PEMFC. *Journal of Membrane Science* **2014**, *454*, 74-81.
152. Barbero, C.; Planes, G. A.; Miras, M. C., Redox coupled ion exchange in cobalt oxide films. *Electrochemistry communications* **2001**, *3* (3), 113-116.
153. Casella, I. G.; Guascito, M. R., Electrochemical preparation of a composite gold-cobalt electrode and its electrocatalytic activity in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **1999**, *45* (7), 1113-1120.
154. Spataru, N.; Terashima, C.; Tokuhira, K.; Sutanto, I.; Tryk, D. A.; Park, S.-M.; Fujishima, A., Electrochemical behavior of cobalt oxide films deposited at conductive diamond electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (7), E337-E341.
155. Švegl, F.; Orel, B.; Grabec-Švegl, I.; Kaučič, V., Characterization of spinel Co₃O₄ and Li-doped Co₃O₄ thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (25), 4359-4371.
156. Casella, I. G.; Gatta, M., Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *534* (1), 31-38.
157. McNally, E. A.; Zhitomirsky, I.; Wilkinson, D. S., Cathodic electrodeposition of cobalt oxide films using polyelectrolytes. *Materials chemistry and physics* **2005**, *91* (2), 391-398.
158. Casella, I. G.; Di Fonzo, D. A., Anodic electrodeposition of cobalt oxides from an alkaline bath containing Co-gluconate complexes on glassy carbon. An electroanalytical investigation. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (22), 7536-7540.
159. Hallaj, R.; Akhtari, K.; Salimi, A.; Soltanian, S., Controlling of morphology and electrocatalytic properties of cobalt oxide nanostructures prepared by potentiodynamic deposition method. *Applied Surface Science* **2013**, *276*, 512-520.
160. Jafarian, M.; Mahjani, M. G.; Heli, H.; Gobal, F.; Khajehsharifi, H.; Hamed, M. H., A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. *Electrochimica acta* **2003**, *48* (23), 3423-3429.
161. Burns, R. A.; Hill, J. W.; y García, H. J. E., *Fundamentos de química*. Prentice-Hall: 1996.

162. Razmi, H.; Habibi, E., Amperometric detection of acetaminophen by an electrochemical sensor based on cobalt oxide nanoparticles in a flow injection system. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (28), 8731-8737.
163. Salimi, A.; Hyde, M. E.; Banks, C. E.; Compton, R. G., Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultra trace amounts of arsenic (III). *Analyst* **2004**, *129* (1), 9-14.
164. López Pérez, G., Estudio de reacciones de transferencia electrónica heterogénea reducción de los cationes Zn (II) y Cr (III). **1999**.
165. Wang, L.; Song, X. C.; Zheng, Y. F., Electrochromic properties of nanoporous Co₃O₄ thin films prepared by electrodeposition method. *Micro & Nano Letters, IET* **2012**, *7* (10), 1026-1029.
166. Tabeshnia, M.; Rashvandavei, M.; Amini, R.; Pashaee, F., Electrocatalytic oxidation of some amino acids on a cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *647* (2), 181-186.
167. Arenz, M.; Mayrhofer, K. J.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Tomoyuki, T.; Ross, P. N.; Markovic, N. M., The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (18), 6819-6829.
168. Lang, X.-Y.; Fu, H.-Y.; Hou, C.; Han, G.-F.; Yang, P.; Liu, Y.-B.; Jiang, Q., Nanoporous gold supported cobalt oxide microelectrodes as high-performance electrochemical biosensors. *Nature communications* **2013**, *4*.
169. Amirfakhri, S. J.; Meunier, J.-L.; Berk, D., A comprehensive study of the kinetics of hydrogen peroxide reduction reaction by rotating disk electrode. *Electrochimica Acta* **2013**, *114*, 551-559.
170. McIntyre, J. D. E., Kinetics of electrode processes with coupled heterogenous chemical catalytic reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71* (5), 1196-1207.
171. Boro, M. V. d. C. M., Estudio Comparativo de los Parámetros Cinéticos del Sistema Fe (CN)₆^{3-/4-} en Carbón Vítreo y Diamante Dopado con Boro, Mediante Voltamperometría de Corriente Muestreada y Disco Rotatorio.
