



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ESTUDIO DEL ELECTRODEPÓSITO DE METALES Y ÓXIDOS METÁLICOS  
PARA SU APLICACIÓN COMO SENSORES ELECTROQUÍMICOS

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. ULRICH BRIONES GUERASH SILVA

Tutor: Dr. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2022.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DEL ELECTRODÉPOSITO DE METALES  
Y ÓXIDOS METÁLICOS PARA SU APLICACIÓN  
COMO SENSORES ELECTROQUÍMICOS**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. ULRICH BRIONES GUERASH SILVA**

Tutor: Dr. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.



Ciudad de México, noviembre de 2022.

## **JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente</b>	Dr. José Luz González Chávez
<b>Vocal</b>	Dr. Felipe de Jesús González Bravo
<b>Vocal</b>	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
<b>Vocal</b>	Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar
<b>Secretario</b>	Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

## **LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO**

Anexo del laboratorio 3C, Edificio A, Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, CU.

## **TUTOR**



Dr. Julio César Aguilar Cordero

## **SUSTENTANTE**

M. en C. Ulrich Briones Guerash Silva

## *Agradecimientos*

A la UNAM, por todas las oportunidades que me ha brindado para desarrollarme académica y profesionalmente.

A mi tutor, el Dr. Julio César Aguilar Cordero, por recibirme en su laboratorio y darme así la posibilidad de cumplir mi mayor anhelo profesional: ampliar mis conocimientos sobre electroquímica analítica y equilibrio químico.

Al jurado, por revisar este trabajo y enriquecerlo con sus valiosos comentarios y observaciones.

Al CONACYT, por la beca otorgada (No. 335875) para realizar mis estudios de posgrado.

A la Facultad de Química de la UNAM, por el apoyo recibido a través del proyecto PAIP 5000-9031.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM, por la atención y facilidades brindadas para poder concluir mis estudios de posgrado.

Al Q. Rafael Iván Puente Lee, por los análisis de SEM realizados en las instalaciones de la USAII.

Al Dr. Arturo de Jesús García Mendoza, al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero y a la Dra. Lucía Mora Tamez, por los comentarios y sugerencias realizados que permitieron concretar la construcción de los diagramas de equilibrio químico.

## *Productos de investigación*

Parte de este trabajo fue presentado en:

#LatinXChem Twitter Conference 2021, realizada el 20 de septiembre de 2021 con el poster #Ana 63 titulado “*New methodology for the construction of Pourbaix diagrams and its application to the fabrication of non-enzymatic glucose sensors based on electrodeposited copper oxides (Cu<sub>x</sub>O (x=1,2))*”.

Los resultados de este trabajo dieron lugar a la publicación del siguiente artículo:

“*Glucose, Fructose and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection by Microstructured Copper and Cobalt Oxides Electrodeposited onto Glassy Carbon Electrodes using Potentiostatic or Potentiodynamic Methods*” publicado en la revista International Journal of Electrochemical Science (DOI: 10.20964/2022.09.25).

## *Lista de abreviaturas*

<i>3DG</i>	grafeno tridimensional	<i>MWCNTs</i>	nanotubos de carbono de pared múltiple
<i>BPPGE</i>	electrodo de grafito pirolítico de plano basal	<i>NCs</i>	nanocubos
<i>CA</i>	cronoamperometría	<i>NDs</i>	nanodiscos
<i>CILE</i>	electrodo de pasta de carbono con líquidos iónicos	<i>NFs</i>	nanoestructuras con forma de flor
<i>CPE</i>	electrodo de pasta de carbono	<i>NFs</i>	nanofibras
<i>CV</i>	voltamperometría cíclica	<i>NPs</i>	nanopartículas
<i>DPE</i>	electrodeposición potencioestático de doble pulso	<i>NRs</i>	nanovarillas
<i>E</i>	potencial de electrodo	<i>NS</i>	nanohojas
<i>FTO</i>	óxido de estaño dopado con flúor	<i>NWs</i>	nanoalambres
<i>GCE</i>	electrodo de carbono vítreo	<i>OER</i>	reacción de evolución de oxígeno
<i>GNs</i>	nanohojas de grafeno	<i>PEDOT</i>	poli(3,4-etilendioxitiofeno)
<i>HHA</i>	arquitectura hueca jerárquica	<i>pH</i>	potencial de hidrógeno
<i>HOMO</i>	orbital ocupado de más energía	<i>PoPD</i>	poli(o-fenilendiamina)
<i>I</i>	intensidad de corriente	<i>PSi</i>	silicio poroso
<i>ITO</i>	óxido de indio y estaño	<i>rGO</i>	óxido de grafeno reducido
<i>LSV</i>	voltamperometría de barrido lineal	<i>SCSM</i>	microcristal con forma de estrella de 6 puntas
		<i>SPE</i>	electrodeposición potencioestático de pulso individual
		<i>SPE</i>	electrodos serigrafados
		<i>t</i>	tiempo

## Tabla de contenido

Agradecimientos.....	i
Productos de investigación.....	ii
Lista de abreviaturas.....	iii
I. Introducción.....	1
II. Resumen.....	5
III. Antecedentes.....	6
III.1. Generalidades sobre la glucosa y fructosa.....	6
III.2. Generalidades sobre el peróxido de hidrógeno.....	8
III.3. Cuantificación de glucosa y fructosa.....	10
III.4. Cuantificación de peróxido de hidrógeno.....	12
III.5. Fundamentos de electroquímica.....	14
III.5.1. Aspectos generales de las reacciones electroquímicas.....	14
III.5.2. Ecuación de Butler-Volmer.....	17
III.5.3. Cronoamperometría.....	19
III.5.4. Voltamperometría de barrido lineal.....	22
III.5.5. Voltamperometría cíclica.....	24
III.5.6. Electroodos semiconductores.....	26
III.6. Depósito de metales y de óxidos metálicos.....	27
III.6.1. Nucleación y crecimiento: aspectos termodinámicos y cinéticos.....	27
III.6.2. Mecanismos de cristalización.....	30
III.6.3. Electrodeposición: técnicas utilizadas y etapas del proceso.....	31
III.6.4. Influencia del sobrepotencial ( $\eta$ ) en la estructura de los electrodepositos.....	32
III.6.5. Herramientas electroquímicas para estudiar el proceso de electrodeposición.....	35
III.6.6. Diferencias entre los métodos químicos y electroquímicos de depósito.....	39
III.6.7. Estrategias para mejorar la distribución de tamaño con los métodos electroquímicos de depósito.....	40
III.6.8. Influencia del sustrato y de los defectos en la estructura y propiedades del depósito.....	42
III.6.9. Efecto de los aditivos.....	43
III.7. Sensores electroquímicos con micro y nanopartículas de metales y óxidos metálicos para la detección de glucosa, fructosa y $H_2O_2$ .....	44
III.7.1. Electroodos modificados con micro y nanoestructuras de Ag.....	47

III.7.2. Electrodo modificado con micro y nanoestructuras de óxidos de cobre y cobalto.....	49
III.7.3. Electrodo modificado con películas de Hg .....	54
III.7.4. Perspectivas sobre la fabricación de sensores electroquímicos a base de micro y nano estructuras de metales y óxidos metálicos .....	56
IV. Hipótesis.....	57
V. Objetivos .....	58
V.1. Objetivo general.....	58
V.2. Objetivos específicos .....	58
VI. Parte experimental y metodología .....	59
VI.1.1. Disoluciones y reactivos .....	59
VI.1.2. Metodología.....	59
VII. Resultados y discusión.....	63
VII.1. Estudio termodinámico para el trazo de diagramas E-pH.....	63
VII.1.1. Especiación en sistemas que involucran la formación de complejos con ligandos mixtos y complejos polinucleares.....	64
VII.1.2. Especiación en sistemas que involucran reacciones de precipitación... ..	69
VII.1.3. Ejemplo de aplicación para la construcción de los diagramas de distribución y de zonas de predominio .....	71
VII.1.4. Conclusiones .....	79
VII.2. Electrodeposición de metales.....	80
VII.2.1. Electrodeposición de Ag.....	80
VII.2.2. Electrodeposición de Hg .....	89
VII.2.3. Conclusiones .....	95
VII.3. Electrodeposición de óxidos metálicos.....	96
VII.3.1. Electrodeposición de óxidos de Cu ( $\text{Cu}_x\text{O}$ , $x=1,2$ ) .....	96
VII.3.2. Mecanismo de oxidación de glucosa sobre los electrodos de $\text{Cu}_x\text{O}/\text{GCE}$ ( $x=1,2$ ) .....	112
VII.3.3. Electrodeposición de óxidos de Co ( $\text{CoO}_x$ ).....	115
VII.3.4. Aplicación analítica de los electrodos de $\text{Cu}_x\text{O}/\text{GCE}$ ( $x = 1,2$ ) y $\text{CoO}_x/\text{GCE}$ .....	124
VII.3.5. Conclusiones .....	132
VIII. Perspectivas.....	134
IX. Referencias .....	135
X. Anexos .....	148
X.1. Derivación del potencial redox bajo condiciones no estándar.....	148

X.2.	Información termodinámica utilizada para la construcción de los diagramas de abundancia relativa y E-pH .....	151
X.2.1.	Sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu-H <sub>2</sub> O-NH <sub>3</sub> -S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -EDTA .....	151
X.2.2.	Sistema Ag(I)/Ag-H <sub>2</sub> O-EDTA .....	151
X.2.3.	Sistema Hg(II)/Hg(I)/Hg-H <sub>2</sub> O-Cl <sup>-</sup> .....	152
X.2.4.	Sistema Co(IV)/Co(III)/Co(II)/Co-H <sub>2</sub> O .....	152
X.3.	Diagramas de equilibrio calculados con el programa de computadora MEDUSA .....	153
X.4.	Curvas por LSV en ausencia y presencia de glucosa para los electrodos modificados de CuO/GCE.....	159
X.5.	Imágenes por SEM y análisis por EDS del electrodo de GCE .....	160
X.6.	Cálculo de la concentración de disoluciones acuosas de glucosa por el método de la densidad .....	162
X.7.	Artículo publicado .....	163

## *1. Introducción*

Los métodos analíticos para la determinación de azúcares son muy comunes en estudios médicos y en la industria alimentaria. Ejemplos típicos son la cuantificación de fructosa en bebidas, jarabes y miel, así como el análisis de glucosa en sangre u orina humanas.<sup>[1,2]</sup> Todos estos métodos de análisis son muy importantes, ya que proporcionan una forma de monitorear y prevenir problemas de salud relacionados con la diabetes.<sup>[3]</sup> Entre los métodos de análisis más utilizados para la determinación de glucosa y fructosa, se encuentran los que se basan en técnicas cromatográficas (GC y HPLC),<sup>[4,5]</sup> la titulación de Lane-Eynon y muchos otros en la industria alimentaria,<sup>[6-8]</sup> mientras que los sensores electroquímicos<sup>[9]</sup> y ópticos<sup>[10]</sup> son los más ampliamente utilizados para aplicaciones médicas, debido a su elevada selectividad.

El peróxido de hidrógeno es un compuesto de gran importancia desde un punto de vista analítico, debido a que los niveles de concentración de este compuesto se encuentran relacionados con varios procesos fisiológicos. Por ejemplo, puede producirse como resultado de la actividad de algunas enzimas, sin embargo, elevadas concentraciones de  $H_2O_2$  poseen efectos citotóxicos.<sup>[11,12]</sup>

El elevado costo que implica el uso de los métodos de análisis cromatográficos y la necesidad de trabajar con personal altamente calificado, así como la relativamente baja estabilidad de los biosensores, ha vuelto imprescindible el desarrollo de métodos analíticos basados en el uso de materiales estables y comparativamente baratos, que permitan al mismo tiempo una detección fácil y rápida de los analitos en cuestión en un amplio intervalo de concentraciones.

Por este motivo, los sensores no enzimáticos de glucosa, fructosa y  $H_2O_2$  representan una alternativa muy prometedora.<sup>[13,14]</sup> Entre los materiales empleados para la fabricación de este tipo de dispositivos, las nanopartículas de oro y platino,<sup>[15-17]</sup> así como los óxidos de cobre, cobalto y níquel,<sup>[18,19]</sup> se encuentran entre los que han mostrado el mejor desempeño para llevar a cabo la oxidación electroquímica de glucosa, fructosa y peróxido de hidrógeno en medio básico. Las nanopartículas nanoestructuradas de metales y óxidos metálicos pueden sintetizarse por diferentes rutas y, aunque los métodos químicos de síntesis han sido los más estudiados y desarrollados hasta ahora, los métodos electroquímicos

son muy prometedores y recientemente han atraído mucha atención gracias a su gran versatilidad. Debido a su propia naturaleza y por medio de la elección adecuada del programa de perturbación de corriente y/o potencial, este tipo de métodos ofrecen la posibilidad de controlar cuidadosamente la rapidez de nucleación y el crecimiento de las partículas durante el proceso de electrodeposición.<sup>[20]</sup>

En particular, los métodos potenciostáticos (o de pulsos de potencial) han mostrado ser muy útiles para controlar la distribución del tamaño de partícula,<sup>[21]</sup> mientras que los métodos de barrido de potencial (potenciodinámicos) promueven un crecimiento de partícula con una distribución de tamaño y composición superficial más uniformes.<sup>[22]</sup> Por otra parte, la concentración de agentes complejantes o surfactantes en la disolución de precursor metálico es un factor también muy importante, pues suele afectar el mecanismo de electrodeposición, de tal manera que se pueden obtener partículas con diferente morfología en la superficie del electrodo.<sup>[20]</sup>

El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre y sus óxidos son bien conocidos por ser compuestos químicamente estables, además de poseer múltiples propiedades ópticas y eléctricas.<sup>[23]</sup> Específicamente, los óxidos de cobre (I) y (II),  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ , respectivamente, pueden obtenerse por medio de los denominados métodos de electrodeposición catódica y anódica. En este último, se aplica un pulso de potencial suficientemente elevado para producir la oxidación del agua o de los iones hidróxido en la superficie del electrodo, de tal modo que ocurre una disminución local del pH y esto resulta en la precipitación de  $\text{CuO}$ .<sup>[24]</sup> Por su parte, en el electrodeposición catódica se aplica un pulso de potencial suficientemente bajo como para reducir el  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(I)}$ , mismo que precipita en la forma de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la superficie del electrodo.<sup>[25]</sup> Diversos estudios demuestran la versatilidad de ambos métodos<sup>[26–28]</sup> y al mismo tiempo como la composición, morfología y distribución del tamaño de partícula son altamente influenciados por las condiciones y parámetros utilizados en el proceso de electrodeposición. Sin embargo, la relación entre estos últimos y el desempeño de los electrodos fabricados depende también del campo específico de aplicación del material en cuestión.

Por ejemplo, Siegfired y Choi<sup>[29]</sup> prepararon nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre una superficie de ITO por medio del método de electrodeposición catódica aplicado a diferentes temperaturas en el intervalo de 40 - 70 °C y a una concentración del 5 % m/m de SDS, obteniendo hasta 30 variaciones de morfologías cúbicas y octaédricas en el proceso de electrodeposición. Por otra parte, Izaki y Sasano prepararon películas de  $\text{CuO}$  sobre un electrodo de Au/Si a través de la aplicación del método de electrodeposición anódica en sus modalidades de pulso simple y pulso múltiple, dando como resultado cristalinidades y propiedades fotoelectroquímicas distintas para cada caso.<sup>[30]</sup>

La mezcla de los óxidos y oxihidróxidos de cobalto (abreviada como  $\text{CoOx}$ ) es un material relativamente barato y además muy estable que ha demostrado un eficiente efecto catalítico sobre la oxidación electroquímica de azúcares en medio alcalino.<sup>[31]</sup>

El depósito de  $\text{CoOx}$  puede lograrse satisfactoriamente por medios electroquímicos de diferentes maneras, como la oxidación de complejos solubles de tartratos con  $\text{Co(II)}$  en medio ligeramente básico, para obtener los óxidos de  $\text{Co(III)}$  y  $\text{Co(IV)}$ .<sup>[32]</sup>

En este trabajo se propone una alternativa que consiste en una metodología en dos pasos. En el primer paso, se realiza el electrodeposición catódica de  $\text{Co}$  de manera controlada sobre la superficie del electrodo por medio del método potencioestático simple. Posteriormente, en una segunda etapa se lleva a cabo la oxidación del  $\text{Co}$  metálico a través del método potenciodinámico, para obtener así una película uniforme de  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{CoO}_2$  o una mezcla de ellos, dependiendo de la magnitud del intervalo de potenciales de barrido.<sup>[33]</sup>

Los diagramas de Pourbaix ( $E$ - $\text{pH}$ ) son una útil herramienta que permite predecir la estabilidad termodinámica de especies con propiedades redox bajo un determinado conjunto de condiciones ( $\text{pH}$ , temperatura, concentración de agentes complejantes, etcétera), por lo que han encontrado una vasta aplicación en estudios de corrosión y electrodeposición de metales.<sup>[34,35]</sup> Sin embargo, debido a que este tipo de diagramas se basa en información puramente termodinámica, su aplicación se encuentra en ocasiones limitada al no considerar información cinética.<sup>[34]</sup> Por lo tanto, los diagramas de Pourbaix se utilizan con frecuencia como una guía para establecer condiciones preliminares para el electrodeposición de metales u óxidos metálicos, mismas que posteriormente deben ser optimizadas con la ayuda de

estudios voltamperométricos.<sup>[36]</sup> Una desventaja adicional de los diagramas de Pourbaix, es que su construcción es relativamente compleja cuando se toman en cuenta diferentes tipos de equilibrios colaterales a los equilibrios redox, como por ejemplo, reacciones de precipitación, de formación de complejos mono o polinucleares con uno o varios ligantes, entre otros. Debido a esto, existen en la actualidad diferentes programas de computadora comerciales<sup>[37,38]</sup> que permiten realizar rápidamente el trazo de este tipo de diagramas, no obstante, al trabajar de esta manera se cuenta con los diagramas, pero no se dispone de expresiones o ecuaciones explícitas que permitan entender el comportamiento de un determinado sistema redox bajo unas condiciones experimentales dadas o al modificar las mismas.

## *II. Resumen*

Este trabajo se divide en tres secciones (I-III). En la primera de ellas se aborda el desarrollo de una metodología basada en los conceptos de constante condicional y coeficiente de reacción colateral de Ringbom,<sup>[39]</sup> que permite construir con relativa facilidad diagramas de abundancia relativa y de zonas de predominio ( $E-pH$ ) para predecir la composición adecuada de las disoluciones de trabajo que se utilizan en el electrodeposición de metales y óxidos metálicos. Esta metodología es utilizada en las dos secciones posteriores como punto de partida para la preparación de electrodos modificados con metales (Ag y Hg, sección II) y óxidos metálicos (CuO, Cu<sub>2</sub>O y CoOx, sección III) por medio del electrodeposición sobre carbono vítreo, utilizando los métodos potencioestáticos (catódico y anódico) y una combinación de estos con los métodos potenciodinámicos, a fin de estudiar la influencia de los parámetros y condiciones de preparación de los electrodos modificados sobre su desempeño analítico y, en algunos casos, sobre su microestructura. Posteriormente, se realizó la optimización de la respuesta de los electrodos de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y CoOx fabricados y se obtuvieron límites de detección del orden de 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> para glucosa, fructosa y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Finalmente, se demostró la utilidad de los electrodos de Cu<sub>2</sub>O/GCE en la determinación de glucosa en una muestra comercial y se obtuvieron además algunos indicios acerca del mecanismo de electrooxidación de glucosa sobre los electrodos modificados de Cu<sub>2</sub>O/GCE y CoOx/GCE.

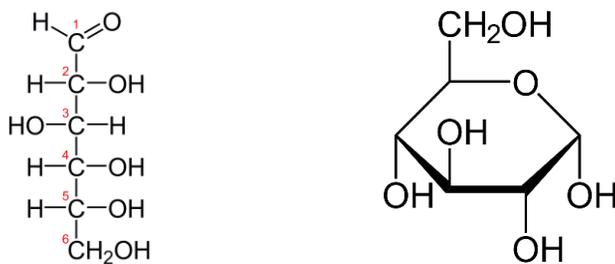
### III. Antecedentes

#### III.1. Generalidades sobre la glucosa y fructosa

Los carbohidratos o azúcares son compuestos orgánicos con una gran abundancia en la naturaleza y se pueden encontrar en la forma de monosacáridos, disacáridos y polisacáridos. Los monosacáridos o azúcares simples son carbohidratos que no se pueden hidrolizar en otros azúcares de estructura más sencilla. De estos, los más comunes son la glucosa y la fructosa, cuya estructura se muestra en la figura 1.

La glucosa es un polihidroxialdehído o aldosa, mientras que la fructosa es una polihidroxicetona o cetosa. La glucosa es la fuente de energía celular para prácticamente todo organismo vivo.<sup>[40]</sup> La fructosa, por otra parte, es el carbohidrato más dulce que se conoce. Los disacáridos son azúcares que pueden hidrolizarse en dos unidades de monosacáridos. El disacárido más común es la sacarosa o “azúcar de mesa”, misma que se compone de la unión de una molécula de glucosa y otra de fructosa. Tanto la glucosa, como la fructosa y la sacarosa se encuentran en diferentes proporciones en una gran variedad de frutas y vegetales, sin embargo, la fructosa se añade comúnmente para dar dulzor a una amplia gama de alimentos y bebidas procesados.<sup>[41-43]</sup>

a)



b)

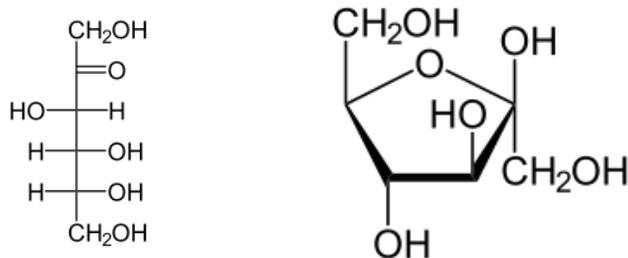


Figura 1. Estructura química de a) D-glucosa y b) D-fructosa en sus formas de cadena abierta (proyección de Fischer) y cíclica (proyección de Haworth). Imágenes tomadas de [44-47].

Los polisacáridos son polímeros de monosacáridos y también pueden hidrolizarse en sus respectivas unidades. Los ejemplos más comunes de este tipo de biopolímeros son el almidón, la celulosa y el glucógeno.<sup>[40]</sup>

En el siglo XIX se descubrió que la degradación de azúcares naturales siempre daba como producto el enantiómero dextrorrotatorio (+) del gliceraldehído, mientras que algunos azúcares sintéticos formaban el enantiómero levorrotatorio (-) del mismo compuesto, de tal modo que se designó al primer grupo de azúcares como tipo D y al segundo como L.<sup>[40]</sup> Con ayuda de las proyecciones de Fischer se puede identificar fácilmente el tipo de azúcar con base en esta clasificación, de acuerdo con la posición del grupo hidroxilo (-OH) en el carbono quiral más alejado del grupo carbonilo de la molécula. Todos los azúcares tipo D tienen sobre dicho carbono el grupo -OH a la derecha, mientras que en los azúcares tipo L se encuentra a la izquierda. Por lo tanto, las estructuras tipo D y L de un azúcar son enantiómeros.<sup>[48]</sup>

La elevada cantidad de grupos -OH en la estructura de los azúcares con la capacidad de formar puentes de hidrógeno, le confiere a este tipo de compuestos una alta solubilidad en agua. Por ejemplo, la glucosa posee una solubilidad igual a 91 g por cada 100 mL de agua a 25 °C. Entre las propiedades químicas más destacadas de las aldosas se encuentra la facilidad de oxidación de su grupo funcional aldehído (R-CHO) a un grupo ácido carboxílico (R-CO<sub>2</sub>H), razón por la cual los azúcares con esta característica se conocen como azúcares reductores. Algunas cetosas pueden convertirse también en azúcares reductores al sufrir una isomerización parcial a aldosas en medio básico. El comportamiento reductor de diversos azúcares ha sido aprovechado para el desarrollo de métodos de identificación (Fehling, Benedict, entre otros) y cuantificación de este tipo de compuestos.<sup>[49]</sup>

Prácticamente todos los seres vivos sintetizan y metabolizan carbohidratos, almacenándolos o utilizándolos directamente como fuente de energía. Por ejemplo, las plantas sintetizan D-glucosa a través de la fotosíntesis y la almacenan en la forma de almidón o celulosa, mientras que los animales sintetizan glucógeno como forma de almacenamiento de glucosa.<sup>[40]</sup> En el ser humano, la glucosa utilizada como fuente de energía proviene principalmente de la ingesta de alimentos, sin embargo, este compuesto también puede formarse a partir del consumo de otros

azúcares, como la D-fructosa, que al metabolizarse, una porción de esta se convierte en glucosa, mientras que otro tanto se transforma en glucógeno y triglicéridos.<sup>[50]</sup> Los niveles normales de glucosa en la sangre humana se encuentran en el intervalo de 4.4 - 6.6 mmol L<sup>-1</sup>.<sup>[51]</sup>

La diabetes es un desorden metabólico en el que el páncreas no produce suficiente insulina o bien, el organismo no la puede utilizar efectivamente. Al ser la insulina la hormona que regula los niveles de glucosa en la sangre, un efecto común de esta enfermedad consiste en la hiperglicemia crónica, es decir, en niveles elevados de glucosa. Con el paso del tiempo, este padecimiento puede generar graves daños en el corazón, los ojos, los vasos sanguíneos, los nervios y los riñones. Las personas con diabetes son entonces mucho más propensas de sufrir infartos y ataques al corazón, así como también de falla renal, ceguera y amputaciones de las extremidades.<sup>[52,53]</sup>

Para el año 2014, se estimaba que alrededor de 422 millones de personas en el mundo padecían diabetes, por lo que esta enfermedad es un grave problema de salud pública a nivel global. El desarrollo de este padecimiento es con frecuencia una consecuencia del exceso de peso y el sedentarismo. De ambas causales, el exceso de peso se encuentra íntimamente relacionado con malos hábitos alimenticios, de los cuales el más común es el consumo excesivo de azúcares y grasas saturadas.<sup>[53]</sup> Tomando en cuenta lo anterior, el monitoreo regular de los niveles de glucosa en sangre, así como también un control más rápido y eficiente del contenido de azúcares en los productos provenientes de la industria de los alimentos, son estrategias que permiten contribuir a la prevención y control de la diabetes.

### *III.2. Generalidades sobre el peróxido de hidrógeno*

El peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es un compuesto donde 2 átomos de hidrógeno y 2 de oxígeno se encuentran enlazados formando una molécula de geometría distorsionada, tal como se muestra en la estructura de la figura 2. El enlace oxígeno-oxígeno en esta molécula es relativamente débil y al romperse libera 2 radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), lo que le confiere una elevada reactividad.<sup>[54]</sup>

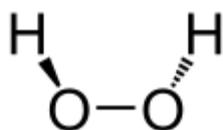


Figura 2. Estructura de la molécula de peróxido de hidrógeno. Imagen tomada de <sup>[55]</sup>.

A temperatura ambiente, el peróxido de hidrógeno es un líquido incoloro que es miscible con el agua.<sup>[56]</sup> En disolución acuosa, el peróxido de hidrógeno se comporta como un anfólito redox, donde los pares redox  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$  poseen valores de potencial estándar ( $E^\circ$ ) iguales a 1.77 y 0.68 V vs ENH, respectivamente.<sup>[57]</sup> De acuerdo con esta información, la reacción de dismutación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  es espontánea, sin embargo, también es de cinética lenta. Por lo tanto, en ausencia de catalizadores y a bajas temperaturas y concentraciones, se pueden tener disoluciones acuosas estables de este compuesto.<sup>[58]</sup> En el mismo sentido, se puede esperar que en medio acuoso ácido, el peróxido de hidrógeno se comporte como un oxidante fuerte, mientras que en medio básico podría hacerlo también como un reductor fuerte.

Gracias a su fuerte carácter oxidante, las disoluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tienen una vasta aplicación como agentes blanqueadores en las industrias textil, del papel y de los alimentos, así como también se suele utilizar en disoluciones al 3 – 6 % con fines médicos por su capacidad desinfectante.<sup>[56,59]</sup>

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se encuentra también en el cuerpo humano como producto de varias reacciones enzimáticas y juega, por lo tanto, un papel importante en diferentes procesos fisiológicos, como la regulación del crecimiento celular, la activación de la respuesta inmune y la apoptosis.<sup>[12]</sup> Sin embargo, cuando se presentan desbalances como el estrés oxidativo, las altas concentraciones de este compuesto resultan perjudiciales para el organismo, pues al ser una especie reactiva de oxígeno, es capaz de reaccionar con lípidos, proteínas y el ADN, causando así severos daños a la pared celular y al material genético.<sup>[56]</sup>

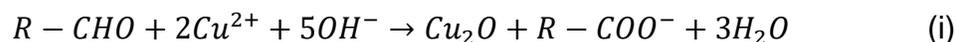
El peróxido de hidrógeno tiene también una relación importante con algunos productos naturales como la miel o extractos de algunas plantas medicinales. En el primer caso, se sabe que las propiedades antimicrobianas de la miel están asociadas al contenido de  $\text{H}_2\text{O}_2$  derivado de la presencia de pequeñas cantidades de la enzima glucosa oxidasa en dicho producto.<sup>[60]</sup> En este sentido, la cuantificación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la miel permite caracterizar sus propiedades desinfectantes. Por otra

parte, muchas plantas o extractos medicinales poseen un alto contenido en compuestos con propiedades antioxidantes, como polifenoles, vitaminas y carotenoides.<sup>[61]</sup> Uno de los mecanismos por medio del cual algunos compuestos antioxidantes actúan es a través de reacciones de hidrogenación con las especies reactivas de oxígeno, razón por la cual este tipo de compuestos recibe también el nombre de eliminadores de radicales.<sup>[62]</sup> Una de las pruebas más comunes relacionada con la capacidad antioxidante de un extracto consiste en el ensayo que mide la eliminación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este ensayo es una prueba espectrofotométrica donde se mide la absorbancia de una disolución acuosa aproximadamente 4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH = 7.4 y 20 °C antes y 10 minutos después de añadir una pequeña cantidad del extracto, de tal modo que la absorbancia medida es proporcional a la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la celda espectrofotométrica.<sup>[63]</sup> De esta manera, el desarrollo de nuevos métodos para la determinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> constituye, entre otras cosas, una contribución al estudio de la calidad medicinal de la miel y de la capacidad antioxidante de diferentes plantas.

### *III.3. Cuantificación de glucosa y fructosa*

Los métodos de cuantificación de glucosa y fructosa son muy variados y en su mayoría consisten en el uso de la reacción de Fehling o de técnicas analíticas como HPLC o GC. Sin embargo, la enorme diversidad de productos donde es posible encontrar a estos azúcares, en su mayoría alimentos, hace necesaria la adaptación previa de cualquiera de los métodos analíticos a disposición para la muestra en cuestión.<sup>[8]</sup>

Existen una serie de métodos en los que se determina la cantidad de azúcares reductores totales y que se basan en la reacción redox donde el Cu(II) se transforma en Cu(I) por acción de estos azúcares. Por ejemplo, para el caso de una aldosa, la reacción reportada en la literatura es la siguiente:<sup>[7]</sup>



La reacción i se lleva a cabo en medio básico, de tal modo que el Cu(I) generado precipita en la forma de Cu<sub>2</sub>O(s) y, además, también algunas cetosas como la fructosa pueden ser cuantificadas. Para tal efecto, una disolución estandarizada de Cu(II) en medio alcalino complejante con tartratos o citratos, se mezcla con un

volumen determinado de la disolución de azúcares reductores y se hacen reaccionar calentando a la mezcla en un baño con agua en ebullición. La cantidad de Cu(I) formado se puede determinar de diferentes maneras. Por ejemplo, en el método de Somogyi-Nelson el Cu(I) generado se utiliza para reducir un complejo de arsenomolibdato, lo cual produce un color intenso que se detecta espectrofotométricamente.<sup>[64]</sup> En cambio, en el método de Munson-Walker la cantidad de Cu(I) formado se determina gravimétricamente en la forma de Cu<sub>2</sub>O.<sup>[65]</sup> Por otra parte, en el método de Lane-Eynon la adición de los azúcares reductores a la disolución de Cu(II) se hace a modo de titulación, donde se puede detectar el punto de equivalencia potenciométricamente<sup>[7]</sup> o bien el punto final utilizando azul de metileno como indicador.<sup>[66]</sup> Sin embargo, es importante considerar que todos estos métodos involucran reacciones no estequiométricas, donde la cuantitatividad depende de la estructura de cada azúcar, por lo que es necesario el uso de estándares de los azúcares reductores presentes en la muestra para construir previamente una curva de calibración y poder así determinar la concentración de la muestra.<sup>[8]</sup>

El análisis de mezclas de azúcares que contengan glucosa y fructosa se puede llevar a cabo exitosamente y de manera directa por HPLC utilizando diferentes fases estacionarias, ya sea por cromatografía de intercambio aniónico, catiónico y cromatografía de fase normal o reversa, empleando detectores de índice de refracción o electroquímicos.<sup>[8,67]</sup> En cambio, el análisis por GC permite realizar la cuantificación de las aldosas, aunque implica un tratamiento previo de conversión de estos azúcares en derivados volátiles.<sup>[68]</sup>

En lo que respecta a las aplicaciones en medicina, el monitoreo de glucosa en sangre humana se lleva a cabo en su mayoría por medio de biosensores. Si bien el tema de sensores electroquímicos se retomará con mayor detalle posteriormente, es importante mencionar aquí que los biosensores electroquímicos de glucosa consisten en electrodos que tienen adherida una capa de la enzima glucosa oxidasa (GOx), misma que cataliza la reacción descrita en la siguiente ecuación química:<sup>[69]</sup>

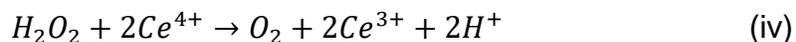
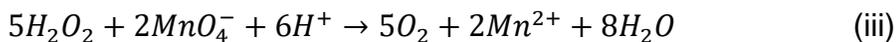


En 1962 se reportó la primera generación de este tipo de biosensores, en donde la señal eléctrica provenía de la oxidación electroquímica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado en la

reacción enzimática a  $O_2(g)$ , de tal manera que la detección de glucosa se hacía de forma indirecta. Posteriormente, en 1987 aparecieron los biosensores de segunda generación, mismos que utilizan sustancias aceptoras de electrones fijadas en la superficie del electrodo que captan los electrones desde el centro redox de la enzima (se reducen) y después los transfieren al electrodo (se oxidan). En un intento por mejorar la estabilidad y disminuir la posibilidad de interferencias en el uso de estos dispositivos, surgieron los biosensores de tercera generación, en los cuales la transferencia electrónica entre la enzima y el electrodo es directa gracias a la conexión existente entre ambos. Esto puede conseguirse a través de la formación de un enlace covalente, o bien a través del uso de redes poliméricas o nanoestructuras que establezcan un contacto eléctrico entre la enzima y el electrodo. Como consecuencia de la baja estabilidad de los biosensores, se han hecho esfuerzos por desarrollar sensores electroquímicos no enzimáticos, que hagan posible la electrooxidación directa de la glucosa sobre la superficie del electrodo. Una amplia variedad de este tipo de dispositivos será mencionada posteriormente.<sup>[69]</sup>

#### *III.4. Cuantificación de peróxido de hidrógeno*

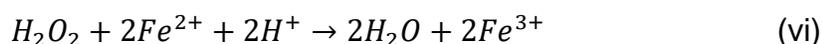
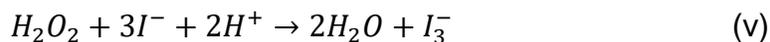
La cuantificación de peróxido de hidrógeno se puede llevar a cabo de muy diferentes maneras. Por ejemplo, los métodos clásicos comprenden las volumetrías redox directas que utilizan iones  $MnO_4^-$  o  $Ce(IV)$  en medio ácido como agentes oxidantes del  $H_2O_2$ , tal como lo indican las siguientes reacciones:<sup>[70]</sup>



Sin embargo, estos métodos son útiles para medir concentraciones en el orden de  $mmol L^{-1}$ , además de que la presencia de compuestos orgánicos (como los estabilizadores presentes en las disoluciones comerciales de  $H_2O_2$ ) puede interferir. Una alternativa que permite evitar dichas interferencias es la yodometría en medio ácido.<sup>[70]</sup>

Para la detección y cuantificación de trazas de  $H_2O_2$  existen métodos espectrofotométricos que se basan en la capacidad del peróxido para reaccionar

con los iones yoduro o Fe(II) y generar compuestos cromóforos, como se indica a continuación:



En el primer caso se detecta la formación de ion triyoduro ( $I_3^-$ ), mientras que en el segundo se detecta la formación del complejo de Fe(III)-naranja de xilenol.<sup>[71,72]</sup>

Con el uso de sensores electroquímicos para la detección de  $H_2O_2$  se posee una mayor portabilidad, así como facilidad y rapidez en el análisis. Los dispositivos de este tipo se pueden clasificar también en 3 generaciones.<sup>[73]</sup> La primera de ellas consiste en el uso de electrodos sólidos, como el Pt o carbono vítreo. La electrooxidación de  $H_2O_2$  a pH fisiológico (7.4) sobre electrodos de Pt y GCE ocurre alrededor de los 0.4 V y 0.8 V vs SCE, respectivamente.<sup>[74,75]</sup> Si bien los electrodos de Pt poseen un menor sobrepotencial que los de carbono vítreo para esta reacción, los últimos son mucho más baratos, aunque los valores elevados de potenciales a los que se lleva a cabo la reacción de oxidación aumentan las probabilidades de interferencias en el análisis de muestras reales.<sup>[76]</sup>

Los sensores de segunda generación corresponden a electrodos modificados con materiales que mejoran la cinética de la reacción electroquímica de oxidación o reducción del  $H_2O_2$ , generalmente corresponden a nanopartículas metálicas o nanocarbonos, óxidos metálicos o polímeros conductores. En muchos casos se pueden utilizar mediadores redox como el azul de Prusia con el mismo fin.

Finalmente, la tercera generación consiste de biosensores, pues se trata de electrodos modificados con enzimas, principalmente peroxidasa de rábano o catalasa, en ausencia o presencia de materiales nanoestructurados o mediadores redox, con el fin de aumentar la selectividad y mejorar aún más la cinética electroquímica de la reacción de reducción del  $H_2O_2$  a  $H_2O$ .<sup>[73]</sup> No obstante, como todos los biosensores, carecen de estabilidad por la degradación paulatina de la enzima.

### III.5. Fundamentos de electroquímica

#### III.5.1. Aspectos generales de las reacciones electroquímicas

Las reacciones electroquímicas son procesos heterogéneos de transferencia de carga (electrones) que ocurren en la interfaz entre un conductor eléctrico (electrodo) y uno iónico (electrolito). Generalmente, el estudio de este tipo de sistemas se lleva a cabo en dispositivos denominados celdas electroquímicas que poseen 3 electrodos, que son el electrodo de trabajo, el auxiliar y el de referencia. En la superficie del electrodo de trabajo pueden ocurrir semirreacciones de oxidación o reducción, mientras que en el electrodo auxiliar ocurre el proceso complementario de transferencia de carga (reducción u oxidación, respectivamente). Por otra parte, el electrodo de trabajo está conectado al de referencia, que posee un valor de potencial constante. La disposición y tamaño de los electrodos es tal que todos los cambios de potencial o corriente medidos en la celda son atribuibles a los fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo de trabajo.<sup>[77]</sup>

Existen en la actualidad equipos denominados potenciostatos y galvanostatos, generalmente acoplados, que permiten realizar la imposición de valores determinados de potencial y corriente, respectivamente, en la superficie del electrodo de trabajo. Como se describirá posteriormente, dicha imposición permite modificar el nivel energético de los electrones en el conductor eléctrico y, con ello, promover las reacciones electroquímicas.<sup>[77]</sup> Por convención, la IUPAC establece que las corrientes eléctricas de las reacciones de oxidación tienen signo positivo, mientras que las de reducción tienen signo negativo.<sup>[78]</sup>

Los factores que afectan a las reacciones electroquímicas son diversos. Considérese por ejemplo la siguiente semirreacción elemental de reducción de la especie *Ox* a *Red*:



La corriente que circula a través del electrodo de trabajo está relacionada con la rapidez ( $v$ ) de la reacción vii de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$v = \frac{I}{nFA} \quad (1)$$

Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday y  $A$  el área del electrodo. Por lo tanto, la corriente medida es proporcional a la rapidez del proceso de transferencia de carga. Sin embargo, además de la rapidez

inherente al proceso de transferencia de carga, la corriente estará limitada por la rapidez del paso determinante de todo el conjunto de procesos involucrados en la reacción electroquímica que muestra la figura 3, que incluyen la transferencia de materia, así como reacciones químicas acopladas y procesos de adsorción/desorción antes o después de la transferencia de carga.<sup>[77,79]</sup>

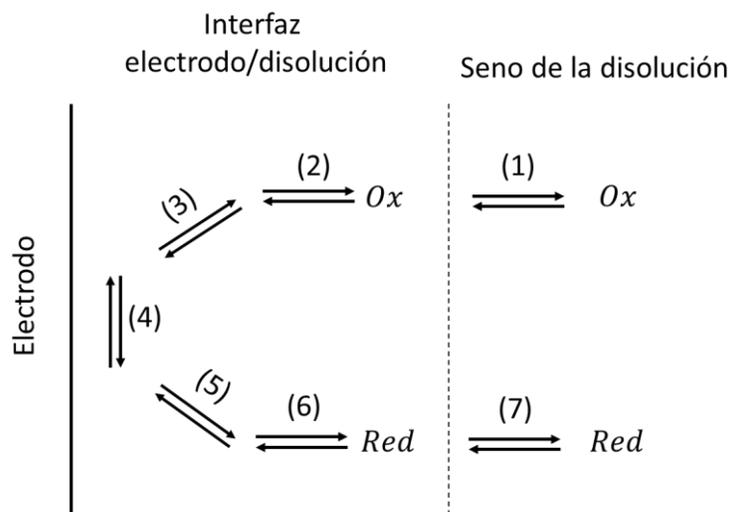


Figura 3. Procesos involucrados en la reacción electroquímica: Difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a la superficie del electrodo (1) y (7). Reacciones químicas acopladas (2) y (6). Acomodo de la especie electroactiva en la superficie del electrodo o reacciones de adsorción/desorción (3) y (5). Reacción de transferencia de carga (4). Imagen construida con base en <sup>[79]</sup>.

La transferencia de materia del seno de la disolución a las cercanías del electrodo puede ocurrir a través de migración (debido a un gradiente de potencial eléctrico), difusión (debido a un gradiente de concentración) o convección (por agitación o debido a un gradiente de densidad). Por lo general, los efectos de la migración se minimizan si se trabaja en disoluciones con concentraciones elevadas de electrolitos inertes, lo que se conoce como electrolito soporte. La convección se puede controlar con la agitación externa de la disolución o con el flujo generado por un electrodo giratorio. Cuando se trabaja con electrodos en reposo o estacionarios, el transporte de materia de la especie electroactiva o soluto a la superficie del electrodo estará impulsado por un gradiente de concentración ( $\frac{\partial C}{\partial x}$ ), de tal modo que el flujo del soluto ( $J$ ) estará dado por la primera ley de Fick:<sup>[77,79]</sup>

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto. Por otra parte, el cambio en la concentración del soluto en función del tiempo ( $t$ ) y la posición ( $x$ ) se puede obtener a partir de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Finalmente, también es importante considerar que cuando se impone un potencial al electrodo de trabajo, su superficie posee un exceso de carga, razón por la cual se genera un arreglo específico de iones y dipolos en la interfaz electrodo/disolución con el fin de neutralizar dicha carga. Este arreglo se conoce como doble capa eléctrica y existen hasta la fecha varios modelos para describir su compleja estructura. Sin embargo, la característica fundamental de la doble capa es que se comporta como un capacitor de placas paralelas. La carga almacenada por un capacitor es proporcional al potencial aplicado y la capacidad de la doble capa para almacenar carga se denomina capacitancia ( $C_{dl}$ ).<sup>[77,79]</sup>

Debido a que la estructura de la doble capa eléctrica se modifica a medida que cambia el potencial, un aspecto importante a tomar en cuenta cuando se realizan experimentos con la celda de 3 electrodos es que la corriente total ( $I$ ) registrada considera la corriente debida a los procesos de transferencia de electrones o corriente faradaica ( $I_f$ ), más el aporte de la corriente capacitiva ( $I_c$ ), es decir que:<sup>[77]</sup>

$$I = I_f + I_c \quad (4)$$

Cuando se realiza un experimento donde se aplica un pulso de potencial ( $E$ ),  $I_c$  decae exponencialmente en función del tiempo, de acuerdo con la siguiente relación:<sup>[77]</sup>

$$I_c = \frac{E}{R_s} \exp \{-t/R_s C_{dl}\} \quad (5)$$

Donde  $R_s$  es la resistencia de la disolución.

En cambio, cuando se realizan experimentos de barrido de potencial,  $I_c$  es proporcional a la rapidez del barrido de potencial ( $dE/dt$ ):<sup>[80]</sup>

$$I_c = AC_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (6)$$

El valor de  $I_c$ , también conocida como corriente residual, es el responsable de la corriente medida en ausencia de especies electroactivas y establece el límite de detección y aplicabilidad de las técnicas electroquímicas con fines analíticos.<sup>[80]</sup>

### III.5.2. Ecuación de Butler-Volmer

Téngase nuevamente en cuenta la semirreacción general de reducción vii de la especie  $Ox$  a  $Red$  con un potencial estándar igual a  $E^\circ$ , donde las especies  $Ox$  y  $Red$  se encuentran en una disolución en contacto con un metal inerte a modo de electrodo. La reacción electroquímica vii en el sentido directo (reducción) tiene una rapidez  $v_f$ , mientras que en el sentido inverso (oxidación) la rapidez es igual a  $v_r$ . Se puede asumir entonces que la rapidez en cada caso depende de la concentración de la especie en la superficie del electrodo y de una constante, denominada constante de rapidez ( $k$ ), de tal manera que:<sup>[77]</sup>

$$v_f = k_f C_{Ox}(0, t) \quad (7)$$

Y:

$$v_r = k_r C_{Red}(0, t) \quad (8)$$

Donde  $C_{Ox}(0, t)$  y  $C_{Red}(0, t)$  representan la concentración de las especies  $Ox$  y  $Red$  a una distancia  $x = 0$  del electrodo al tiempo  $t$ . Luego, si se considera que como consecuencia de cada uno de estos procesos habrá un flujo de electrones y por lo tanto de corriente a través del electrodo, donde dicha corriente será proporcional a la rapidez de la reacción en cuestión. Así, la corriente debida a la oxidación o corriente anódica ( $I_a$ ) se puede calcular con la siguiente expresión:<sup>[77]</sup>

$$I_a = nFAk_r C_{Red}(0, t) \quad (9)$$

Donde  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción vii,  $F$  es la constante de Faraday y  $A$  es el área del electrodo.