172. Song, Y.; He, Z.; Zhu, H.; Hou, H.; Wang, L., Electrochemical and electrocatalytic properties of cobalt nanoparticles deposited on graphene modified glassy carbon electrode: Application to some amino acids detection. *Electrochimica Acta* **2011**, *58*, 757-763.
173. Samant, K. M.; Joshi, V. S.; Sharma, G.; Kapoor, S.; Haram, S. K., Electrodeposition of methanol oxidation on Pt-f-multiwalled carbon nanotube composite, prepared by γ -radiolysis. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (5), 2081-2086.
174. Miah, M. R.; Masud, J.; Ohsaka, T., Kinetics of oxygen reduction reaction at electrochemically fabricated tin-palladium bimetallic electrocatalyst in acidic media. *Electrochimica Acta* **2010**, *56* (1), 285-290.
175. Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Aldaz, A., Errors in the use of the Koutecky-Levich plots. *Electrochemistry Communications* **2012**, *15* (1), 42-45.
176. Arvia, A. J.; Marchiano, S. L.; Conway, B. E., Modern Aspects of Electrochemistry No. 6. Plenum Press, New York (1971): 1971.
177. Masa, J.; Batchelor-McAuley, C.; Schuhmann, W.; Compton, R. G., Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation. *Nano Research* **2014**, *7* (1), 71-78.
178. Ward, K. R.; Gara, M.; Lawrence, N. S.; Hartshorne, R. S.; Compton, R. G., Nanoparticle modified electrodes can show an apparent increase in electrode kinetics due

- solely to altered surface geometry: The effective electrochemical rate constant for non-flat and non-uniform electrode surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, 695, 1-9.
179. Brusciotti, F.; Duby, P., Cyclic voltammetry study of arsenic in acidic solutions. *Electrochimica acta* **2007**, 52 (24), 6644-6649.
180. Ward, K. R.; Compton, R. G., Quantifying the apparent 'Catalytic' effect of porous electrode surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, 724, 43-47.
181. Bai, J.; Lu, B.; Bo, X.; Guo, L., Electrochemical property and electroanalytical application of large mesoporous carbons. *Electrochemistry Communications* **2010**, 12 (11), 1563-1567.
182. Morallón, E.; Arias-Pardilla, J.; Calo, J. M.; Cazorla-Amorós, D., Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica acta* **2009**, 54 (16), 3996-4004.
183. Rodríguez, R. C.; Moncada, A. B.; Acevedo, D. F.; Planes, G. A.; Miras, M. C.; Barbero, C. A., Electroanalysis using modified hierarchical nanoporous carbon materials. *Faraday discussions* **2013**, 164, 147-173.
184. Salaün, P.; Planer-Friedrich, B.; Van den Berg, C. M. G., Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 585 (2), 312-322.
185. Zaino III, L. P.; Ma, C.; Bohn, P. W., Nanopore-enabled electrode arrays and ensembles. *Microchimica Acta* **2015**, 1-14.
186. Gholizadeh, A.; Shahrokhian, S.; Irají zad, A.; Mohajerzadeh, S.; Vosoughi, M.; Darbari, S.; Koohsorkhi, J.; Mehran, M., Fabrication of sensitive glutamate biosensor based on vertically aligned CNT nanoelectrode array and investigating the effect of CNTs density on the electrode performance. *Analytical chemistry* **2012**, 84 (14), 5932-5938.
187. Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P.; van den Berg, C. M. G., Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 662 (1), 1-8.
188. Chen, W.; Parette, R.; Zou, J.; Cannon, F. S.; Dempsey, B. A., Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water research* **2007**, 41 (9), 1851-1858.
189. Chakraborti, D.; Rahman, M. M.; Paul, K.; Chowdhury, U. K.; Sengupta, M. K.; Lodh, D.; Chanda, C. R.; Saha, K. C.; Mukherjee, S. C., Arsenic calamity in the Indian subcontinent: what lessons have been learned? *Talanta* **2002**, 58 (1), 3-22.