Por otra parte, la corriente debida a la reducción o corriente catódica ( $I_c$ ) se puede calcular así:

$$I_c = -nFAk_f C_{Ox}(0, t) \quad (10)$$

Finalmente, la corriente total ( $I$ ) resulta ser:

$$I = I_a + I_c = nFA[k_r C_{Red}(0, t) - k_f C_{Ox}(0, t)] \quad (11)$$

Tómese en cuenta ahora cómo es que el potencial del electrodo afecta la rapidez de cada una de estas reacciones. Primero, cabe recordar que el valor de  $E^\circ$  está

asociado al nivel energético del par  $Ox/Red$ . Luego, se debe tomar en consideración que, al aplicar un valor determinado de potencial al electrodo, es posible modificar el nivel de Fermi ( $E_F$ ), que corresponde al nivel energético más alto ocupado (HOMO) por los electrones en el electrodo ( $E$ ). Debido a que el valor de  $E^\circ$  es fijo, al modificar el potencial del electrodo y por tanto el valor de  $E_F$ , se puede conseguir que los electrones fluyan del electrodo hacia  $Ox$ , o bien que fluyan de  $Red$  hacia el electrodo. De este modo, al modificar el potencial del electrodo, en el primer caso ocurriría una reducción y en el segundo una oxidación.<sup>[79]</sup>

Al aplicar la ecuación de Arrhenius y la teoría del complejo activado se puede llegar a lo siguiente:<sup>[77]</sup>

$$k_f = k^0 \exp [-\alpha f (E - E^\circ)] \quad (12)$$

Y:

$$k_r = k^0 \exp [(1 - \alpha) f (E - E^\circ)] \quad (13)$$

Donde  $f$  es igual a  $F/RT$ ,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y  $k^0$  es la constante de rapidez estándar. El valor de  $\alpha$  está comprendido entre 0 y 1 y se encuentra asociado a la simetría de los perfiles de energía libre vs coordenada de reacción, de tal modo que un valor de  $\alpha = 0.5$  indica que el estado de transición se encuentra exactamente en el punto medio entre los reactivos y productos en la coordenada de reacción.<sup>[79]</sup> Por otra parte, el valor de  $k^0$  corresponde al valor de  $k_f$  o  $k_r$  bajo condiciones de equilibrio, es decir, cuando  $k_f = k_r$ . Un valor elevado de  $k^0$  corresponde a un sistema rápido, mientras que un valor pequeño está asociado a un sistema lento.<sup>[79]</sup> Tomando en consideración las ecuaciones 11 – 13 se puede concluir que la corriente  $I$  que pasa por el electrodo es igual a:

$$I = nFAk^0 [C_{Red}(0, t)e^{(1-\alpha)f(E-E^\circ)} - C_{Ox}(0, t)e^{-\alpha f(E-E^\circ)}] \quad (14)$$

La expresión 14 se conoce como ecuación de Butler-Volmer<sup>[77]</sup> e indica que al cambiar el potencial de electrodo ( $E$ ) es posible modificar la rapidez de las reacciones electroquímicas, de tal manera que potenciales más positivos aceleran las reacciones de oxidación y potenciales más negativos aceleran las reacciones de reducción. En un sistema al equilibrio, donde  $E = E^\circ$ , la ecuación de Nernst predice que  $C_{Ox}(0, t)$  y  $C_{Red}(0, t)$  son iguales a  $C^*$ , donde  $C^*$  representa la concentración de  $Ox$  y  $Red$  en el seno de la disolución. Al equilibrio, se cumple entonces que  $I_a = I_c$ ,

donde el valor de las corrientes anódica y catódica se denomina *corriente de intercambio* ( $I_0$ ) y se calcula como lo indica la siguiente ecuación:

$$I_0 = nFAk^0C^* \quad (15)$$

A modo de ejemplo, en la figura 4a se muestra la variación de la densidad de corriente total ( $j$ ), donde  $j = I/A$ , en función de  $(E - E^0)$  para diferentes valores de  $\alpha$ , así como también en la figura 4b se presenta la influencia del valor de  $k^0$  y por lo tanto de  $j_0$ , tal que  $j_0 = I_0/A$ , asumiendo que no hay limitaciones por el transporte de materia.

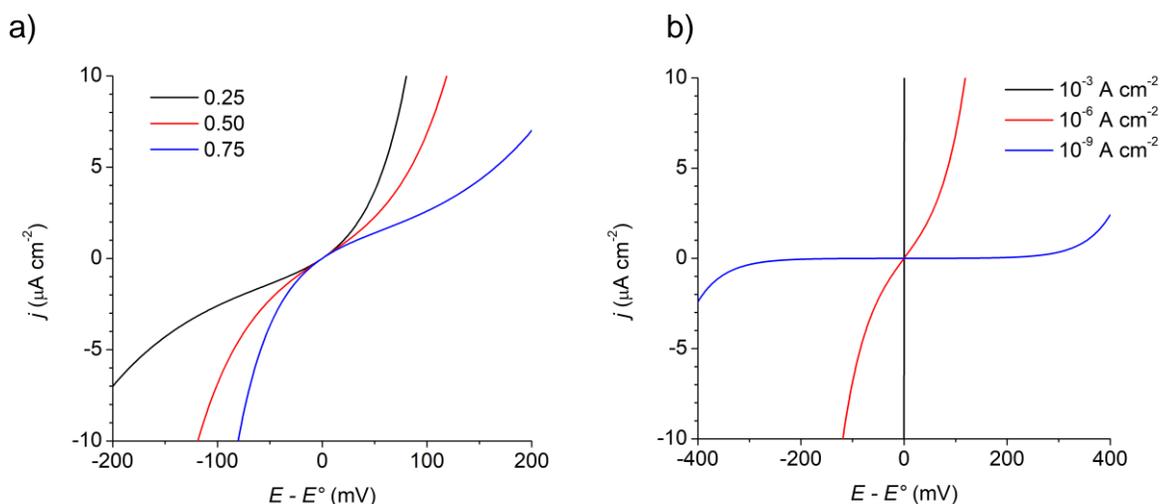


Figura 4. a) Efecto del coeficiente de transferencia ( $\alpha$ ) en la densidad de corriente ( $j$ ) para un sistema donde  $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ . b) Efecto de la constante de rapidez estándar ( $k^0$ ) en la densidad de corriente ( $j$ ) para un sistema donde  $\alpha = 0.5$ . Imágenes construidas con base en [77].

### III.5.3. Cronoamperometría

En esta técnica se utiliza un electrodo de trabajo estacionario colocado en una disolución sin agitación y se estudia la variación de la corriente en función del tiempo cuando se impone un pulso de potencial de magnitud elevada.<sup>[80]</sup> En el programa de perturbación de esta técnica (ver figura 5a), con el pulso aplicado se pasa de un potencial en el que no hay reacción electroquímica ( $E_0$ ) ni corriente faradaica ( $I_f = 0$ ), a un potencial en el que la especie electroactiva se oxida o reduce a una gran rapidez ( $E_1$ ), de tal modo que la concentración efectiva de la especie electroactiva en la superficie del electrodo es igual a cero. Si el área del electrodo de trabajo es pequeña, entonces para tiempos relativamente cortos, la concentración de la

especie en el seno de la disolución (a distancias grandes de la superficie del electrodo) no se verá alterada. Debido a que bajo estas condiciones el transporte de materia depende únicamente de la difusión, la curva  $I$  vs  $t$  (denominada cronoamperograma o transitorio de corriente) refleja el cambio en la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo en función del tiempo.<sup>[80]</sup>

A modo de ejemplo, si se asumen nuevamente la semirreacción general vii de reducción de la especie  $Ox$  a  $Red$  con un potencial estándar igual a  $E^\circ$  y las siguientes condiciones de frontera para el experimento cronoamperométrico:<sup>[77]</sup>

$$C_{Ox}(x, 0) = C_{Ox}^* \quad (16)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{Ox}(x, t) = C_{Ox}^* \quad (17)$$

$$C_{Ox}(0, t) = 0 \text{ para } t > 0 \quad (18)$$

Donde  $C_{Ox}(x, t)$  representa la concentración de la especie  $Ox$  a una distancia  $x$  del electrodo después de un tiempo  $t$  de aplicación del pulso de potencial y  $C_{Ox}^*$  es la concentración de  $Ox$  en el seno de la disolución ( $x \rightarrow \infty$ ).

Aplicando la segunda ley de Fick y resolviendo la ecuación diferencial correspondiente se llega a que  $C_{Ox}(x, t)$  se puede calcular como sigue:<sup>[77]</sup>

$$C_{Ox}(x, t) = C_{Ox}^* \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_{Ox}t}} \right] \quad (19)$$

Donde  $D_{Ox}$  es el coeficiente de difusión de la especie  $Ox$ .

En la figura 5b se muestra el perfil de concentración de  $C_{Ox}/C_{Ox}^* = f(x)$  para diferentes valores de  $t$  y considerando un valor de  $D_{Ox}$  igual a  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . En dicho perfil se puede observar que, a medida que transcurre el tiempo, la concentración de la especie electroactiva disminuye en las cercanías de la superficie del electrodo y ocurre así una expansión gradual de la capa de difusión ( $\delta$ ), que es la distancia entre la superficie del electrodo y el valor de  $x$  a partir del cual  $C_{Ox}(x, t) = C_{Ox}^*$ , lo que implica una disminución paulatina del gradiente de concentración ( $\partial C_{Ox}/\partial x$ ) y, por tanto, un decaimiento de la corriente en función del tiempo.

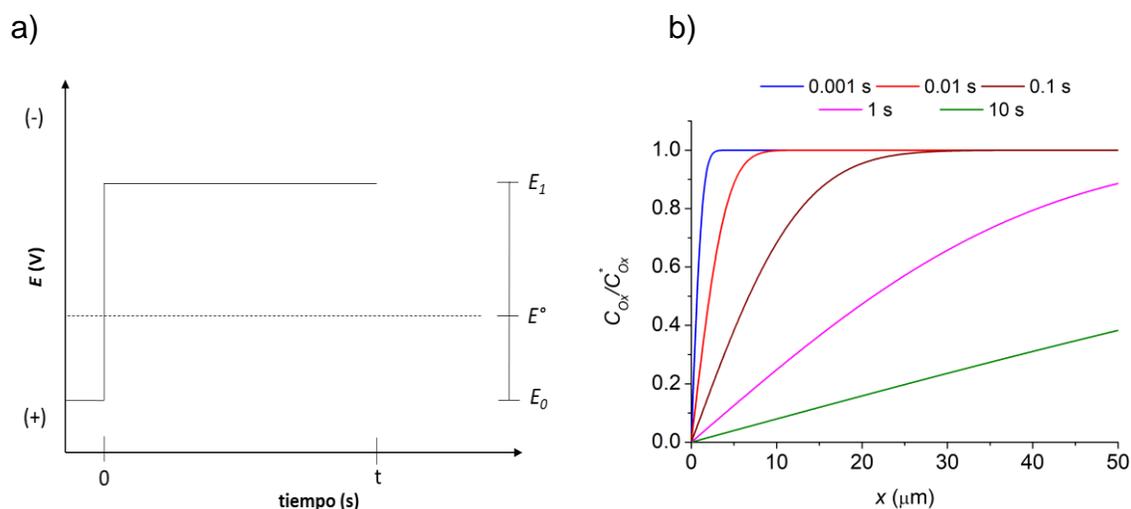


Figura 5. a) Programa de perturbación en un experimento de cronoamperometría. b) Perfil de concentraciones de la especie  $Ox$  en función de la distancia al electrodo ( $x$ ) para diferentes tiempos. Imágenes construidas con base en <sup>[81]</sup>.

Utilizando las ecuaciones anteriores y aplicando la primera ley de Fick, para un electrodo plano se obtiene que la variación de  $I_f = f(t)$  se puede expresar con la ecuación de Cottrell:<sup>[77]</sup>

$$I_f = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (20)$$

Donde  $F$  es la constante de Faraday y  $A$  es el área del electrodo. De acuerdo con la ecuación de Cottrell, la corriente faradaica es inversamente proporcional a  $t^{1/2}$ , tal como se observa en la figura 6, donde por simplicidad se representó la variación de la densidad de corriente ( $j$ ), tal que  $j = I_f/A$ , en función de  $t$  y  $t^{-1/2}$ .

Esta técnica se emplea con frecuencia para determinar el coeficiente de difusión de especies electroactivas o bien para calcular el área superficial del electrodo de trabajo, sin embargo, posteriormente se describirá que posee también otras aplicaciones.<sup>[80]</sup>

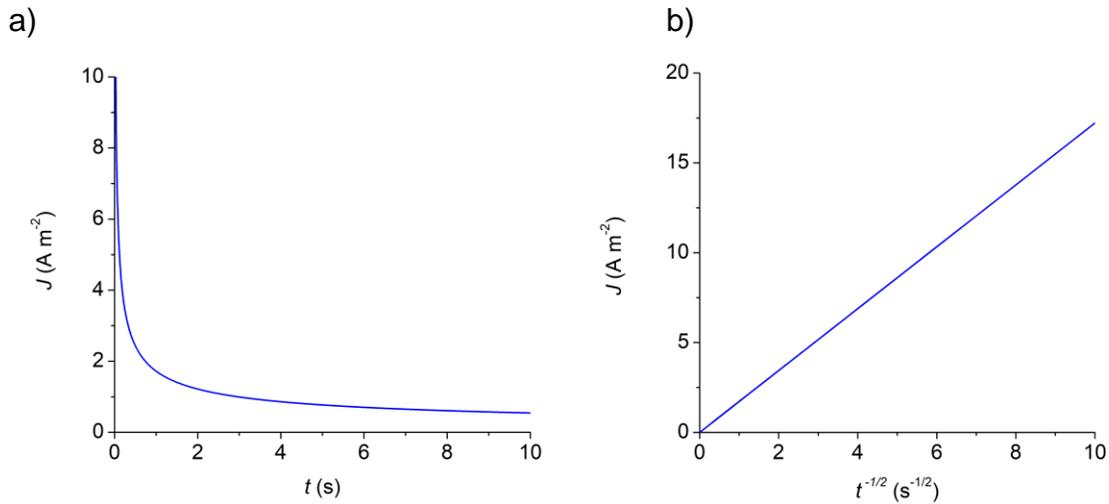


Figura 6. a) Curvas  $J$  vs  $t$  y b)  $J$  vs  $t^{-1/2}$  para el experimento cronoamperométrico de reducción de  $Ox$ , tal que  $D_{Ox} = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $n = 1$ . Imágenes construidas con base en [81].

#### III.5.4. Voltamperometría de barrido lineal

En esta técnica a un electrodo estacionario en una disolución sin agitación se realiza un barrido lineal de potencial en una sola dirección, desde un valor inicial ( $E_0$ ) hasta uno final ( $E_f$ ), como se observa en la figura 7a. La tasa de cambio del potencial en función del tiempo ( $dE/dt$ ) es constante y se conoce como rapidez de barrido ( $\nu$ ), pudiendo ser positiva o negativa. [79]

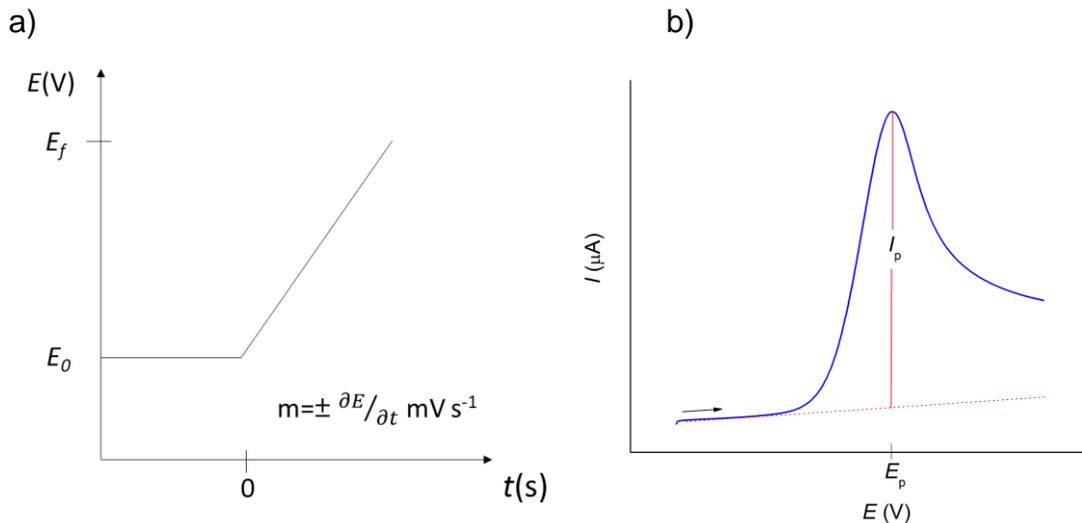


Figura 7. a) Programa de perturbación en un experimento de voltamperometría de barrido lineal. b) Curva  $I$  vs  $E$  (azul) y línea base (rojo punteado) correspondiente. Imágenes construidas con base en [79].

Cuando durante el barrido de potencial ocurre una reacción electroquímica, se registrará una corriente faradaica ( $I_f$ ) que dará lugar a una curva  $I$  vs  $E$ , o voltamperograma, con la forma de la figura 7b para el caso de una oxidación.

El aspecto de la figura 7b se puede entender considerando que, a partir del potencial en el que comienza la reacción electroquímica, habrá un incremento en la corriente debido a que el aumento en la rapidez de la reacción por efecto del cambio en el potencial (control cinético), traerá como consecuencia un incremento en el valor del gradiente de concentración ( $\partial C/\partial x$ ). Una vez que la reacción electroquímica ya alcanzó su máxima rapidez, se registrará un máximo de corriente ( $I_p$ ) y, posteriormente, el espesor de la capa de difusión será cada vez mayor. Como consecuencia, la especie electroactiva tardará cada vez más en difundir hacia la superficie del electrodo (control difusivo), por lo que después de dicho máximo la corriente comenzará a disminuir conforme a  $t^{1/2}$ , tal como en el experimento de Cottrell.<sup>[79]</sup>

Para los sistemas rápidos o reversibles, la corriente de pico ( $I_p$ ) en amperes se puede calcular de la siguiente manera a 25 °C:<sup>[77]</sup>

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^* \nu^{1/2} \quad (21)$$

Donde  $A$  se encuentra en  $\text{cm}^2$ ,  $D$  en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $C^*$  en  $\text{mol cm}^{-3}$  y  $\nu$  en  $\text{V s}^{-1}$ . La expresión 21 se conoce como ecuación de Randles-Sevcik e indica dos aspectos importantes. El primero es que el valor de  $I_p$  es proporcional a la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución, lo cual permite utilizar este parámetro con fines analíticos. En segundo lugar, la misma ecuación indica que si la rapidez de la reacción electroquímica se encuentra controlada por la difusión de la especie electroactiva, entonces el valor de  $I_p$  será directamente proporcional a  $\nu^{1/2}$ .

Para sistemas lentos o irreversibles se cumple que:<sup>[79]</sup>

$$I_p = 2.99 \times 10^5 [\alpha n_a]^{1/2} n A C^* D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (22)$$

Donde  $n$  es el número total de electrones intercambiados y  $n_a$  es el número de electrones que intervienen en el paso lento de la reacción. Por lo tanto, si bien la relación matemática es ligeramente diferente, se cumplen las mismas conclusiones que para el caso reversible en términos de  $C^*$  y  $\nu^{1/2}$ .

### III.5.5. Voltamperometría cíclica

En esta técnica se trabaja con un montaje experimental similar al de la voltamperometría de barrido lineal, pero utilizando un programa de perturbación como el de la figura 8a. Se realiza entonces un barrido lineal de potencial en el sentido positivo o negativo (barrido directo), pero en un determinado momento la dirección del barrido se invierte (barrido inverso).<sup>[79]</sup> Se completa un ciclo del experimento por cada vez que se realiza un barrido en el intervalo  $E_{min} \leq E \leq E_{max}$ , donde  $E_{max}$  y  $E_{min}$  son los valores de los potenciales de inversión. Para un sistema reversible, la forma de la curva  $I$  vs  $E$  después de un ciclo de barrido de potencial tendría el aspecto de la figura 8b. Así, cuando  $v$  es positiva se registra una reacción de oxidación, mientras que cuando es negativa se registra una corriente de reducción, donde  $E_{p,a}$ ,  $E_{p,c}$ ,  $I_{p,a}$  e  $I_{p,c}$  son los potenciales y corrientes de pico anódico y catódico, respectivamente.

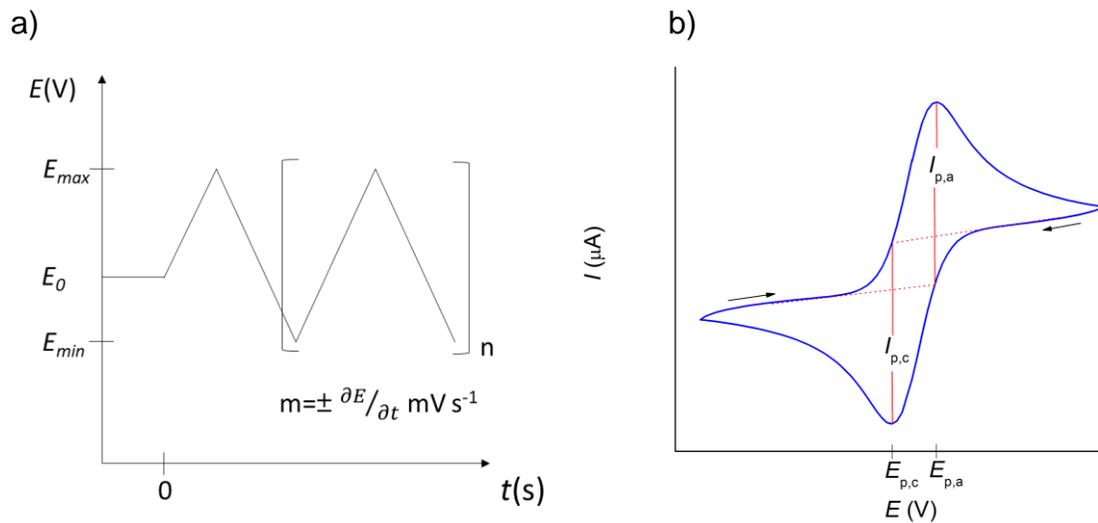


Figura 8. a) Programa de perturbación en un experimento de voltamperometría cíclica. b) Curva  $I$  vs  $E$  (azul) y línea base (rojo punteado) correspondiente. Imágenes construidas con base en <sup>[79]</sup>.

En particular, para los sistemas reversibles se cumple que  $E_p$  es independiente del valor de la rapidez de barrido, así como también que  $E_{p,a} - E_{p,c} = 57/n$  mV e  $|I_{p,c}/I_{p,a}| = 1$ .<sup>[79]</sup>

Para sistemas completamente irreversibles, no se observa la corriente de oxidación o reducción correspondiente en el barrido de regreso, por lo que el aspecto de la curva  $I$  vs  $E$  es similar al que se obtiene por voltamperometría de barrido lineal. Además, en comparación con las curvas de los sistemas reversibles, el valor de  $E_p$  de las señales de oxidación y reducción se desplaza hacia valores más positivos y negativos, respectivamente, a medida que se incrementa la rapidez de barrido. El aspecto de las señales es también más ancho y con pendientes menos pronunciadas.<sup>[79]</sup>

En el intermedio de los sistemas reversible e irreversibles se encuentran los sistemas cuasi-reversibles, En este tipo de sistemas, a medida que incrementa la rapidez de barrido, aumenta también el grado de irreversibilidad, de tal manera que la distancia entre los picos anódico y catódico se hace más grande, así como también el valor de la relación  $|I_{p,c}/I_{p,a}|$  disminuye.<sup>[79]</sup>

Un criterio adicional para distinguir entre estos tres tipos de casos es calcular el valor de  $k^0$ , teniendo en cuenta que para un sistema reversible  $k^0 = 0.3\nu^{1/2}$  cm s<sup>-1</sup>, mientras que para un sistema cuasi-reversible  $2 \times 10^{-5}\nu^{1/2} < k^0 < 0.3\nu^{1/2}$  cm s<sup>-1</sup>. Finalmente, para un sistema irreversible se tiene que  $k^0 \leq 2 \times 10^{-5}\nu^{1/2}$  cm s<sup>-1</sup>.<sup>[79]</sup>

Cuando la especie electroactiva se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo, el control de la reacción no es difusivo y se cumple que:<sup>[79]</sup>

$$I_p = \frac{n^2 F^2 \nu A \Gamma_i}{4RT} \quad (23)$$

Donde  $\Gamma_i$  es la concentración superficial de la especie adsorbida antes de iniciar el experimento. La ecuación 23 indica que, para un sistema de estas características, el valor de  $I_p$  es proporcional a  $\nu$ .

La voltamperometría cíclica es, sobre todo, una herramienta cualitativa útil para la identificación del mecanismo de las reacciones electroquímicas, haciendo posible, por ejemplo, la identificación de reacciones químicas acopladas antes o después de las reacciones de transferencia de carga. En particular, los cambios de  $E_{p,a} - E_{p,c}$  e  $|I_{p,a}/I_{p,c}|$  respecto a  $\nu$  en las curvas  $I$  vs  $E$  permiten realizar este tipo de diagnóstico cualitativo utilizando los criterios de Nicholson y Shain.<sup>[82]</sup>

### III.5.6. Electrodo semiconductores

Existe una gran variedad de óxidos metálicos que son materiales semiconductores y que pueden utilizarse como electrodos de trabajo. De acuerdo con Bard,<sup>[77]</sup> los procesos de transferencia de carga en los electrodos semiconductores están fuertemente influidos por la densidad de acarreadores de carga (electrones o huecos en semiconductores tipo n o p, respectivamente) disponibles en la interfaz electrodo/disolución. En este sentido, un semiconductor tipo n con una alta densidad superficial de acarreadores de carga tendrá electrones disponibles en la banda de conducción para ser transferidos a un oxidante en disolución (reacción de reducción). Por el contrario, un semiconductor tipo p con una alta densidad superficial de acarreadores de carga (huecos o vacancias) hará posible la transferencia de electrones hacia el electrodo desde un reductor en disolución (reacción de oxidación viii):



La corriente debida a este último proceso está dada por la siguiente expresión:

$$I = nFAk_r p_{SC} C_{Red}(x = 0) \quad (24)$$

Donde  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción de oxidación,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo,  $k_r$  es la constante heterogénea de rapidez del proceso de oxidación,  $C_{Red}(x = 0)$  es la concentración del reductor a una distancia  $x = 0$  del electrodo y  $p_{SC}$  representa la concentración de vacancias en  $\text{cm}^{-3}$  en la superficie del electrodo. Si bien el valor de  $k_r$  tiene una dependencia con el potencial que sigue el formalismo de Butler-Volmer, el parámetro  $p_{SC}$  depende del potencial aplicado ( $E$ ) de la siguiente manera:

$$p_{SC} = N_A \exp [F(E - E_{fb})/RT] \quad (25)$$

Donde  $N_A$  es la densidad de vacancias en el material semiconductor,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura absoluta,  $E$  es el potencial aplicado y  $E_{fb}$  es el potencial asociado a una carga nula en la superficie del electrodo. De acuerdo con lo anterior, se puede concluir que la concentración de vacancias en la superficie de un electrodo semiconductor tipo p es un proceso favorecido por el incremento de potencial del electrodo, ya sea a través de la aplicación de un pulso o bien mediante un barrido anódico de potencial.

### III.6. Depósito de metales y de óxidos metálicos

#### III.6.1. Nucleación y crecimiento: aspectos termodinámicos y cinéticos

El depósito o cristalización es un proceso en el cual se forma una fase sólida estable y ordenada a partir de un estado metaestable menos ordenado, por ejemplo, cuando se forma un precipitado en una disolución sobresaturada. Este proceso puede describirse en 2 etapas: la nucleación y el crecimiento. La nucleación consiste en la formación o aparición de núcleos, es decir, agregados que se forman a partir de la colisión de monómeros del soluto, a los que es posible referirse también como los “bloques de construcción” del cristal y que pueden ser átomos, iones o moléculas. Posteriormente, el incremento de tamaño de los núcleos por efecto de la adición bloque por bloque da como resultado el crecimiento del cristal.<sup>[83]</sup> Los fenómenos de nucleación y crecimiento tienen un rol muy importante en la microestructura del cristal y por lo tanto en sus propiedades, de ahí que resulta de la mayor relevancia el entender los factores termodinámicos y cinéticos involucrados en cada uno de estos procesos.

La nucleación se puede clasificar como homogénea y heterogénea. La primera es la que se lleva a cabo en el mismo medio donde se encuentra el soluto, por ejemplo, cuando ocurre la precipitación en una disolución sobresaturada. El segundo tipo de nucleación se refiere a aquella que ocurre sobre una superficie. Ahora bien, desde un punto de vista termodinámico, el cambio en la energía libre asociado al proceso de nucleación posee 2 contribuciones, una asociada al cambio en el volumen ( $\Delta G_v$ ) y otra al cambio en el área superficial ( $\Delta G_s$ ), tal que:<sup>[83]</sup>

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (26)$$

La formación de una fase condensada está asociada a una contracción de volumen, tal que ( $\Delta G_v < 0$ ), mientras que al mismo tiempo hay un incremento en la energía superficial ( $\Delta G_s > 0$ ). Para la formación homogénea de núcleos esféricos de radio  $r$  se tiene que:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (27)$$

Donde  $\gamma$  representa la densidad de energía superficial. Luego, si se toma en cuenta que la formación de agregados depende de la competición entre la disminución y aumento de los términos asociados a  $\Delta G_v$  y  $\Delta G_s$ , respectivamente, existirá un máximo de energía ( $\Delta G^*$ ) que corresponderá a la barrera energética a vencer para

formar núcleos o agregados estables. El radio de los núcleos cuya energía necesaria para su formación es igual a  $\Delta G^*$  se conoce como radio crítico ( $r^*$ ). De acuerdo con lo anterior y como se muestra en la figura 9, la formación de núcleos con  $r < r^*$  es un proceso reversible que lleva a su disolución, mientras que el crecimiento de los núcleos con  $r > r^*$  es un proceso espontáneo.<sup>[83]</sup>

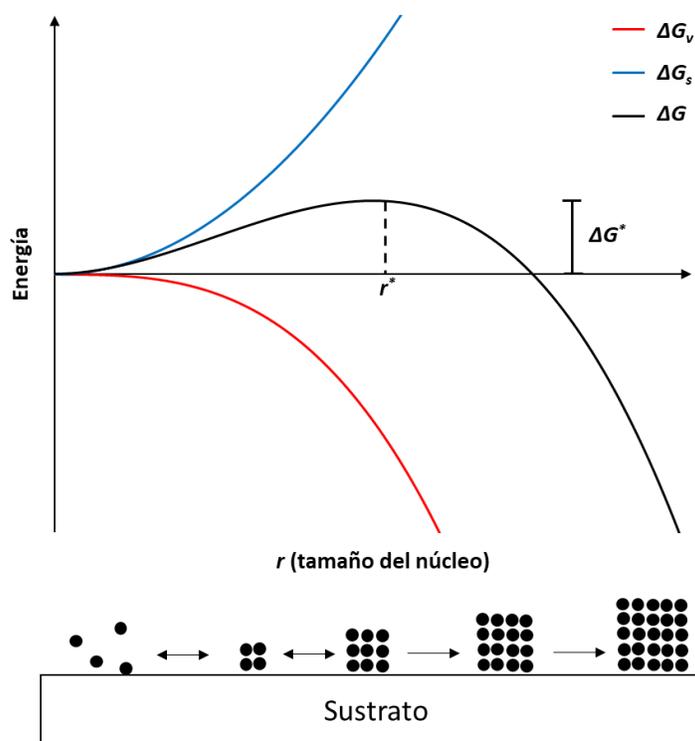


Figura 9. Variación de la energía libre durante los procesos de nucleación y crecimiento de un cristal. Imagen construida con base en <sup>[83]</sup>.

Por otra parte, la rapidez del proceso de nucleación (entendida como la cantidad de núcleos que se forman por unidad de volumen en una determinada unidad de tiempo) depende principalmente de 2 factores: la energía de activación del proceso y la concentración de las especies involucradas, tal como lo describe la siguiente ecuación:<sup>[84]</sup>

$$\text{rapidez de nucleación} \propto P^{\Delta G^*} C_0 f \quad (28)$$

Donde  $P^{\Delta G^*}$  representa un parámetro dependiente de la energía de activación ( $\Delta G^*$ ),  $C_0$  es la concentración del soluto o especie que se deposita y  $f$  es la frecuencia de colisiones exitosas entre los monómeros del soluto. De acuerdo con la expresión anterior, la rapidez de nucleación puede verse afectada por las condiciones de

depósito, como lo son la temperatura, el sobrepotencial, la concentración de reactivos y aditivos, entre otros, pues todos ellos afectan el valor de la energía de activación.

De manera simplificada, el proceso de nucleación se puede asumir como uno con cinética de primer orden. De tal manera que los sitios activos de crecimiento ( $N_c$ ) presentes en función del tiempo de depósito ( $t$ ), se pueden calcular a partir de la siguiente expresión:<sup>[84,85]</sup>

$$N_c = N_0(1 - e^{-k_n t}) \quad (29)$$

Donde  $N_0$  representa el número inicial de núcleos formados y  $k_n$  es la constante nominal de rapidez de nucleación, tal que  $k_n > 0$ . La ecuación 29 indica que, cuando  $k_n \gg 1$  resulta que  $N_c \cong N_0$ , mientras que si  $k_n \ll 1$ , entonces se tendrá que  $(1 - e^{-k_n t}) \cong k_n t$  y, por lo tanto,  $N_c \cong N_0 k_n t$ . De esta manera, se puede distinguir entre 2 tipos de nucleación: instantánea y progresiva. En la nucleación instantánea ( $k_n \gg 1$ ) la cantidad de núcleos es constante e igual a la inicial durante todo el proceso de depósito o cristalización, mientras que en la nucleación progresiva ( $k_n \ll 1$ ) la aparición de nuevos núcleos o agregados ocurre de manera continua, es decir, durante todo el proceso de cristalización. Debido a esta diferencia fundamental, los depósitos formados a través de un proceso de nucleación instantánea suelen tener una distribución de tamaño de partícula mucho más restringida.

Luego, el crecimiento de los núcleos es un proceso que ocurre a su vez en varios pasos, de los cuales los más importantes son los siguientes:<sup>[84]</sup>

1) El suministro de las especies necesarias para el crecimiento es impulsado por alguna fuerza motriz en particular (difusión, migración o convección). De ahí que la elección del régimen de transporte de materia juegue también un papel muy importante en el proceso de depósito.

Si se trabaja bajo un régimen hidrodinámico, entonces el parámetro más importante a considerar será la rapidez de agitación del medio, o bien, la frecuencia de rotación ( $\omega$ ) si es que se trabaja con un electrodo de disco rotatorio.

2) La incorporación de los adátomos (átomos absorbidos) a los sitios de crecimiento en la superficie del sólido. Para ello hay que considerar que solo los adátomos con la energía apropiada son los que se incorporarán a los sitios de crecimiento, de tal

modo que, a mayor cantidad de sitios de crecimiento, mayor será la rapidez de este proceso. En este sentido, el estado de la superficie o sustrato resulta crucial, puesto que los sitios de crecimiento más favorecidos suelen ser los defectos de la superficie, debido a que estos poseen una mayor energía superficial por la presencia de enlaces atómicos rotos.

### III.6.2. Mecanismos de cristalización

Existen 3 mecanismos básicos de crecimiento de depósitos, como se puede observar en la figura 10:<sup>[86]</sup>

1) Isla o Volmer-Weber: se caracteriza por la formación discreta de núcleos, es decir, dejando espacios vacíos en el sustrato. Posteriormente, el crecimiento tridimensional de los núcleos hace que estos se encuentren y formen una película o depósito continuo.

2) Película o Frank-van der Merwe: consiste en la formación de una monocapa (estructura en 2D) sobre la superficie del sustrato. Este proceso se repite de tal manera que se da un crecimiento capa por capa.

3) Isla-película o Stransky-Krastonov: este tipo de crecimiento combina las características de los 2 mecanismos anteriores. En primer lugar, ocurre un crecimiento capa por capa, que es seguido del crecimiento tridimensional del depósito.

La forma en que un metal (A) se deposita sobre un sustrato (B) depende principalmente de 2 factores, la energía de unión (U) entre los adátomos del metal ( $A_{ad}$ ) y los átomos del sustrato, así como también de la discordancia cristalográfica entre A y B, expresada por el factor  $mf$ :<sup>[87]</sup>

$$mf = \frac{a_B - a_A}{a_A} \quad (30)$$

Donde  $a_B$  y  $a_A$  representan al parámetro de red cristalina  $a$  para el sustrato y el metal, respectivamente. Así, cuando  $U(A_{ad}-A) > U(A_{ad}-B)$ , se observará la formación de una fase 3D de A (mecanismo Volmer Weber). Por otra parte, cuando  $U(A_{ad}-A) < U(A_{ad}-B)$  y  $mf$  tiene un valor pequeño, ocurrirá la formación de una película o fase en 2D (mecanismo Frank-van der Merwe) de A sobre el sustrato. Finalmente, si  $U(A_{ad}-A) < U(A_{ad}-B)$  pero  $mf$  tiene un valor considerable, la presencia de defectos llevará a un crecimiento bajo el mecanismo de Stransky-Krastanov.<sup>[84,87]</sup>

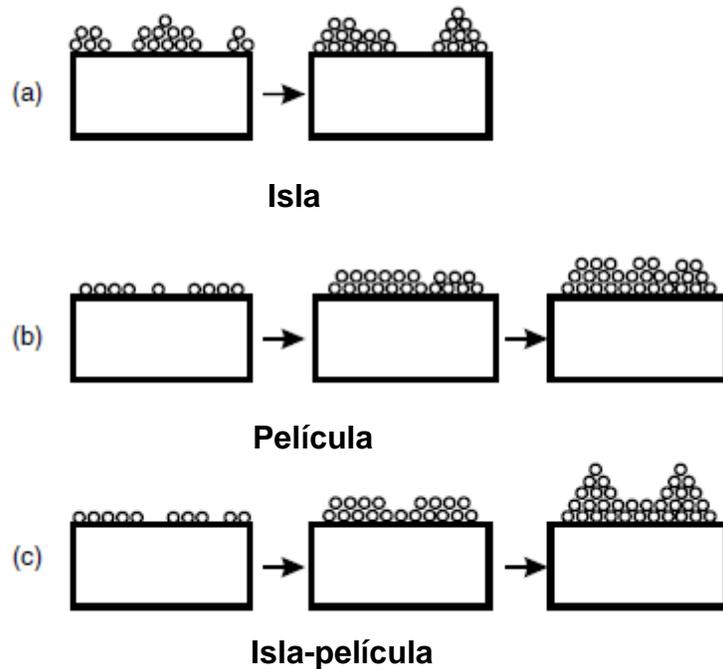


Figura 10. Tipos de crecimiento a) Isla o Volmer-Weber, b) Película o Frank-van der Merwe y 3) Isla-película o Stranski -Krastanov. Imagen tomada de <sup>[86]</sup>.

### III.6.3. Electrodeposición: técnicas utilizadas y etapas del proceso

El término electrodeposición se refiere a todo aquel proceso de depósito que se lleva a cabo utilizando métodos electroquímicos. Las técnicas electroquímicas que se utilizan con mayor frecuencia para tal fin son las de barrido de potencial (técnicas potenciodinámicas), así como las de aplicación de pulsos de potencial o de corriente (técnicas potenciostáticas y galvanostáticas, respectivamente).

El proceso de electrodeposición consta de varias etapas (ver figura 11), las cuales son:<sup>[84,88]</sup>

- 1) Transporte de los iones desde el seno de la disolución hacia el plano externo de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés).
- 2) Transferencia de los iones a través de la doble capa eléctrica hasta la superficie del sustrato.
- 3) Desolvatación y formación de los adátomos.
- 4) Difusión superficial de los adátomos hacia los sitios de crecimiento.
- 5) Formación de agregados estables (nucleación).
- 6) Incorporación irreversible de adátomos en la red cristalina (crecimiento).

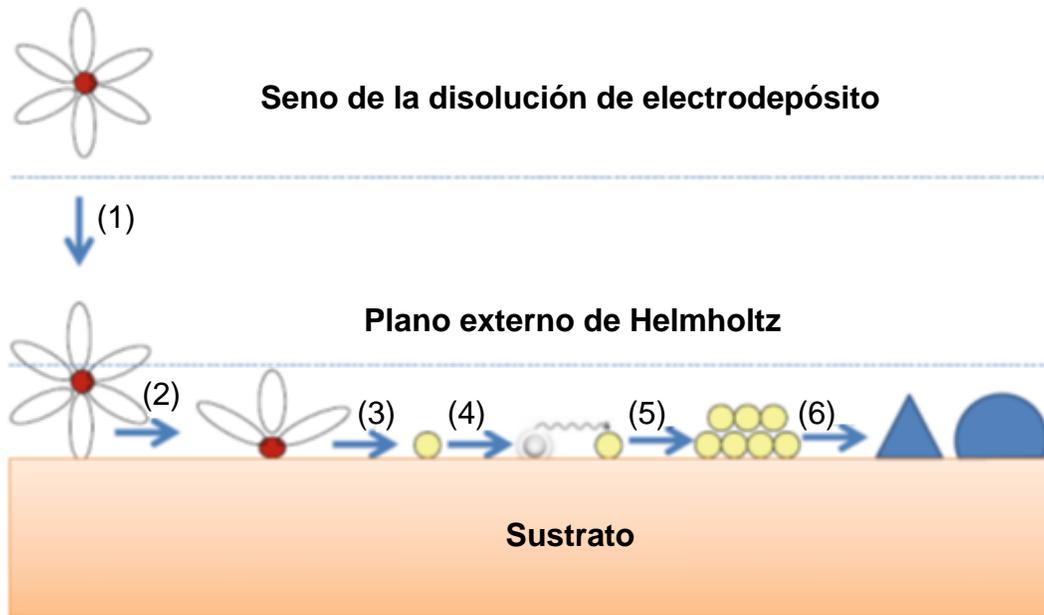


Figura 11. Representación esquemática de las etapas del proceso de nucleación y crecimiento durante el electrodepósito de un metal a partir de una disolución electrolítica. Imagen tomada y modificada a partir de [84].

#### III.6.4. Influencia del sobrepotencial ( $\eta$ ) en la estructura de los electrodepósitos

Uno de los parámetros más importantes a considerar en el electrodepósito es el sobrepotencial ( $\eta$ ), mismo que se refiere a la diferencia entre el potencial de electrodo aplicado ( $E$ ) y el potencial al cual comienza la nucleación en el sustrato ( $E_{eq}$ ):[84]

$$\eta = E - E_{eq} \quad (31)$$

Como se muestra a continuación, la aplicación de un pulso de potencial permite controlar la rapidez del proceso de electrodepósito y con ello la morfología del material obtenido.

Por ejemplo, considérese la reducción de un ion metálico  $A^{n+}$  en disolución acuosa sin agitación para formar el sólido metálico  $A$ , de tal modo que la curva  $I$  vs  $E$  correspondiente sobre un determinado sustrato tendría el aspecto de la figura 12.

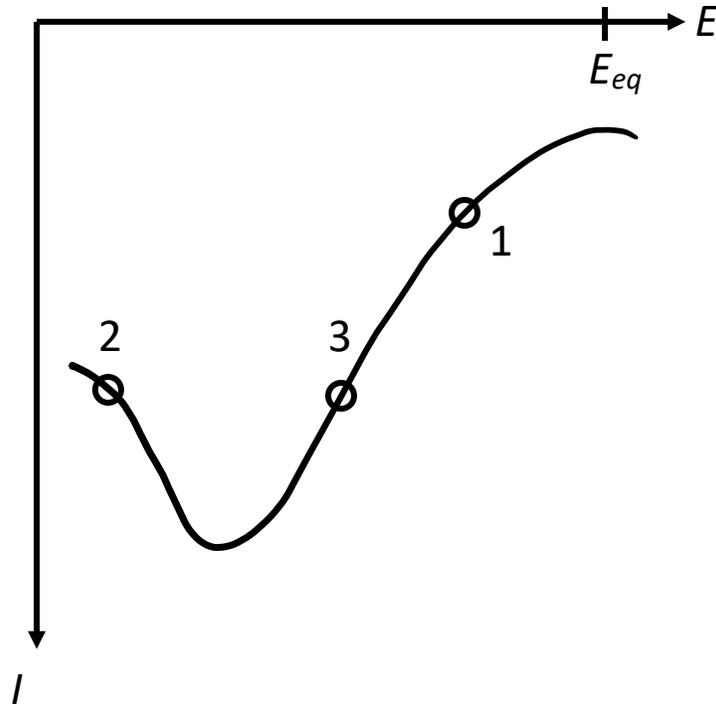


Figura 12. Curva  $I$  vs  $E$  típica (barrido catódico) para la reducción de un ion metálico que muestra las regiones de potencial donde el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por 1) la transferencia de carga, 2) el transporte de materia y 3) ambos procesos.

Así, dependiendo de la magnitud del sobrepotencial aplicado para llevar a cabo la reducción de  $A^{n+}$ , la rapidez de este proceso estará controlada por 1) la transferencia de carga (control cinético), 2) el transporte de materia (control difusivo), o 3) ambos (control mixto). Diferentes estudios han demostrado que, si el sobrepotencial aplicado favorece un control cinético, esto dará lugar a un crecimiento tipo isla. En cambio, si el control es difusivo, se favorecerá la formación de estructuras tipo dendrita, mientras que si el control es de tipo mixto, se generarán partículas semiesféricas.<sup>[84]</sup>

Ahora bien, los valores de  $\Delta G^*$  y  $r^*$  asociados a la nucleación de A sobre un determinado sustrato B cuando se aplica un sobrepotencial catódico ( $\eta$ ), se pueden calcular a partir de las siguientes expresiones:<sup>[84,89]</sup>

$$\Delta G^* = \frac{16\pi m^2 \gamma^3}{3\rho^2 n^2 F \eta^2} \quad (32)$$

Y:

$$r^* = -\frac{2m\gamma}{nF\rho\eta} \quad (33)$$

Donde  $m$  representa la masa molar de A,  $\rho$  es la densidad de masa,  $\gamma$  es la densidad de energía superficial,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reducción del ion  $A^{n+}$  y  $F$  es la constante de Faraday. En este sentido, las ecuaciones 32 y 33 indican que la energía de activación y el radio crítico de los núcleos son inversamente proporcionales al valor de  $\eta$ . De esta manera, se puede concluir que la aplicación de un sobrepotencial elevado favorecerá la formación de una mayor cantidad de núcleos de menor tamaño.

Retomando los conceptos mencionados anteriormente en esta sección, cuando  $U(A_{ad}-A) < U(A_{ad}-B)$  la nucleación de A puede ocurrir incluso a  $E > E_{eq}$ . Este fenómeno se denomina como UPD (under potential deposition, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, el UPD está asociado a un mecanismo de crecimiento Frank-van der Merwe o Stranski-Krastanov, dependiendo del valor de la discordancia cristalográfica entre A y B. Por lo general, ocurre que  $U(A_{ad}-A) > U(A_{ad}-B)$  y entonces la nucleación se presentará cuando  $E < E_{eq}$ . A este fenómeno se le denomina OPD (over potential deposition, por sus siglas en inglés) y está asociado a un crecimiento en 3D del tipo Volmer-Weber.<sup>[84,87]</sup> Cualitativamente, la voltamperometría cíclica permite identificar ambos tipos de mecanismos de electrodeposición, tal como lo muestra la figura 13.

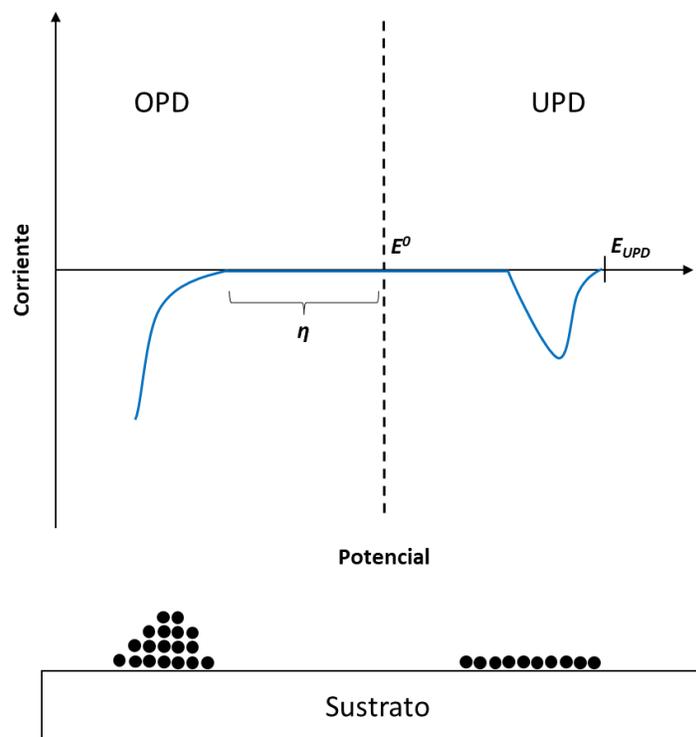


Figura 13. Curva  $I$  vs  $E$  representativa para el barrido catódico durante el proceso de electrodeposición de un metal en un sustrato de otro material. Imagen construida con base en [90].

### III.6.5. Herramientas electroquímicas para estudiar el proceso de electrodeposición

Para llevar a cabo el electrodeposición de un metal u óxido metálico se puede realizar, en primer lugar, un estudio termodinámico que indique las condiciones de estabilidad ( $E$ ,  $pH$ , concentración de agentes complejantes, etcétera) de los diferentes estados de oxidación y su correspondiente forma química. Las conclusiones de dicho estudio se pueden representar gráficamente en un diagrama de Pourbaix.

Por otra parte, la cinética de un sistema en particular se puede conocer por medio de métodos de barrido de potencial (voltamperometría cíclica). En este tipo de estudios, conviene realizar barridos en un intervalo amplio de potencial a una rapidez baja, con el fin de identificar todas las reacciones electroquímicas asociadas al sistema en cuestión. Las curvas  $I$  vs  $E$  por voltamperometría cíclica para los sistemas donde ocurre el depósito de un metal se caracterizan por poseer un par de señales o picos relacionados con este proceso, tal como lo muestra la figura 14.<sup>[84]</sup>

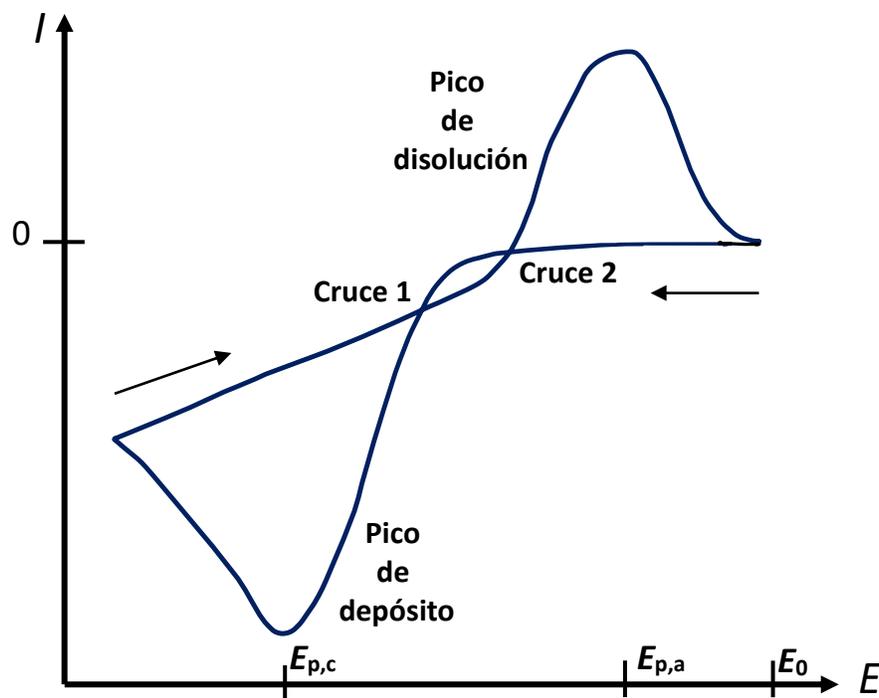


Figura 14. Curva  $I$  vs  $E$  típica por voltamperometría cíclica para el proceso de electrodeposición de un metal en un sustrato de otro material.  $E_0$  es el potencial de inicio. Barrido inicial en sentido catódico. Imagen construida con base en <sup>[84]</sup>.

El voltamperograma de la figura 14 representa un experimento donde primero se realiza un barrido de potencial en sentido catódico y posteriormente se realiza el barrido en sentido anódico. Durante el barrido en sentido catódico se registra la señal de reducción del ion metálico al estado de oxidación cero, denominada como pico de depósito. Durante el barrido en sentido anódico se observan 2 cruces y posteriormente la señal denominada como pico de disolución, que corresponde a la señal de oxidación del metal depositado previamente sobre la superficie del electrodo. El pico de depósito y el de oxidación o disolución del metal poseen un aspecto marcadamente distinto, además de una separación grande entre sus potenciales de pico correspondientes,  $E_{p,c}$  y  $E_{p,a}$ , respectivamente. En el primer caso se trata de un proceso controlado por difusión donde el valor de la corriente decae respecto a  $t^{1/2}$  cuando  $E < E_{p,c}$ , mientras que en el segundo caso lo que ocurre es un proceso de superficie y por lo tanto el pico tiene un aspecto simétrico antes y después del máximo de corriente. Otra característica fundamental de las curvas  $I$  vs  $E$  asociada al depósito de un metal, es la presencia de los dos cruces antes mencionados durante el primer ciclo de barrido de potencial justo entre los picos de depósito y disolución del metal. La presencia del primer cruce se explica por la

disminución del sobrepotencial que se requiere aplicar para reducir al ion metálico cuando en la superficie del electrodo ya hay presentes núcleos del metal en cuestión.<sup>[84]</sup> El segundo cruce se presenta cuando  $I = 0$ , es decir, cuando el potencial de electrodo es igual a  $E_{eq}$ . Si se toma en cuenta que para este punto específico del experimento se tiene la superficie del electrodo cubierta del metal depositado en contacto con los iones del mismo metal en disolución, la ecuación de Nernst indica que en el segundo cruce  $E_{eq}$  es igual a  $E^\circ$  del par ion metálico/metal en cuestión. Cuando se lleva a cabo el depósito por medio de la aplicación de un pulso de potencial (método potencioestático), este proceso se puede monitorear con un perfil de  $I$  vs  $t$ , mejor conocido como transitorio de corriente. El aspecto típico del transitorio de corriente para un proceso de electrodeposición controlado por difusión se muestra en la figura 15 y puede dividirse en 4 regiones.<sup>[91]</sup>

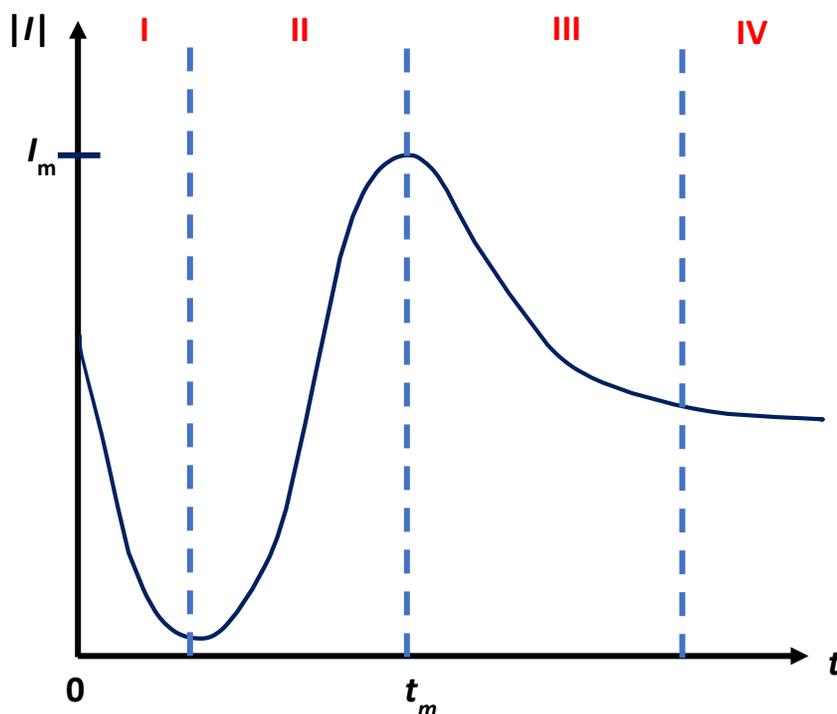


Figura 15. Forma típica del transitorio de corriente (curva  $I$  vs  $t$ ) durante las diferentes etapas del proceso de electrodeposición potencioestático. Imagen construida con base en <sup>[84,91]</sup>.

En la región I de la figura 15 se observa un aumento y posterior disminución abrupta de la corriente, como consecuencia del proceso de carga/descarga de la doble capa eléctrica. Luego, en la región II hay un incremento considerable de la corriente debido al aumento del área electroactiva, ya sea por la aparición de nuevos núcleos del metal o bien por el incremento de tamaño de estos. Posteriormente, en la zona

III, una vez que el crecimiento de los núcleos se ve limitado por el traslape de las zonas hemisféricas de difusión de núcleos adyacentes, la corriente decae con la raíz cuadrada del tiempo.<sup>[92]</sup> Finalmente, a tiempos largos, en la zona IV el depósito crece perpendicularmente al mismo tiempo que la difusión ya es de tipo lineal, con lo cual se alcanza un valor prácticamente constante de corriente.<sup>[91]</sup> El límite entre las zonas II y III corresponde a un máximo de corriente, cuyas coordenadas son  $(t_m, I_m)$ . A medida que el sobrepotencial catódico ( $\eta$ ) es más elevado, el máximo de corriente se traslada a tiempos más cortos ( $t_m$  disminuye), así como también el máximo se hace más pronunciado ( $I_m$  aumenta).<sup>[84]</sup>

La información contenida en la figura 15 puede ser utilizada para identificar el tipo de nucleación (instantánea o progresiva) bajo la cual se lleva a cabo el proceso de depósito. Gunawardena y colaboradores<sup>[85]</sup> han desarrollado un modelo para describir la nucleación durante un proceso de electrodepósito controlado por difusión. En dicho modelo, se asume la formación de núcleos hemisféricos distribuidos aleatoriamente sobre la superficie del sustrato y sobre los cuales ocurre una difusión hemisférica, de tal modo que este fenómeno es equivalente a la difusión lineal hacia una superficie plana. Este modelo considera, además, el posible traslape de las capas de difusión hemisféricas.

Para facilitar la distinción entre los mecanismos de nucleación instantánea y progresiva, Sharifker y Hills<sup>[93]</sup> propusieron la construcción de gráficos adimensionales de  $I^2/I_m^2$  en función de  $t/t_m$  con los datos experimentales y su posterior comparación con los modelos correspondientes a los diferentes tipos de nucleación que se muestran en la figura 16, utilizando las siguientes ecuaciones para la nucleación progresiva:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (34)$$

Y para la instantánea:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \quad (35)$$

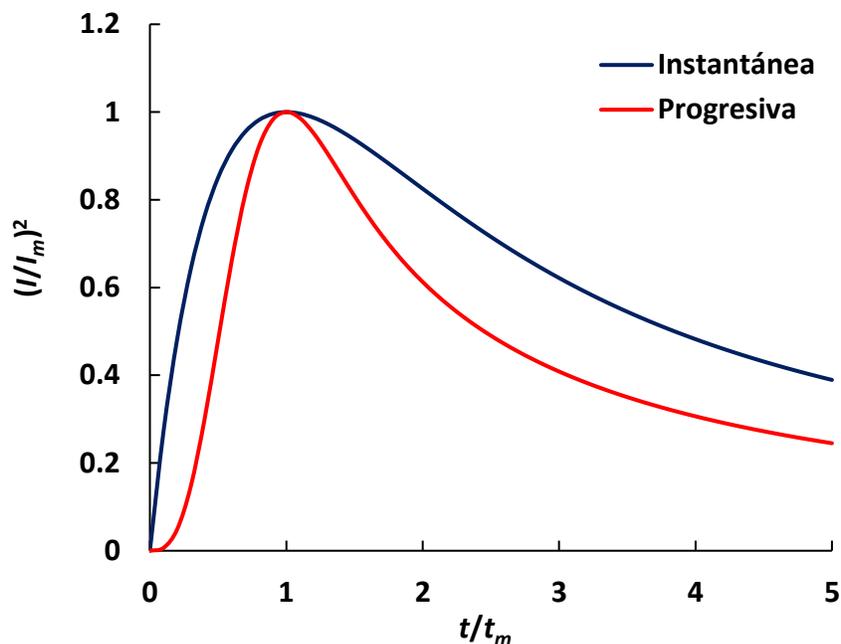


Figura 16. Representación gráfica de  $(I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$  para los procesos de nucleación instantánea y progresiva. Imagen construida con base en <sup>[93]</sup>.

### III.6.6. Diferencias entre los métodos químicos y electroquímicos de depósito

A diferencia de los métodos químicos por vía húmeda, los métodos electroquímicos convencionales carecen de un control efectivo en la distribución de tamaño cuando se pretenden depositar nanoestructuras. Esto se debe, principalmente, a que no se separan temporalmente las etapas de nucleación y crecimiento. Si esto fuera posible, se formarían en una primera etapa una determinada cantidad de núcleos, que posteriormente crecerían al mismo tiempo con la misma rapidez y que tendrían entonces una distribución de tamaño más uniforme. Otro aspecto que considerar como responsable de la amplia distribución de tamaños de partícula en los electrodepositos es el denominado acoplamiento de difusión interpartícula (IDC, por sus siglas en inglés).<sup>[94]</sup> Este fenómeno ocurre cuando se traslapan las zonas de difusión o agotamiento de diferentes núcleos cercanos, originando un agotamiento en la concentración de ion metálico, tal que la rapidez de crecimiento de los núcleos disminuye considerablemente. Como lo muestra la figura 17, mientras más elevado sea el sobrepotencial aplicado, mayor será la densidad de núcleos formados sobre la superficie del sustrato, así como la proximidad entre estos. Si esto último ocurre,

la influencia del IDC sobre la rapidez de crecimiento será más significativa y, por tanto, la distribución de tamaño obtenida será mucho más amplia.<sup>[94]</sup>

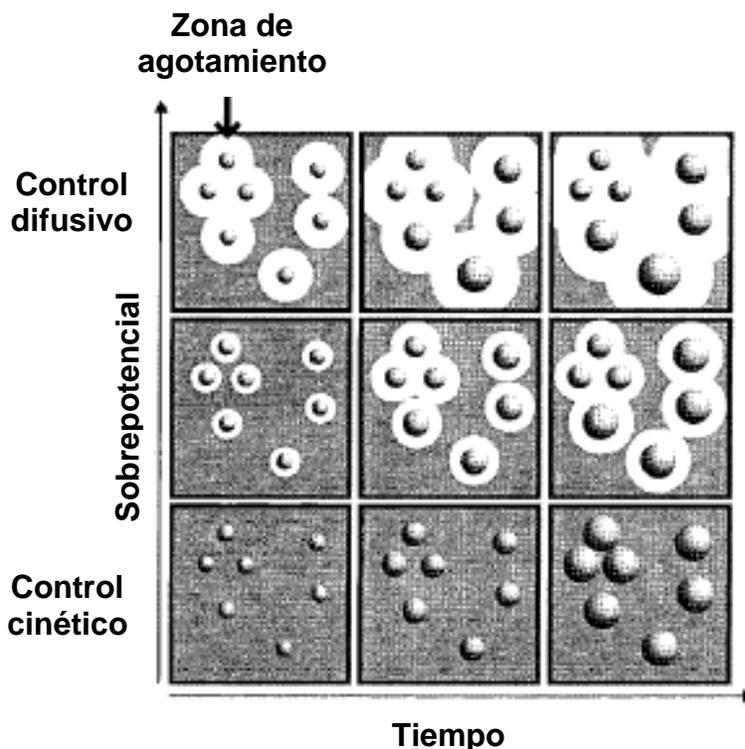


Figura 17. Efecto del sobrepotencial ( $\eta$ ) sobre la dispersión de tamaño de partículas metálicas en función del tiempo de depósito. Imagen tomada y modificada a partir de <sup>[94]</sup>.

### III.6.7. Estrategias para mejorar la distribución de tamaño con los métodos electroquímicos de depósito

Una forma de superar las desventajas antes mencionadas es mediante la aplicación de un programa de 2 pulsos de potencial como se muestra en la figura 18. Esta estrategia tiene como fin separar los procesos de nucleación y crecimiento, de tal manera que en el primer pulso se aplica un sobrepotencial suficientemente elevado como para generar la formación de núcleos sobre el sustrato, mientras que en el segundo pulso se aplica un sobrepotencial mucho más bajo, apenas suficiente como para que ocurra la reducción del metal. De esta manera los núcleos pueden crecer lentamente, pero se evita el fenómeno de IDC y el crecimiento se da entonces a una rapidez similar y por ende, es mucho más uniforme. A esta estrategia de electrodeposición se le conoce como “crecimiento lento”.<sup>[94]</sup>

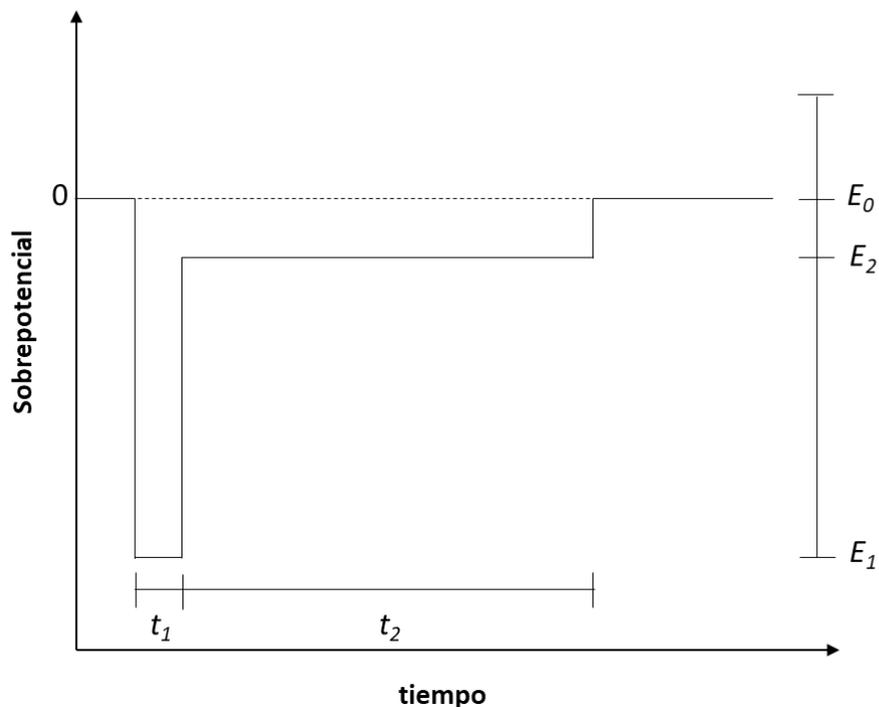


Figura 18. Representación esquemática del método potencioestático de doble pulso. Los pulsos 1 y 2 corresponden a la nucleación y crecimiento del metal, respectivamente. Imagen construida con base en <sup>[21]</sup>.

Un estudio realizado por Ueda y colaboradores<sup>[21]</sup> revela importantes aspectos relacionados con la influencia de los parámetros  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $t_1$  y  $t_2$  del método de doble pulso de potencial sobre la estructura de los depósitos de Ag obtenidos sobre un electrodo de óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés). En resumen, la densidad (cantidad de partículas por unidad de área del sustrato) de partículas depositadas la determina los valores de  $E_1$  y  $t_1$ , mientras que el valor de  $t_2$  tiene una mayor influencia sobre el crecimiento y tamaño final de las partículas. Ahora bien, se debe tener en cuenta que un incremento en el valor de  $|E_1|$  se traduce en un aumento de la rapidez de nucleación, con lo cual incrementa la densidad de partículas depositadas y al mismo tiempo disminuye el tamaño de estas. Por otra parte, si bien el parámetro  $t_1$  tiene valores del orden de decenas a centenas de milisegundos, un incremento significativo en su valor conlleva una mayor nucleación y por tanto un incremento sustancial en la densidad de partículas depositadas, al grado que el fenómeno de IDC se hace presente y existe entonces un aumento en la distribución del tamaño de partícula. Considerando lo anterior, se puede obtener una mayor densidad de partículas y una distribución de tamaño más restringida al

incrementar ligeramente el sobrepotencial catódico (aumento de  $|E_1|$ ) manteniendo la duración del primer pulso ( $t_1$ ) a un valor adecuado. Luego, si se considera que el valor de  $E_2$  es apenas suficiente como para que ocurra el depósito del metal, se pueden obtener partículas de mayor tamaño al incrementar el valor de  $t_2$ . No obstante, para lograr un depósito eficiente los valores de  $E_1$  y  $t_1$  se deben ajustar cuidadosamente, ya que existe un umbral para estos parámetros por debajo del cual, durante la transición del pulso de nucleación al pulso de crecimiento, una fracción considerable de los núcleos formados en el primer pulso se disolverán dado que  $r_{E_1}^* \ll r_{E_2}^*$ .<sup>[21]</sup>

Otra alternativa que permitiría evitar el fenómeno de IDC, y con ello igualar la rapidez de crecimiento de las partículas, es la agitación convectiva en las proximidades de los núcleos formados. Si bien se podría pensar que esto es posible mediante la agitación del electrodo, por ejemplo, utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés), la velocidad angular que es posible alcanzar con los dispositivos actuales de RDE no permite que el espesor de la capa de difusión de Nernst sea lo suficientemente pequeña, es decir, del orden del diámetro de los núcleos inicialmente depositados. Sin embargo, la agitación necesaria se puede llevar a cabo por medio de la formación y liberación de burbujas de algún gas. Para tal efecto, el electrodeposición se puede llevar a cabo bajo condiciones en que ocurra también la evolución de hidrógeno ( $H_2$ ), por ejemplo, sobrepotenciales catódicos elevados. Existen en la actualidad diversos estudios que demuestran la efectividad de esta estrategia para mejorar la distribución de tamaño en los depósitos.<sup>[94]</sup>

### III.6.8. Influencia del sustrato y de los defectos en la estructura y propiedades del depósito

La naturaleza y estructura del sustrato juega también un papel muy importante en la microestructura del depósito. Por ejemplo, si el sustrato es un monocristal (red uniforme de átomos), entonces se favorecerá un crecimiento epitaxial, de tal manera que el depósito será una continuación de la estructura del sustrato. En cambio, si el sustrato es un policristal, es decir, consiste en pequeños cristales aglomerados (granos) que poseen una orientación aleatoria con respecto a un sistema de

referencia determinado, esto dará lugar a depósitos con una orientación no preferencial. Finalmente, si el sustrato es de tipo amorfo (por ejemplo, carbono vítreo) no hay ningún tipo de influencia epitaxial y se podría considerar hasta cierto punto como que el sustrato es inerte al proceso de crecimiento del depósito. Así, la orientación de los núcleos 3D depositados sobre un sustrato de carbono suelen tener una distribución y orientación aleatoria.<sup>[87]</sup> A su vez, el depósito obtenido puede ser un monocristal, aunque por lo general será un policristal. La forma o apariencia del cristal puede ser muy variada (acicular, cúbica, dendrítica, octaédrica, reticulada, entre otras) y se denomina hábito cristalino. En cualquier caso, es importante considerar que toda estructura cristalina contendrá defectos o imperfecciones, de entre los cuales los más comunes son los defectos puntuales (vacancias o átomos intersticiales), las dislocaciones (de borde o helicoidales) y las fronteras de grano. El tipo y cantidad de defectos del cristal influyen de manera importante en las propiedades del depósito. Por ejemplo, la dispersión de los acarreadores de carga es una de las causas principales para la resistencia eléctrica. Esta dispersión se presenta sobre todo como consecuencia de los defectos en la red cristalina. Así, la resistividad del depósito o material en cuestión tendrá componentes debidos a las impurezas, a las fronteras de grano y las dislocaciones del material en cuestión.<sup>[87]</sup>

### III.6.9. Efecto de los aditivos

Los aditivos normalmente afectan el proceso de depósito y crecimiento de los cristales al actuar como adsorbatos, es decir, sustancias que se adsorben en la superficie del sustrato. Dicha absorción puede ser a través de enlaces covalentes (quimisorción) o de fuerzas de Van der Waals o electrostáticas (fisorción). De ambas, la quimisorción es la que involucra una mayor cantidad de energía. Usualmente, el equilibrio de absorción es dinámico, de tal manera que las moléculas del aditivo se absorben y desorben continuamente a una rapidez similar. Luego, si el equilibrio de adsorción/desorción ocurre más rápidamente o al menos a una rapidez similar a la del proceso de depósito, entonces no habrá moléculas del aditivo atrapadas dentro del depósito. Por esta razón, si el proceso de electrodeposición se lleva a cabo a sobrepotenciales o corrientes muy elevados, se corre el riesgo de

que el aditivo quede incorporado dentro del depósito, lo cual disminuirá la calidad de este en términos físicos (propiedades mecánicas) y químicos (pureza).<sup>[87]</sup>

Al absorberse sobre la superficie del sustrato, los aditivos afectan el mecanismo de depósito básicamente de 3 formas distintas. La primera de ellas es que provocan un cambio en la concentración de los sitios de nucleación y crecimiento, afectando así la concentración de los adátomos. Por otra parte, la concentración de los aditivos puede alterar el valor de la energía de activación de los adátomos e incluso el del coeficiente de difusión del ion metálico. Así, dependiendo de la naturaleza y concentración del aditivo en disolución, se tendrá un grado distinto de cobertura superficial del aditivo en el sustrato, con lo cual se podrían favorecer fenómenos de agrupamiento y crecimiento en 2 o 3D.<sup>[87]</sup>

### *III.7. Sensores electroquímicos con micro y nanopartículas de metales y óxidos metálicos para la detección de glucosa, fructosa y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

De acuerdo con la IUPAC, un sensor químico es un “dispositivo que transforma información química, abarcando desde la concentración de un componente en específico hasta la composición total de la muestra, en una señal con utilidad analítica”. La información química puede generarse a partir de una reacción química relacionada al analito o bien de una propiedad física del sistema en estudio. Un sensor químico posee 2 unidades básicas de funcionamiento: el receptor y el transductor. El receptor transforma la información química de la muestra en alguna forma de energía que puede ser medida por el transductor. Posteriormente, el transductor transforma esta energía en una señal con utilidad analítica.<sup>[95]</sup>

Los sensores químicos se pueden clasificar de acuerdo con el principio de operación del transductor; entre los dispositivos de uso más frecuente se encuentran los sensores ópticos y los electroquímicos. En el primer caso la señal analítica puede deberse a cambios en la absorbancia, la fluorescencia, el índice de refracción u otras propiedades ópticas de la muestra que dependen de la concentración de analito. En el segundo caso, el dispositivo transforma la interacción analito-electrodo en una señal analítica. Dicha interacción puede originarse a partir de un estímulo eléctrico (imponiendo un valor de potencial o corriente), o bien ser espontánea (a

corriente nula). En esta categoría los dispositivos más comunes son los sensores potenciométricos, los amperométricos y voltamperométricos.<sup>[95]</sup>

Un tipo particular de sensores químicos son los denominados biosensores. Este tipo de dispositivos utilizan algún elemento biológico (enzimas, anticuerpos, etcétera) en el receptor, lo cual les otorga un grado muy elevado de selectividad.<sup>[96]</sup> Sin embargo, estos sensores suelen ser muy sensibles a los cambios de pH, temperatura y concentración de diferentes especies en el medio, disminuyendo así fácilmente su estabilidad y posibilidad de un uso prolongado. Este trabajo se enfocará exclusivamente en el uso de sensores que no poseen elementos biológicos dentro de su estructura, denominados comúnmente en la literatura como sensores no enzimáticos.<sup>[97]</sup>

Los sensores electroquímicos encuentran aplicaciones importantes en diversas áreas, que van desde el monitoreo *ex-situ* e *in-situ* de diferentes compuestos de interés clínico y biológico, hasta la detección de contaminantes en muestras ambientales.<sup>[98]</sup>

En los sensores electroquímicos la señal depende de manera muy importante de la naturaleza, estructura y arquitectura de la superficie del electrodo. Por lo tanto, la modificación de dicha superficie permite controlar su desempeño analítico. En este sentido, la fabricación de sensores a partir de la modificación química de la superficie de electrodos con componentes con actividad redox es una estrategia que ha llevado al desarrollo de una gran variedad de sensores.<sup>[99]</sup>

Entre los materiales más estudiados para diseñar electrodos modificados se encuentran los materiales micro y nanoestructurados, que incluyen a los nanocarbonos, las nanopartículas metálicas, las nanopartículas de óxidos metálicos, los polímeros conductores y combinaciones de estos (compósitos). Los sensores a base de micro y nanomateriales han mostrado un desempeño eficiente y prometedor en comparación con sus contrapartes en bulto, mejorando aspectos como la sensibilidad, el límite de detección y la precisión en las mediciones. Además, muchos materiales nanoestructurados poseen propiedades electrocatalíticas, de tal manera que disminuyen el sobrepotencial necesario para llevar a cabo determinadas reacciones electroquímicas e incluso pueden mejorar la reversibilidad de algunos procesos al electrodo.<sup>[100]</sup>

Existe una gran variedad de métodos para fabricar nanomateriales con diferente arquitectura (en forma de nanopartículas, nanoalambres, nanohojas, nanotubos, etcétera), como lo son la síntesis hidrotérmica, solvotérmica, el proceso sol-gel, el depósito físico o químico de vapor, el crecimiento en disolución acuosa y los métodos de depósito electroquímicos.<sup>[100]</sup> Los métodos de preparación de nanomateriales pueden clasificarse en métodos físicos y químicos. Los métodos físicos consisten principalmente en la subdivisión de los precursores del material en bulto. Por otra parte, los métodos químicos suelen partir de la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, pero controlando la agregación de estos.<sup>[99]</sup> Si bien los métodos electroquímicos permiten la preparación directa de nanopartículas en la superficie del electrodo, como se mencionó anteriormente, hasta la fecha siguen siendo mucho más utilizados los métodos químicos de preparación de nanomateriales y su posterior aplicación sobre la superficie del electrodo a través de la técnica de goteo y secado, pues el desarrollo actual de dichas metodologías permite un mayor control sobre la distribución de tamaño, así como también facilita la caracterización de los materiales por diferentes técnicas analíticas (SEM, TEM, XRD) previo a su uso en los sensores.

Existen varias causas para la diferencia tan grande entre las propiedades de los materiales nanoestructurados y sus análogos en bulto. Por ejemplo, en la transición de un metal en su estado macro a micro y nanoestructurado, incrementa significativamente la proporción de átomos que se localizan en la superficie (vértices, bordes y caras de los cristales formados) y la cantidad de defectos en la estructura cristalina, lo cual otorga al material en cuestión una mayor capacidad de adsorción y coordinación hacia diferentes sustancias.<sup>[101]</sup> De esta manera, al mismo tiempo que disminuye el tamaño de partícula se expande el área superficial e incrementa la relación área-volumen, generando así un exceso de energía superficial (ver figura 9) que incrementa el número de sitios con una alta energía, lo cual se traduce en una mayor reactividad y en última instancia, en una mejora en el desempeño analítico del electrodo (disminución del límite de detección e incremento del intervalo lineal y la sensibilidad).<sup>[101]</sup>

Durante varios años, las nanopartículas metálicas de Au, Pt y Pd han sido uno de los materiales más utilizados para la fabricación de sensores electroquímicos. Sin

embargo, existe una serie de estudios que demuestran que, a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas, el potencial de electrooxidación de estas se desplaza en la dirección catódica. Este comportamiento se puede explicar a partir del desarrollo teórico realizado por Plieth:<sup>[101,102]</sup>

$$E_p^0 = E_{bulk}^0 - \frac{2\gamma V_m}{zF\rho r} \quad (36)$$

Donde  $E_p^0$  y  $E_{bulk}^0$  son los valores de potencial estándar del metal nanoestructurado y en bulto, respectivamente,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $V_m$  es el volumen molar,  $z$  es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday,  $\rho$  es la densidad del metal y  $r$  es el radio de las nanopartículas.

Lo anterior implica que, si bien las nanopartículas se vuelven más reactivas a medida que su tamaño disminuye, esto mismo las hace también menos estables. Una desventaja adicional de los sensores electroquímicos a base de nanopartículas de metales nobles es el elevado costo de los precursores metálicos necesarios para su fabricación.<sup>[103]</sup> En este sentido, los óxidos metálicos micro y nanoestructurados representan una alternativa prometedora, pues sus propiedades semiconductoras hacen posible su aplicación tanto en sensores ópticos como electroquímicos. Los óxidos de metales de transición se pueden preparar con relativa facilidad a partir de precursores de bajo costo y poseen como ventajas adicionales una elevada estabilidad química, térmica y una baja o nula toxicidad.<sup>[100]</sup>

### III.7.1. Electroodos modificados con micro y nanoestructuras de Ag

De entre los denominados metales nobles (Au, Ag y Pt), la plata es el elemento más abundante y también el de menor costo relativo.<sup>[103]</sup> Como se observa en la figura 19, la plata tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras<sup>[104]</sup> y posee la conductividad eléctrica y térmica más elevada de todos los elementos de la tabla periódica, así como también sobresalientes propiedades antimicrobianas.<sup>[105,106]</sup> Por lo anterior, las micro y nanoestructuras de plata son una atractiva alternativa para su uso en la fabricación de sensores electroquímicos.

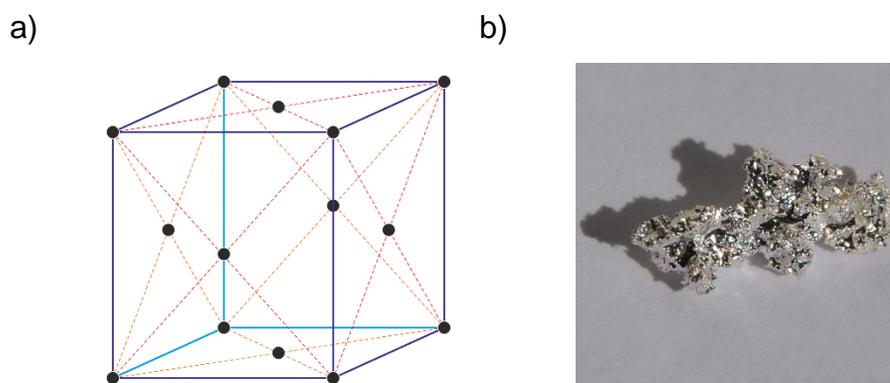


Figura 19. a) Estructura de la celda unitaria (cúbica centrada en las caras) de la Ag y b) aspecto físico del sólido en bruto. Imágenes tomadas de <sup>[107,108]</sup>.

Las nanopartículas de plata (AgNPs) se han utilizado ampliamente en la construcción de sensores no enzimáticos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido a la excelente actividad catalítica que poseen para la reducción de este compuesto.<sup>[14,17]</sup> Si bien no se sabe de la existencia de alguna interacción específica entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la Ag, las propiedades antimicrobianas de la Ag se atribuyen a su capacidad para generar especies reactivas de oxígeno ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),<sup>[109]</sup> por lo que esta misma propiedad es muy probablemente la causa por la que los electrodos de Ag presentan un comportamiento tan favorable para la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En la tabla 1 se presentan algunos ejemplos de diferentes trabajos donde se utilizan nanoestructuras de Ag con diferente arquitectura (nanopartículas, nanoalambres) en combinación con otros materiales (nanocarbonos, líquidos iónicos, polímeros conductores, etcétera) y preparadas por métodos químicos o electroquímicos y depositadas en diferentes sustratos (GCE, Au, CILE, entre otros), para llevar a cabo la detección y cuantificación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio neutro ( $\text{PBS } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) o básico ( $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Evidentemente, el desempeño analítico de cada uno de estos sensores varía dependiendo de la combinación de materiales y el método de fabricación empleados.

En este trabajo, se pretende desarrollar un método de electrodeposición sobre GCE relativamente sencillo que involucre el uso de la menor cantidad posible de materiales para la fabricación de sensores electroquímicos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a base de nanopartículas de Ag.

Tabla 1. Sensores electroquímicos para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a base de nanoestructuras de Ag.

Electrodo modificado	Método de preparación	Técnica	Sensibilidad ( $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ )	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Referencia
AgNPs nanoporosas/Ti	Síntesis hidrotérmica	CA	100	210	[110]
AgNPs/MWCNTs/Au	Reducción química <i>in-situ</i>	CA	20.1	0.5	[111]
AgNPs/PoPD/GCE	Electrodepósito	CA	35.7*	1.5	[112]
AgNPs/TiO <sub>2</sub> NWs/GCE	Síntesis fotocatalítica	CA	-	1.7	[113]
AgNPs/PSi/CPE	Reducción química <i>in-situ</i>	CA	-	0.45	[114]
AgNPs/CILE	Electrodepósito	CV	-	0.7	[115]
AgNPs/GNs/GCE	Reducción química <i>in-situ</i>	CA	-	28	[116]
AgNWs/GCE	Electrodepósito	CA	39.1	29.2	[117]

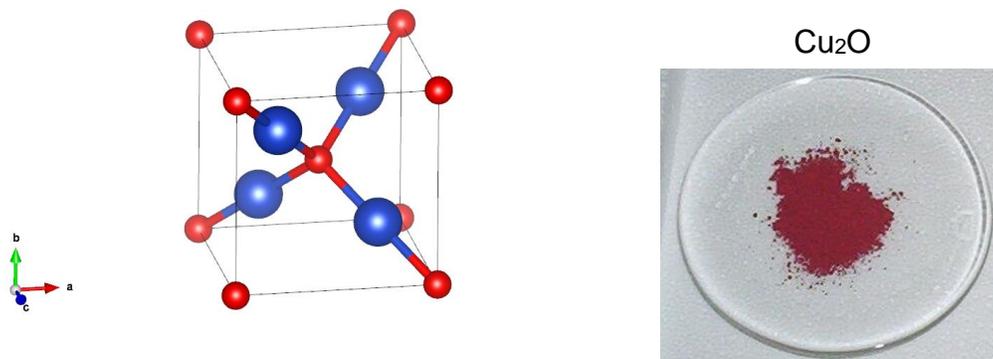
\*Expresada en  $\mu\text{A mM}^{-1}$ .

### III.7.2. Electrodo modificado con micro y nanoestructuras de óxidos de cobre y cobalto

Los óxidos de cobre más comunes son el óxido de cobre(I) (Cu<sub>2</sub>O) y el óxido de cobre(II) (CuO). El primero es un sólido rojizo, mientras que el segundo tiene un color negro. El Cu<sub>2</sub>O posee una celda unitaria cúbica que contiene 6 átomos, donde 4 átomos de cobre se acomodan dentro de una red cúbica centrada en las caras y 2 átomos de oxígeno ocupan posiciones tetraédricas intersticiales respecto a los átomos de cobre, de tal modo que cada átomo de cobre se encuentra unido a 2 átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno a cuatro átomos de cobre. Por otra parte, el CuO cristaliza con una estructura monoclinica, donde cada átomo de cobre está unido a 4 átomos de oxígeno situados en las esquinas de un paralelogramo rectangular, mientras que cada átomo de oxígeno se encuentra coordinado a 4

átomos de cobre situados en los vértices de un tetraedro distorsionado<sup>[23]</sup> (ver figura 20).

a)



b)

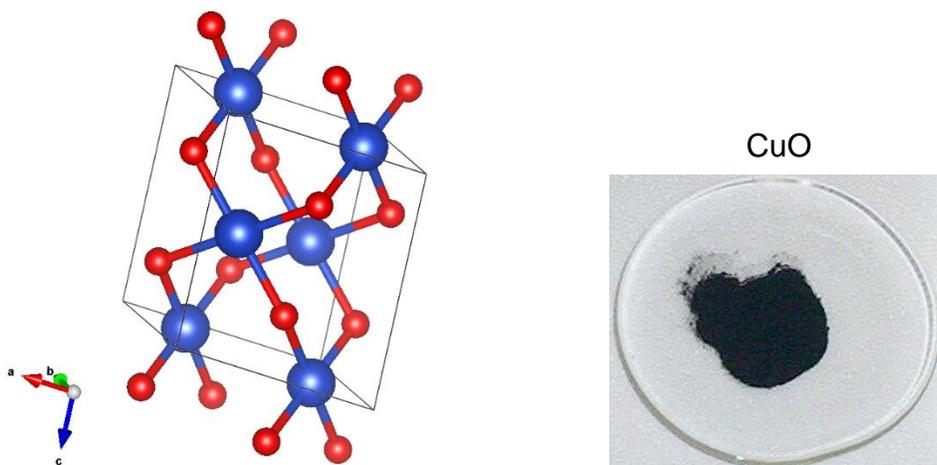


Figura 20. Estructura de la celda unitaria y aspecto físico del sólido en bulto de a) Cu<sub>2</sub>O y b) CuO. Los átomos de cobre y oxígeno se encuentran representados en color azul y rojo, respectivamente. Imágenes tomadas de <sup>[118-121]</sup>.

Tanto el Cu<sub>2</sub>O como el CuO son semiconductores tipo p y poseen un valor de banda prohibida ( $E_g$ ) alrededor de 2 y 1.2 eV, respectivamente. Sin embargo, la magnitud de  $E_g$  puede incrementar a medida que el tamaño de partícula disminuye en el orden de los nanómetros, debido principalmente a efectos de confinamiento cuántico. El carácter semiconductor de los óxidos de cobre ha permitido su aplicación en una amplia variedad de dispositivos que van desde las celdas solares, pseudocapacitores, hasta las baterías de ion litio.<sup>[122]</sup> Estudios teóricos atribuyen el carácter semiconductor intrínseco tipo p del Cu<sub>2</sub>O a pequeñas concentraciones (1.5

– 3 %) de vacancias de átomos de Cu en la estructura cristalina del compuesto,<sup>[123]</sup> cuyo origen se asocia a la oxidación parcial del Cu<sub>2</sub>O.<sup>[124]</sup>

En el área de los sensores, estos materiales poseen la ventaja de que pueden proporcionar una elevada sensibilidad a un bajo costo. En particular, los óxidos de cobre I y II catalizan las reacciones de electrooxidación en medio básico (NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>) de algunos azúcares reductores (por ejemplo, glucosa y fructosa), así como también las de electrooxidación y electrorreducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio básico o neutro, haciendo así posible la fabricación de sensores no enzimáticos para dichos analitos.<sup>[23,122]</sup>

Como es de esperarse y debido a la alta demanda de sensores no enzimáticos de glucosa, existe una gran variedad de trabajos que describen la fabricación de electrodos modificados que incluyen CuO o Cu<sub>2</sub>O micro o nanoestructurados como uno de sus componentes. Dependiendo del sustrato utilizado y de la naturaleza y arquitectura de los demás componentes del electrodo, incluyendo los óxidos de cobre I y II, el desempeño analítico obtenido puede ser muy diferente, tal como se muestra en la tabla 2.

Una característica importante de los óxidos de cobre I y II es su elevada estabilidad térmica. Por ejemplo, el Cu<sub>2</sub>O se convierte lentamente en CuO a partir de los 300 °C,<sup>[125]</sup> de tal modo que se espera que los electrodos modificados con este tipo de óxidos sean altamente estables y proporcionen un buen grado de repetibilidad analítica.

Cabe resaltar que, hasta la fecha y a diferencia del caso de las nanopartículas metálicas, la mayoría de los trabajos reportados en la literatura de sensores parte de la síntesis química de los óxidos de cobre, convirtiendo así a la síntesis electroquímica de estos materiales en una alternativa atractiva e interesante por explorar.

Tabla 2. Sensores electroquímicos para glucosa y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a base de micro y nanoestructuras de Cu<sub>2</sub>O y CuO.