190. Cavallo, P.; Rodríguez, R. C.; Broglia, M.; Acevedo, D. F.; Barbero, C. A., Simple fabrication of active electrodes using direct laser transference. *Electrochimica Acta* **2014**, 116, 194-202.
191. Xu, X.; Duan, G.; Li, Y.; Liu, G.; Wang, J.; Zhang, H.; Dai, Z.; Cai, W., Fabrication of gold nanoparticles by laser ablation in liquid and their application for simultaneous electrochemical detection of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺. *ACS applied materials & interfaces* **2013**, 6 (1), 65-71.
192. Granada, D. A.; Medina, B. C. M. H.; Riascos, H.; Perez, F. A.; Lopera, W.; Caicedo, J. C.; Tabor, P.; Lederman, D., EFECTO DE LA FLUENCIA DEL LASER SOBRE PELICULAS DELGADAS La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ PREPARADAS POR DEPOSICIÓN DE LASER PULSADO.
193. Ozegowski, M.; Meteva, K.; Metev, S.; Sepold, G., Pulsed laser deposition of multicomponent metal and oxide films. *Applied surface science* **1999**, 138, 68-74.
194. Alden, J. A.; Booth, J.; Compton, R. G.; Dryfe, R. A. W.; Sanders, G. H. W., Diffusional mass transport to microband electrodes of practical geometries: A simulation study using the strongly implicit procedure. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 389 (1), 45-54.

195. Wang, L.; Chen, X.; Wang, X.; Han, X.; Liu, S.; Zhao, C., Electrochemical synthesis of gold nanostructure modified electrode and its development in electrochemical DNA biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *30* (1), 151-157.
196. Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L., Automated determination of total arsenic in sea water by flow constant-current stripping analysis with gold fibre electrodes. *Analytica chimica acta* **1987**, *201*, 263-268.
197. Ben-Ali, S.; Cook, D. A.; Evans, S. A. G.; Thienpont, A.; Bartlett, P. N.; Kuhn, A., Electrocatalysis with monolayer modified highly organized macroporous electrodes. *Electrochemistry communications* **2003**, *5* (9), 747-751.
198. Ma, X.; Lun, N.; Wen, S., Formation of gold nanoparticles supported on carbon nanotubes by using an electroless plating method. *Diamond and related materials* **2005**, *14* (1), 68-73.
199. Dai, X.; Nekrassova, O.; Hyde, M. E.; Compton, R. G., Anodic stripping voltammetry of arsenic (III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Analytical chemistry* **2004**, *76* (19), 5924-5929.
200. Dai, X.; Compton, R. G., Gold nanoparticle modified electrodes show a reduced interference by Cu (II) in the detection of As (III) using anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis* **2005**, *17* (14), 1325-1330.
201. Jiang, J.; Holm, N.; O'Brien, K., Improved Anodic Stripping Voltammetric Detection of Arsenic (III) Using Nanoporous Gold Microelectrode. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2015**, *4* (10), S3024-S3029.
202. Devnani, H.; Satsangee, S. P., Voltammetric trace determination of mercury using plant refuse modified carbon paste electrodes. *Environmental monitoring and assessment* **2013**, *185* (11), 9333-9342.
203. Šinko, I.; Doleal, J., Simultaneous determination of copper, cadmium, lead and zinc in water by anodic stripping polarography. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1970**, *25* (2), 299-306.
204. Lund, W.; Salberg, M., Anodic stripping voltammetry with the Florence mercury film electrode. Determination of copper, lead and cadmium in sea water. *Analytica Chimica Acta* **1975**, *76* (1), 131-141.
205. Raj, C. R.; Jena, B. K., Ultra-sensitive simultaneous electrochemical determination of arsenic, mercury and copper. Google Patents: 2013.
206. Idris, A.; Mafa, J.; Mabuba, N.; Arotiba, O., Dealing with interference challenge in the electrochemical detection of As (III)—A complexometric masking approach. *Electrochemistry Communications* **2016**, *64*, 18-20.
207. Huang, J.-F.; Chen, H.-H., Gold-nanoparticle-embedded nafion composite modified on glassy carbon electrode for highly selective detection of arsenic (III). *Talanta* **2013**, *116*, 852-859.