Analito	Electrodo modificado	Método de preparación	Técnica	Sensibilidad (μA mmol <sup>-1</sup> L cm <sup>-2</sup> )	LD (μmol L <sup>-1</sup> )	Referencia
Glucosa	Cu <sub>2</sub> O SCSM/ PEDOT/MWCNTs/ GCE	Síntesis hidrotérmica	CA	1439.1	0.04	[126]
Glucosa	Cu <sub>2</sub> O-NCs/SPCE	Precipitación	CA	1040	3.1	[127]
Glucosa	CuONFs/GCE	Electrohilado- Calcinación	CA	431.3	0.8	[128]
Glucosa	CuO/rGO/GCE	Síntesis por microondas	CA	737	0.1	[129]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CuO-NFIs/Cu	Síntesis hidrotérmica	CA	88.4	0.167	[130]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CuONRs/BPPGE	Síntesis hidrotérmica	CA	763.9	0.22	[131]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cu/Cu <sub>2</sub> O/FTO	Electrodepósito	CA	183.8	0.04	[132]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O@MnO <sub>2</sub> /GCE	Síntesis hidrotérmica	CA	256.33	0.0063	[133]

El cobalto es un elemento que puede existir en diferentes estados de oxidación en la forma de óxidos (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hidróxidos (Co(OH)<sub>2</sub>) y oxihidróxidos (CoOOH). Todos estos materiales de cobalto han sido utilizados en forma micro o nanoestructurada para la fabricación de sensores no enzimáticos de glucosa, sin embargo, el óxido mixto de cobalto II y III (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) es el que se emplea con mayor frecuencia gracias a su bajo costo, elevada estabilidad química, a su carácter amigable con el medio ambiente, pero sobre todo, debido a la gran variedad de métodos de preparación que se conocen y a sus características de semiconductor tipo p ( $E_g = 1.6$  eV), que le confieren una buena conductividad eléctrica y propiedades electrocatalíticas muy útiles.<sup>[18,134]</sup> De acuerdo con la figura 21, el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> posee una celda unitaria tipo espinela, donde los iones Co<sup>2+</sup> poseen una geometría tetraédrica y se encuentran

enlazados a 4 átomos de oxígeno, mientras que los iones  $\text{Co}^{3+}$  tienen una geometría octaédrica distorsionada y se encuentran unidos a 6 átomos de oxígeno dentro de la red cúbica centrada en las caras formada por los iones oxígeno.<sup>[134]</sup> En su forma en bulto, este compuesto se presenta como un sólido paramagnético de color negro.

Hasta la fecha se han fabricado una gran variedad de sensores a base de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de cobalto (abreviados aquí como  $\text{CoOx}$ ), empleando una gran variedad de metodologías que dan como resultado materiales micro y nano estructurados sencillos o compuestos de arquitectura muy variada (discos, alambres, flores, etcétera) y, por lo tanto, con un desempeño analítico también muy diferente. Un resumen de lo anterior se muestra en los trabajos enlistados en la tabla 3.

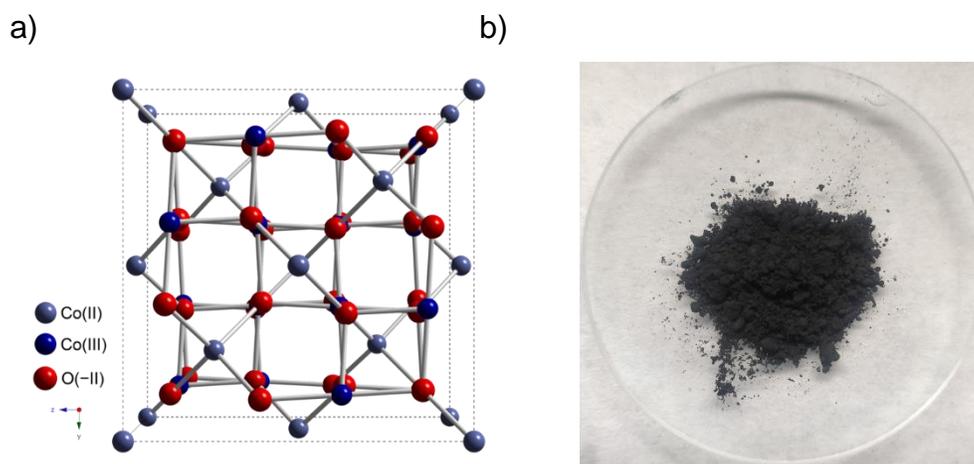


Figura 21. a) Estructura de la celda unitaria (tipo espinela) del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y b) aspecto físico del sólido en bulto. Imágenes tomadas de <sup>[135,136]</sup>.

Tabla 3. Sensores electroquímicos para glucosa a base de micro y nanoestructuras de CoOx.

Electrodo modificado	Método de preparación	Técnica	Sensibilidad ( $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$ )	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Referencia
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -NDs/GCE	Síntesis hidrotérmica	CV	27.3	0.8	[137]
$\text{Co}_3\text{O}_4$ HHA/GCE	Precipitación-calcinación	CA	839.3	0.53	[138]
$\text{Co}_3\text{O}_4$ NWs/Nafion/GCE	Síntesis hidrotérmica-calcinación	CA	300.8	5	[139]
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -NFIs/GCE	Precipitación-calcinación	CA	228	0.14	[140]
$\text{V}_{\text{Co}}\text{-Co(OH)}_2\text{NS/SPE}$	Precipitación	CA	1441*	0.295	[141]
$\text{Co(OH)}_2\text{NRs/3DG}$	Depósito químico de vapor y depósito en baño químico	CA	3690	0.016	[142]
$\text{CoOOH-NS/Ti}$	Electrodeposición	CA	526.8	1.37	[143]
$\text{CoOOH-NS/Co/Au}$	Oxidación química de Co	CA	967	10.9	[144]

\*Expresada en  $\mu\text{A mM}^{-1}$ .

### III.7.3. Electrodo modificado con películas de Hg

La D-fructosa se encuentra presente en diversos alimentos y bebidas de origen natural (miel) y procesados (jarabe de azúcar invertido, refrescos, jugos, entre otros) en compañía de la D-glucosa.<sup>[145–147]</sup> Debido a que la mayoría de los sensores electroquímicos no enzimáticos de glucosa detectan también la electrooxidación de fructosa a valores de potencial muy similares, para el análisis de este tipo de muestras es importante encontrar una alternativa que permita cuantificar cualquiera de estos dos azúcares de manera individual y sin interferencias. En este sentido, resultan de interés los estudios que reportan la posibilidad de estudiar selectivamente la electroreducción de fructosa (una cetosa) en presencia de glucosa (una aldosa) con el electrodo de gota de mercurio (DME) en un medio acuoso neutro o básico de  $\text{LiCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>[148,149]</sup> En este medio, se observa una

señal de electroreducción alrededor de -1.8 V vs SCE (electrodo de referencia de calomel saturado), cuya intensidad de corriente es proporcional a la concentración de fructosa y que, por tanto, puede utilizarse con fines analíticos. En la literatura se encuentra reportado que la reacción de reducción de fructosa sobre el electrodo de gota de mercurio es la siguiente:<sup>[150]</sup>



En la reacción anterior, el grupo carbonilo del carbono C2 de la fructosa se reduce a un alcohol, generando un centro quiral y la mezcla racémica correspondiente de manitol y sorbitol.

Existe también un estudio más reciente<sup>[151]</sup> que demuestra que es posible detectar la señal de electroreducción de fructosa sin interferencia por la presencia de glucosa en un medio de CaCl<sub>2</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> utilizando la técnica de polarografía diferencial de pulsos (DPP). Dicha señal posee un  $E_p$  igual a -1.61 V vs Ag/AgCl cuando se trabaja bajo los siguientes parámetros:  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$  y amplitud de pulso de -50 mV. Sin embargo, en la actualidad el empleo del DME implica serias desventajas, como la necesidad de utilizar un dispositivo electrónico complejo para la generación y disposición de la gota colgante de mercurio a través de un capilar, además de los potenciales riesgos de envenenamiento y contaminación que implica el uso de mercurio metálico.

Una posible solución a este problema es el uso de electrodos de película de mercurio (MFE, por sus siglas en inglés).<sup>[152]</sup> Estos electrodos consisten en un sustrato adecuado que es recubierto con una película delgada de mercurio metálico, permitiendo así aprovechar la amplia ventana de electroactividad de este material en el intervalo negativo de valores de potencial para estudiar reducciones, al mismo tiempo que permite utilizar cantidades muy pequeñas de mercurio.<sup>[152]</sup> Adicionalmente, los MFE poseen una estabilidad mecánica mayor a la de las gotas de mercurio y su preparación es relativamente sencilla. Si bien existen varios ejemplos de microelectrodos de Ag, Au y Pt utilizados para la fabricación de MFEs,<sup>[153–155]</sup> estos metales se amalgaman con el mercurio y esto origina que la composición de la película no sea uniforme, con lo cual la naturaleza del sustrato

metálico puede interferir con el análisis en cuestión.<sup>[152]</sup> Por tal motivo, los sustratos más utilizados para la fabricación de MFEs son los electrodos de carbono vítreo y de pasta de carbono, pues en ellos se forman depósitos más uniformes de mercurio. En general, el electrodeposición de películas de Hg con un espesor de entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$  se lleva a cabo en disoluciones ácidas de Hg(II) aplicando un pulso de potencial con un valor comprendido entre -0.7 y -1.0 V vs Ag/AgCl, con el fin de evitar la aplicación de potenciales muy negativos y que ocurra así la reacción de evolución de hidrógeno, pues esto provocaría un deterioro de la película de Hg depositada.<sup>[152,156]</sup>

#### III.7.4. Perspectivas sobre la fabricación de sensores electroquímicos a base de micro y nano estructuras de metales y óxidos metálicos

De acuerdo con la información mostrada en las tablas 1-3, es posible concluir que, a medida que el tamaño de partícula es más pequeño y la arquitectura de los materiales micro o nanoestructurados es más compleja, el desempeño analítico de los electrodos modificados es mejor (aumenta la sensibilidad y disminuye el límite de detección). Sin embargo, para conseguir un mayor control en el tamaño y forma de las partículas, se sigue trabajando aún en su mayoría con métodos químicos de síntesis. Todo lo anterior conlleva el uso de métodos de preparación más elaborados, lentos y costosos, lo cual dificulta la fabricación de estos sensores a gran escala y, por tanto, su empleo a nivel comercial. Toghil y Compton<sup>[157]</sup> hacen referencia a los requerimientos mínimos que debe poseer un sensor no enzimático de glucosa, entre los que se encuentran una sensibilidad mayor a  $1 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$ , una elevada estabilidad o vida útil, biocompatibilidad, selectividad a glucosa y/o ausencia de interferencias, además de un bajo costo y facilidad en su proceso de fabricación. Es por ello que en el presente trabajo se pretenden desarrollar sensores electroquímicos para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , glucosa y fructosa a base de metales (Ag y Hg) y óxidos metálicos ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{CoOx}$ ) micro o nano estructurados, utilizando métodos electroquímicos de síntesis relativamente sencillos y utilizando materiales o precursores de bajo costo.

#### *IV. Hipótesis*

La modificación de electrodos con partículas o películas metálicas y de óxidos metálicos (Ag, Hg, Cu<sub>2</sub>O, CuO y CoOx) permitirá desarrollar sensores electroquímicos con propiedades electrocatalíticas, tales que harán posible la determinación de glucosa, fructosa o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a concentraciones en el orden de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. El estudio de la influencia de las diferentes variables involucradas (parámetros de electrodeposición, composición y temperatura del medio) en el proceso de fabricación de dichos electrodos sobre sus propiedades electrocatalíticas, permitirá establecer una correlación del tipo: modo de preparación/morfología/desempeño analítico.

## V. Objetivos

### V.1. Objetivo general

Estudiar el proceso de electrodepósito de partículas y películas metálicas de Ag y Hg, así como de óxidos metálicos de Cu y Co, sobre electrodos de GCE y evaluar el efecto de los diferentes factores involucrados en la fabricación de dichos sistemas sobre sus propiedades catalíticas, con miras a su eventual aplicación como sensores de bajo costo y útiles para la detección y cuantificación de moléculas pequeñas de interés biológico (glucosa, fructosa y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

### V.2. Objetivos específicos

- Desarrollar una nueva metodología, basada en los conceptos de constante condicional y coeficiente de reacción colateral, que permita construir fácilmente diagramas de abundancia relativa y de zonas de predominio (*E-pH*) para predecir la composición adecuada de disoluciones de trabajo para realizar el electrodepósito de metales y óxidos metálicos.
- Desarrollar y optimizar el método de preparación de partículas y/o películas metálicas de Ag y Hg y óxidos metálicos de Cu y Co sobre la superficie de GCE a partir de técnicas potencioestáticas y/o potenciodinámicas.
- Establecer una correlación entre el modo de preparación de los electrodos modificados y sus propiedades electrocatalíticas.
- Caracterizar las partículas y/o películas depositadas para determinar su distribución de tamaño, morfología y composición (SEM).
- Evaluar las propiedades catalíticas de los electrodos preparados hacia la electrooxidación y electrorreducción de glucosa, fructosa y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## VI. Parte experimental y metodología

### VI.1.1. Disoluciones y reactivos

Nitrato de plata (reactivo ACS,  $\geq 99\%$ ), cloruro de mercurio (II) (RA, Merck), nitrato de cobre(II) trihidratado (RA, Técnica Química), nitrato de cobalto(II) hexahidratado (RA, Mallinckrodt), hidróxido de sodio ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), disolución de ácido nítrico (reactivo ACS al  $65\%$ , J.T. Baker), disolución de hidróxido de amonio (reactivo ACS al  $28\%$ , Sigma-Aldrich), disolución de peróxido de hidrógeno (RA al  $30\%$ , Química Rique), ácido acético glacial ( $99.9\%$ , J.T. Baker), acetato de sodio anhidro (RA, Monterrey), nitrato de potasio (reactivo ACS, Química Meyer), nitrato de sodio (reactivo ACS, Baker), fosfato de sodio monobásico monohidratado (reactivo ACS, Baker), fosfato de sodio dibásico heptahidratado (reactivo ACS, Baker), EDTA disódico dihidratado (reactivo ACS, Sigma-Aldrich), D-(+)-glucosa (reactivo ACS, Sigma-Aldrich), D-(-)-fructosa ( $99\%$ , Aldrich).

### VI.1.2. Metodología

Todos los experimentos y mediciones electroquímicas fueron realizados con un potenciostato CHI-920C, utilizando una celda típica de 3 electrodos con un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como referencia ( $E^\circ = 0.2\text{ V vs ENH}$ ), una barra de grafito como electrodo auxiliar y discos de carbono vítreo (diámetro de  $3\text{ mm}$ ) como electrodos de trabajo. Antes de cada experimento, los electrodos de carbono vítreo fueron pulidos consecutivamente con suspensión de alúmina de  $1, 0.3$  y  $0.05\ \mu\text{m}$  de tamaño de partícula hasta obtener una superficie brillante. Finalmente, cada electrodo se enjuaga con abundante agua desionizada ( $18.2 \times 10^6\ \Omega\ \text{cm}$ ) obtenida de una estación PureLab Ultra de la marca Elga. Para verificar la limpieza de la superficie de GCE y promover su activación, antes de cada experimento los electrodos se sometieron a un tratamiento por voltamperometría cíclica (20 ciclos de barrido de potencial en el intervalo de  $0$  a  $0.5\text{ V vs Ag/AgCl}$ ) en una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1\ \text{mol L}^{-1}$ .

El ajuste del pH de las disoluciones de algunos precursores metálicos (Cu(II) y Co(II)) se consiguió mediante la adición de las cantidades adecuadas de disoluciones de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> o bien de hidróxido de amonio concentrado, mientras que el valor de pH de las disoluciones se midió con ayuda de un electrodo combinado de vidrio Sigma-Aldrich y un pH-metro Orion 5 Star de la marca Thermo Scientific. En algunos casos, las disoluciones de analito o de precursores metálicos fueron preparadas utilizando disoluciones amortiguadoras de fosfatos o de ácido acético/acetato. La caracterización de los electrodos modificados se llevó a cabo con un microscopio electrónico JEOL JSM-5900, obteniendo imágenes irradiando a las muestras con electrones secundarios y electrones retrodispersados. El calentamiento durante los experimentos de electrodeposición a 65 °C se realizó con ayuda de una parrilla de calentamiento convencional.

El electrodeposición de Ag se llevó a cabo en un medio de AgNO<sub>3</sub> 2 mmol L<sup>-1</sup> y NaNO<sub>3</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> por dos técnicas diferentes. La primera de ellas fue por el método potenciodinámico (15 ciclos de barrido de potencial en el intervalo de -0.8 a 0.8 V a 100 mV s<sup>-1</sup>), y la segunda fue por el método potencioestático de doble pulso (E<sub>1</sub> = -0.7 V a t<sub>1</sub> = 0.15 s y E<sub>2</sub> = -0.2 V a t<sub>2</sub> = 60 s) en ausencia y presencia de EDTA 0.01 mol L<sup>-1</sup>. La elección de los parámetros para cada técnica de electrodeposición empleada se realizó con ayuda de un estudio previo por voltamperometría cíclica en el mismo medio. Posteriormente, se evaluó el desempeño analítico de los electrodos de Ag/GCE respecto a la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en una disolución amortiguadora de fosfatos (PBS, por sus siglas en inglés) 0.1 mol L<sup>-1</sup> a pH = 7 con o sin oxígeno, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica a 100 mV s<sup>-1</sup>.

En lo que corresponde al electrodeposición de Hg sobre GCE, y a fin de identificar las condiciones adecuadas para llevar a cabo esta operación, se realizaron estudios previos por voltamperometría cíclica a 100 mV s<sup>-1</sup> en un medio de KNO<sub>3</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> y HNO<sub>3</sub> 0.01 mol L<sup>-1</sup> en ausencia y presencia de HgCl<sub>2</sub> 1 mmol L<sup>-1</sup>. Se realizó un estudio similar, pero en presencia de HgCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>, utilizando como electrodo de trabajo un disco de Au (diámetro de 2 mm). Previo a su uso, los electrodos de Au se sometieron al mismo tratamiento de limpieza físico (pulido con suspensión de

alúmina) y electroquímico (tratamiento por voltamperometría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) que los electrodos de GCE. Posteriormente, el electrodepósito de Hg sobre GCE se realizó por el método potencioestático simple ( $E_{app} = -1.2 \text{ V}$ ) para duraciones del pulso de potencial aplicado (120 - 180 s) y concentraciones de Hg(II) variables ( $1 - 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Por otra parte, el electrodepósito de Hg sobre Au se realizó por el método potencioestático simple bajo diferentes parámetros ( $E_{app} = -0.6 \text{ V}$ ,  $t_{app} = 300 \text{ s}$ ). En ambos sustratos (GCE y Au), el electrodepósito de Hg se llevó a cabo en disoluciones bajo agitación a 800 rpm. El desempeño analítico de todos los electrodos de Hg/GCE y Hg/Au preparados fue evaluado respecto a la reducción de fructosa en un medio de  $\text{CaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

En el caso del electrodepósito anódico de  $\text{CuO}$ , se realizaron experimentos preliminares por voltamperometría de barrido lineal a baja rapidez ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ), a fin de hallar el valor de potencial al cual ocurre la oxidación del agua o el ion hidróxido en la disolución del precursor metálico. Para ello, se utilizaron disoluciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  a  $\text{pH} = 8.2$ . Posteriormente, se aplicó el método potencioestático con pulsos individuales a diferentes valores de potencial en el intervalo de  $1.05 - 1.30 \text{ V}$  y una duración de 300 s. En este conjunto de experimentos, se empleó como blanco una disolución de  $\text{KNO}_3$   $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para el electrodepósito catódico de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , se hizo en primer lugar el estudio por voltamperometría cíclica a dos temperaturas diferentes ( $25$  y  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en un medio de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 4.9$ , de tal modo que se identificó el intervalo de potencial adecuado para llevar a cabo la electrorreducción del  $\text{Cu}(\text{II})$  a cada temperatura. Después, para cada temperatura se utilizó el método potencioestático con pulsos individuales de magnitud variable y una duración igual a 300 s.

Por otra parte, el electrodepósito de  $\text{CoOx}$  se realizó mediante un proceso en 2 etapas. En la primera, se aplicó un pulso de potencial catódico por 60 s en presencia de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  y una disolución amortiguadora de  $\text{HOAc}/\text{NaOAc}$   $0.1$

mol L<sup>-1</sup> a *pH* = 4. La magnitud adecuada del pulso de potencial aplicado se verificó por medio de un estudio previo por voltamperometría cíclica (100 mV s<sup>-1</sup>) en el mismo medio. En la segunda etapa se llevó a cabo la oxidación progresiva de las partículas de Co metálico en un medio de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando un programa de 30 ciclos de barrido de potencial en el intervalo de -0.5 – 0.7 V a 100 mV s<sup>-1</sup>.

El efecto de la modificación de los electrodos por medio de los diferentes métodos de electrodeposición empleados fue evaluado a través del desempeño analítico de los electrodos de Cu<sub>x</sub>O/GCE (*x* = 1 o 2) y CoO<sub>x</sub>/GCE preparados frente a la electrooxidación de glucosa y, en algunos casos, fructosa y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dichos estudios se realizaron por voltamperometría de barrido lineal a 100 mV s<sup>-1</sup> en un medio de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de 3 réplicas. Además, se obtuvieron algunos indicios acerca del mecanismo de electrooxidación de glucosa sobre los electrodos de Cu<sub>2</sub>O/GCE y CoO<sub>x</sub>/GCE, a través de un estudio de velocidades de barrido utilizando la misma técnica electroquímica. Finalmente, el análisis por SEM de los electrodos modificados fue utilizado para caracterizar la morfología y microestructura de los diferentes electrodepositos.

## VII. Resultados y discusión

### VII.1. Estudio termodinámico para el trazo de diagramas E-pH

Los diagramas de distribución y de zonas de predominio que consideran equilibrios simultáneos (ácido-base, redox y de formación de complejos), son herramientas clave para entender la influencia de las condiciones experimentales ( $pH$ , potencial redox, concentración de iones metálicos, ligantes, etcétera) sobre la especiación de un sistema dado. Si además se consideran otros equilibrios químicos como la formación de complejos con ligantes mixtos y complejos polinucleares, así como reacciones de precipitación, el tratamiento matemático riguroso del equilibrio químico puede requerir del uso de técnicas numéricas y volverse mucho más complicado.<sup>[158]</sup>

En la actualidad, se encuentran disponibles muchos programas para computadora, como MEDUSA, MINEQL+, entre otros,<sup>[37,38]</sup> que utilizan sofisticados algoritmos para la construcción precisa de diagramas de equilibrio si se dispone de una base de datos confiable de constantes de equilibrio o valores de energía libre de Gibbs. Sin embargo, con frecuencia estos programas son utilizados de tal modo que funcionan como una “caja negra”, de la cual se puede obtener valiosa información a partir de los diagramas trazados, pero con un vacío de por medio acerca de los fundamentos de la química de disoluciones. En este sentido, la posibilidad de calcular y trazar este tipo de diagramas utilizando una herramienta de fácil acceso como lo es la hoja de cálculo, ofrece diferentes ventajas, entre las que se encuentran: la posibilidad de derivar las expresiones matemáticas que gobiernan la termodinámica del sistema bajo estudio (constantes de equilibrio, balances de masa y carga), la automatización de los cálculos y finalmente, que es posible visualizar de manera instantánea los cambios en los diagramas mientras se modifican las condiciones experimentales correspondientes. Esta última característica permite además observar y cuantificar los efectos del principio de Le Châtelier sobre el desplazamiento del equilibrio que para nuestros fines sea definido como el equilibrio principal. Es posible encontrar diversas publicaciones que demuestran algunas de las ventajas del uso de la hoja de cálculo para cálculos y aplicaciones relacionadas con el equilibrio químico.<sup>[159–162]</sup> En este trabajo, se proponen las siguientes tres

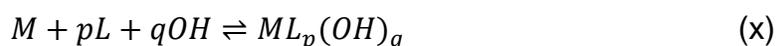
estrategias para hacer posible la construcción de una variedad de diagramas de equilibrio con la ayuda de la hoja de cálculo Excel:

- 1) Un método numérico simple para resolver fácilmente las ecuaciones de balance de masa y poder así realizar la especiación química considerando la formación de complejos solubles con ligantes mixtos y también complejos polinucleares.
- 2) Una definición alternativa para la fracción de precipitado en términos de la *solubilidad condicional corregida*, siendo esta última una función definida por intervalos, de tal modo que se puedan considerar equilibrios químicos simultáneos en disoluciones saturadas y no saturadas.
- 3) Una extensión del concepto de coeficiente de reacción colateral de Ringbom,<sup>[39,163,164]</sup> para así incluir, dentro del mismo, la influencia de todos los equilibrios posibles (incluye reacciones de precipitación y la formación de complejos solubles con ligantes mixtos o complejos polinucleares).

De este modo, las estrategias 1 y 2 permitirán construir diagramas de distribución de dos dimensiones en función de una variable maestra (frecuentemente el  $pH$ ) y bajo concentraciones determinadas del ion metálico y de diferentes ligantes. Por otra parte, la estrategia 3 hace posible la construcción de diagramas de zonas de predominio de dos dimensiones bajo condiciones experimentales de amortiguamiento múltiple.

#### VII.1.1. Especiación en sistemas que involucran la formación de complejos con ligantes mixtos y complejos polinucleares

Considerando el siguiente conjunto de reacciones de formación de complejos mononucleares con ligantes individuales y ligantes mixtos en disolución acuosa (la carga de las especies será omitida para fines de simplicidad en la notación), donde  $M$ ,  $L$  y  $OH$  representan al ion metálico, un ligante y el ion hidroxilo, respectivamente:



Con una constante de equilibrio de formación global,  $\beta_{1,p,q}^{M/L/OH}$ , equivalente a:

$$\beta_{1,p,q}^{M/L/OH} = \frac{[ML_p(OH)_q]}{[M][L]^p[OH]^q} \quad (37)$$

Donde  $p \in \{0,1, \dots, i\}$ ,  $q \in \{0,1, \dots, j_p\}$  y el término  $j_p$  representa al número máximo de iones hidroxilo combinados con un ion  $M$  y  $p$  moléculas de  $L$ . Por lo tanto, un valor de cero para  $p$  o  $q$  implica que se tiene un complejo mononuclear de un solo ligante, mientras que un valor de cero tanto para  $p$  como para  $q$  implica que se trata del ion metálico libre.

De manera análoga se pueden tomar en cuenta los equilibrios de formación de los complejos ácidos mononucleares:

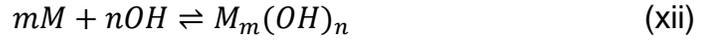


Con una constante de equilibrio de formación global,  $\beta_{1,x,y}^{M/L/H}$ , equivalente a:

$$\beta_{1,x,y}^{M/L/H} = \frac{[ML_xH_y]}{[M][L]^x[H]^y} \quad (38)$$

Donde  $x \in \{1, \dots, w\}$ ,  $y \in \{1, \dots, z_x\}$  y el término  $z_x$  representa al número máximo de protones combinados con un ion  $M$  y  $x$  moléculas de  $L$ .

Ahora, si se considera además el siguiente conjunto de reacciones de formación global de complejos hidróxido polinucleares:



Con una constante de equilibrio de formación global,  $\beta_{m,n}^{M/OH}$ :

$$\beta_{m,n}^{M/OH} = \frac{[M_m(OH)_n]}{[M]^m[OH]^n} \quad (39)$$

Donde  $m \in \{2, \dots, k\}$  y  $n \in \{1, \dots, l_m\}$ .

Se tiene entonces que el balance de masa para  $M$  en un sistema cerrado bajo condiciones de equilibrio químico es igual a:

$$C_M = \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^{j_p} [ML_p(OH)_q] + \sum_{x=1}^w \sum_{y=1}^{z_x} [ML_xH_y] + \sum_{m=2}^k \sum_{n=1}^{l_m} m[M_m(OH)_n] \quad (40)$$

Donde  $C_M$  es la concentración total o analítica del ion metálico en el sistema. Al escribir la concentración de cada complejo en términos de su respectiva constante de formación global en la última expresión, resulta que:

$$C_M = \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^{j_p} \beta_{1,p,q}^{M/L/OH} [M][L]^p [OH]^q + \sum_{x=1}^w \sum_{y=1}^{z_x} \beta_{1,x,y}^{M/L/H} [M][L]^x [H]^y + \sum_{m=2}^k \sum_{n=1}^{l_m} m \beta_{m,n}^{M/OH} [M]^m [OH]^n \quad (41)$$

Finalmente, reordenando la expresión 41 se obtiene que:

$$\sum_{m=2}^k \sum_{n=1}^{l_m} m \beta_{m,n}^{M/OH} [M]^m [OH]^n + \sum_{x=1}^w \sum_{y=1}^{z_x} \beta_{1,x,y}^{M/L/H} [M][L]^x [H]^y + \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^{j_p} \beta_{1,p,q}^{M/L/OH} [M][L]^p [OH]^q - C_M = 0 \quad (42)$$

La expresión 42 es una ecuación polinomial de grado  $k$  en términos de la concentración de  $M$  libre. Cuando  $k > 2$ , la solución analítica para esta ecuación puede ser difícil de implementar en una hoja de cálculo. Además, de acuerdo con el teorema de Abel-Ruffini, no existe la solución analítica en radicales para polinomios generales de grado  $n$  con coeficientes arbitrarios si  $n$  es mayor a 5.<sup>[165]</sup> Por lo tanto, sería deseable contar con un método numérico general para resolver la ecuación 42 para cualquier valor posible de  $k$ . En este trabajo se propone utilizar el método de Newton-Raphson de la siguiente manera: primero se define el lado izquierdo de la ecuación 42 como la función  $f([M])$ . Posteriormente, se evalúa la derivada de dicha función respecto a  $[M]$ ,  $f'([M])$ , para lo cual se elige un valor adecuado para el estimador inicial,  $[M]_r$ , donde  $r = 0$ . Finalmente, se procede a realizar el cálculo iterativo de un mejor estimador,  $[M]_{r+1}$ , con ayuda de la siguiente fórmula:

$$[M]_{r+1} = [M]_r - \frac{f([M]_r)}{f'([M]_r)} \quad (43)$$

Donde  $r$  representa el número de iteraciones.

Las principales ventajas de utilizar esta metodología son las siguientes: 1) que el proceso de derivación de la función polinomial  $f([M])$  es extremadamente simple y 2) que las iteraciones necesarias pueden resumirse en una sola fila al activar y utilizar las referencias circulares en la hoja de cálculo de Excel,<sup>[166]</sup> de tal modo que se puede aplicar este método numérico para un amplio intervalo de condiciones de pH a valores de  $C_M$  y  $[L]$  fijos. Una ventaja adicional consiste en que el valor de  $C_M$  es comúnmente un buen estimador inicial, de tal modo que se puede hallar una raíz real para la ecuación 42 en tan solo unos segundos.

Finalmente, una vez que se obtiene el valor correspondiente de  $[M]$  al equilibrio para cada valor de pH, es posible evaluar las fracciones (o funciones de distribución),  $\varphi$ , de todas las especies con  $M$  en el sistema a partir de las siguientes

definiciones (ecuaciones 44 - 47) y del balance de masa (ecuación 40), donde el subíndice *poly* indica que se han considerado las reacciones de formación de complejos polinucleares:

$$\varphi_{M,poly} = \frac{[M]}{C_M} \quad (44)$$

$$\varphi_{ML_p(OH)_q} = \frac{[ML_p(OH)_q]}{C_M} \quad (45)$$

$$\varphi_{ML_xH_y} = \frac{[ML_xH_y]}{C_M} \quad (46)$$

$$\varphi_{M_m(OH)_n} = \frac{m[M_m(OH)_n]}{C_M} \quad (47)$$

Por lo tanto, se obtiene que:

$$\varphi_{ML_p(OH)_q} = \varphi_{M,poly} \beta_{1,p,q}^{M/L/OH} [L]^p [OH]^q \quad (48)$$

$$\varphi_{ML_xH_y} = \varphi_{M,poly} \beta_{1,x,y}^{M/L/H} [L]^x [H]^y \quad (49)$$

$$\varphi_{M_m(OH)_n} = m \varphi_{M,poly} \beta_{m,n}^{M/OH} [M]^{m-1} [OH]^n \quad (50)$$

El diagrama de distribución es una representación gráfica de la variación de estas fracciones en función del pH,<sup>[167]</sup> de tal manera que es posible seguir la especiación del sistema para valores definidos de  $C_M$  y  $[L]$ .

En un sistema donde todos los equilibrios mencionados hasta ahora son considerados como reacciones colaterales de  $M$  (por ejemplo, si la reacción de titulación de  $M$  con un agente quelante  $X$  es la reacción principal), se puede definir el término  $[M']$  como la suma de las concentraciones de todas las formas de  $M$  en disolución no complejadas con  $X$ , lo cual incluye al ion metálico libre y a todos los complejos de  $M$  con  $L$  u  $OH$ . Posteriormente, si se establece de acuerdo con la definición de Ringbom del *coeficiente de reacción colateral*,<sup>[39]</sup> que el coeficiente de reacción colateral de  $M$  respecto a  $OH$  y  $L$ ,  $\alpha_{M(OH,L,poly)}$ , es igual a:

$$\alpha_{M(OH,L,poly)} = \frac{[M']}{[M]} \quad (51)$$

Donde el término *poly* en el subíndice de  $\alpha$  indica que la formación de complejos polinucleares y mononucleares con ligantes mixtos han sido consideradas como reacciones secundarias de  $M$ .

Entonces, al intercambiar el término  $C_M$  por  $[M']$  en las ecuaciones 44 - 47 (convirtiendo así  $\varphi_{M,poly}$  en la fracción de  $M$  libre del total de  $M$  no complejado con  $X$ ), la comparación de las ecuaciones 44 y 51 resulta en:

$$\alpha_{M(OH,L,poly)} = (\varphi_{M,poly})^{-1} \quad (52)$$

La ecuación 52 implica que  $\alpha_{M(OH,L,poly)} \geq 1$ , donde un valor de 1 indica la ausencia o un efecto no significativo de las reacciones colaterales, mientras que a mayor valor de  $\alpha_{M(OH,L,poly)}$ , mayor será el grado de transformación de  $M$  en los productos de sus reacciones colaterales.

Evidentemente, podrían considerarse los complejos formados como producto de las reacciones colaterales de  $M$  con otros ligantes presentes en el medio si se incluyen dentro del balance de masa (ecuación 40), sin cambiar significativamente el algoritmo de cálculo y haciendo posible la especiación del sistema bajo condiciones experimentales de amortiguamiento múltiple.

En los casos donde los equilibrios de formación de complejos polinucleares pueden pasarse por alto (por ejemplo, cuando no hay disponibles datos al respecto o bien en disoluciones muy diluidas), la función de distribución  $\varphi_{M,poly}$  se convierte simplemente en  $\varphi_M$  y es independiente de la concentración analítica del ion metálico:

$$\varphi_M = \left\{ \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^j \beta_{1,p,q}^{M/L/OH} [L]^p [OH]^q + \sum_{x=1}^w \sum_{y=1}^z \beta_{1,x,y}^{M/L/H} [L]^x [H]^y \right\}^{-1} \quad (53)$$

También, si el ligante  $L$  presenta reacciones de protonación como las siguientes:



Donde  $d \in \{1, \dots, f\}$  y las constantes de formación global,  $\beta_d^{L/H}$ , corresponden a:

$$\beta_d^{L/H} = \frac{[H_dL]}{[L][H]^d} \quad (54)$$

Es posible establecer una concentración amortiguada del ligante no complejoado con  $M$ ,  $L'$ , de tal manera que el balance de masa correspondiente a  $L'$  resulta en:

$$[L'] = [L]\alpha_{L(H)} \quad (55)$$

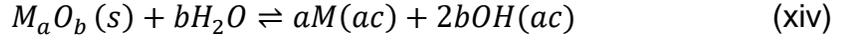
Donde  $\alpha_{L(H)}$  es el coeficiente de reacción colateral de Ringbom para el ligante, mismo que puede calcularse del siguiente modo:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \sum_{d=1}^f \beta_d^{L/H} [H]^d \quad (56)$$

También es importante reconocer que en presencia de un gran exceso de  $L$  respecto a  $M$  ( $C_L \gg C_M$ ), resulta que  $C_L \cong [L']$ . El valor de  $[L]$  necesario para resolver la ecuación 42 depende entonces de los valores fijados para el pH y  $[L']$ .

### VII.1.2. Especiación en sistemas que involucran reacciones de precipitación

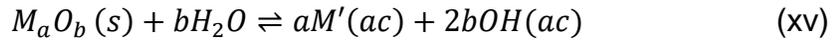
Para este caso, considérese el conjunto de equilibrios mencionados anteriormente, además del siguiente en una disolución saturada:



El equilibrio de solubilidad del óxido  $M_aO_b(s)$  posee una constante de equilibrio,  $K_s$ , igual a:

$$K_s = [M]^a [OH]^{2b} \quad (57)$$

Ahora, utilizando el concepto de solubilidad condicional de Trémillon,<sup>[168]</sup> se puede escribir el equilibrio condicional de solubilidad:



Con un producto de solubilidad condicional equivalente a:

$$K'_s = [M']^a [OH]^{2b} \quad (58)$$

Aquí,  $M'$  se define como el conjunto de todas las formas químicas de  $M$  en disolución, por lo que se puede escribir lo siguiente:

$$[M'] = \sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^{jp} [ML_p(OH)_q] + \sum_{x=1}^w \sum_{y=1}^{zx} [ML_xH_y] + \sum_{m=2}^k \sum_{n=1}^{lm} m [M_m(OH)_n] \quad (59)$$

De acuerdo con la definición de  $\alpha_{M(OH,L,poly)}$  (ecuación 51), se tiene que:

$$[M'] = \alpha_{M(OH,L,poly)} [M] \quad (60)$$

Así, al reemplazar la expresión anterior en la ecuación 58, se obtiene que:

$$K'_s = K_s \alpha_{M(OH,L,poly)}^a \quad (61)$$

Es posible también referirse al término  $[M']$  como la solubilidad condicional de  $M$ ,  $S'_M$ . Por lo tanto, y de acuerdo con las ecuaciones 58 y 61, es posible calcular  $S'_M$  del siguiente modo:

$$S'_M = \alpha \sqrt{\frac{K_s}{[OH]^{2b}}} \alpha_{M(OH,L,poly)} \quad (62)$$

La ecuación anterior implica que, para disoluciones saturadas (en presencia de  $M_aO_b(s)$ ), es posible calcular la cantidad total de  $M$  en disolución como  $S'_M$  para valores fijos de pH,  $C_M$  y  $[L']$ . Sin embargo, la expresión 62 no considera las condiciones donde la disolución no está saturada, haciendo necesaria una corrección para asegurar que el valor de  $S'_M$  sea igual al de  $C_M$  cuando no haya precipitado. Entonces, se define un valor *corregido* para  $S'_M$ ,  $S'_{M,corr}$ , como sigue:

$$S'_{M,corr} = \begin{cases} S'_M & \text{si } S'_M < C_M \\ C_M & \text{si } S'_M \geq C_M \end{cases} \quad (63)$$

Esta función definida por intervalos puede evaluarse fácilmente en una hoja de cálculo, por ejemplo, con ayuda de la función condicional SI de Excel.

Entonces, un balance de masa apropiado que considere todas las especies solubles y escasamente solubles de  $M$ , conduce a la siguiente expresión para la fracción del sólido  $M_aO_b(s)$ ,  $\varphi_s$ , en el sistema:

$$\varphi_s = 1 - \frac{S'_{M,corr}}{C_M} \quad (64)$$

La expresión anterior indica que, en una disolución no saturada, donde  $S'_{M,corr}$  es igual a  $C_M$ ,  $\varphi_s$  es igual a cero. También, con el mismo razonamiento, se puede establecer que la fracción de  $M$  libre en una disolución saturada o no saturada,  $\varphi_{M,s}$ , es igual a:

$$\varphi_{M,s} = \frac{[M]}{\sum_{p=0}^i \sum_{q=0}^{jp} [ML_p(OH)_q] + \sum_{x=1}^w \sum_{y=1}^{zx} [ML_xH_y] + \sum_{m=2}^k \sum_{n=1}^{lm} m[M_m(OH)_n] + \left(1 - \frac{S'_{M,corr}}{C_M}\right)C_M} \quad (65)$$

O, al dividir el numerador y el denominador de la expresión 65 por  $[M]$ :

$$\varphi_{M,s} = \frac{1}{\alpha_{M(OH,L,poly)} + \left(1 - \frac{S'_{M,corr}}{C_M}\right) \frac{C_M}{[M]}} \quad (66)$$

Y, finalmente, al sustituir  $[M]$  en la expresión 66 en términos de la ecuación 57, se obtiene que:

$$\varphi_{M,s} = \frac{1}{\alpha_{M(OH,L,poly)} + \left(1 - \frac{S'_{M,corr}}{C_M}\right) C_M \sqrt[2b]{\frac{[OH]^{2b}}{K_s}}} \quad (67)$$

Por lo tanto, las funciones de distribución para los complejos solubles de  $M$  se evalúan como se indica a continuación:

$$\varphi_{ML_p(OH)_q} = \varphi_{M,s} \beta_{1,p,q}^{M/L/OH} [L]^p [OH]^q \quad (68)$$

$$\varphi_{ML_xH_y} = \varphi_{M,s} \beta_{1,x,y}^{M/L/H} [L]^x [H]^y \quad (69)$$

$$\varphi_{M_m(OH)_n} = m \varphi_{M,s} \beta_{m,n}^{M/OH} [M]^{m-1} [OH]^n \quad (70)$$

Las expresiones 64 y 67 - 70 permiten construir diagramas de distribución que muestren la especiación de disoluciones saturadas o no en función del pH y para valores fijos de  $C_M$  y  $[L']$ .

Nuevamente, es posible extender el concepto de coeficiente de reacción colateral de Ringbom al considerar el caso en que todos los equilibrios mencionados hasta el momento consisten en reacciones colaterales de  $M$  (por ejemplo, la titulación de  $M$  con el agente quelante  $X$  es la reacción principal). Por lo tanto, se define al término  $[M']$  como la suma de las concentraciones de todas las formas químicas de  $M$  como un sólido o en disolución, pero no complejadas con el ligante  $X$ , por ejemplo, como la especie  $M_aO_b(s)$ , como el ion  $M$  libre o sus complejos solubles con  $L$  u  $OH$ . Posteriormente, se establece también de acuerdo con la definición de Ringbom, que el coeficiente de reacción colateral de  $M$  respecto a  $OH$  y  $L$  en una disolución saturada o no,  $\alpha_{M(OH,L,poly,s)}$ , es igual a:

$$\alpha_{M(OH,L,poly,s)} = \frac{[M']}{[M]} \quad (71)$$

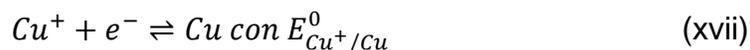
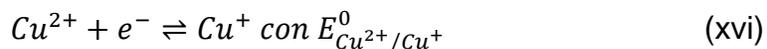
Entonces, al intercambiar el término  $C_M$  por el de  $[M']$  en las expresiones 65 - 67 (convirtiendo así  $\varphi_{M,s}$  en la fracción de  $M$  libre no complejoado con  $X$  en una disolución saturada o no), la comparación de las ecuaciones 65 y 71 resulta en:

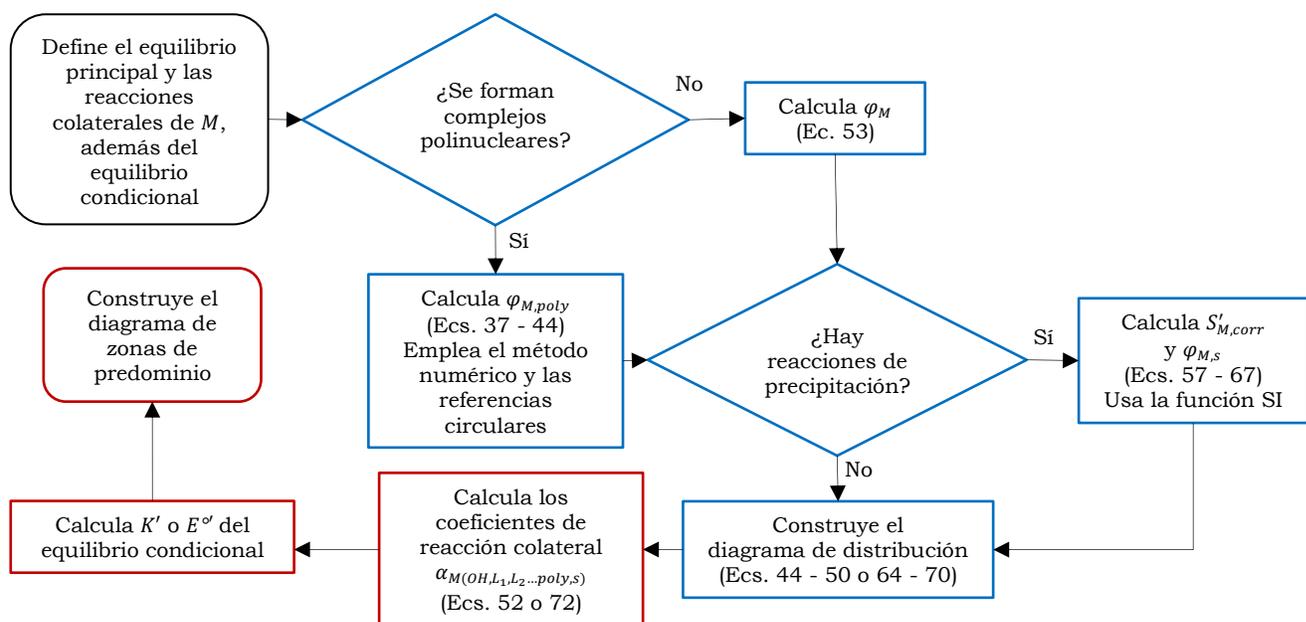
$$\alpha_{M(OH,L,poly,s)} = (\varphi_{M,s})^{-1} \quad (72)$$

### VII.1.3. Ejemplo de aplicación para la construcción de los diagramas de distribución y de zonas de predominio

La metodología para la construcción de los diagramas de equilibrio utilizando las estrategias y expresiones discutidas en las secciones previas, se puede resumir en el algoritmo descrito en el esquema 1. Para fines de distinción se hará referencia a la metodología descrita en el esquema 1 como "Coeficientes de Ringbom Extendidos" y se abreviará como metodología CRE.

Ahora, a modo de ejemplo, considere las siguientes propiedades redox del cobre:





Esquema 1. Algoritmo utilizado para la construcción de los diagramas de distribución y de zonas de predominio, considerando equilibrios ácido-base, de precipitación y de formación de complejos mono y polinucleares con uno o varios ligantes, como reacciones colaterales. Los pasos simbolizados con recuadros azules utilizan datos de las reacciones secundarias, mientras que los pasos simbolizados con recuadros rojos utilizan datos tanto del equilibrio principal como de las reacciones colaterales.

Donde las ecuaciones de Nernst a 25 °C correspondientes a cada sistema redox son:

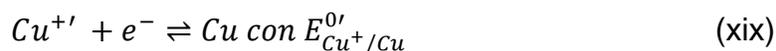
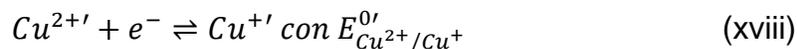
$$E = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0.06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \quad (73)$$

$$E = E_{Cu^+/Cu}^{0*} + 0.06 \log [Cu^+] \quad (74)$$

En las ecuaciones anteriores,  $E_{Cu^+/Cu}^{0*}$  representa el potencial del par redox  $Cu^+/Cu$  fuera de condiciones estándar (véanse los anexos) y puede ser calculado para una determinada concentración analítica de cobre,  $C_{Cu}$ , como:

$$E_{Cu^+/Cu}^{0*} = E_{Cu^+/Cu}^0 + 0.06 \log C_{Cu} \quad (75)$$

Luego, si también se considera que las especies  $Cu^{2+}$  y  $Cu^+$  pueden sufrir múltiples reacciones colaterales (formación de complejos con ligantes mixtos, formación de complejos polinucleares y reacciones de precipitación), se definen los siguientes equilibrios redox condicionales:



Donde las especies  $Cu^{2+'}$  y  $Cu^{+'}$  representan todas las formas químicas en las que el cobre puede existir en los estados de oxidación (II) y (I), respectivamente. También, es posible escribir las ecuaciones de Nernst correspondientes para los equilibrios redox condicionales:

$$E = E_{Cu^{2+'}/Cu^{+'}}^{0'} + 0.06 \log \frac{[Cu^{2+'}]}{[Cu^{+'}]} \quad (76)$$

$$E = E_{Cu^{+'}/Cu}^{0'} + 0.06 \log [Cu^{+'}] \quad (77)$$

Posteriormente, si se toman en cuenta las siguientes definiciones del coeficiente de reacción secundaria para  $Cu^{2+}$  y  $Cu^{+}$ :

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{[Cu^{2+'}]}{[Cu^{2+}]} \quad (78)$$

$$\alpha_{Cu^{+}} = \frac{[Cu^{+'}]}{[Cu^{+}]} \quad (79)$$

Y después se combinan las ecuaciones de Nernst 73 - 74 y 76 - 77 con las expresiones 78 - 79, se obtiene que:

$$E_{Cu^{2+'}/Cu^{+'}}^{0'} = E_{Cu^{2+}/Cu^{+}}^{0} + 0.06 \log \frac{\alpha_{Cu^{+}}}{\alpha_{Cu^{2+}}} \quad (80)$$

$$E_{Cu^{+'}/Cu}^{0'} = E_{Cu^{+}/Cu}^{0*} + 0.06 \log \frac{1}{\alpha_{Cu^{+}}} \quad (81)$$

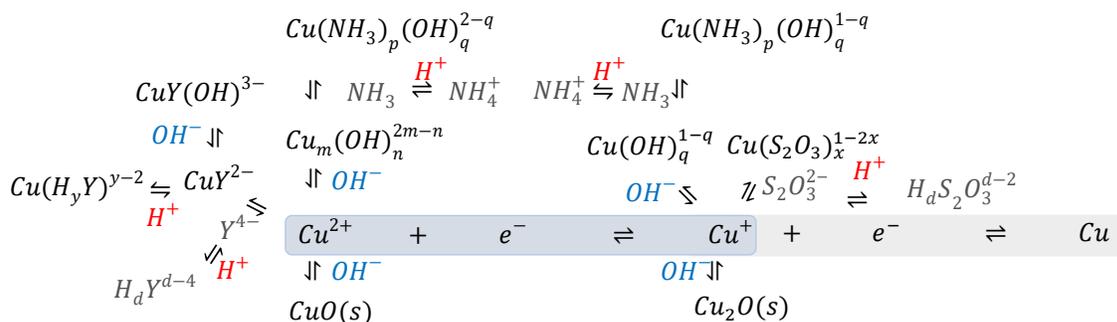
Las ecuaciones 80 y 81 revelan el efecto de las reacciones colaterales sobre el desplazamiento de los equilibrios redox xvi - xvii. En este sentido, un gráfico de  $E^{0'}$  vs  $pH$  debería mostrar la variación de la fuerza relativa de los agentes oxidantes y reductores, así como las zonas de estabilidad de los anfolitos redox ( $Cu^{+'}$ ). Para el intervalo de  $pH$  donde la especie  $Cu^{+'}$  dismuta, se debe corregir el diagrama reemplazando las líneas para  $E_{Cu^{2+'}/Cu^{+'}}^{0'}$  y  $E_{Cu^{+'}/Cu}^{0'}$  con el potencial condicional de un nuevo par redox ( $E_{Cu^{2+}/Cu}^{0'}$ ), consistiendo este último del par de especies que se forman como productos en la reacción de dismutación. Con un razonamiento similar al aplicado hasta ahora, se encuentra que:

$$E_{Cu^{2+'}/Cu}^{0'} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{0*} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{\alpha_{Cu^{2+}}} \quad (82)$$

Donde  $E_{Cu^{2+}/Cu}^{0*}$  es el potencial redox correspondiente al par  $Cu^{2+}/Cu$  fuera de condiciones estándar, que puede ser calculado fácilmente por la combinación de las ecuaciones de Nernst 73 y 74 como:

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^{0*} = \frac{E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + E_{Cu^+/Cu}^{0*}}{2} \quad (83)$$

Ahora, si se considera que los agentes oxidantes predominan cuando  $E > E^{0'}$  y los reductores siempre que  $E < E^{0'}$ , entonces, al convertir el eje y del gráfico  $E^{0'}$  vs  $pH$  en una escala de potencial redox ( $E$ ) se obtiene un diagrama de Pourbaix, un diagrama de zonas de predominio ampliamente conocido y utilizado.<sup>[169]</sup> Las disoluciones de Cu(II) y Cu(I) en presencia de amoníaco, tiosulfato y en algunos casos EDTA, son utilizadas como medio lixivante para la plata.<sup>[170]</sup> En un medio de composición tan compleja se vuelve relevante conocer la especiación del Cu(II) y Cu(I) para entender además cómo determinadas condiciones experimentales afectan las propiedades redox del sistema del cobre. Ahora bien, considérese que el  $Cu^{2+}$  forma complejos polinucleares con el ion hidroxilo, así como también complejos mononucleares individuales y mixtos con el ion hidroxilo y el amoníaco, además de complejos mixtos con el protón o el ion hidroxilo y EDTA. Adicionalmente, el Cu(II) puede precipitar como  $CuO(s)$ . Por otra parte, tómesese en cuenta que el  $Cu^+$  forma solo complejos mononucleares individuales y mixtos con el ion hidroxilo y el amoníaco, así como complejos con el ion tiosulfato. Adicionalmente, el Cu(I) puede precipitar como  $Cu_2O(s)$ . Así, al tomar en cuenta los equilibrios redox xvi y xvii como las reacciones principales, todas las reacciones de formación de complejos y precipitación del  $Cu^{2+}$  y  $Cu^+$ , además de las reacciones de protonación del amoníaco, tiosulfato y EDTA, serán consideradas como equilibrios colaterales (véase el esquema 2).



Esquema 2. Conjunto de equilibrios simultáneos considerados en presencia de cobre, amoníaco, tiosulfato y EDTA en medio acuoso. En este caso los equilibrios redox son considerados las reacciones principales, mientras que el resto de los equilibrios son tomados en cuenta como reacciones colaterales.

En la tabla 9 (véanse los anexos) se encuentran los valores de las constantes de equilibrio considerados para evaluar  $\alpha_{Cu^{2+}(OH,NH_3,EDTA,poly,s)}$  y  $\alpha_{Cu^+(OH,NH_3,S_2O_3,s)}$  de acuerdo con el método descrito en las secciones anteriores. Para ilustrar la influencia de todas las variables bajo estudio, así como el efecto de los diferentes equilibrios involucrados en la especiación del cobre, se han escogido las condiciones experimentales de la tabla 4 para construir los diagramas de distribución y de zonas de predominio correspondientes (figura 22 y figura 23, respectivamente).

En dichas figuras se pueden observar cambios significativos en la especiación dependiendo de las condiciones experimentales. Por ejemplo, la figura 22A muestra el predominio de especies polinucleares del Cu(II) en un amplio intervalo de pH. Sin embargo, cuando se considera el equilibrio de precipitación del  $CuO(s)$ , su baja solubilidad resulta en que la formación de especies polinucleares prácticamente no ocurre (ver figura 22B). Por otra parte, la figura 22C revela la coexistencia de una fase sólida con una gran variedad de complejos solubles con ligantes individuales o mixtos, así como también muestra que la combinación e interacción de diferentes tipos de equilibrios químicos hace posible el predominio de una fase sólida bajo diferentes condiciones de pH. En la misma figura se puede observar también que, en la transición de condiciones de no saturación a saturación de la disolución, o viceversa (el precipitado aparece o se disuelve por completo, respectivamente), se observa un cambio abrupto en la concavidad de la curva que representa a la fracción de cada especie. Esta característica es simplemente una consecuencia de la ausencia o presencia de la fase sólida. Los diagramas calculados con el programa de computadora MEDUSA<sup>[171]</sup> presentan la misma característica para sistemas que involucran fases sólidas. Adicionalmente, la figura 22 muestra la competición de diferentes ligantes para formar complejos con el ion metálico, así como en la figura 23 se observa el efecto de estabilización para estados de oxidación específicos cuando la formación de complejos o las reacciones de precipitación se encuentran favorecidas.

Tabla 4. Condiciones experimentales para diferentes medios bajo amortiguamiento múltiple.

Caso	$C_{Cu}$ (mol L <sup>-1</sup> )	[NH <sub>3</sub> '] (mol L <sup>-1</sup> )	[S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> '] (mol L <sup>-1</sup> )	[EDTA'] (mol L <sup>-1</sup> )
A*	0.01	0	0	0
B	0.01	0	0	0
C	0.001	0.6	0	0
D	0.001	0.6	0.1	0
E	0.001	0.6	0.1	0.02

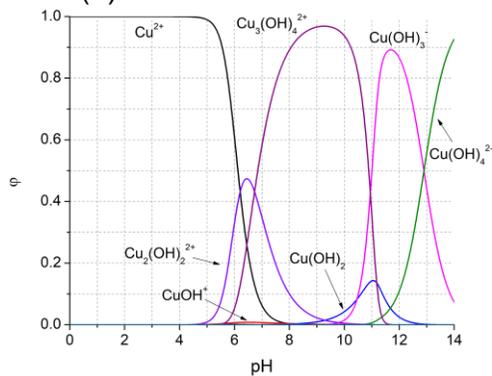
\*En este caso se omite el equilibrio de precipitación de CuO(s) para fines ilustrativos.

Los diagramas mostrados en las figuras 22 y 23 fueron calculados con la metodología CRE y son iguales a los construidos con el programa de computadora MEDUSA (véanse los anexos) utilizando los mismos valores de constantes de equilibrio para las condiciones experimentales A-E. Aunque no se muestra aquí, la suma del cuadrado de los residuos en el intervalo de  $0 \leq pH \leq 14$  para cada función de distribución calculada con ambos métodos es despreciable, tal que  $[\sum_{pH=0}^{pH=14} (\varphi_{MEDUSA} - \varphi_{CRE})^2] < 10^{-4}$  en todos los casos (A-E), por lo que se puede concluir que ambos métodos otorgan prácticamente los mismos resultados cuando existe un exceso de concentración de los ligantes.

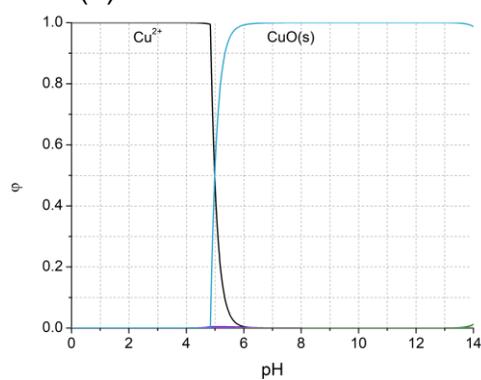
Es importante mencionar que los diagramas de distribución del programa de computadora MEDUSA son construidos con la aplicación SED, la cual usa el algoritmo SOLGASWATER, basado en el método de minimización de la energía libre,<sup>[172]</sup> mientras que la metodología CRE aquí desarrollada y descrita se basa en la aplicación de la ley de acción de masas y el uso de los balances de masa.

De acuerdo con lo anterior, se puede considerar que los resultados obtenidos con la metodología CRE son válidos, por lo que todos los diagramas *E vs pH* que se muestran posteriormente en este trabajo han sido construidos con esta metodología, salvo que se indique lo contrario.

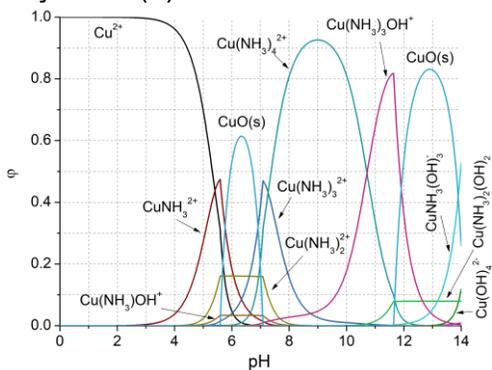
A-Cu(II)



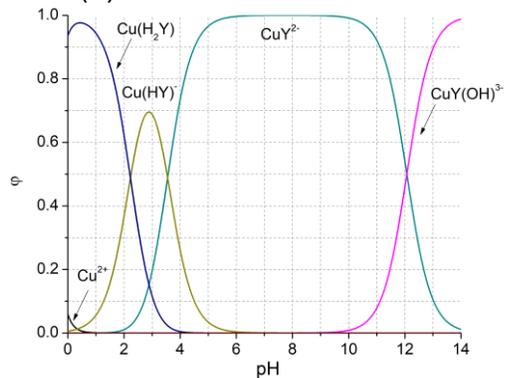
B-Cu(II)



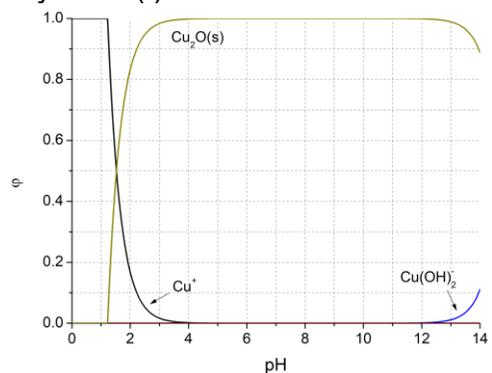
C y D-Cu(II)



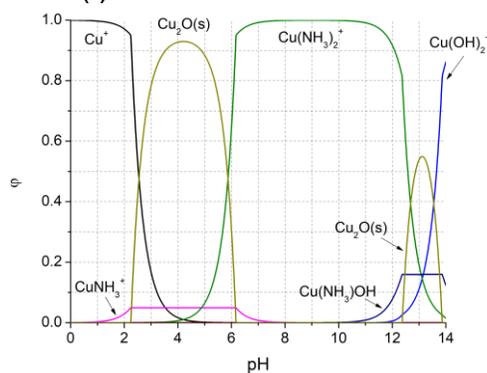
E-Cu(II)



A y B-Cu(I)



C-Cu(I)



D y E-Cu(I)

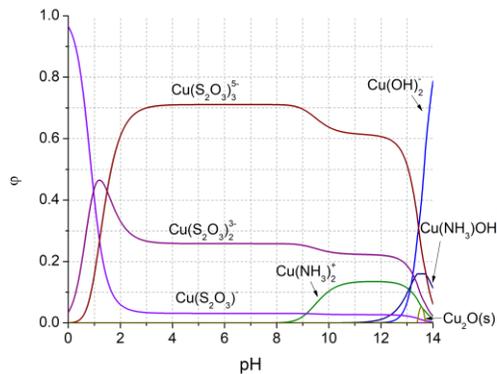


Figura 22. Diagramas de distribución del Cu(II) y Cu(I) construidos con la metodología CRE bajo las diferentes condiciones experimentales descritas en la Tabla 4.

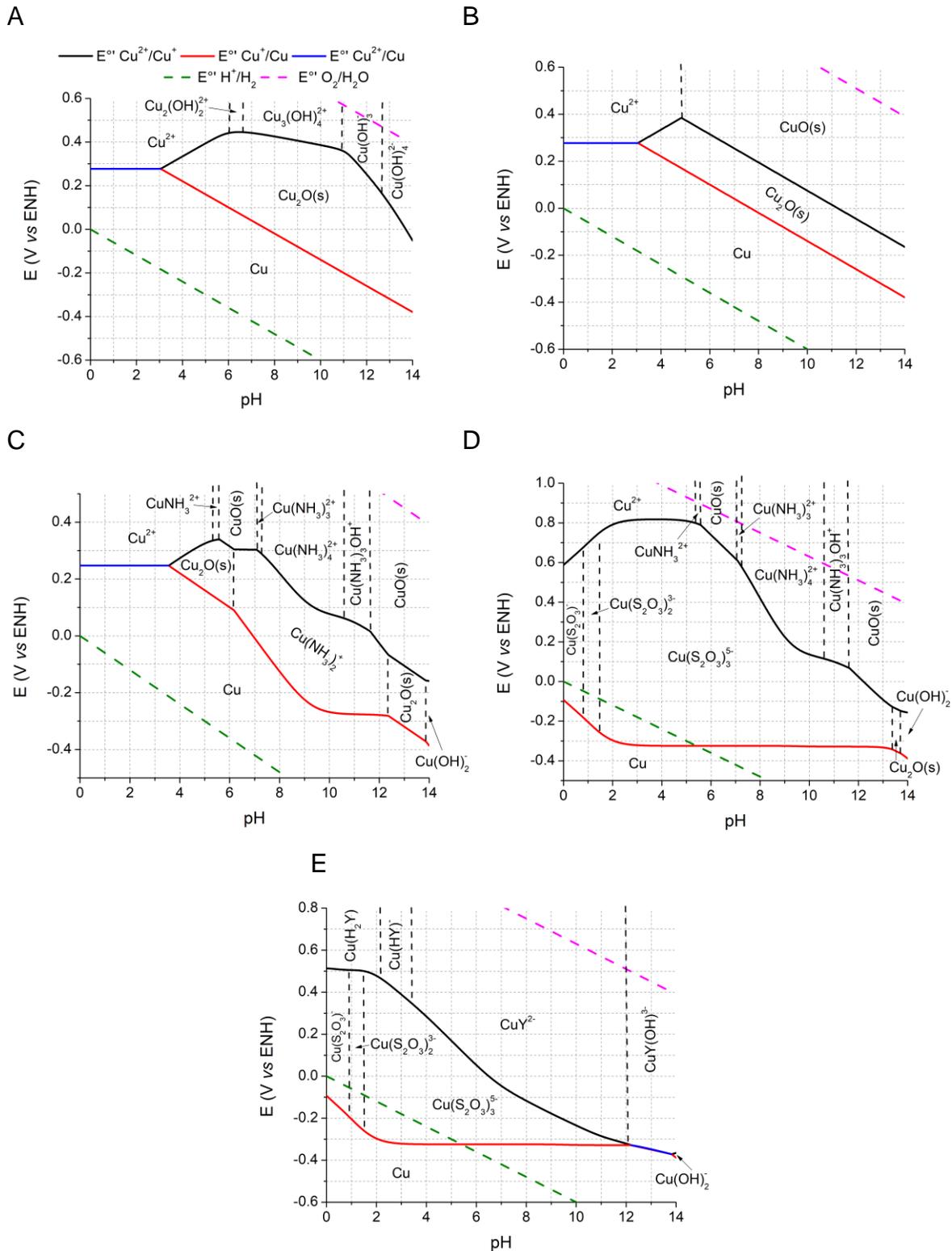


Figura 23. Diagramas de zonas de predominio,  $E$  vs  $\text{pH}$ , para el sistema redox  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}$  construidos con la metodología CRE bajo las diferentes condiciones experimentales descritas en la Tabla 4. Las líneas discontinuas color oliva y magenta delimitan la región de estabilidad termodinámica del agua.

#### VII.1.4. Conclusiones

- Se desarrolló una metodología de cálculo sencilla, denominada metodología CRE (Coeficientes de Ringbom Extendidos), que permite realizar la especiación de sistemas donde ocurren, de manera simultánea, equilibrios ácido-base, de precipitación y de formación de complejos mono o polinucleares con uno o varios ligantes.
- Como su nombre lo indica, esta metodología permitió extender el concepto de *coeficiente de reacción colateral* de Ringbom, de tal modo que hizo posible estudiar el efecto de todo el conjunto de equilibrios antes mencionados sobre el desplazamiento de otros equilibrios de interés (por ejemplo, equilibrios redox) denominados *equilibrios principales*, bajo condiciones de amortiguamiento múltiple.
- Los diagramas de equilibrio obtenidos (de distribución y de zonas de predominio) con esta metodología son similares a los que se pueden construir con el programa de computadora MEDUSA a partir de un algoritmo distinto, basado en la minimización de energía libre. Esto siempre y cuando se trabaje en condiciones de exceso de ligante respecto a la cantidad presente de ion metálico ( $C_L \gg C_M$ ).
- La metodología desarrollada en este trabajo consiste en una herramienta útil que permite realizar predicciones termodinámicas precisas sobre las propiedades redox de sistemas con una composición compleja. Las aplicaciones son vastas y comprenden la identificación de las condiciones apropiadas del medio para la lixiviación, pasivación o electrodeposición de metales y óxidos metálicos.
- El algoritmo de la metodología CRE no posee limitaciones en el número de equilibrios a considerar y permite su fácil adaptación y automatización en diferentes programas de computadora comerciales y lenguajes de programación de código abierto, como Excel y Python, respectivamente.

## VII.2. Electrodepósito de metales

### VII.2.1. Electrodepósito de Ag

Uno de los analitos de interés en el presente trabajo es el peróxido de hidrógeno, el cual posee una gran importancia desde el punto de vista biológico por la cantidad de procesos metabólicos en los que está involucrado y de los cuales puede considerarse como un indicador.<sup>[173]</sup> En el ámbito electroanalítico, la electrooxidación y electrorreducción de este compuesto pueden estudiarse fácilmente, dependiendo de las condiciones del medio y del material utilizado como electrodo de trabajo. En este sentido, es conocido que la Ag nanoestructurada posee propiedades electrocatalíticas para la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio acuoso a pH neutro,<sup>[174]</sup> razón por la cual decidió estudiarse la fabricación y desempeño de electrodos de Ag/GCE preparados a través de metodologías simples.

Las condiciones adecuadas para el electrodepósito de Ag sobre GCE se escogieron por medio de ensayos previos con la técnica de CV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio de  $\text{AgNO}_3$   $2 \text{ mmol L}^{-1}$  y  $\text{NaNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Debido a que existen reportes en la literatura acerca del uso de aditivos orgánicos y/o agentes complejantes del ion  $\text{Ag}^+$  para mejorar la adherencia y estabilidad mecánica de los depósitos de Ag,<sup>[175]</sup> estos ensayos se realizaron, para fines de comparación, en ausencia ( $\text{pH} = 6.1$ ) y presencia de EDTA  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 5.0$ ), como se muestra en la figura 24.

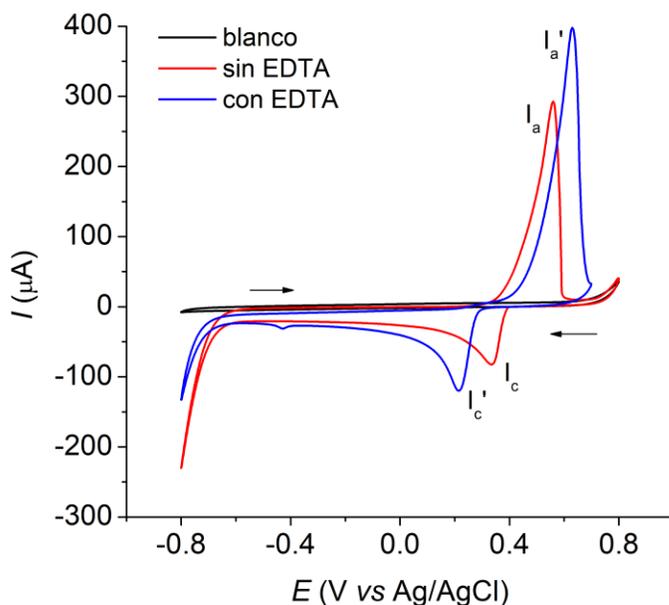
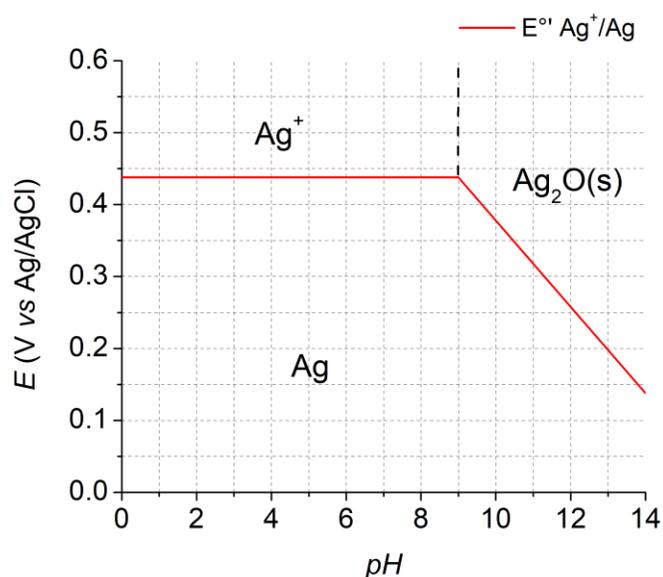


Figura 24. Voltamperometría cíclica de  $\text{AgNO}_3$   $2 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $\text{NaNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en presencia y ausencia de EDTA  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo: GCE.  $E_{\text{inicio}} = 0.7 \text{ V}$ , barrido inicial en sentido catódico.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

En las curvas de  $I$  vs  $E$  de la figura 24, durante el barrido catódico se observa la señal de reducción de  $\text{Ag(I)}$  a  $\text{Ag}$  en ausencia ( $I_c$ ) y presencia ( $I_c'$ ) de EDTA, con valores de  $E_p$  iguales a 0.34 y 0.22 V vs  $\text{Ag/AgCl}$ , respectivamente. En cambio, durante el barrido anódico se observa la señal de oxidación de  $\text{Ag}$  a  $\text{Ag(I)}$  en ausencia ( $I_a$ ) y presencia ( $I_a'$ ) de EDTA, con valores de  $E_p$  iguales a 0.56 y 0.64 V vs  $\text{Ag/AgCl}$ , respectivamente. Este comportamiento puede explicarse con ayuda de los diagramas  $E$  vs  $pH$  de la figura 25, pues aún en un medio ligeramente ácido ( $4.9 < pH < 6.5$ ), las especies  $\text{Ag}^+$  y  $\text{AgHY}^{3-}$  tienen asociados valores de potencial condicional ( $E^\circ'$ ) de reducción que difieren en alrededor de 20 a 70 mV.

A)



B)

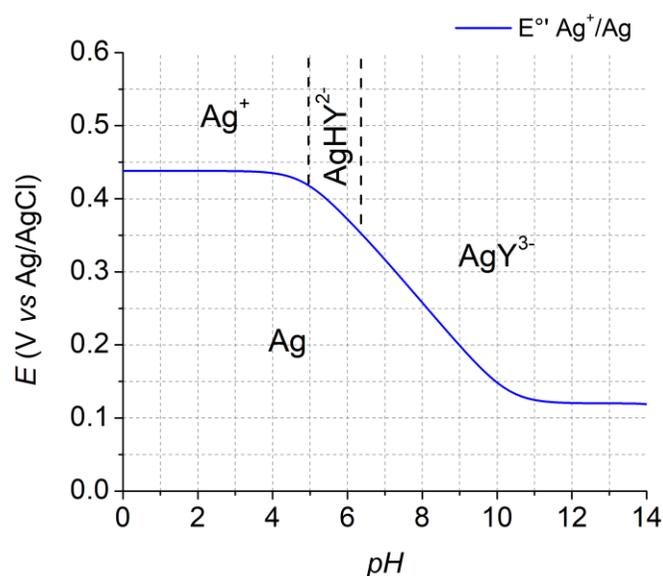


Figura 25. Diagramas  $E$  vs  $pH$  para el sistema  $\text{Ag(I)/Ag}$  a una concentración total 2 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ag}$  en disolución acuosa A) en ausencia y B) en presencia de EDTA 0.01 mol  $\text{L}^{-1}$ .

De acuerdo con lo anterior, la especiación de la Ag(I) puede representar una diferencia significativa para las propiedades del depósito de Ag por técnicas potencioestáticas, ya que en cada caso la interacción de la especie que se reduce ( $\text{Ag}^+$  o  $\text{AgY}^{3-}$ ) con la doble capa será diferente, pues tendrá una carga de signo distinto, así como también la rapidez de nucleación cambiará dependiendo del valor de  $E^\circ$  del par redox correspondiente y del potencial impuesto al electrodo de trabajo.

Por lo tanto, para llevar a cabo el electrodeposición de Ag por técnicas potencioestáticas en ausencia o presencia de EDTA, es necesario imponer un valor de potencial menor a 0.2 V. A fin de tener un mayor control sobre los procesos de nucleación y crecimiento y obtener así un depósito nanoestructurado, se utilizó la técnica de electrodeposición potencioestática por doble pulso (DPE, por sus siglas en inglés) con los siguientes parámetros:  $E_1 = -0.7$  V a  $t_1 = 0.15$  s y  $E_2 = -0.2$  V a  $t_2 = 60$  s en disoluciones de  $\text{AgNO}_3$  2 mmol L<sup>-1</sup> y  $\text{NaNO}_3$  0.1 mol L<sup>-1</sup>. Para fines de comparación, se llevó a cabo también el electrodeposición de Ag por la técnica de CV, realizando para ello 15 ciclos de barrido de potencial en el intervalo de -0.8 a 0.8 V a 100 mV s<sup>-1</sup>.

En la figura 26 se muestran los perfiles de  $I$  vs  $E$  e  $I$  vs  $t$  para el proceso de electrodeposición de Ag por las técnicas de CV y DPE, respectivamente. De acuerdo con la figura 26A, durante el proceso de electrodeposición por CV en ausencia de EDTA, se observan las señales  $I_c$  e  $I_a$ , correspondientes a los procesos de reducción de  $\text{Ag}^+$  y oxidación de Ag, respectivamente. La intensidad de corriente de ambas señales se incrementa conforme aumenta el número de ciclos de barrido de potencial hasta alcanzar un valor prácticamente constante, correspondiente a un estado estacionario. Por su parte, la figura 26B indica que la intensidad de corriente registrada en función del tiempo durante el proceso de electrodeposición de Ag por DPE es similar en ausencia y presencia de EDTA, por lo que se puede concluir que se deposita la misma cantidad de Ag sobre la superficie del electrodo de GCE. Cabe mencionar que la superficie del electrodo de Ag/GCE fabricado por la técnica de CV posee un aspecto gris opaco, mientras que la de los electrodos fabricados por medio de DPE es azul brillante, lo cual indica que existe una diferencia significativa en la morfología de los depósitos, dependiendo de la técnica utilizada para su fabricación.

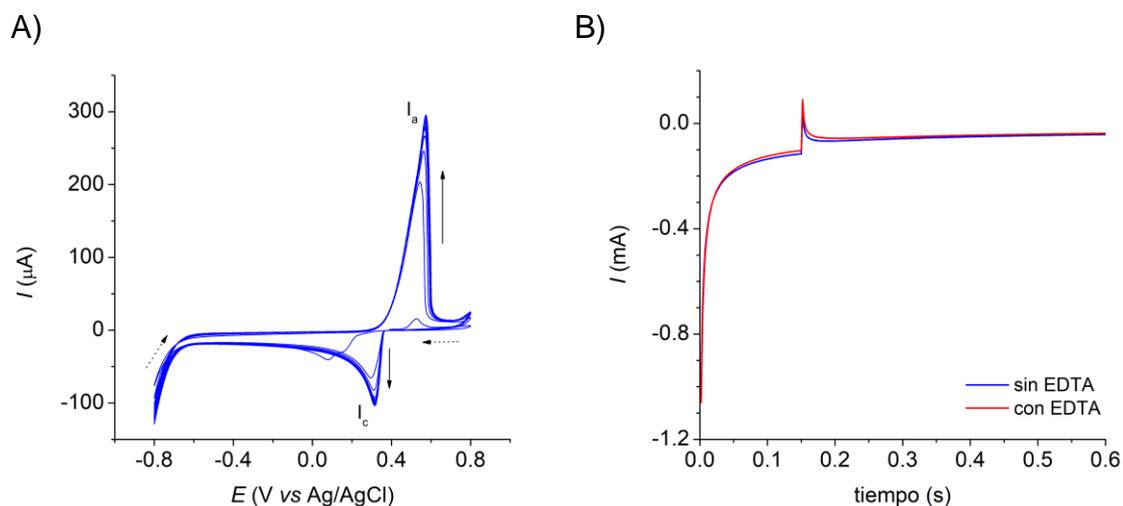


Figura 26. Perfiles de A)  $I$  vs  $E$  y B)  $I$  vs  $t$  para el proceso de electrodeposición de Ag sobre GCE por las técnicas de CV y DPE, respectivamente, en disoluciones de  $\text{AgNO}_3$   $2 \text{ mmol L}^{-1}$  y  $\text{NaNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia (color azul) y presencia (color rojo) de EDTA.

Posteriormente, se evaluó el desempeño de los electrodos de Ag/GCE preparados por ambas técnicas y en ausencia de EDTA respecto a la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando para ello la técnica de CV y disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  en PBS  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH}=7$ . Para fines de comparación se realizaron también mediciones con el electrodo de GCE. La figura 27 muestra que en todos los casos se observa una señal de reducción en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , salvo que esta se define mejor y posee un sobrepotencial más bajo con el electrodo de Ag/GCE fabricado por el método de DPE. Estos resultados confirman las propiedades catalíticas que posee la Ag sobre la electrorreducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En la figura 28A se muestran los resultados del estudio correspondiente a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mismos que indican que la corriente de pico ( $I_p$ ) para la señal de reducción observada es proporcional a la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El límite de detección obtenido a través de la curva de calibración asociada (figura 28B) fue de  $140 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Es importante señalar que, según las curvas de la figura 28A, el valor de  $E_p$  se desplaza ligeramente a valores más bajos conforme incrementa la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y además, la señal va adoptando al mismo tiempo una forma de meseta, lo cual podría representar un indicio de que existe una distribución amplia de tamaños de partícula de Ag sobre cada uno de los cuales ocurre la reducción a un  $E_p$  ligeramente distinto, hecho que se manifiesta conforme incrementa la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y cada uno de estos sitios se va saturando, o bien podría significar que

alguna de las especies involucradas en la reacción electroquímica reacciona con la Ag, de tal modo que la superficie de los depósitos va perdiendo su actividad electrocatalítica a medida que se realizan las adiciones de  $H_2O_2$ .

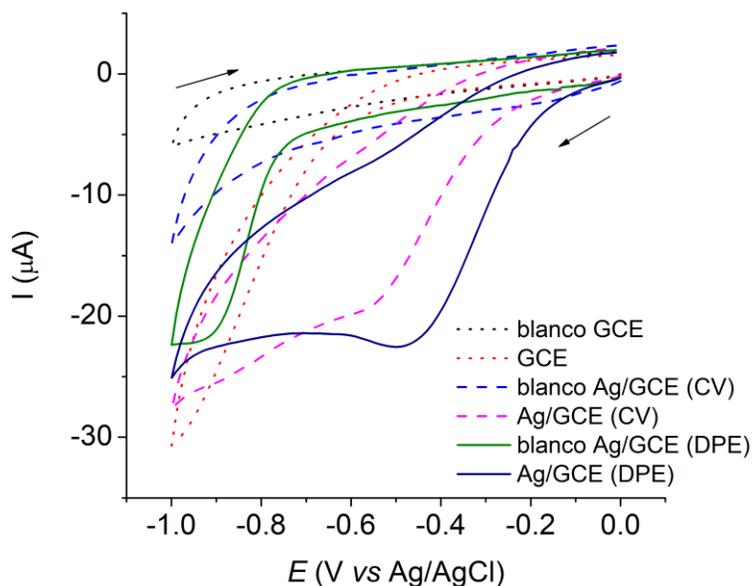


Figura 27. CV de  $H_2O_2$  1 mmol L<sup>-1</sup> en PBS 0.1 mol L<sup>-1</sup> a pH=7 con electrodos de GCE y Ag/GCE fabricados por las técnicas de CV y DPE,  $v=100$  mV s<sup>-1</sup>.

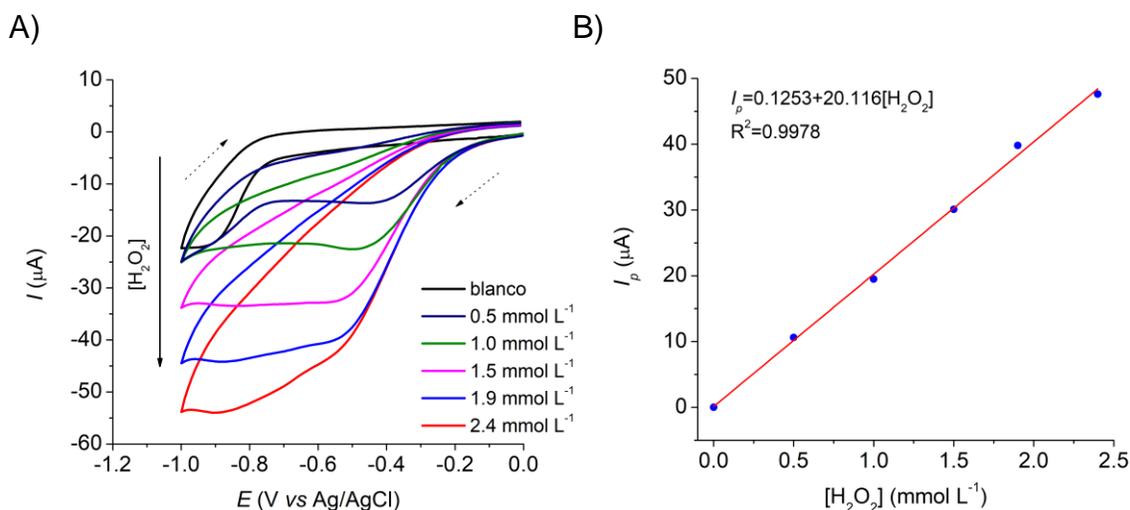


Figura 28. A) Voltamperometría cíclica de  $H_2O_2$  a diferentes concentraciones en PBS 0.1 mol L<sup>-1</sup> a pH=7,  $v=100$  mV s<sup>-1</sup>. B) Curva de calibración asociada. Electrodo de trabajo: Ag/GCE fabricado por la técnica de DPE en ausencia de EDTA.

Como evidencia adicional de que la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ag/GCE fabricados por la técnica de DPE en ausencia de EDTA se va perdiendo durante su uso, en la figura 29 se muestran las curvas de CV correspondientes al mismo electrodo en disoluciones de  $H_2O_2$  2.4 mmol L<sup>-1</sup> durante el primer y segundo

ciclos de uso. Como se mencionó anteriormente, la falta de estabilidad del electrodo de Ag/GCE podría ser química (debido a que la Ag reaccione con alguna especie presente en disolución antes o después de la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) o física (por ejemplo, como consecuencia de una pobre adherencia de los depósitos de Ag al sustrato de GCE).

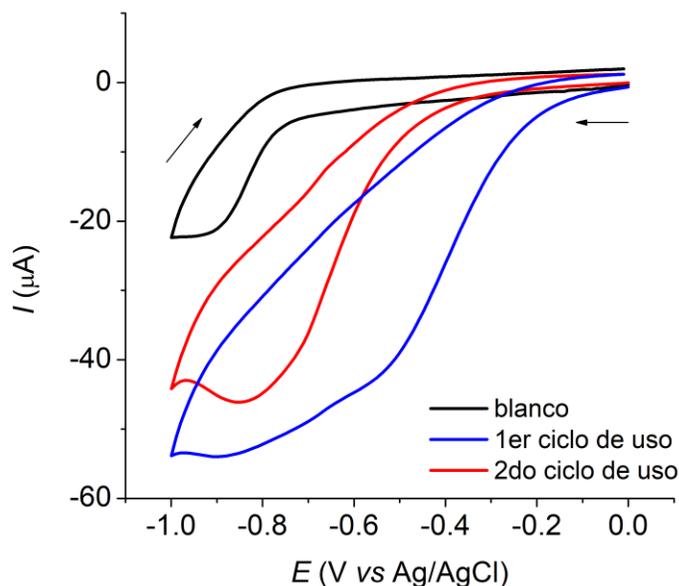
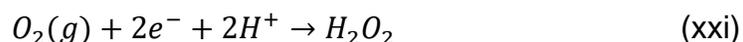


Figura 29. Voltamperometría cíclica en disoluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.4 mmol L<sup>-1</sup> y PBS 0.1 mol L<sup>-1</sup> a pH=7, para diferentes ciclos de uso del mismo electrodo. Electrodo de trabajo: Ag/GCE fabricado por la técnica de DPE en ausencia de EDTA.  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Con el fin de entender mejor los factores que influyen en el desempeño del electrodo de Ag/GCE fabricado por DPE, se llevaron a cabo experimentos de CV en disoluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> antes y después de purgar el O<sub>2</sub> de la disolución de trabajo. La figura 30 indica que el comportamiento del electrodo de Ag/GCE varía considerablemente entre una medición y otra si el electrodo fue utilizado en un medio con oxígeno. Además, es importante resaltar que la curva correspondiente al blanco para este experimento es muy similar a la de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.5 mmol L<sup>-1</sup> en un medio donde sí se ha purgado el O<sub>2</sub> previamente (ver figura 28A). Este último hecho podría explicarse a partir del mecanismo CE' propuesto por Cai *et. al.*,<sup>[176]</sup> para la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio neutro sobre nanoestructuras de Ag:



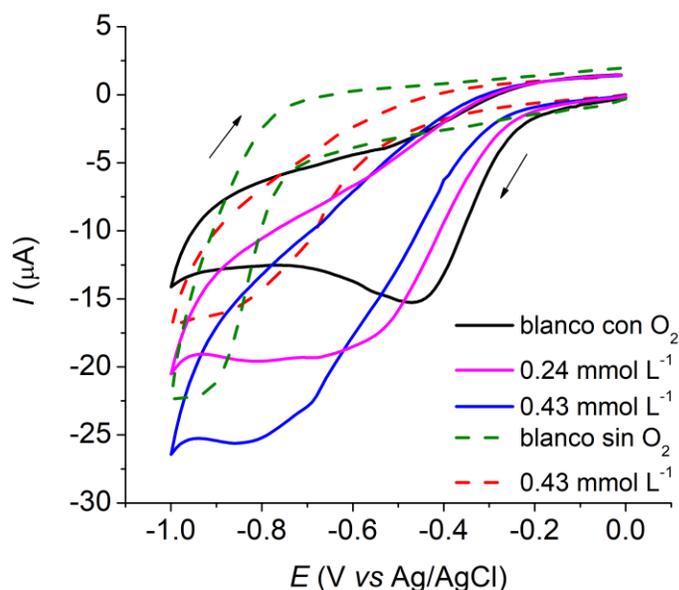


Figura 30. Voltamperometría cíclica a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en un medio de PBS  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 7$  antes (líneas sólidas) y después (líneas discontinuas) de purgar el  $\text{O}_2$  del sistema. Electrodo de trabajo: Ag/GCE fabricado por la técnica de DPE en ausencia de EDTA.  $E_{\text{inicio}} = 0 \text{ V}$ , barrido inicial en sentido catódico.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

El mecanismo anterior implica que invariablemente la especie  $\text{O}_2$  estará presente en las disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bajo las condiciones en que se detecta el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los electrodos de Ag/GCE (disolución acuosa de PBS  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 7$ ), los pares redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  poseen valores de  $E^\circ$  iguales a  $0.61$  y  $0.44 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , respectivamente, lo cual hace que la reacción redox de Ag con  $\text{O}_2$  se encuentre termodinámicamente favorecida. Por lo tanto, la cantidad de Ag presente en los electrodos de Ag/GCE debería disminuir después de utilizarlos para la detección de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta hipótesis se encuentra respaldada por estudios que reportan la disolución oxidativa de nanopartículas de Ag por acción del oxígeno disuelto en medio acuoso ácido y neutro.<sup>[177,178]</sup> Dichos estudios se han realizado con suspensiones de nanopartículas de Ag e indican que la rapidez de la reacción de oxidación depende de la concentración de las nanopartículas de Ag, de su tamaño, de la concentración de oxígeno disuelto, del pH del medio y de la temperatura. A modo de confirmar la hipótesis antes mencionada, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica con los electrodos de Ag/GCE preparados por la técnica de DPE en ausencia de EDTA, antes y después de su empleo en la detección de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un medio de PBS  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 7$ . La intensidad de corriente de la señal de oxidación de Ag ( $E_p = 0.59 \text{ V}$ ) de la figura 31, indica claramente que la cantidad

de Ag en el electrodo de Ag/GCE es significativamente menor después del primer ciclo de uso de estos electrodos en la detección de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio acuoso neutro. Al medir el área bajo la curva de las señales de oxidación correspondientes antes (34.2  $\mu\text{A V}$ ) y después (15.1  $\mu\text{A V}$ ) del primer ciclo de uso del electrodo de Ag/GCE se encuentra un porcentaje de pérdida del 55.8 % de la Ag depositada. Lo anterior representa una desventaja, pues afecta de manera importante la vida útil de este tipo de electrodos.

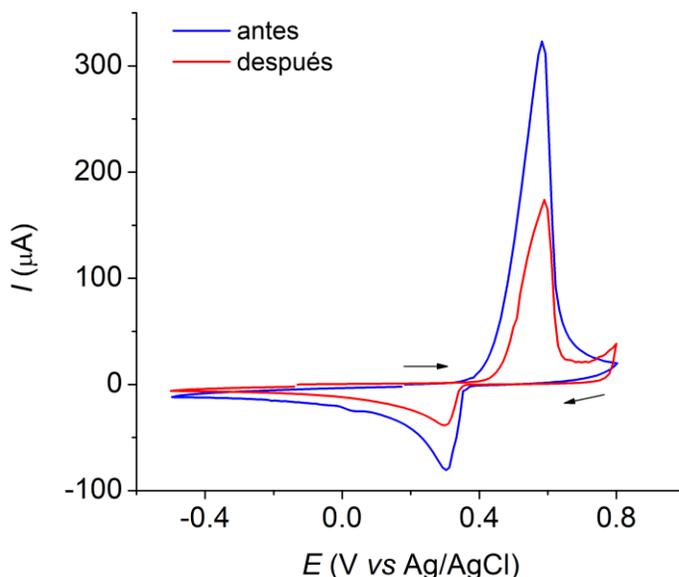


Figura 31. Voltamperometría cíclica en un medio de  $\text{NaNO}_3$  0.1 M para los electrodos de Ag/GCE (fabricados por la técnica de DPE en ausencia de EDTA), antes y después de ser utilizados para la detección de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $E_{\text{inicio}} = 0.18$  V, barrido inicial en sentido anódico.  $v = 100$   $\text{mV s}^{-1}$ .

Posteriormente, se estudió por voltamperometría cíclica el desempeño de los electrodos de Ag/GCE fabricados con la técnica de DPE en presencia de EDTA 0.01  $\text{mol L}^{-1}$ , respecto a la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En la figura 32 se muestran los resultados obtenidos para dicho estudio, donde se puede observar cómo el valor de  $E_p$  de la señal de reducción se desplaza desde - 0.5 hasta - 0.9 V conforme incrementa la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por lo tanto, se obtiene un comportamiento similar para los electrodos de Ag/GCE fabricados por la técnica de DPE en ausencia y presencia de EDTA, en cuanto a la pérdida del efecto electrocatalítico.

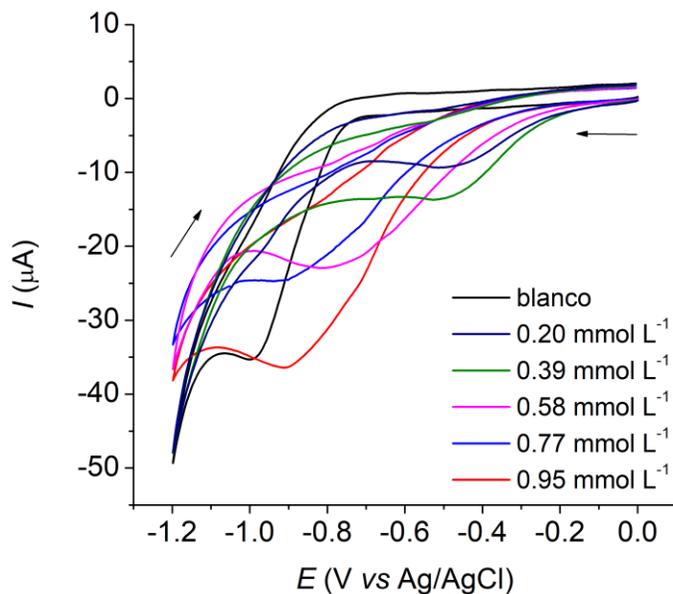


Figura 32. Voltamperometría cíclica a diferentes concentraciones de  $H_2O_2$  en un medio de PBS  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH}=7$ . Electrodo de trabajo: Ag/GCE fabricado por la técnica de DPE en presencia de EDTA.  $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para confirmar si, en este caso, la modificación en las propiedades del electrodo está relacionada con la pérdida de Ag de la superficie del electrodo, se obtuvieron las curvas por CV en un medio de  $\text{NaNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  para electrodos de Ag/GCE antes y después de ser utilizados en la detección de  $H_2O_2$ . En la figura 33 se observa que la intensidad de la corriente de pico para la señal de oxidación de Ag disminuye significativamente después de utilizarlo para la cuantificación de  $H_2O_2$ , en una proporción aún mayor que cuando el electrodo de Ag/GCE es preparado con la misma técnica, pero en ausencia de EDTA. El área bajo la curva de las señales de oxidación correspondientes antes ( $10 \mu\text{A V}$ ) y después ( $3.14 \mu\text{A V}$ ) del primer ciclo de uso del electrodo de Ag/GCE indica un porcentaje de pérdida del 68.6 % de la Ag depositada.

A partir de las evidencias anteriores, puede afirmarse que la estabilidad de los electrodos de Ag/GCE no mejora al incorporar en su proceso de preparación un medio complejante de  $\text{Ag}^+$ . Por el contrario, la superficie de este tipo de electrodos se alteró con mayor rapidez en comparación con la de los electrodos fabricados con la misma técnica, pero en ausencia de EDTA. Estos resultados parecen indicar que las partículas de Ag depositadas en presencia de EDTA fueron más pequeñas y por lo tanto más reactivas, ya que se oxidaron más fácilmente con el  $\text{O}_2$  generado durante las primeras mediciones de  $H_2O_2$ .

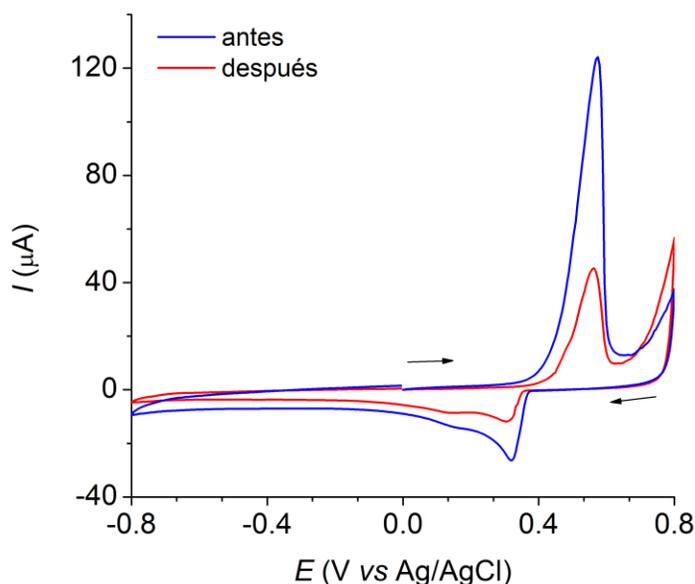


Figura 33. Voltamperometría cíclica en un medio de  $\text{NaNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  para los electrodos de Ag/GCE (fabricados por la técnica de DPE en presencia de EDTA) antes y después de ser utilizados para la detección de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $E_{\text{inicio}} = 0 \text{ V}$ , barrido inicial en sentido anódico.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### VII.2.2. Electrodeposición de Hg

La determinación selectiva de fructosa en presencia de otros azúcares reductores (por ejemplo, glucosa) es un análisis importante debido a la frecuencia con que se encuentran mezclas de este tipo de compuestos en diferentes matrices. Dicha determinación es posible con el electrodo de gota de mercurio según lo han reportado Preza de la Vega y Reyes-Salas.<sup>[151]</sup> En un intento por reproducir dicha determinación con cantidades menores de Hg se prepararon películas de mercurio sobre GCE.

Ahora bien, a fin de conocer las condiciones adecuadas para llevar a cabo el electrodeposición de Hg sobre la superficie de GCE, se realizaron estudios por CV en un medio de  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{HNO}_3$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia y presencia de  $\text{HgCl}_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , ya que en la literatura se encuentra reportado el depósito de películas de Hg en medio ácido.<sup>[179]</sup> Los resultados correspondientes a dicho estudio se muestran en la figura 34.

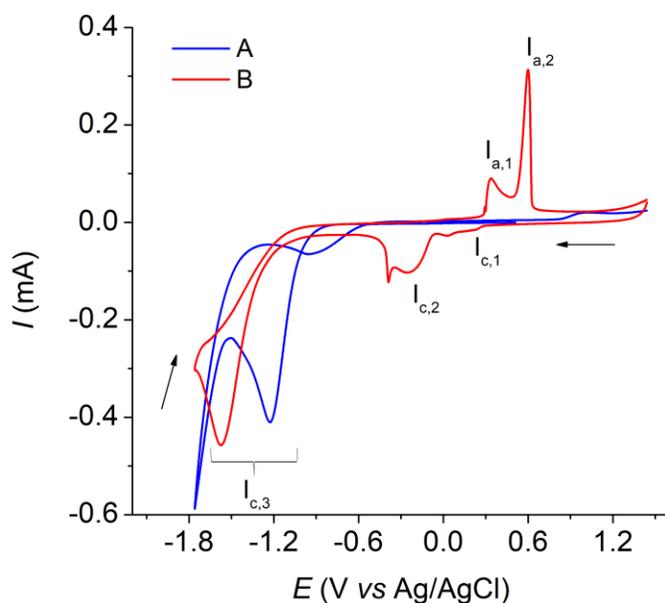


Figura 34. Voltamperometría cíclica en un medio de  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{HNO}_3$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia (A) y presencia (B) de  $\text{HgCl}_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo: GCE.  $E_{\text{inicio}} = 0.51 \text{ V}$ , barrido inicial en sentido catódico  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

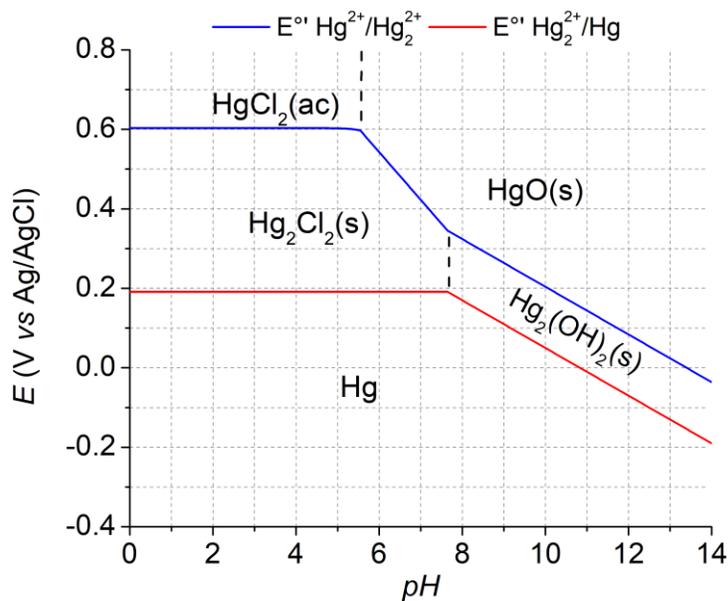
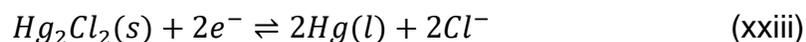
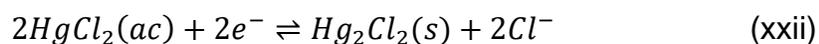


Figura 35. Diagrama  $E$  vs  $\text{pH}$  para una disolución  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Hg(II)}$  y  $\text{pCl} = 3.8$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix de la figura 35, en una disolución de  $\text{HNO}_3$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  con  $\text{HgCl}_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 2$ ), se espera que ocurran dos reacciones de reducción al electrodo relacionadas al sistema redox del Hg:



En la figura 34 es posible observar que, en presencia de Hg(II), existen tres señales de reducción ( $i_{c,1}$  -  $i_{c,3}$ ) y dos de oxidación ( $i_{a,1}$  e  $i_{a,2}$ ). En ausencia de Hg(II), se observa únicamente la señal  $i_{c,3}$ , correspondiente a la reducción de  $H^+$  sobre GCE. Las señales  $i_{c,1}/i_{a,1}$  e  $i_{c,2}/i_{a,2}$  se encuentran entonces asociadas a las reacciones electroquímicas xxii y xxiii, respectivamente. Cabe resaltar también que la señal  $i_{c,3}$  se desplaza alrededor de 300 mV hacia potenciales más bajos en presencia de Hg(II), lo cual consiste en una evidencia más de que el depósito de Hg se lleva a cabo previamente sobre la superficie de GCE durante el barrido catódico, pues es bien conocido el elevado sobrepotencial para la reacción de reducción del protón sobre Hg.<sup>[77]</sup> De acuerdo con estos resultados, el electrodeposición de Hg sobre GCE se puede llevar a cabo aplicando un pulso de potencial tal que  $-1.2 < E_{app} < -0.4$  V. Cabe resaltar que las señales  $i_{c,1}$  e  $i_{c,2}$  parecen cada una incluir dos procesos electroquímicos, sin embargo, para elucidar si este fenómeno se debe a la reducción de diferentes especies de Hg(I) y Hg(II), o bien a la adsorción estas, se requiere realizar un estudio de potenciales de inversión a diferentes concentraciones totales de Hg(II) y de ion cloruro.

A fin de depositar Hg sobre la superficie de GCE en la forma de una película uniforme, el proceso de electrodeposición se llevó a cabo con la técnica de electrodeposición de pulso individual (SPE, por sus siglas en inglés) en un medio de  $KNO_3$  0.1 mol L<sup>-1</sup> y  $HNO_3$  0.01 mol L<sup>-1</sup> a diferentes concentraciones de  $HgCl_2$ , empleando los siguientes parámetros:

Tabla 5. Condiciones de electrodeposición potencioestático de Hg en electrodos de GCE utilizando un medio acuoso de  $HgCl_2$  a diferentes concentraciones.

Método*	$C_{Hg(II)}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$E_{app}$ (V)	$t_{app}$ (s)
I	1	-1.2	120
II	10	-1.2	180

\*Disolución bajo agitación a 800 rpm.

Los electrodos de Hg/GCE fabricados de acuerdo con las condiciones descritas en la tabla 5, se utilizaron para la detección de fructosa a diferentes concentraciones por LSV en un medio de  $\text{CaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , es decir, bajo las mismas condiciones descritas en <sup>[151]</sup>. En la figura 36 se muestran los resultados correspondientes a estos experimentos.

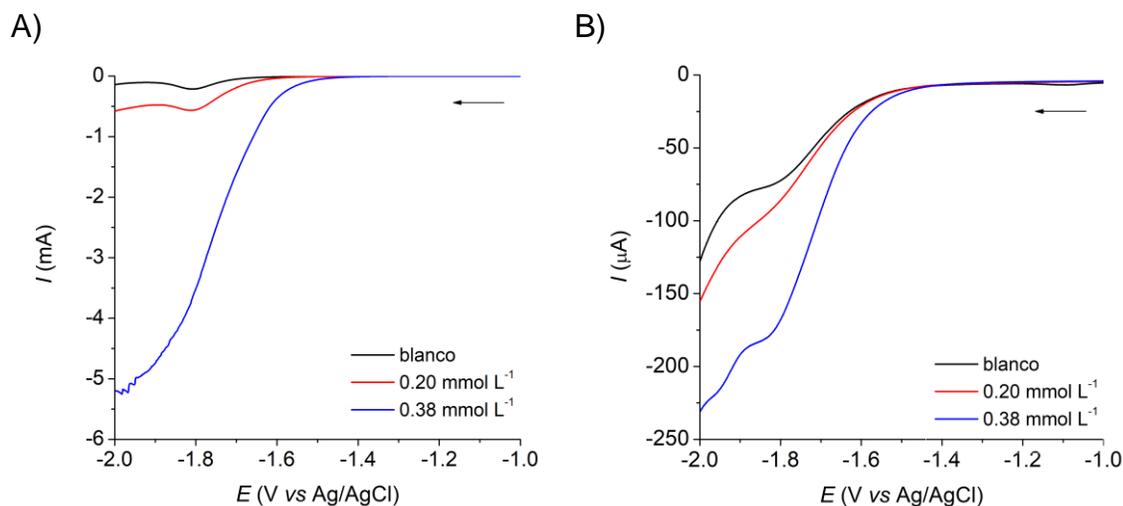


Figura 36. Curvas  $I$  vs  $E$  por LSV a diferentes concentraciones de fructosa ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) en un medio de  $\text{CaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo: Hg/GCE preparado bajo las condiciones A) I y B) II de la Tabla 5,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Con ambos electrodos, se observa un incremento en la intensidad de corriente para la señal de reducción alrededor de los  $-1.8 \text{ V}$ , que no es directamente proporcional a la concentración de fructosa añadida. Además, se observa un desplazamiento hacia valores más elevados para el potencial de inicio de dicha señal de reducción. Lo anterior podría obedecer a diferentes causas, como un proceso electrocatalítico, a la adsorción de fructosa o bien a un problema de adherencia de la película de Hg, de tal modo que al desprenderse esta la barrera catódica se recorre hacia valores de potencial más altos.

Algunos estudios reportan la pérdida de la sensibilidad durante la réplica de mediciones con los electrodos de película de Hg sobre superficies de carbono.<sup>[180]</sup> Esta pérdida en la sensibilidad se atribuye a la pérdida parcial del recubrimiento de Hg, ocasionada por una adherencia deficiente del depósito. Dicha problemática puede tener su origen en que el Hg no moja la superficie de carbono y por lo tanto

se deposita en la forma de pequeñas microgotas y no en forma de película.<sup>[152]</sup> Algunos otros estudios reportan la pérdida parcial de Hg de los electrodos modificados incluso por la simple operación de transferir el electrodo de la disolución de depósito a la que contiene a los analitos.<sup>[181]</sup>

Como una alternativa frente a la baja estabilidad que presentaron los electrodos de Hg/GCE preparados, se eligió emplear un electrodo de trabajo de Au (diámetro igual a 2 mm) como sustrato para el electrodeposición de Hg, debido a la capacidad que tiene este elemento para formar amalgamas. Con el propósito de determinar las condiciones adecuadas para llevar a cabo el electrodeposición de Hg, se realizó un estudio por voltamperometría cíclica en disoluciones de  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{HNO}_3$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia y presencia de  $\text{HgCl}_2$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . En la figura 37 se muestran los resultados del estudio realizado.

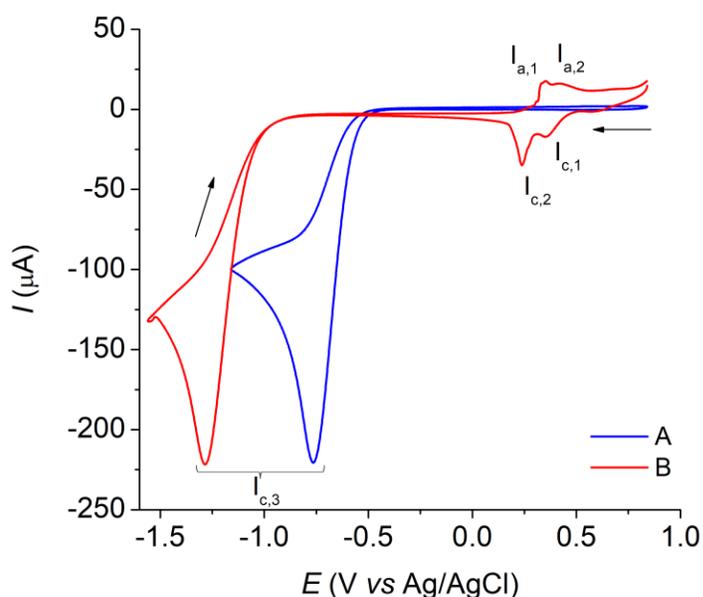


Figura 37. Voltamperometría cíclica en un medio de  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{HNO}_3$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , en ausencia (A) y presencia (B) de  $\text{HgCl}_2$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo: Au,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Al comparar la figura 34 con la figura 37, se aprecia que en ambos sustratos (GCE y Au) ocurren procesos electroquímicos similares para el sistema redox del Hg, aunque con algunas diferencias. Por ejemplo, en el electrodo de Au hay un menor sobrepotencial entre las señales  $I_{c,1}/I_{a,1}$  e  $I_{c,2}/I_{a,2}$  correspondientes a los pares redox  $\text{Hg(II)/Hg(I)}$  y  $\text{Hg(I)/Hg}$ . Además, sobre la superficie de Au no se observan los fenómenos de adsorción o especiación que dan lugar a dos procesos

electroquímicos asociados a las señales  $I_{c,1}$  e  $I_{c,2}$  en el electrodo de GCE. Por otra parte, con el electrodo de Au se observa una diferencia de  $E_p$  de alrededor de 500 mV para las señales de reducción de  $H^+$  en ausencia y presencia de Hg. El elevado sobrepotencial para la señal de reducción de  $H^+$  en presencia de Hg(II) consiste en una evidencia del depósito de Hg sobre el electrodo de Au durante el barrido catódico. De acuerdo con estos resultados, el electrodeposición de Hg sobre Au se puede llevar a cabo aplicando un pulso de potencial tal que  $-0.8 < E_{app} < -0.2$  V vs Ag/AgCl. Con base en los resultados anteriores, se fabricaron electrodos de Hg/Au por la técnica de SPE en régimen hidrodinámico (disolución bajo agitación a 800 rpm) en disoluciones de  $KNO_3$   $0.1$  mol  $L^{-1}$ ,  $HNO_3$   $0.01$  mol  $L^{-1}$  y  $HgCl_2$   $10$  mmol  $L^{-1}$  bajo los siguientes parámetros:  $E_{app} = -0.6$  V,  $t_{app} = 300$  s. Los valores de concentración de Hg(II) y velocidad de agitación seleccionados tuvieron como fin obtener películas uniformes y estables de Hg. Los electrodos de Hg/Au preparados se utilizaron posteriormente para la detección de fructosa por la técnica de LSV en un medio de  $CaCl_2$   $1$  mol  $L^{-1}$ . Los resultados de dicho estudio se muestran en la figura 38.

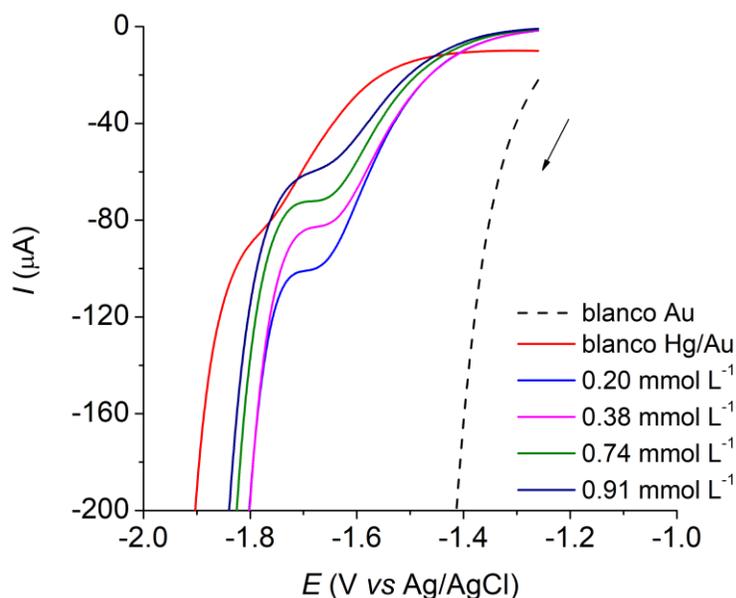


Figura 38. Curvas de  $I$  vs  $E$  obtenidas por LSV a diferentes concentraciones de fructosa (mM) en un medio de  $CaCl_2$   $1$  mol  $L^{-1}$ . Electrodo de trabajo: Hg/Au,  $v = 100$   $mV s^{-1}$ .

En las curvas  $I$  vs  $E$  de la figura 38 es posible observar que, después de la primera adición de fructosa, la corriente de la señal de reducción alrededor de los  $-1.67$  V disminuye conforme incrementa la concentración del analito. Esto es un indicio de que la película de Hg depositada sobre Au tampoco es estable bajo las condiciones en que fue preparada, o bien, podría ser un indicio de la adsorción sobre el electrodo de Hg/Au de una especie no electroactiva que se forme como producto de una reacción química acoplada a la reducción de fructosa.

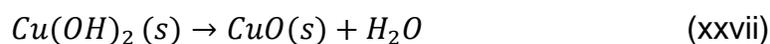
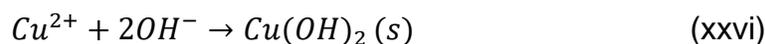
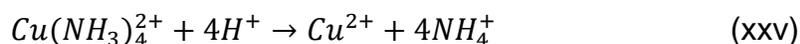
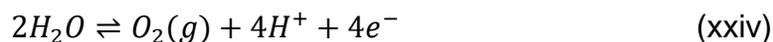
### VII.2.3. Conclusiones

- Se estudió el electrodeposición de Ag sobre superficies de GCE por los métodos potenciodinámico y potenciostático de doble pulso en ausencia y presencia de agentes complejantes de  $Ag^+$  (EDTA).
- Los electrodos de Ag/GCE fabricados por el método de DPE presentaron una superficie de color azul brillante y además resultaron útiles para la detección de  $H_2O_2$  en buffer de fosfatos a  $pH=7$ . Sin embargo, su actividad electrocatalítica se pierde con rapidez, probablemente debido a su elevada reactividad (asociada a un tamaño de partícula pequeño) con el  $O_2$  presente en la disolución como producto de la dismutación del mismo analito.
- Se estudió la fabricación de películas de Hg sobre electrodos de Au y GCE, a fin de contar con materiales que permitieran la determinación selectiva de fructosa frente a la de otros azúcares reductores, pero los resultados obtenidos indican que hace falta un estudio más amplio para encontrar condiciones que permitan la obtención de películas estables de Hg en cualquiera de estos dos sustratos.

### VII.3. Electrodeposición de óxidos metálicos

#### VII.3.1. Electrodeposición de óxidos de Cu ( $\text{Cu}_x\text{O}$ , $x=1,2$ )

De acuerdo con Izaki et. al.,<sup>[24]</sup> el electrodeposición anódica de  $\text{CuO}$  tiene lugar a través del siguiente mecanismo:



Por lo tanto, si a través de un pulso individual de potencial se promueve la reacción xxiv en la superficie del electrodo de trabajo, se espera que ocurra la formación de  $\text{CuO}(\text{s})$  como consecuencia de la disminución instantánea de  $\text{pH}$  en la capa de difusión de Nernst. Para que el proceso anterior pueda llevarse a cabo de manera satisfactoria, las condiciones de  $\text{pH}$  del medio deben ser cercanas al límite de la zona de predominio entre las especies químicas  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  y  $\text{CuO}(\text{s})$ . Para las condiciones de trabajo propuestas aquí, el diagrama de Pourbaix de la figura 39 indica que el  $\text{pH}$  del medio debe ser lo más cercano posible a 8.1.

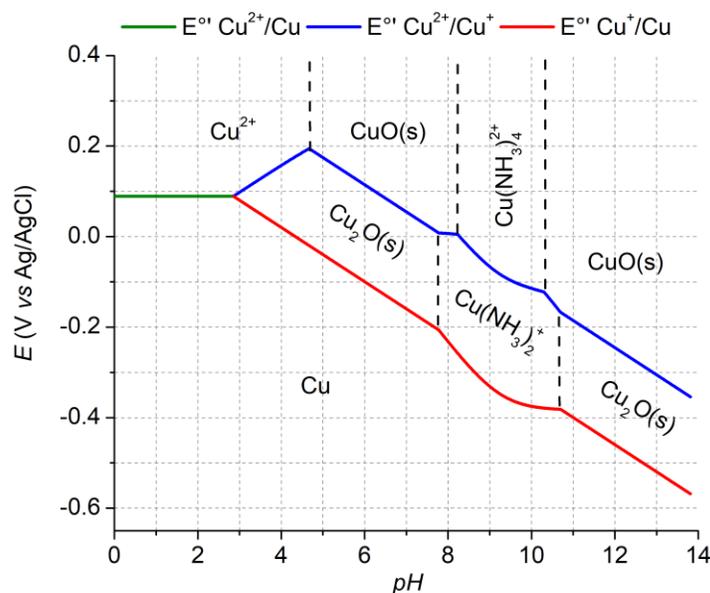


Figura 39. Diagrama  $E$  vs  $\text{pH}$  para el sistema  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}$  a una concentración total  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}$  en medio amortiguado de  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

La figura 39 muestra también que la aplicación del pulso de potencial será más eficiente mientras más cercano a 8.1 sea el  $pH$  de la disolución de Cu(II). Experimentalmente, la magnitud adecuada del pulso de potencial para promover la reacción xxiv se determinó por medio de experimentos de voltamperometría de barrido lineal a baja rapidez de barrido ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ) en disoluciones de Cu(II)  $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $pH = 8.2$ . Para fines de comparación, se utilizaron disoluciones de  $\text{KNO}_3$   $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  como blanco. En la figura 40 se puede observar cuan diferentes son las curvas  $I$  vs  $E$  en ausencia y presencia de Cu(II). La señal de oxidación en la figura 40A posee un potencial de inicio ( $E_{\text{onset,A}}$ ) igual a  $1.25 \text{ V vs Ag/AgCl}$  y puede atribuirse a la oxidación del ion hidroxilo más que a la del agua (reacción xxviii), como lo describe el mecanismo propuesto por Izaki,<sup>[24]</sup> debido a que la respuesta voltamperométrica alcanza una especie de meseta y no es por tanto la barrera anódica.

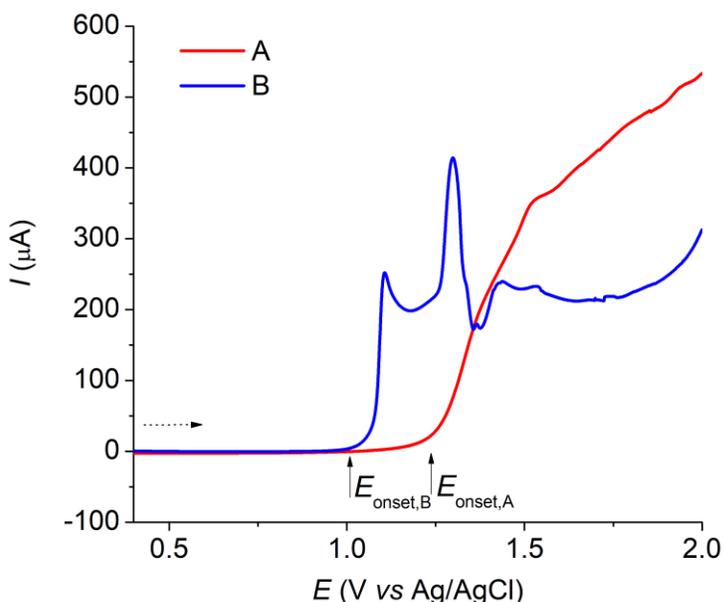
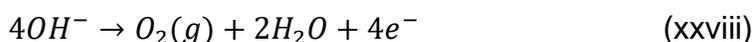


Figura 40. Curvas por LSV a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en disoluciones de (A)  $\text{KNO}_3$   $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , (B)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $0.025 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $pH=8.15$ . Electrodo de trabajo: GCE.

En la figura 40B se observa claramente que la misma señal de oxidación posee un potencial de inicio ( $E_{\text{onset,B}}$ ) alrededor de 250 mV más bajo. Este desplazamiento de la señal puede atribuirse al bien conocido efecto electrocatalítico del CuO para la reacción de evolución de oxígeno (OER).<sup>[182]</sup> En el voltamperograma correspondiente se observan también algunas perturbaciones, mismas que corresponden a la acumulación y subsecuente liberación de burbujas de oxígeno molecular en la superficie del electrodo.

De acuerdo con los resultados anteriores y a fin de obtener un depósito satisfactorio de CuO en el electrodo de trabajo, se aplicaron pulsos anódicos de potencial con una duración de 300 s y magnitud variable en el intervalo de  $1.05 < E_{\text{app}} < 1.30$  V vs Ag/AgCl desde un potencial inicial,  $E_0$ , de 900 mV vs Ag/AgCl, tal como lo indica la tabla 6. La respuesta de  $I$  vs  $t$  para las diferentes condiciones de electrodeposición anódico se muestran en la figura 41A. La respuesta cronoamperométrica registrada en presencia de Cu(II) presenta, para los tratamientos b-f, curvas con un máximo para valores de  $t < 5$  s, lo cual es un indicio de la formación de una nueva fase sobre la superficie del electrodo (presumiblemente CuO). Aunque en la figura 41A no es posible apreciarlo, dicho máximo de corriente se presenta alrededor de los 50 s para la curva correspondiente al tratamiento a. Los perfiles de  $I$  vs  $t$  para los mismos tratamientos descritos en la tabla 6, pero realizados en un medio de  $\text{KNO}_3$  0.025 mol  $\text{L}^{-1}$  y  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  0.5 mol  $\text{L}^{-1}$  muestran solamente un decaimiento exponencial de la corriente capacitiva para la misma escala de tiempo.

Tabla 6. Parámetros de electrodeposición anódico de CuO por el método potencioestático de pulso individual. Potencial inicial  $E_0 = 0.90$  V vs Ag/AgCl.

Tratamiento	$E_{\text{app}}$ (V)	tiempo (s)
a	1.05	300
b	1.10	300
c	1.15	300
d	1.20	300
e	1.25	300
f	1.30	300

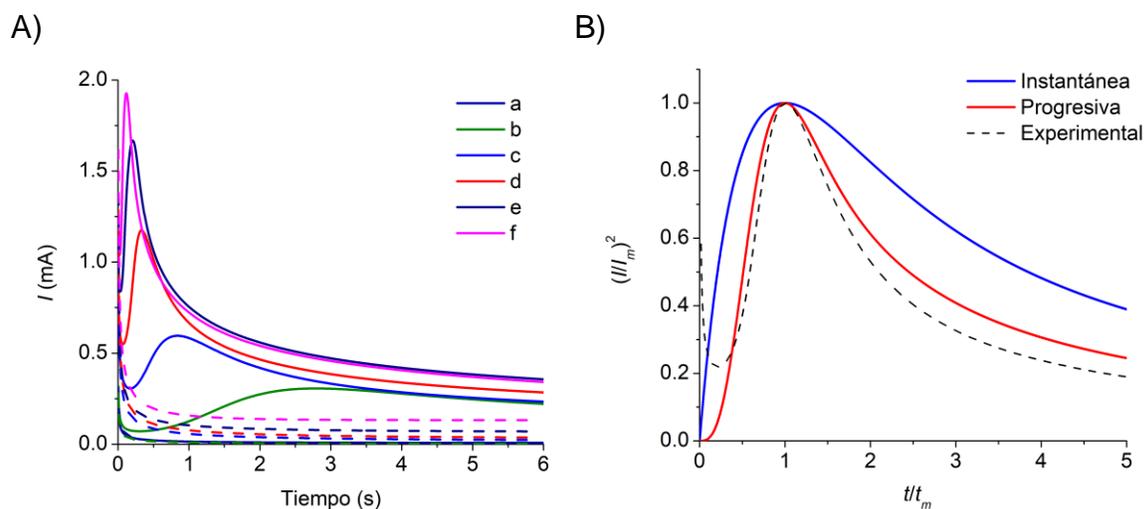


Figura 41. A) Respuestas de corriente vs tiempo obtenidas durante los diferentes tratamientos de electrodepósito enlistados en la tabla 6 en ausencia (líneas punteadas) y presencia (líneas sólidas) de Cu(II). B) Gráfico adimensional  $(I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$  para identificar el tipo de nucleación en el tratamiento de electrodepósito d de la tabla 6.

A modo de ejemplo, en la figura 41B se muestra el gráfico adimensional  $(I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$  correspondiente al tratamiento de electrodepósito d de la tabla 6, donde es posible distinguir, de acuerdo con el modelo de nucleación propuesto por Scharifker y Hills,<sup>[93]</sup> que el depósito de CuO se forma por la nucleación progresiva con traslape o acoplamiento de las zonas de difusión entre núcleos adyacentes.

Posteriormente, se procedió a determinar el desempeño analítico respecto a la oxidación de glucosa de los diferentes electrodos de CuO/GCE fabricados. Dicho estudio se llevó a cabo representando la magnitud de la corriente de oxidación registrada a 0.5 V vs Ag/AgCl con la técnica de LSV en una disolución de glucosa 1 mmol L<sup>-1</sup> y NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Como se muestra en la figura 42A, el mejor desempeño analítico fue obtenido con el electrodo modificado a  $E_{app} = 1.20$  V (tratamiento d en la tabla 6). Por otra parte, la figura 42B muestra claramente que sobre los electrodos de GCE no ocurre la electrooxidación de glucosa y que el desempeño analítico mejora notablemente en presencia del depósito de CuO.

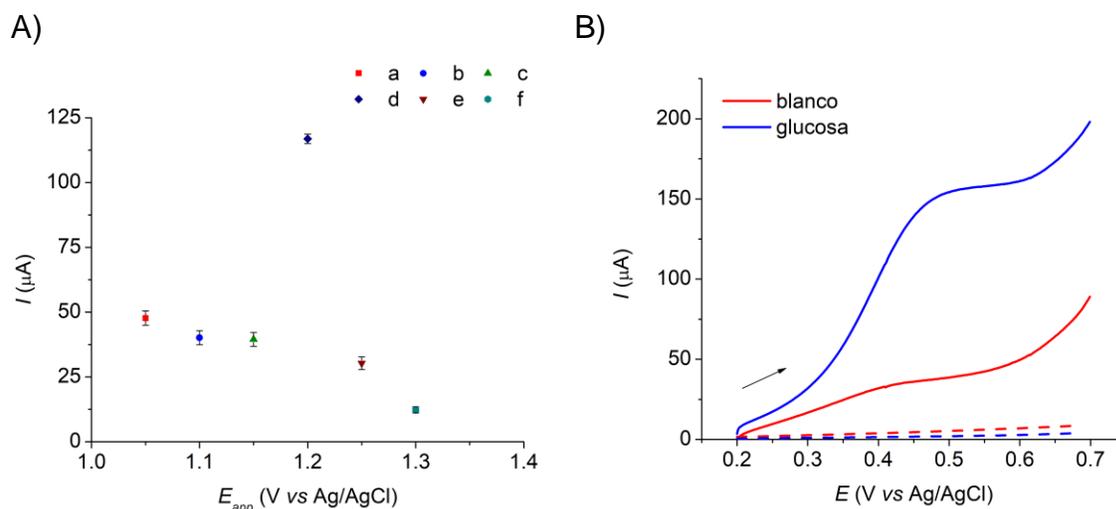
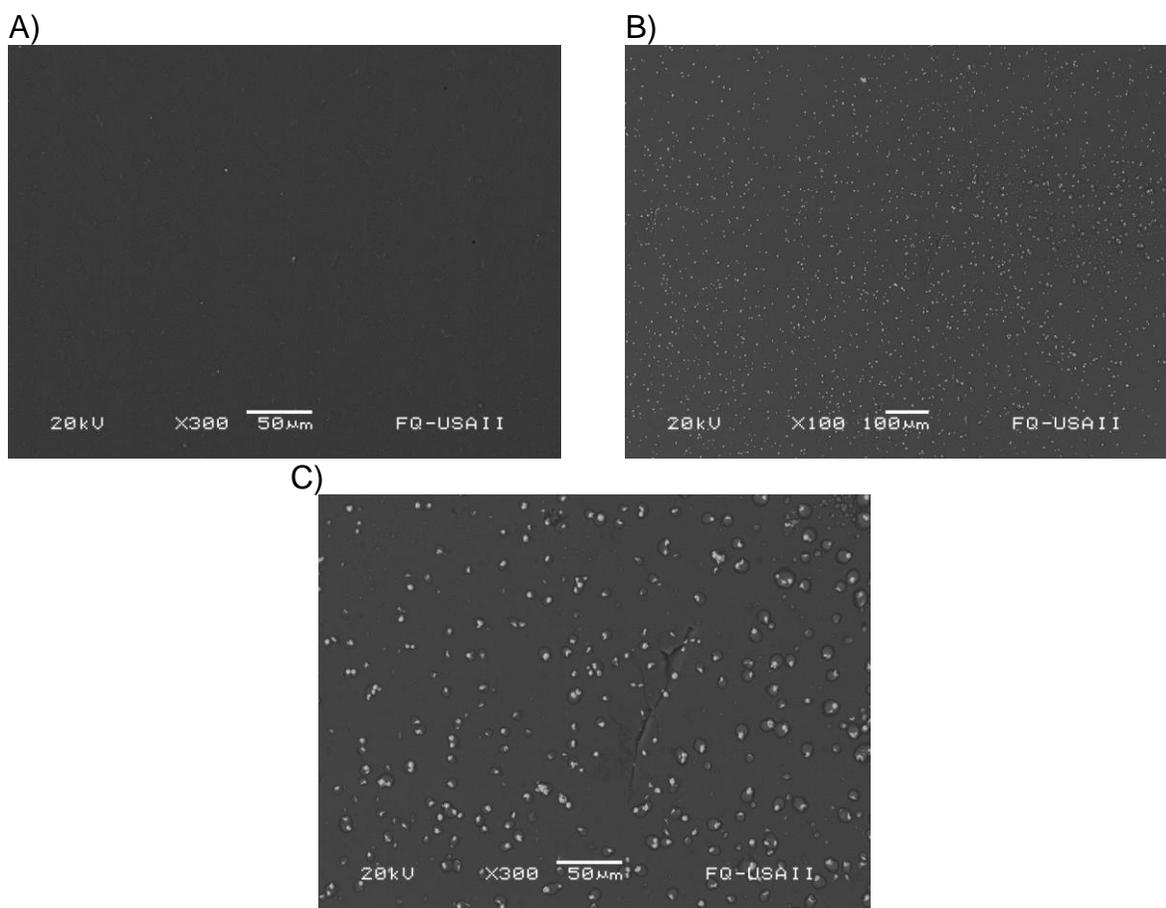


Figura 42. A) Corriente anódica (corregida por el blanco) para la electrooxidación de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  a  $0.5 \text{ V}$  medida por medio de la técnica de LSV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizando los electrodos de CuO/GCE preparados con los tratamientos de electrodeposición anódica descritos en la tabla 6. B) Curvas por LSV en un medio de NaOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia (rojo) y presencia (azul) de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , registradas con el electrodo de GCE (líneas discontinuas) y el de CuO/GCE (líneas sólidas) fabricado a un  $E_{app}$  de  $1.20 \text{ V}$ .

Para entender mejor la diferencia en el desempeño analítico de los electrodos de CuO/GCE fabricados, en el anexo (ver figura 70) se insertaron las curvas por LSV en ausencia y presencia de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  en un medio de NaOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , registradas a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  con los electrodos modificados de CuO/GCE preparados bajo los diferentes tratamientos de electrodeposición anódica de la tabla 6. En dichas curvas, para todos los electrodos de CuO/GCE se observa la señal de oxidación de la glucosa. Además, en todos los casos, el potencial de inicio para la señal de oxidación de la glucosa se encuentra alrededor de los  $0.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , por lo que la diferencia fundamental entre el desempeño de cada electrodo radica en el valor de corriente medida a un potencial dado y de ahí las diferencias en el desempeño analítico cuando se registra la corriente de oxidación de glucosa a  $0.5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . La magnitud de la corriente de oxidación de glucosa está asociada al área del depósito de CuO y esto último a la cantidad de CuO depositado, así como a la morfología del depósito. Debido a que todos los tratamientos de electrodeposición anódica poseen la misma duración, las diferencias entre estos corresponden

entonces a la magnitud de los pulsos aplicados. Del punto anterior, se deduce que cuando  $E_{app} \leq 1.15$  V y  $E_{app} \geq 1.25$  V vs Ag/AgCl, la cantidad de CuO depositada es relativamente pequeña. En el primer caso, esto podría deberse a que la magnitud del pulso aplicado no es suficientemente elevada y como consecuencia la reacción de evolución de oxígeno no procede en suficiente grado como para generar una disminución de pH adecuada en la interfase electrodo/disolución y permitir así la precipitación de una cantidad considerable de CuO. Por otra parte, cuando  $E_{app} \geq 1.25$  V vs Ag/AgCl, la reacción de evolución de oxígeno ocurre a tal grado que la formación y crecimiento de burbujas de  $O_2(g)$  (observadas a simple vista durante los tratamientos e y f) impide después de cierto tiempo el depósito adecuado de CuO sobre la superficie del electrodo de GCE. Los resultados mostrados en la figura 42A indican entonces que la magnitud del pulso de potencial anódico aplicado durante el proceso de electrodeposición debe ser cuidadosamente seleccionado, de tal modo que la reacción de oxidación del ion hidróxido proceda a una rapidez moderada, previniendo así una acumulación excesiva de oxígeno molecular, pero permitiendo un adecuado depósito de CuO en la superficie del electrodo.

En la figura 43 se muestran las imágenes de SEM a diferente magnificación para los electrodos de GCE y CuO/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de 1.20 V durante 300 s, es decir, de aquel electrodo modificado con el mejor desempeño analítico respecto a la electrooxidación de glucosa. En la figura 43B y C se aprecia claramente que en el electrodo de CuO/GCE la superficie de carbono vítreo se encuentra uniformemente cubierta por partículas de forma redonda (puntos brillantes en la imagen) con un diámetro en el intervalo de 5 – 10  $\mu m$ . Se analizó un fragmento de la figura 43B con dimensiones de 202,8  $\mu m$  x 192,2  $\mu m$ , en la que se realizó un conteo de 100 partículas con un diámetro promedio de 6,4  $\mu m$ . Tomando en consideración lo anterior, se obtiene un factor de recubrimiento igual a 0,083 (8,3 % del área del electrodo). La imagen de la figura 43C presenta además la aglomeración de algunas partículas, confirmando así el traslape parcial de las zonas de difusión de los núcleos formados debido al fenómeno de nucleación progresiva.

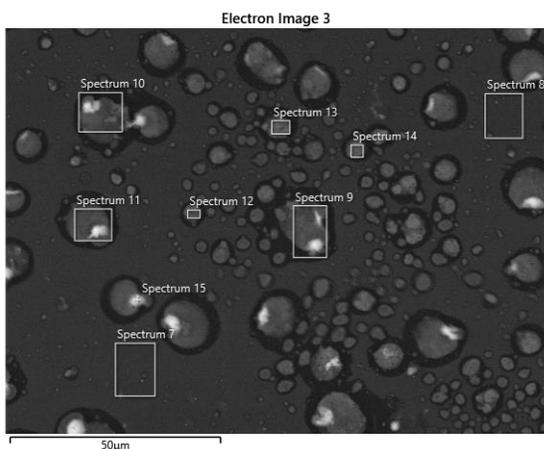


*Figura 43. Imágenes de SEM del electrodo de GCE prístino (A) y del electrodo modificado de CuO/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de 1.20 V a diferentes magnificaciones (B y C). Modo de operación: electrones retrodispersados.*

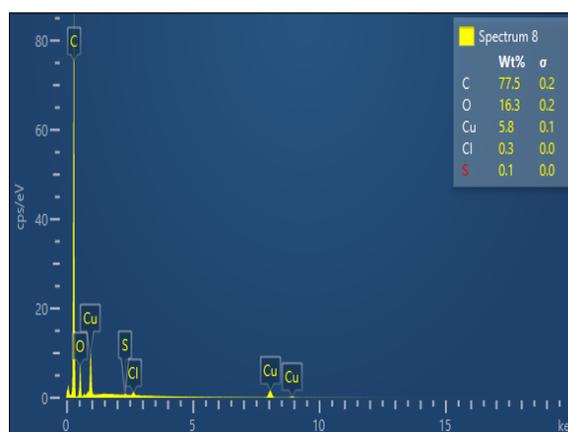
Se realizó también el análisis por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) del mismo par de electrodos (GCE y CuO/GCE), ya que dicha técnica permite obtener de manera semicuantitativa la composición elemental de áreas específicas de la superficie de interés. En la figura 71 y la figura 72 de los anexos se puede observar que la composición elemental del electrodo prístino de GCE es enteramente de C, salvo algunas partículas de alúmina presentes como resultado del proceso de limpieza y pulido del electrodo. La imagen y espectros de la figura 44 indican que la cantidad de Cu y O en la superficie del electrodo de CuO/GCE es mayor en las regiones donde existe un mayor número de partículas depositadas. El mapeo elemental de la superficie del electrodo presentado en la figura 45 confirma lo anterior respecto a las diferencias en

concentración de C, Cu y O en la superficie del electrodo en las regiones con diferente densidad de partículas. Es importante aclarar que, como consecuencia del proceso de activación al que se someten los electrodos de GCE previo a su uso, se genera un ligero grado de oxidación sobre la superficie de carbono vítreo, incrementando así el porcentaje de O presente previo al tratamiento de electrodeposición. Por esta razón, la relación en masa Cu/O encontrada es menor a la teórica para un depósito de CuO.

A)



B)



C)

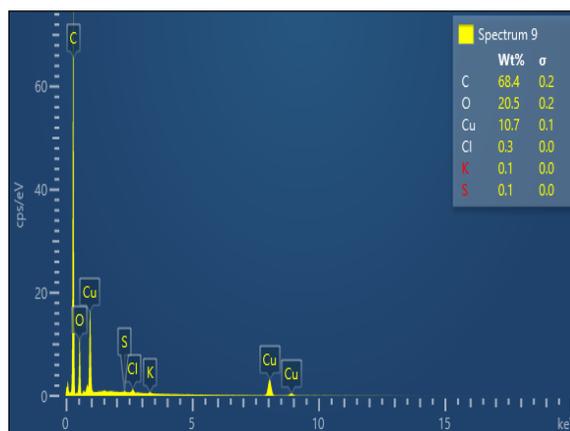


Figura 44. A) Imagen de SEM de la superficie del electrodo de CuO/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de 1.20 V. B y C) Espectros representativos del análisis elemental por EDS de diferentes zonas del electrodo.

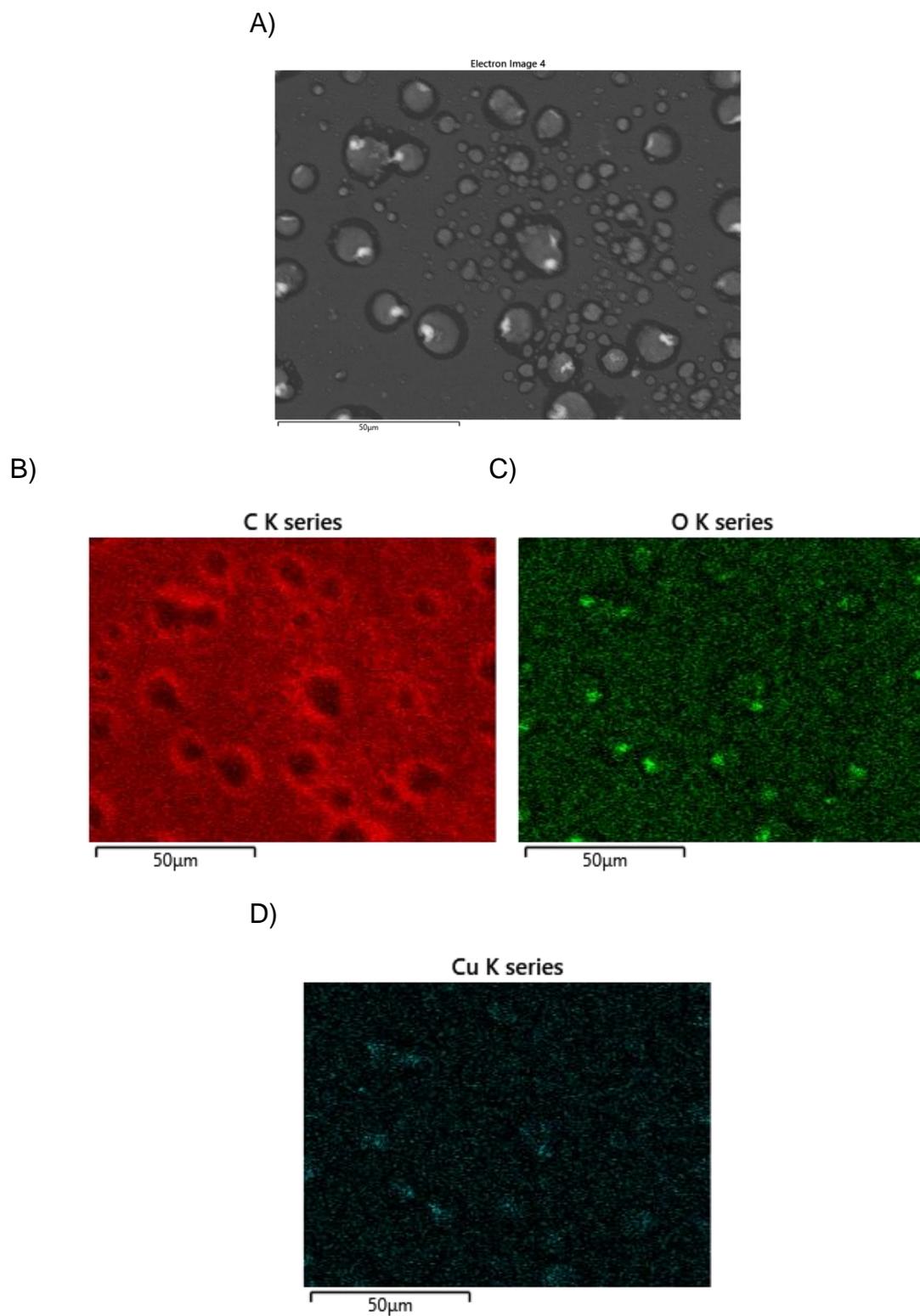
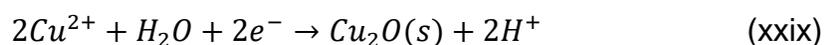


Figura 45. A) Imagen de SEM de la superficie del electrodo de CuO/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de 1.20 V. Imágenes representativas del análisis elemental de B) carbono, C) oxígeno y D) cobre por EDS.

La reducción electroquímica de sales de Cu(II) en disolución acuosa puede generar, bajo determinadas condiciones, al óxido de Cu(I), una especie ligeramente soluble. De acuerdo con Siegfried *et al.*,<sup>[29]</sup> la reacción electroquímica correspondiente al depósito de Cu<sub>2</sub>O sobre un electrodo de óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés) en medio acuoso ligeramente ácido (alrededor de  $pH = 4.9$ ), es la siguiente:



Como lo han reportado diferentes autores,<sup>[183,184]</sup> además de la temperatura de reacción, el  $pH$  de la disolución y la concentración de agentes complejantes y surfactantes juegan un rol crucial sobre la morfología y el tamaño de las partículas de Cu<sub>2</sub>O depositadas. Por un lado, la temperatura de reacción tiene una influencia importante sobre la rapidez de la reacción electroquímica, mientras que, por otra parte, la composición de la disolución afecta fuertemente no solo la estructura de la doble capa eléctrica, sino también el mecanismo de la reacción de electrodeposición. En general, la información disponible en la literatura establece que el control de la temperatura del medio, del  $pH$  y de la concentración de agentes surfactantes (como el dodecil sulfato de sodio) o complejantes (iones citrato o tartrato, por ejemplo), pueden favorecer la formación de partículas con una mezcla de hábitos cristalinos entre el cúbico y octaédrico puros.<sup>[29,183,184]</sup> Como punto de partida y a fin de llevar a cabo un estudio sistemático de la influencia de algunos de estos factores sobre la estructura y el desempeño electroquímico de las partículas de Cu<sub>2</sub>O depositadas, se construyó el diagrama de Pourbaix del sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu a 25 °C.

El diagrama de Pourbaix de la figura 46 muestra que la reducción electroquímica de los iones Cu(II) al óxido de Cu(I) puede conseguirse en medio ácido ( $4 < pH < 5$ ). A modo de verificar experimentalmente esta hipótesis, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica en presencia de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 0.02 mol L<sup>-1</sup> a  $pH = 4.9$ , como se indica en la figura 47A. En la figura 47A se observan dos señales de reducción ( $I_c$  y  $II_c$ ) durante el barrido en sentido catódico. La señal  $I_c$  corresponde a la reacción electroquímica xxix, mientras que la señal  $II_c$  está asociada a la reacción xxx de reducción de Cu(I) a Cu, tal como lo confirma el cruce de la señal alrededor

de -1.3 V, mismo que es característico del proceso de electrocristalización de un metal:[185]

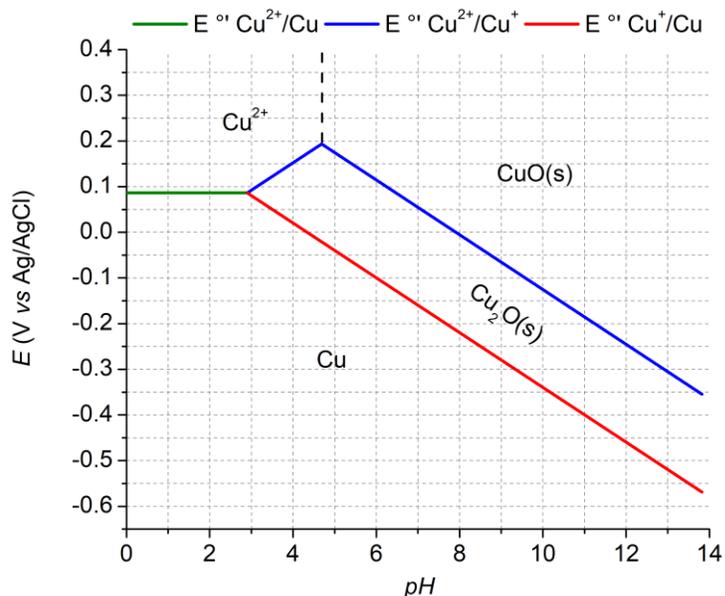
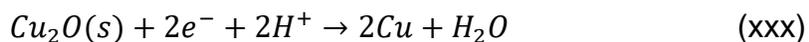


Figura 46. Diagrama E vs pH para el sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu a una concentración total  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  de Cu en medio acuoso a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

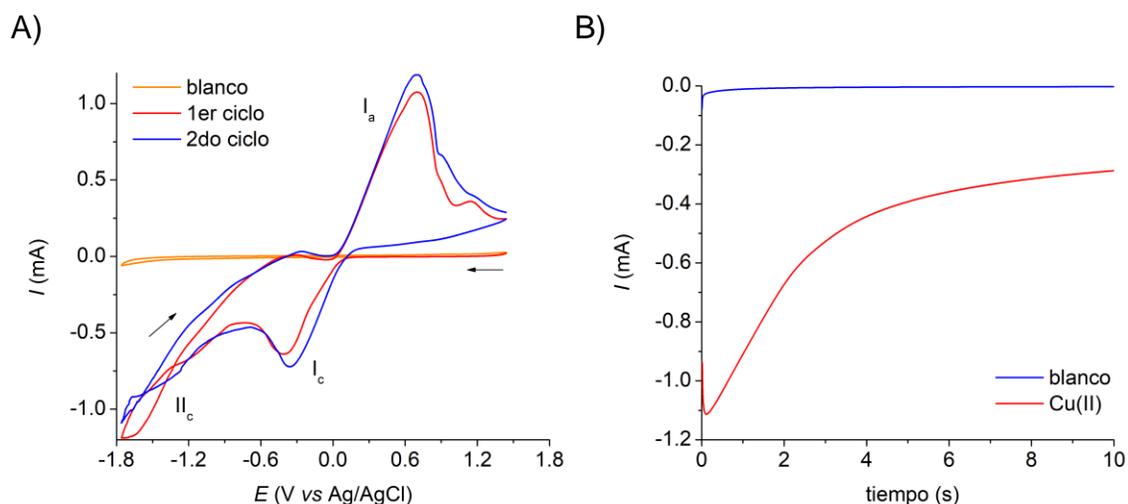


Figura 47. A) Curvas por voltamperometría cíclica a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  en un medio de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 4.9$ . Como blanco se utilizó una disolución de  $\text{KNO}_3$   $0.02 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_{\text{inicio}} = 1.44 \text{ V}$ , barrido inicial en sentido catódico.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . B) Perfil representativo I vs t para el electrodeposición catódica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $E_{\text{app}} = -0.6 \text{ V}$ ). Electrodo de trabajo: GCE.

Con base en los resultados anteriores, el intervalo de potencial en el cual se puede llevar a cabo el electrodeposición catódica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se encuentra alrededor de  $-0.75 < E < -0.4 \text{ V}$ , por lo que se aplicó un pulso individual de potencial con una duración de 300 s para inducir el electrodeposición de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a 25 y 65 ° C, variando la magnitud del potencial aplicado ( $E_{app}$ ) en el intervalo de  $-0.5 < E_{app} < -0.8 \text{ V}$ , buscando con ello la formación de una elevada cantidad de núcleos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dispersos en la superficie del electrodo. La curva  $I$  vs  $t$  de la figura 47B demuestra que en el intervalo de potencial de propuesto para  $E_{app}$  ocurre la nucleación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre la superficie de GCE.

Del mismo modo en que se realizó con los electrodos de  $\text{CuO}/\text{GCE}$ , la calidad de los depósitos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenidos se evaluó a través de su desempeño analítico respecto a una reacción de interés. La figura 48A muestra los resultados de la prueba de desempeño analítico de los electrodos modificados de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  respecto a la oxidación electroquímica de glucosa en un medio de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , representado como el valor de corriente ( $I$ ) medido a 0.5 V por LSV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . A modo de ejemplo, en la figura 48B se muestra una curva representativa de LSV para glucosa obtenida con uno de los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  preparados.

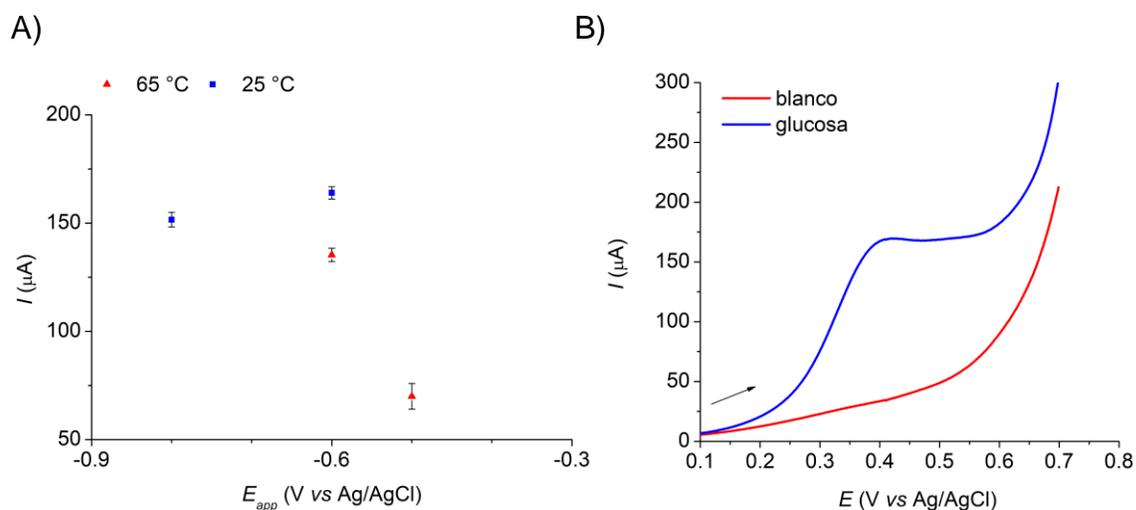


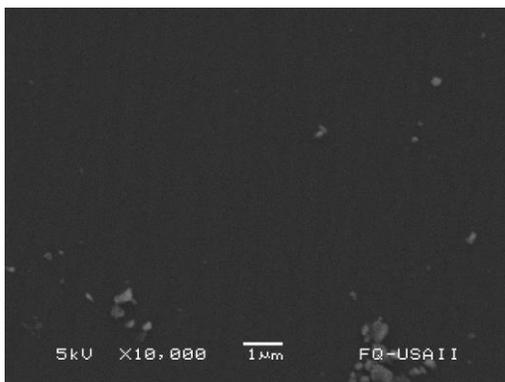
Figura 48. A) Corriente anódica (corregida por el blanco) para la electrooxidación de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  medida por medio de la técnica de LSV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizando los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  preparados a diferentes valores de  $E_{app}$  para el pulso catódico aplicado. B) Curvas por LSV en un medio de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia (rojo) y presencia (azul) de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , registradas con el electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  fabricado a un  $E_{app}$  de  $-0.60 \text{ V}$ .

De acuerdo con estos resultados, los electrodos preparados a 25 °C y bajo un pulso de potencial de -0.60 V durante 300 s, mostraron la mayor sensibilidad respecto a la oxidación de glucosa. A pesar de que aún puede realizarse un estudio más amplio de la influencia de las variables consideradas en este trabajo sobre la respuesta voltamperométrica de los electrodos modificados de Cu<sub>2</sub>O/GCE, fue posible establecer condiciones experimentales apropiadas para llevar a cabo el electrodeposición catódica de Cu<sub>2</sub>O y obtener así una elevada sensibilidad para la reacción de electrooxidación de glucosa.

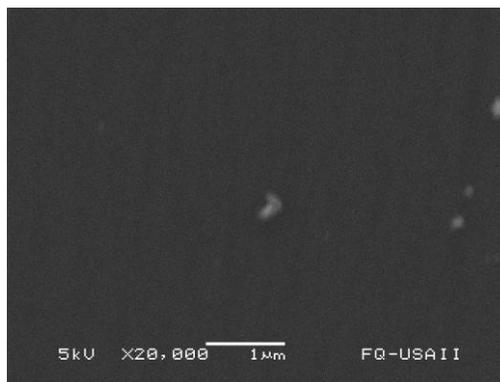
En la figura 49 se muestran imágenes de SEM a diferente magnificación para el electrodo modificado de Cu<sub>2</sub>O/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de -0.60 V durante 300 s y 25 °C, que fue el electrodo de este material que presentó el mejor desempeño analítico respecto a la electrooxidación de glucosa. En dichas imágenes se aprecia con facilidad que la superficie de GCE se encuentra completamente cubierta por partículas alargadas con dimensiones menores a 1 μm, lo que le otorga una gran rugosidad a la superficie. A una mayor magnificación, es posible identificar la presencia de nanohojas (estructuras con forma de hojuela y un espesor en el orden de los nanómetros). La arquitectura aglomerada de partículas alargadas y delgadas (nanohojas) de este depósito es congruente con la aplicación de un pulso de larga duración donde la reacción electroquímica está controlada por difusión.

El análisis por EDS que se muestra en la figura 50 indica la presencia de una elevada cantidad de Cu y O (alrededor de un total de 75 % en masa) en las regiones de la superficie del electrodo con partículas depositadas. Por otra parte, el mapeo elemental de la superficie del electrodo presentado en la figura 51 muestra algunas irregularidades en el depósito a menores magnificaciones, de tal manera que este consiste en una especie de película con un alto grado de rugosidad y algunos huecos. Nuevamente, el proceso de activación al que se someten los electrodos de GCE origina que la relación en masa Cu/O encontrada a través de este análisis sea menor a la teórica para un depósito de Cu<sub>2</sub>O.

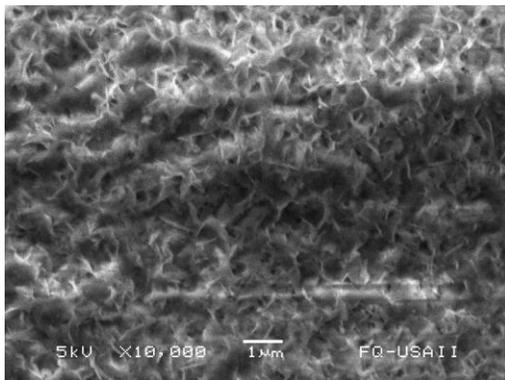
A)



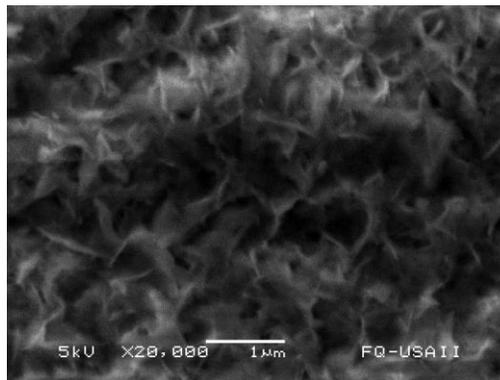
B)



C)

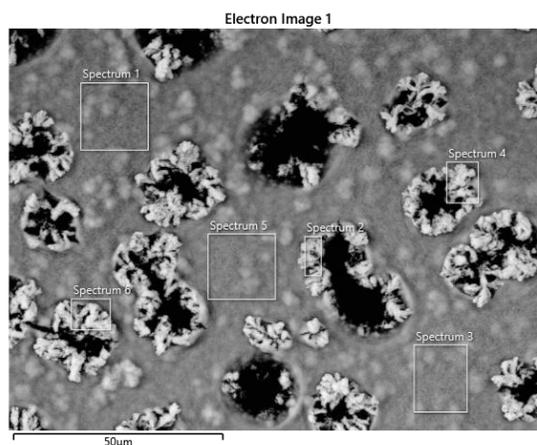


D)

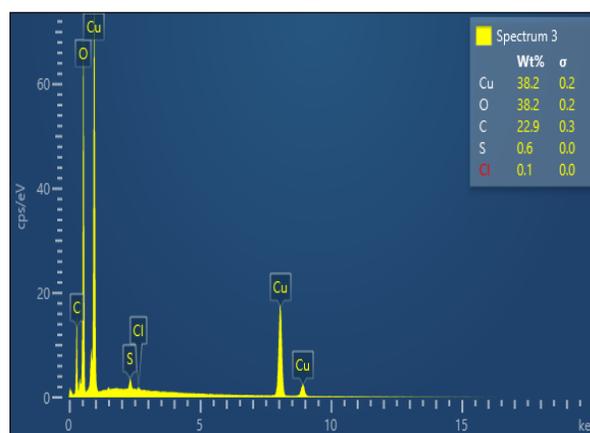


*Figura 49. Imágenes de SEM del electrodo de GCE prístino (A y B) y del electrodo modificado de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  fabricado a un  $E_{\text{app}}$  de -0.60 V y 25 °C (C y D) a diferentes magnificaciones. Modo de operación: electrones secundarios.*

A)



B)



C)

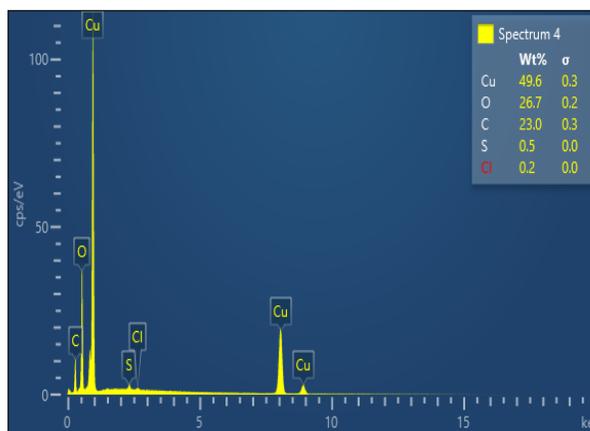


Figura 50. A) Imagen de SEM de la superficie del electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  fabricado a un  $E_{\text{app}}$  de  $-0.60$  V y  $25$  °C. B y C) Espectros representativos del análisis elemental por EDS de diferentes zonas del electrodo.

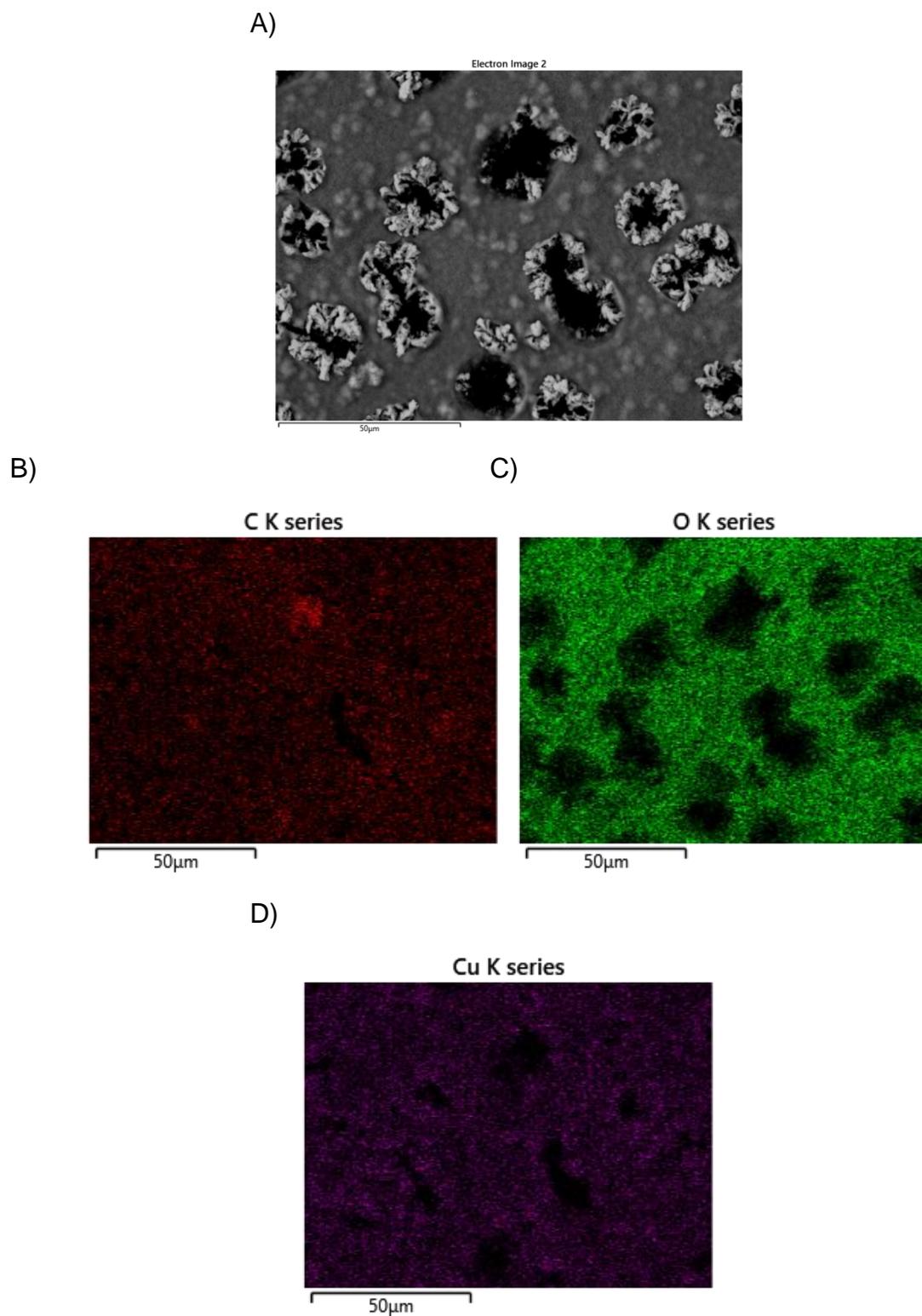
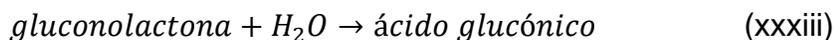
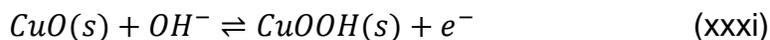


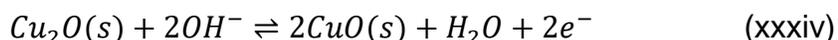
Figura 51. A) Imagen de SEM de la superficie del electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  fabricado a un  $E_{app}$  de  $-0.60\text{ V}$  y  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Imágenes representativas del análisis elemental de B) carbono, C) oxígeno y D) cobre por EDS.

### VII.3.2. Mecanismo de oxidación de glucosa sobre los electrodos de $\text{Cu}_x\text{O}/\text{GCE}$ ( $x=1,2$ )

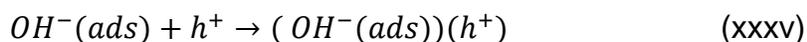
El mecanismo de electrooxidación de glucosa sobre el óxido de cobre (II) en medio acuoso básico comúnmente se asume que consiste de los siguientes pasos:<sup>[186]</sup>



Para los electrodos de óxido de Cu(I), el mecanismo anterior estaría precedido por la siguiente reacción:



Sin embargo, este mecanismo no considera que, dado que los valores de  $E^\circ$  para los pares redox  $\text{Cu}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  y  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  son iguales a  $1.648-0.06\text{pH}$  y  $1.23-0.06\text{pH}$  V vs ENH,<sup>[187]</sup> respectivamente, la especie de Cu(III),  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , no es termodinámicamente estable en agua. Por otra parte, recientemente algunos autores han propuesto un mecanismo diferente. El grupo de trabajo de Barragán y colaboradores<sup>[188]</sup> demostró, mediante experimentos con la microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica (EQCM, por sus siglas en inglés), que durante el barrido anódico de potencial en medio básico ocurre la adsorción de iones  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del electrodo de CuO. Dicha adsorción se explica gracias al aumento en la concentración de huecos o vacancias ( $h^+$ ) en la superficie del electrodo de CuO (reacción xxxv), que a su vez ocurre como consecuencia del incremento en el potencial aplicado, debido al carácter de semiconductor tipo p que posee este óxido. El origen del carácter semiconductor intrínseco tipo p del CuO se encuentra aún en debate, pero se asume que al igual que con el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , este se debe principalmente a la presencia de defectos en la estructura cristalina, entre ellos, vacancias de Cu.<sup>[189]</sup> Tomando en cuenta este comportamiento y la ausencia de evidencias sobre la formación de especies de Cu(III), se plantean entonces dos rutas posibles por las que el ion hidróxido adsorbido a la superficie de CuO,  $((\text{OH}^-)(\text{ads})(h^+))$ , puede oxidar a la glucosa. La primera de ellas es mediante la sustracción de un átomo de hidrógeno del carbohidrato (reacción xxxvi).

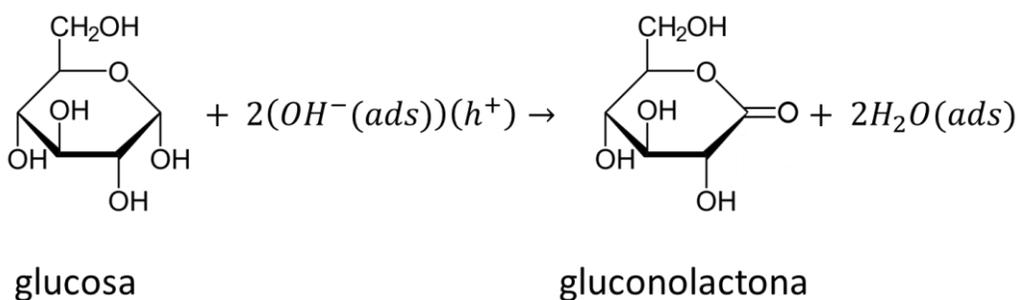


En la segunda ruta, se plantea la posibilidad de que la especie  $(OH^\cdot)(ads)$  transfiera primero un electrón a la superficie del electrodo (reacción xxxvii), convirtiéndose así en un radical,  $(OH^\cdot)(ads)$ , para posteriormente sustraer un átomo de hidrógeno a la glucosa.



Sin embargo, la primera ruta es la más probable en vista de la ausencia de corriente faradaica registrada durante el barrido anódico de potencial en ausencia de glucosa.

Una descripción estructural más detallada de la reacción xxxvi se muestra en la figura 52:



*Figura 52. Reacción de oxidación de la glucosa mediada por los iones hidroxilo adsorbidos a la superficie de CuO. La adsorción de los iones hidroxilo es favorecida por los huecos ( $h^+$ ) generados durante el barrido anódico de potencial.*

En un intento por obtener indicios acerca del mecanismo de electrooxidación de glucosa sobre los electrodos de  $Cu_2O/GCE$ , se realizó un estudio de velocidades de barrido ( $10 - 300 \text{ mV s}^{-1}$ ) con la técnica de voltamperometría de barrido lineal en disoluciones de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  y  $NaOH 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . La figura 53 muestra los voltamperogramas obtenidos en dicho estudio, mientras que la figura 54 representa la variación de la corriente y el potencial de pico ( $I_p$  y  $E_p$ ) en función de la rapidez de barrido ( $v$ ) en una escala logarítmica.

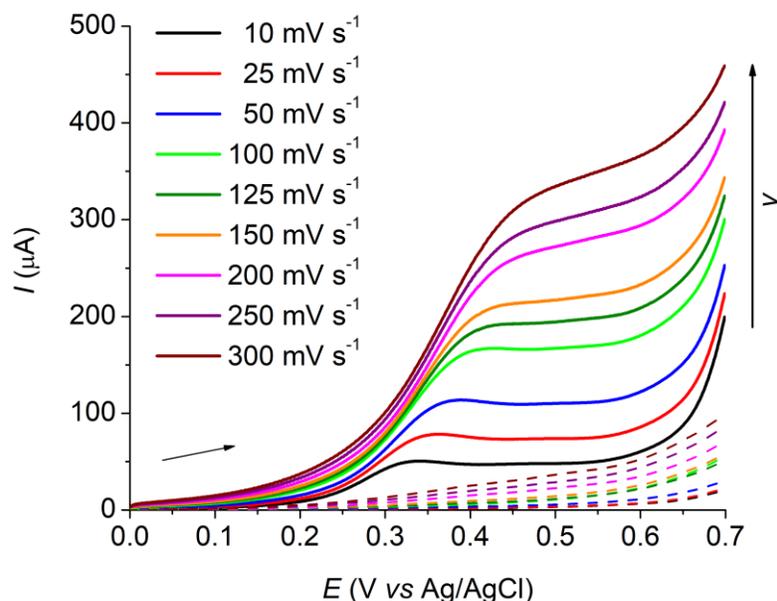


Figura 53. Curvas por LSV a diferentes valores de rapidez de barrido ( $10 - 300 \text{ mV s}^{-1}$ ) en disoluciones de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia (líneas discontinuas) y presencia (líneas sólidas) de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  preparado a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $E_{\text{app}} = -0.60 \text{ V}$  durante  $300 \text{ s}$ .

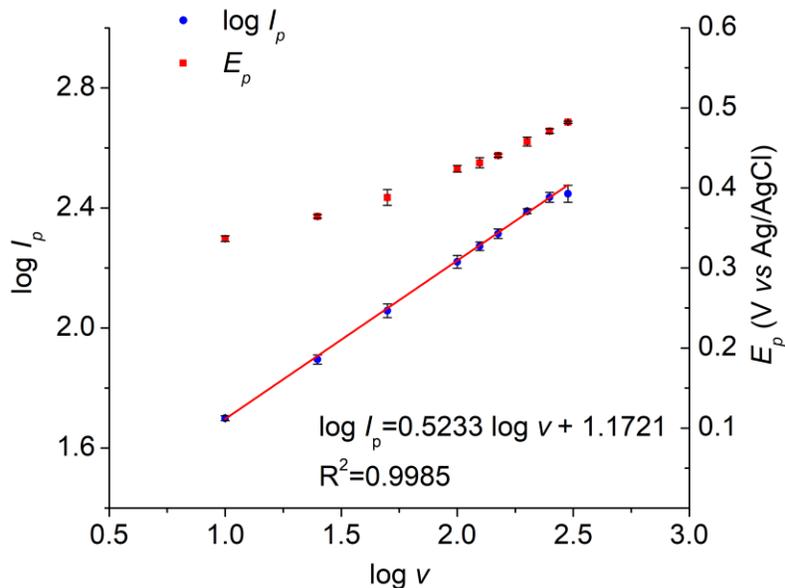


Figura 54. Variación de  $\log I_p$  y  $E_p$  en el estudio de rapidez de barrido ( $10 - 300 \text{ mV s}^{-1}$ ) para la oxidación de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  en un medio de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  preparado a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $E_{\text{app}} = -0.60 \text{ V}$  durante  $300 \text{ s}$ .

En la figura 54 se puede observar que la representación de  $\log i_p = f(\log v)$  presenta una relación lineal y la pendiente es muy cercana a 0.5, indicando así que la oxidación de glucosa es un proceso controlado por la rapidez de difusión de esta especie a la superficie del electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ . En la figura 53 se observa también un desplazamiento anódico para el valor de  $E_p$ , revelando así la presencia de una reacción química irreversible acoplada al proceso de electrooxidación de glucosa, de acuerdo con los criterios diagnóstico cualitativos para mecanismos de Nicholson y Shain.<sup>[82]</sup> En la figura 53 es posible observar también que la señal de oxidación de glucosa alcanza una meseta, misma que podría deberse a una superposición de corriente capacitiva (predominante a altas velocidades) debido a un alto grado de rugosidad del depósito de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre el electrodo. Cabe resaltar que las curvas por LSV en ausencia de glucosa de la misma figura no muestran señales relacionadas con la transformación del óxido de  $\text{Cu(I)}$  a especies de  $\text{Cu(II)}$  o  $\text{Cu(III)}$  dentro del intervalo de barrido de potencial (0.1 – 0.7 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Estos resultados sugieren entonces que el mecanismo propuesto por Barragán *et al.*<sup>[188]</sup> para la oxidación de glucosa sobre  $\text{CuO}$  (reacciones xxxv-xxxvi) es también válido para los electrodos modificados de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ , una suposición razonable dado que ambos materiales son semiconductores tipo p.<sup>[123,190]</sup> Los resultados presentados aquí indican también la presencia de una reacción química que sucede a la oxidación de la glucosa, misma que muy probablemente se trata de la hidrólisis de gluconolactona a ácido glucónico (reacción xxxiii).

### VII.3.3. Electrodeposición de óxidos de Co ( $\text{CoO}_x$ )

Para el caso del depósito de Co sobre electrodos de carbono vítreo, se realizó un estudio previo por voltamperometría cíclica en disoluciones acuosas de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  y buffer de  $\text{HOAc}/\text{NaOAc}$  0.1 mol  $\text{L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 4$ . La figura 55A muestra los resultados correspondientes a dicho estudio, donde es posible identificar la reducción de  $\text{Co(II)}$  a Co metálico a potenciales menores a - 0.6 V (señal  $I_c$ ). El cruce observado alrededor de -1.2 V es indicativo del proceso de electrocristalización antes mencionado, mientras que la señal de oxidación con un  $E_p$  de 0.063 V está asociado con la oxidación del Co depositado a  $\text{Co(II)}$  (señal  $I_a$ ).

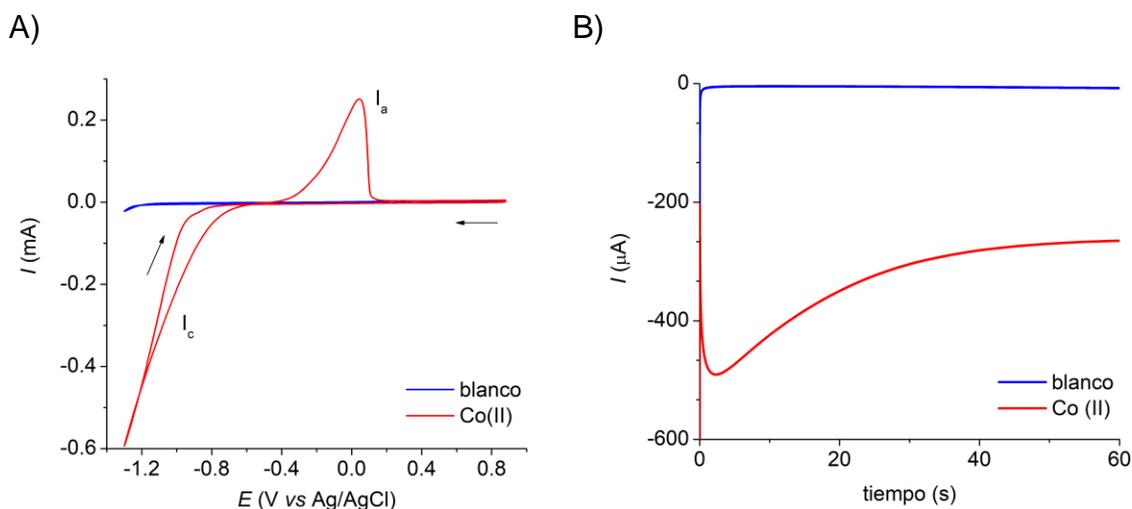


Figura 55. A) Voltamperometría cíclica a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para una disolución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 4.0$  en  $\text{ABS}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . B) Perfil  $I$  vs  $t$  para el electrodeposición catódica de  $\text{Co}$  ( $E_{\text{app}} = -1.20 \text{ V}$ ) en el mismo medio. Electrodo de trabajo: GCE.

La fabricación de los electrodos de  $\text{Co}/\text{GCE}$  se realizó entonces por medio del electrodeposición de  $\text{Co}$  sobre electrodos de carbono vítreo mediante la aplicación de un pulso de potencial de  $-1.2 \text{ V}$  durante  $60 \text{ s}$ . La figura 55B muestra el perfil cronoamperométrico correspondiente al proceso de depósito potencioestático de  $\text{Co}$ , mismo en el que se pueden identificar claramente 3 zonas de tiempo distintivas: la primera zona corresponde a tiempos muy cortos ( $t < 0.3 \text{ s}$ ), con un pico inicial de corriente asociado al proceso de carga/descarga de la doble capa eléctrica, seguido de un incremento significativo ( $0.3 \text{ s} < t < 3 \text{ s}$ ) en la magnitud de corriente debido al proceso de nucleación y crecimiento de partículas metálicas de  $\text{Co}$ , para finalmente alcanzar una zona donde la corriente decae en función del tiempo ( $t > 3 \text{ s}$ ), debido al control difusivo de la reacción de reducción. El diagrama de Pourbaix de la figura 56 revela que, en medio alcalino ( $10 < \text{pH} < 13$ ) y dependiendo del potencial aplicado, el  $\text{Co}$  metálico puede oxidarse consecutivamente a  $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ , al óxido mixto de  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Co}(\text{III})$  ( $\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ ), a  $\text{Co}(\text{III})$  en la forma del oxihidróxido  $\text{CoOOH}_{(\text{s})}$  y al óxido correspondiente de  $\text{Co}(\text{IV})$  ( $\text{CoO}_{2(\text{s})}$ ). Un control adecuado del potencial de la interfaz electrodo disolución es entonces esencial para obtener la composición deseada de las partículas de  $\text{Co}$  oxidadas sobre la superficie de carbono vítreo (electrodo de  $\text{CoOx}/\text{GCE}$ ).

Los electrodos de Co/GCE fueron entonces sometidos a un tratamiento de barrido de potencial en un medio de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>, aplicando en total 30 ciclos de barrido en el intervalo de potencial de - 0.5 a 0.7 V a 100 mV s<sup>-1</sup>. La figura 57 presenta los resultados de este tratamiento y en la misma es posible identificar 3 señales (I-III).

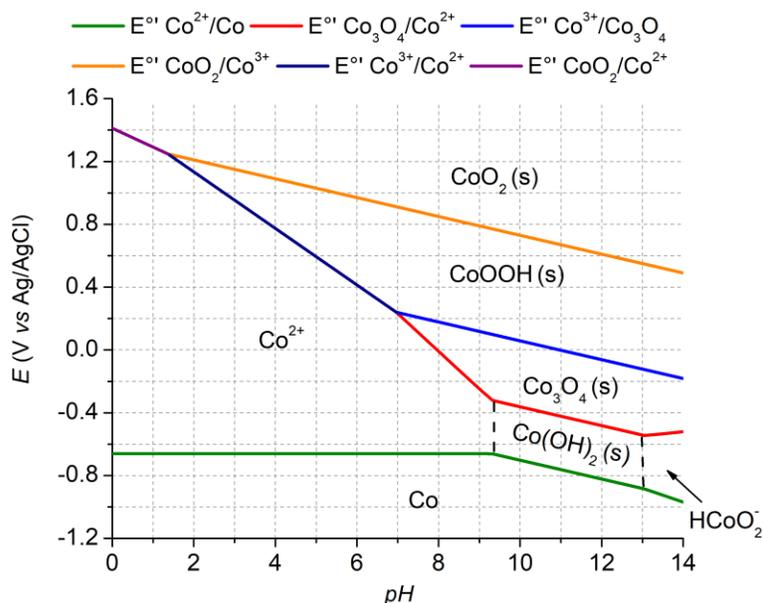


Figura 56. Diagrama E vs pH para el sistema Co(IV)/Co(III)/Co(II)/Co a 25 °C y una concentración total 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> de Co en disolución acuosa.

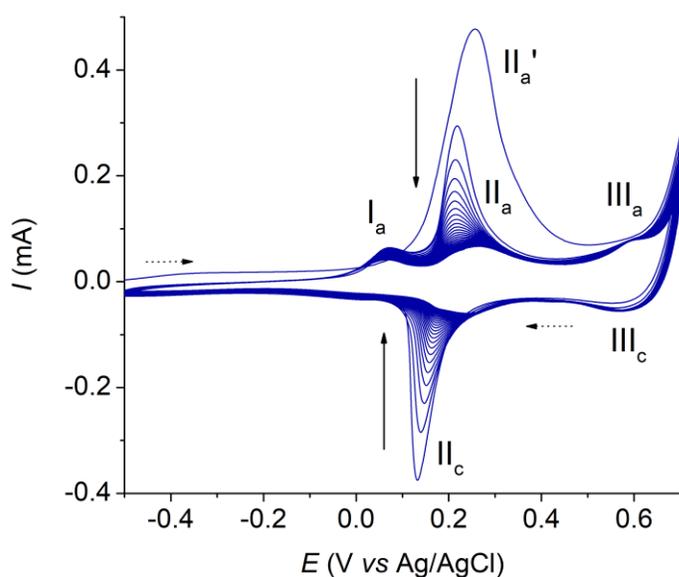
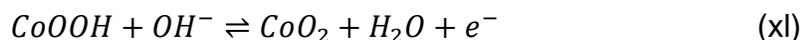
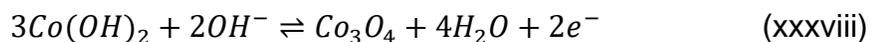


Figura 57. Tratamiento potenciodinámico del electrodo de Co/GCE en NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>. 30 ciclos de barrido. E<sub>inicio</sub> = - 0.5 V, barrido inicial en sentido anódico. v = 100 mV s<sup>-1</sup>.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix de la figura 56, y como se ha propuesto en la literatura relacionada con el tema,<sup>[33,191]</sup> las señales I -III están asociadas con las siguientes reacciones electroquímicas, respectivamente:



En el primer ciclo de barrido hacia valores positivos de potencial de la figura 57, se observa un pico de oxidación ancho e intenso (señal II<sub>a</sub>'), correspondiente a la oxidación de Co metálico a Co(OH)<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoOOH. En los ciclos posteriores de barrido de potencial, dado que no se alcanza un potencial suficientemente negativo como para que se regenere el Co metálico ya no se observa la señal II<sub>a</sub>' y se aprecian solamente los procesos electroquímicos correspondientes a la oxidación y reducción de los diferentes hidróxidos, oxihidróxidos y óxidos de cobalto. Por lo tanto, conforme el número de ciclos incrementa, existe una cantidad cada vez mayor de Co metálico que se ha transformado en los óxidos y oxihidróxidos de Co(II) y Co(III), los cuales conducen en menor medida la corriente eléctrica, observándose así una disminución progresiva en la intensidad de corriente.

En la figura 58 se muestran imágenes de SEM a diferente magnificación para los electrodos de GCE y CoOx/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de - 1.20 V durante 300 s y sometido posteriormente a un tratamiento potenciodinámico en NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>. En dichas imágenes se aprecia con facilidad que después del tratamiento de electrodeposición correspondiente, la superficie de GCE se encuentra cubierta uniformemente por partículas con forma de aguja y dimensiones en la escala nanométrica. El análisis por EDS que se muestra en la figura 59 indica la presencia de una cantidad relativamente pequeña de Co (alrededor de un 2.5 % en masa) en la superficie del electrodo. Por otra parte, el mapeo elemental de la superficie del electrodo presentado en la figura 60 confirma que existe una distribución uniforme de Co. Las observaciones anteriores parecen indicar que el material de CoOx se deposita en la forma de nanoagujas, mismas que forman una capa delgada o de espesor muy pequeño sobre la superficie de GCE. Tomando en consideración el

área bajo la curva del pico IIa' durante el primer ciclo de barrido de potencial en el intervalo de 0.05 – 0.45 V vs Ag/AgCl ( $Q = 3 \times 10^{-4}$  C) como se muestra en la figura 57, el número de electrones que intervienen en la reacción electroquímica asociada a dicha señal ( $z = 1$  e<sup>-</sup> por cada 3 átomos de Co), el área del electrodo de GCE ( $A = 0.07$  cm<sup>2</sup>), así como también la masa molar y la densidad del Co ( $m = 59.9$  g mol<sup>-1</sup> y  $\rho = 8.9$  g cm<sup>-3</sup>, respectivamente), se obtiene que el espesor ( $h = V/A$ , donde  $V = 3Qm/zF\rho$ ) de la capa de Co depositado durante la fabricación del electrodo es de alrededor de 8.8 nm. Este resultado es congruente con lo indicado por las imágenes de SEM y el contenido relativamente bajo de Co que arrojó el análisis elemental por EDS del electrodo de CoOx/GCE, pues ambas pruebas confirman la presencia de un recubrimiento uniforme de CoOx en forma de película delgada sobre el sustrato de GCE.

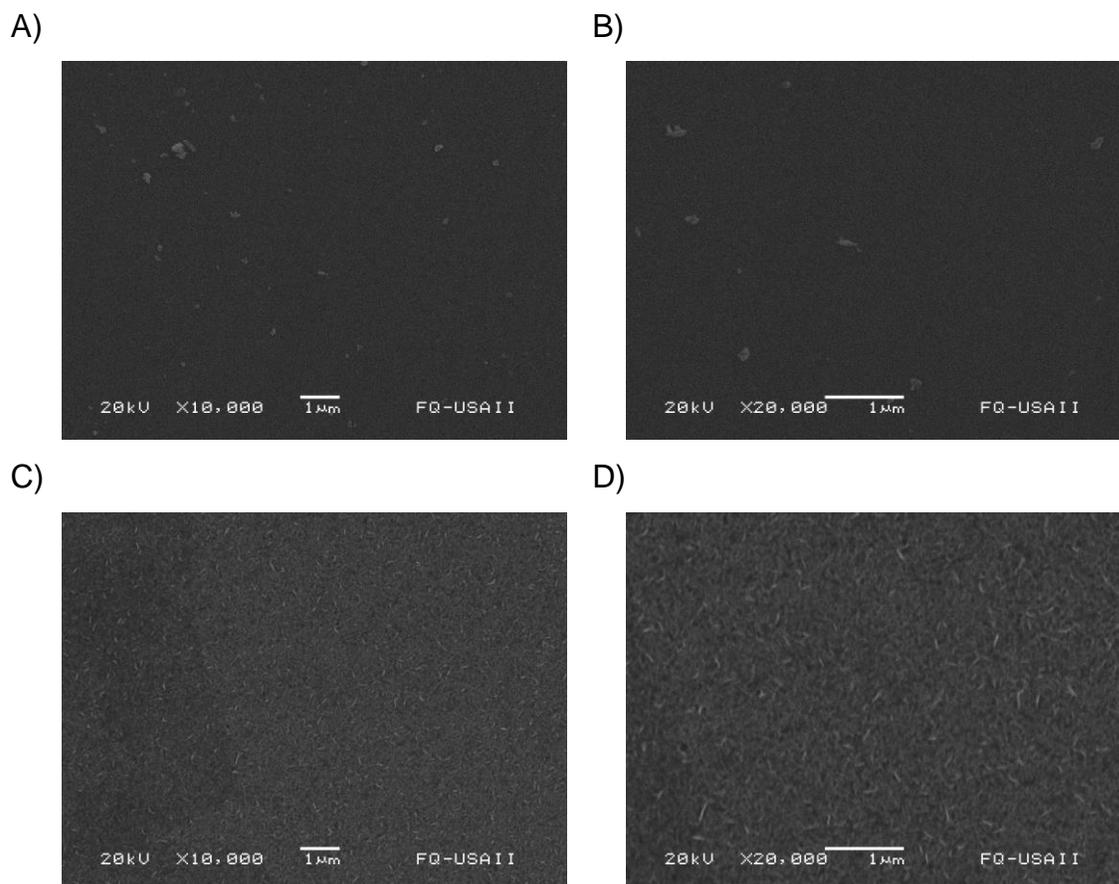
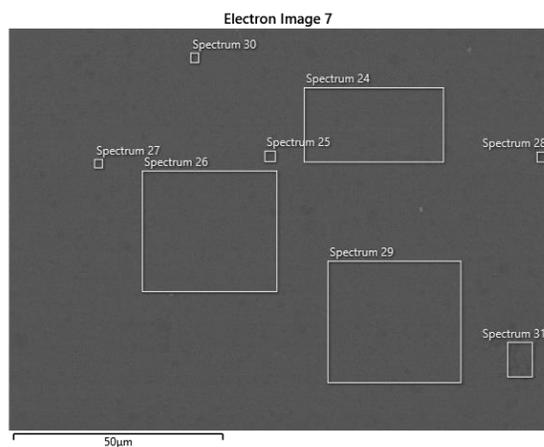
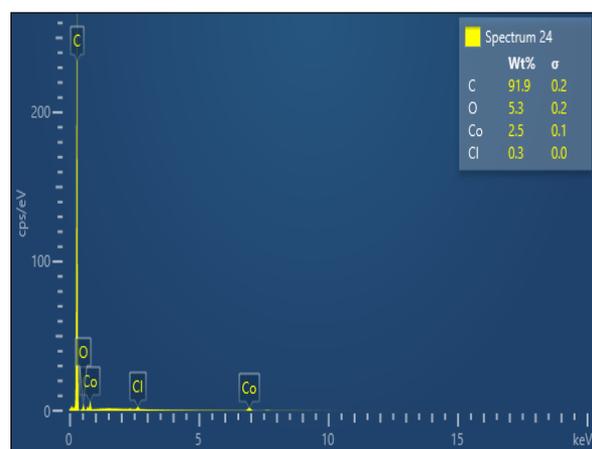


Figura 58. Imágenes de SEM del electrodo de GCE prístino (A y B) y del electrodo modificado de CoOx/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de -1.20 V durante 300 s (C y D) a diferentes magnificaciones. Modo de operación: electrones secundarios.

A)



B)



C)

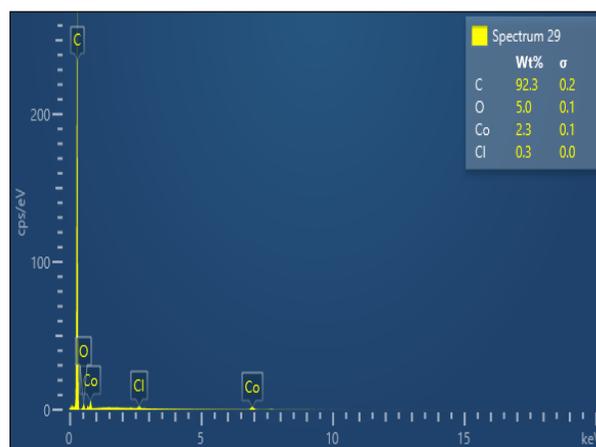
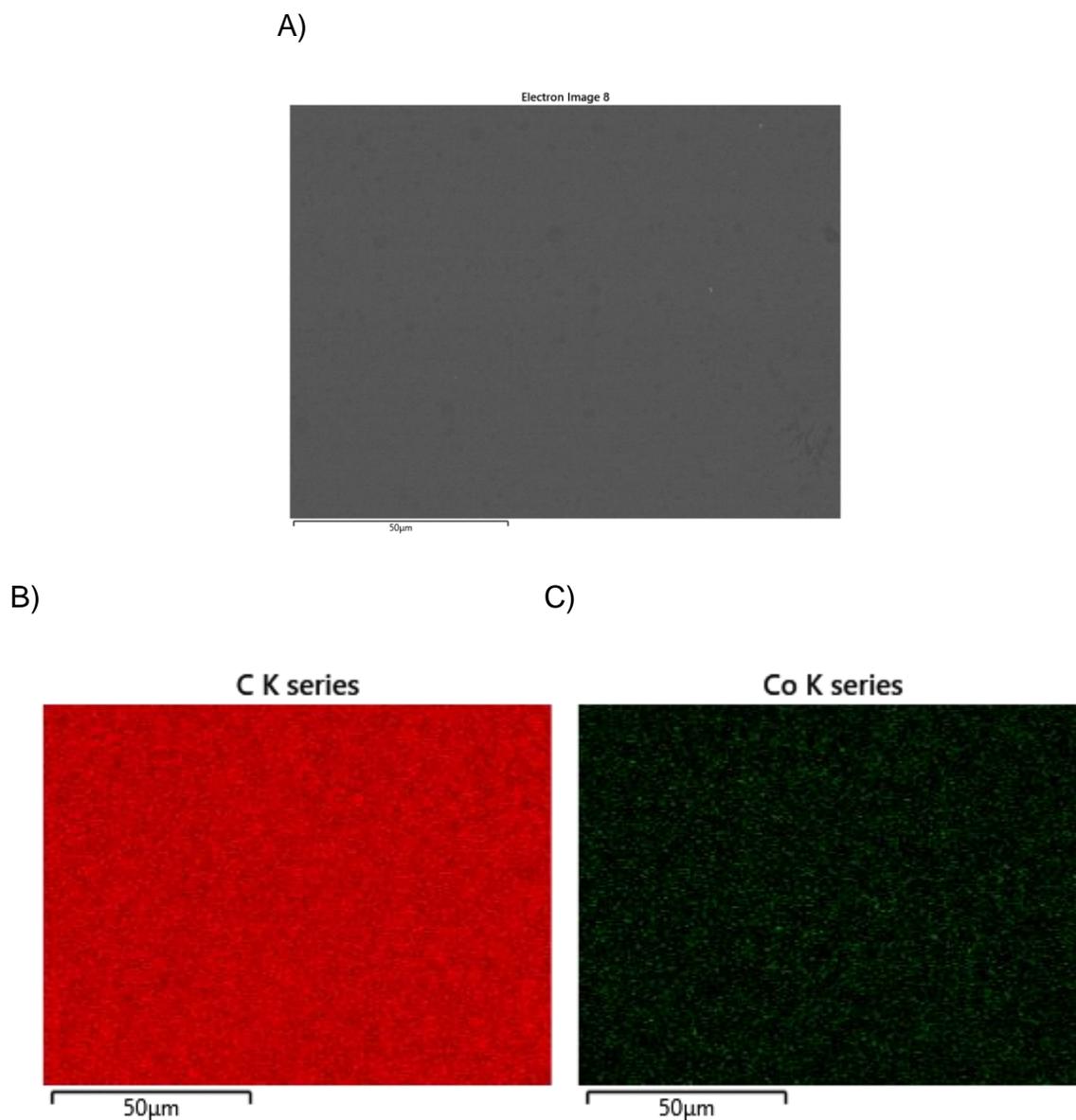


Figura 59. A) Imagen de SEM de la superficie del electrodo de CoOx/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de - 1.20 V. B y C) Espectros representativos del análisis elemental por EDS de diferentes zonas del electrodo.



*Figura 60. A) Imagen de SEM de la superficie del electrodo de CoOx/GCE fabricado a un  $E_{app}$  de - 1.20 V. Imágenes representativas del análisis elemental de B) carbono y C) cobalto por EDS.*

A fin de determinar el desempeño analítico del electrodo de CoOx/GCE respecto a la electrooxidación de glucosa en medio básico (disolución de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>), dicho proceso se estudió por medio de voltamperometría lineal de barrido a una rapidez de 100 mV s<sup>-1</sup> y diferentes concentraciones de glucosa en disolución. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 61, donde se puede observar claramente que la intensidad de corriente de la señal III, debida a la reacción xl,

incrementa proporcionalmente a la concentración de glucosa. Por otra parte, la señal II, debida a la reacción xxxix, se ve prácticamente inalterada por la concentración de glucosa y el número de mediciones realizadas, indicando de este modo una elevada estabilidad de la superficie de CoOx.

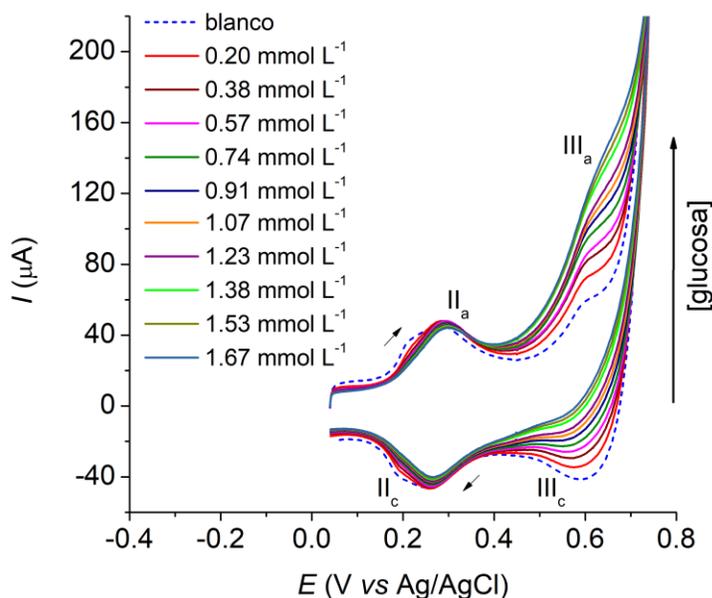
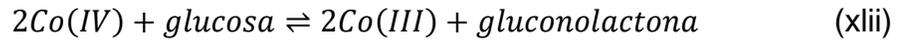


Figura 61. Voltamperometría cíclica en ausencia (línea discontinua) y presencia (líneas sólidas) de glucosa a diferentes concentraciones en un medio de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Electrodo de trabajo: CoOx/GCE.  $E_{inicio} = 0.04$  V, barrido inicial en sentido anódico.  $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>.

Es importante resaltar que, como se mencionó anteriormente, cuando la concentración de glucosa en el medio incrementa, la intensidad de corriente de las señales III<sub>a</sub> y III<sub>c</sub> aumenta y disminuye de forma proporcional, respectivamente. Este comportamiento es un fuerte indicativo de la actividad del par CoO<sub>2</sub>/CoOOH como mediador redox en la electrooxidación de la glucosa.

A modo de verificar dicha hipótesis, se realizó un estudio de la rapidez de barrido con la misma técnica en una disolución de glucosa 0.91 mmol L<sup>-1</sup>. Un resumen de los resultados obtenidos a través de dicho estudio se presenta en la figura 62A, donde se observa claramente como, independientemente de la rapidez de barrido, la intensidad de corriente en el barrido catódico es significativamente menor en presencia de glucosa que en ausencia de esta. Este efecto puede explicarse mediante el siguiente mecanismo de tipo catalítico:



En la figura 62B, la diferencia de corriente entre las curvas voltamperométricas en presencia y ausencia de glucosa ( $\Delta I$ ) muestra claramente como, a bajas velocidades de barrido, se miden corrientes de oxidación mucho mayores en presencia de glucosa durante el barrido en sentido catódico como consecuencia de la regeneración del Co(III), pues la reacción xlii procede durante más tiempo. Esta última característica contribuye también a una mayor estabilidad en el uso de este tipo de electrodos para la cuantificación de glucosa.

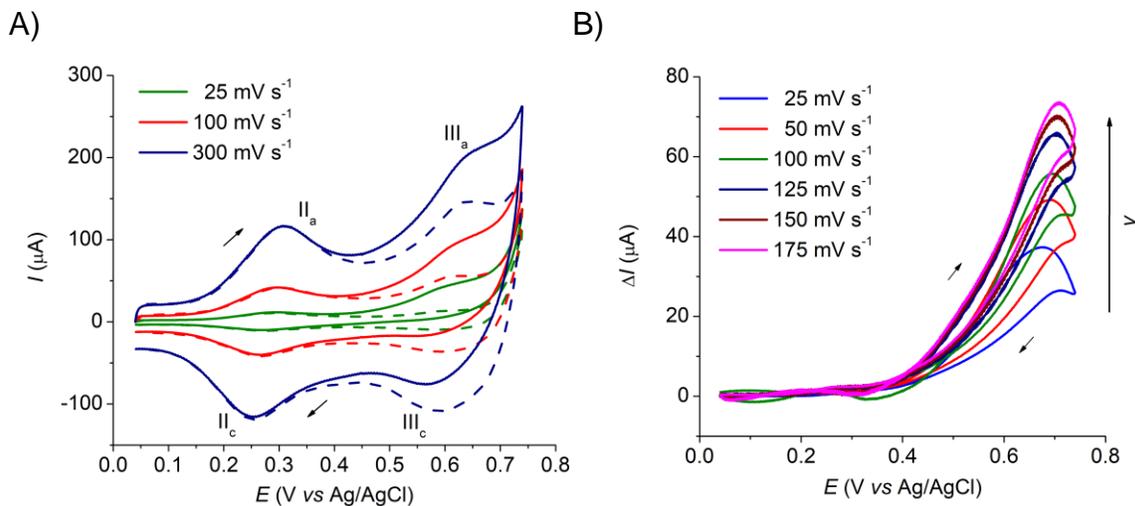


Figura 62. A) Curvas representativas de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido ( $25 - 300 \text{ mV s}^{-1}$ ) en un medio de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia (líneas discontinuas) y presencia (líneas sólidas) de glucosa  $0.91 \text{ mmol L}^{-1}$ . B) Diferencia de corriente ( $\Delta I = I_{\text{glucosa}} - I_{\text{blanco}}$ ) a diferentes velocidades de barrido. Electrodo de trabajo:  $\text{CoOx/GCE}$ .  $E_{\text{inicio}} = 0.04 \text{ V}$ , barrido inicial en sentido anódico.

En la figura 63 se representaron las curvas voltamperométricas normalizadas por la rapidez de barrido,  $I/v^{1/2}$  vs  $E$  y  $\Delta I/v^{1/2}$  vs  $E$ , en ausencia y presencia de glucosa, respectivamente. La figura 63B presenta un aspecto similar al encontrado por Savéant<sup>[192]</sup> para mecanismos catalíticos, donde la corriente normalizada en presencia del analito (glucosa) es mayor a una rapidez de barrido menor y presenta además un aspecto de meseta en el barrido de regreso.

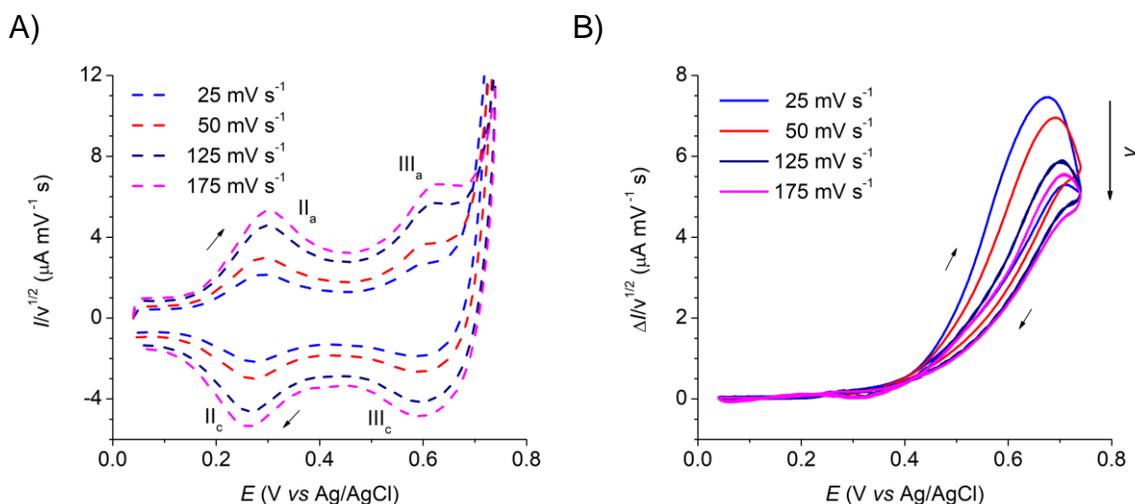


Figura 63. Representación de  $I/v^{1/2}$  vs  $E$  y de  $\Delta I/v^{1/2}$  vs  $E$ , donde  $\Delta I = I_{\text{glucosa}} - I_{\text{blanco}}$ , a diferentes velocidades de barrido a partir de las curvas de voltamperometría cíclica registradas A) en ausencia (líneas discontinuas) y B) en presencia (líneas sólidas) de glucosa  $0.91 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . B) Electrodo de trabajo:  $\text{CoOx/GCE}$ .  $E_{\text{inicio}} = 0.04 \text{ V}$ , barrido inicial en sentido anódico.

#### VII.3.4. Aplicación analítica de los electrodos de $\text{Cu}_x\text{O/GCE}$ ( $x = 1, 2$ ) y $\text{CoOx/GCE}$

El desempeño analítico de los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O/GCE}$  respecto a la cuantificación de glucosa, fructosa y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fue evaluado por medio de voltamperometría de barrido lineal en un medio de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . La figura 64 muestra curvas representativas por LSV para disoluciones individuales  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de cada analito. En la figura 65 se muestran las curvas de calibración individuales, indicando una relación lineal entre los valores de  $I_p$  y la concentración de cada analito. Los parámetros analíticos obtenidos a través de este estudio se encuentran resumidos en la tabla 7, mismos que muestran que la glucosa, fructosa y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pueden ser analizados por medio de voltamperometría de barrido lineal con un límite de detección (LD) de 55, 86 y  $118 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, en un amplio intervalo lineal de concentraciones.

Las concentraciones representativas de niveles normales de glucosa en sangre y orina humanas son de alrededor de  $5 - 7 \text{ mmol L}^{-1}$  y  $3 - 6 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente.<sup>[1]</sup> Los electrodos preparados de  $\text{Cu}_2\text{O/GCE}$  son entonces

excelentes candidatos para su uso en la determinación del contenido de glucosa en sangre humana o incluso en orina.

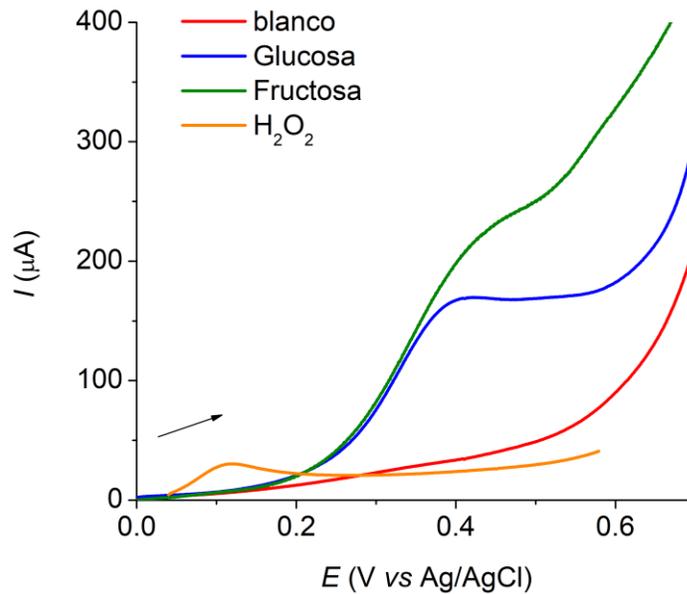


Figura 64. Curvas representativas por LSV para disoluciones individuales de glucosa, fructosa y  $H_2O_2$  en un medio de  $NaOH$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo:  $Cu_2O/GCE$ ,  $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

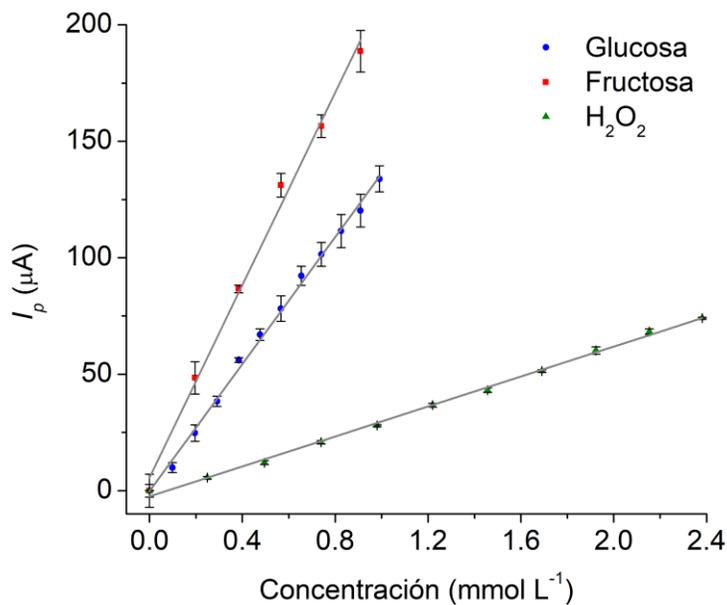


Figura 65. Curvas de calibración para glucosa, fructosa y  $H_2O_2$  registradas por LSV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio de  $NaOH$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Electrodo de trabajo:  $Cu_2O/GCE$ .

Tabla 7. Parámetros analíticos determinados para los diferentes analitos y electrodos modificados.

Analito	Electrodo	Sensibilidad [a] ( $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$ )	LD [b] ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
Glucosa	CuO/GCE	1414.7	146	0.994
Glucosa	Cu <sub>2</sub> O/GCE	1929.7	55	0.997
Glucosa	CoOx/GCE	621.2	163	0.991
Fructosa	Cu <sub>2</sub> O/GCE	2923.4	86	0.994
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O/GCE	455.6	118	0.998

[a] Se obtiene al dividir la pendiente (m) de la ecuación de regresión ajustada entre el área geométrica del electrodo ( $0.07 \text{ cm}^2$ ). [b] Se obtiene a partir de la expresión  $LD = 3S_y/m$ , donde  $S_y$  es la desviación estándar en y de la ecuación de regresión ajustada.<sup>[193]</sup>

Sin embargo, de las curvas por LSV de la figura 64, es evidente que tanto la glucosa como la fructosa poseen señales de oxidación que aparecen a potenciales muy cercanos, no obstante, para cada uno de estos analitos se tiene una sensibilidad distinta. Este problema de selectividad en muestras reales que contengan ambos analitos, puede resolverse analizando exclusivamente el contenido de fructosa utilizando la técnica de polarografía diferencial de pulsos (DPP, por sus siglas en inglés) en un medio de  $\text{CaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>[151]</sup> Por lo general, esta última metodología puede utilizarse en conjunto con la titulación de Lane-Eynon, la cual permite determinar la cantidad total de azúcares reductores en mezclas complejas.

Una de las propuestas alternativas que puede encontrarse en la literatura para el mecanismo de oxidación de carbohidratos en medio alcalino sobre electrodos de cobre<sup>[194]</sup> asume la siguiente serie de pasos: 1) En medio básico se favorece la enolización del carbohidrato correspondiente. 2) Durante el barrido anódico de potencial, ocurre la formación de especies de Cu(I) y Cu(II) en la superficie del electrodo de Cu. 3) Posteriormente, el Cu(I) forma un quelato con el enediol. 4) Luego, el Cu(II) participa como oxidante, ganando un electrón en dos etapas consecutivas, de tal modo que se forma como intermediario un radical. 5) El producto final de la oxidación del enediol es susceptible de la ruptura del enlace C-C de los carbonilos adyacentes. Bajo el mecanismo propuesto en este trabajo, la oxidación del enediol ocurriría por la acción de la especie reactiva  $(\text{OH}^-(\text{ads}))(\text{h}^+)$

formada en la superficie del electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  durante el barrido anódico de potencial y no por la del  $\text{Cu}(\text{II})$ . En este sentido, el radical formado como intermediario en la oxidación del carbohidrato sería más estable cuando el reactivo inicial sea una cetosa y no una aldosa, ya que el radical estaría rodeado de un mayor número de grupos que pueden donar densidad electrónica. Entonces, dada la mayor estabilidad del intermediario formado a partir la oxidación de fructosa en comparación con el de la oxidación de la glucosa, se espera que en el primer caso la reacción proceda con mayor rapidez y que, por lo tanto, se registren corrientes de oxidación de mayor magnitud para la fructosa en comparación con la glucosa. Es decir, que el mecanismo propuesto aquí para la oxidación de carbohidratos sobre el electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  es congruente con los resultados experimentales obtenidos respecto a la sensibilidad de fructosa y glucosa.

De acuerdo con los resultados presentados en esta sección, los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  pueden emplearse como una alternativa a la titulación de Lane-Eynon en la cuantificación de la cantidad total de glucosa y fructosa (por ejemplo, en muestras de miel).

Otra alternativa para la determinación selectiva de azúcares consiste en el empleo del electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  como un sensor amperométrico de glucosa de primera generación,<sup>[195]</sup> realizando en primer lugar el tratamiento de la muestra correspondiente con la enzima glucosa oxidasa, para posteriormente llevar a cabo la cuantificación simultánea y sin interferencias de la fructosa presente y del  $\text{H}_2\text{O}_2$  producido, ambos a través de la intensidad de corriente de sus señales de oxidación correspondientes en LSV.

La respuesta de los electrodos de  $\text{CuO}/\text{GCE}$  y  $\text{CoOx}/\text{GCE}$  preparados bajo las condiciones óptimas, fue estudiada por medio de experimentos de LSV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a diferentes concentraciones de glucosa. La figura 66B y la figura 67 muestran las curvas de calibración obtenidas con cada electrodo, así como la tabla 7 indica los parámetros analíticos correspondientes. A partir de los parámetros mostrados en la tabla 7, se puede concluir que la sensibilidad obtenida para la señal de electrooxidación de glucosa utilizando los electrodos de  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{GCE}$  ( $x = 1$  o  $2$ ) es comparable con la que se ha reportado recientemente en un trabajo relacionado en la literatura.<sup>[196]</sup>

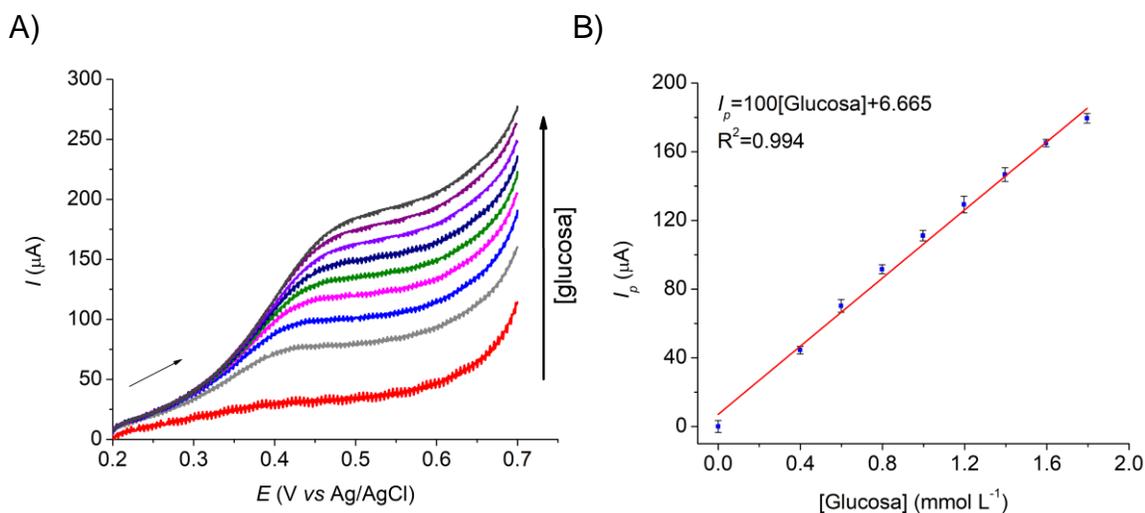


Figura 66. A) Curvas por LSV a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio de  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (blanco: línea roja) a diferentes concentraciones de glucosa ( $0.4 - 1.8 \text{ mmol L}^{-1}$ ). B) Curva de calibración asociada. Electrodo de trabajo:  $\text{CuO/GCE}$  preparado a un  $E_{\text{app}} = 1.20 \text{ V}$  durante  $300 \text{ s}$ .

Al comparar los parámetros analíticos de la tabla 7 para los electrodos de GCE modificados con óxidos de Cu y Co con los mostrados en las tablas 2 y 3, es posible identificar que los electrodos fabricados en este trabajo poseen una sensibilidad similar y en algunos casos superior a la reportada en otros estudios para los mismos analitos (glucosa, fructosa y peróxido de hidrógeno). Este resultado representa una gran ventaja, ya que la técnica de preparación de los electrodos utilizados en este trabajo es en muchos sentidos más rápida, sencilla y económica a la que se emplea para los electrodos modificados mencionados en las tablas 2 y 3. Si bien la misma comparación indica que el valor de LD obtenido con los electrodos preparados es muy superior al que presentan los trabajos reportados en las tablas 2 y 3, esto no representa una desventaja o limitante para el análisis de diferentes tipos de muestras reales de los analitos estudiados (muestras de sangre u orina humanas, así como algunos alimentos y fórmulas farmacéuticas), ya que en muchas de ellas se tienen concentraciones del orden de  $\text{mmol L}^{-1}$  o superiores, mientras que para todos los electrodos modificados preparados se tienen valores de  $\text{LD} \leq 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Por otra parte, si la muestra a analizar lo requiriera, al utilizar otras técnicas de medición como cronoamperometría, voltamperometría diferencial de pulsos o voltamperometría de onda cuadrada, con los mismos electrodos modificados de

óxidos de Cu y Co se podría lograr una disminución en los valores de LD para cada analito. No obstante, para esto se requiere de un estudio a fondo que permita optimizar los parámetros de medición adecuados con cualquiera de las técnicas antes mencionadas.

Del análisis de las figuras 65, 66B y 67 se deduce que los electrodos de GCE modificados con óxidos de Cu y Co poseen intervalos lineales que abarcan de 0 a 1 o 1.8 mmol L<sup>-1</sup> de glucosa. La sensibilidad obtenida con los diferentes electrodos de óxidos metálicos sigue el siguiente orden: Cu<sub>2</sub>O/GCE>CuO/GCE>CoOx/GCE, mientras que el límite de detección sigue el orden inverso. De acuerdo con la caracterización realizada por SEM para la superficie de cada electrodo, se puede afirmar que una mayor cantidad de óxido metálico depositado, así como también una superficie más rugosa, proporcionan una mayor sensibilidad y menor límite de detección respecto a la electrooxidación de glucosa.

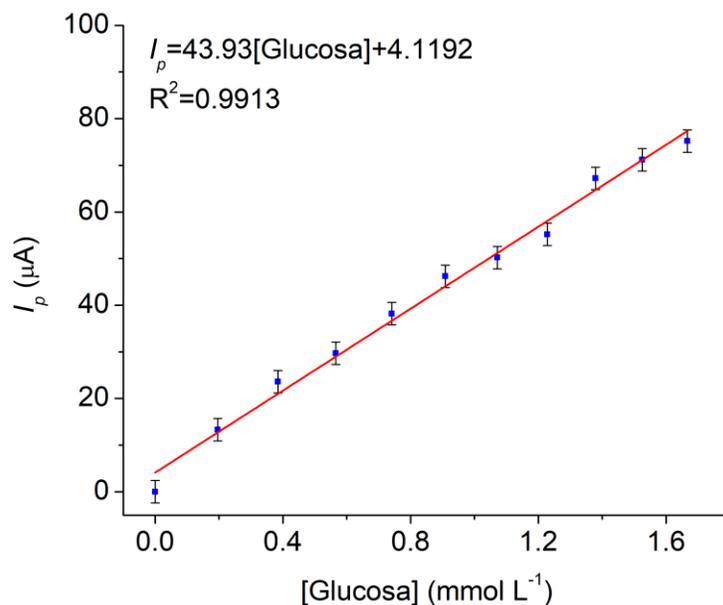


Figura 67. Curva de calibración de glucosa. Datos obtenidos a partir de la señal III<sub>a</sub> de la figura 61, registrada por voltamperometría cíclica en un medio de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Electrodo de trabajo: CoOx/GCE,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Los resultados anteriores indican que el electrodo con el mejor desempeño analítico para la determinación de glucosa es el de Cu<sub>2</sub>O/GCE. A fin de probar la utilidad de este electrodo en el análisis de muestras reales, se realizó el análisis de una forma

farmacéutica de glucosa al 5 % m/v. En medicina clínica, las disoluciones acuosas de glucosa al 5 % m/v son comúnmente utilizadas para el tratamiento de la hipoglicemia y la deshidratación.<sup>[197]</sup> En la tabla 8 se reportan los resultados obtenidos para el análisis del contenido de glucosa en una fórmula farmacéutica (disolución comercial DX-5). Para fines de comparación, el mismo análisis fue realizado para una muestra o fórmula sintética preparada a la misma concentración nominal. El análisis fue realizado por medio de dos metodologías diferentes: una de ellas consistió en utilizar el método de adiciones de estándar y la técnica de LSV con el electrodo de Cu<sub>2</sub>O/GCE como electrodo de trabajo (véase la figura 68 y la figura 69), mientras que la otra metodología se basó en la medición de la densidad de las disoluciones correspondientes (véanse los anexos).

Los resultados de la tabla 8 indican que ambas metodologías proporcionan resultados muy similares, con una desviación estándar relativa aceptable (menor al 15 %) para un determinado número de ensayos independientes.<sup>[198]</sup> Por lo tanto, el contenido de glucosa encontrado en la fórmula farmacéutica y la muestra sintética es muy cercano al contenido nominal.

Tabla 8. Resultados del análisis de disoluciones acuosas de glucosa.

Muestra	Contenido de glucosa (% m/v ± D.E.)		
	Nominal	Determinado por medio de	
		Sensor no enzimático [a]	Método de densidad [b]
Fórmula farmacéutica	5.0	5.2 ± 0.5	4.5 ± 0.4
Fórmula sintética	5.0	4.6 ± 0.2	5.0 ± 0.1

[a] Realizado por el método de adiciones estándar utilizando la técnica de LSV y Cu<sub>2</sub>O/GCE como electrodo de trabajo, n = 5 (ver figuras 68 y 69). [b] Realizado por medio de la medición de la masa de un volumen conocido de la disolución correspondiente a 20 °C, n = 3 (ver la tabla 13 en los anexos).

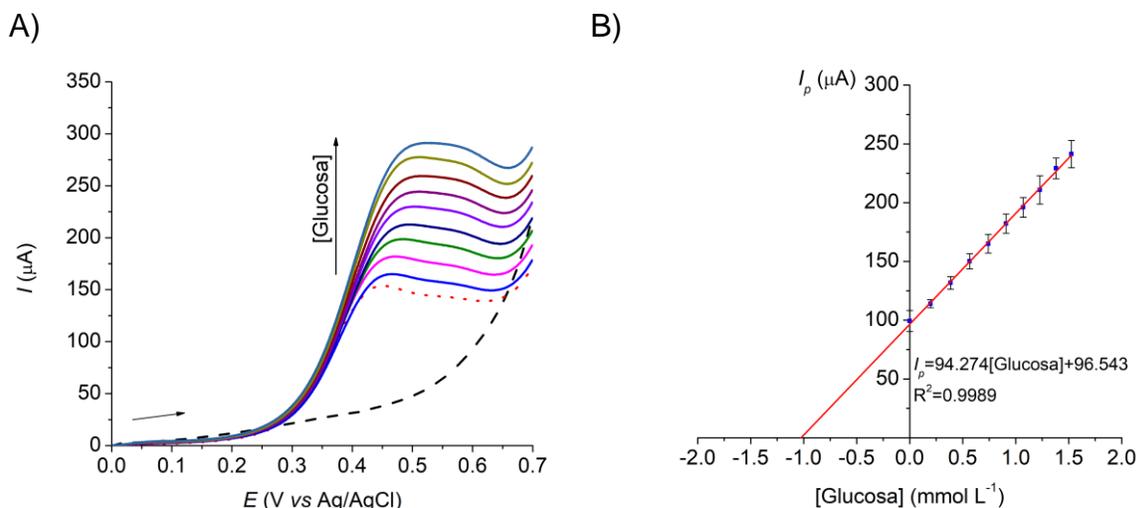


Figura 68. A) Curvas representativas registradas por LSV para la adición de estándar de glucosa a una muestra comercial 5-DX diluida en un medio de NaOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). El blanco, la muestra diluida y la adición del estándar, están representadas por líneas discontinuas, punteadas y sólidas, respectivamente. B) Curva de calibración asociada. Electrodo de trabajo:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ .

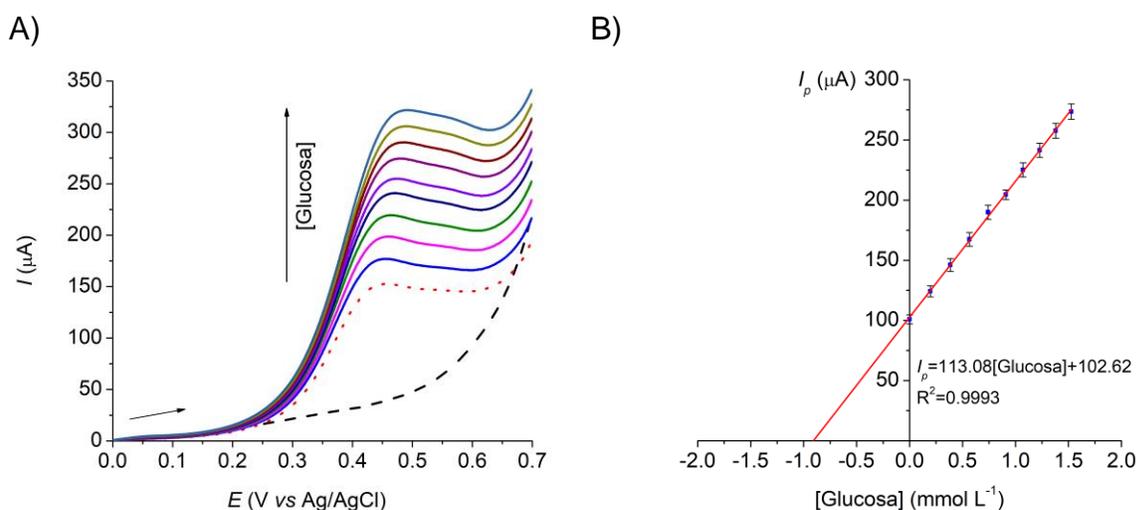


Figura 69. A) Curvas representativas registradas por LSV para la adición de estándar de glucosa a una muestra sintética diluida en un medio de NaOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). El blanco, la muestra diluida y la adición del estándar, están representadas por líneas discontinuas, punteadas y sólidas, respectivamente. B) Curva de calibración asociada. Electrodo de trabajo:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ .

### VII.3.5. Conclusiones

- Se prepararon exitosamente electrodos de  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{GCE}$  ( $x = 1,2$ ) y  $\text{CoOx}/\text{GCE}$  por medio de técnicas potencioestáticas o la combinación de estas con técnicas potenciodinámicas, demostrando así la versatilidad de los métodos electroquímicos para el electrodeposición de óxidos metálicos microestructurados.
- Se utilizó una gran cantidad de información termodinámica en conjunto con un estudio voltamperométrico para determinar las condiciones apropiadas para llevar a cabo los experimentos de electrodeposición.
- Para cada sistema, la selección adecuada de las condiciones y parámetros del método de electrodeposición resulta crítica debido a que influye fuertemente en el desempeño analítico de los electrodos modificados preparados respecto a la electrooxidación de glucosa en medio básico.
- El análisis por SEM de la superficie de los electrodos modificados revela que su desempeño analítico (sensibilidad y límite de detección) respecto a la electrooxidación de glucosa mejora a medida que se tiene una mayor cantidad de óxido metálico depositado, así como también una superficie más rugosa.
- De acuerdo con los resultados óptimos obtenidos para el desempeño analítico respecto a la electrooxidación de glucosa en medio básico, los electrodos de  $\text{CuO}/\text{GCE}$  se pueden preparar por el método de electrodeposición anódico bajo los siguientes parámetros:  $E_{\text{app}} = 1.20 \text{ V vs Ag/AgCl}$  y  $t = 300\text{s}$ . Por su parte, los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  se pueden preparar por el método de electrodeposición catódico bajo las siguientes condiciones a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $E_{\text{app}} = -0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$  y  $t = 300 \text{ s}$ . También se obtuvo un desempeño analítico satisfactorio mediante la preparación de los electrodos de  $\text{CoOx}/\text{GCE}$  a través de la aplicación de un pulso de potencial

( $E_{app} = -1.20 \text{ V vs Ag/AgCl}$  y  $t = 300 \text{ s}$ ) seguida de un tratamiento potenciodinámico en medio básico.

- Los resultados obtenidos indican que los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O/GCE}$  son excelentes candidatos para el análisis rápido y sencillo de glucosa, fructosa y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en muestras reales con concentraciones de estos analitos del orden de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  o mayores.
- La electrooxidación de glucosa sobre los electrodos de  $\text{Cu}_2\text{O/GCE}$  ocurre sin la intervención de especies de  $\text{Cu(III)}$ , muy probablemente a través de la transferencia de un átomo de H del carbohidrato a la especie  $\text{OH}^-(\text{ads})(h^+)$  para formar gluconolactona y agua, donde la especie  $\text{OH}^-(\text{ads})(h^+)$  es generada durante el barrido anódico de potencial gracias al carácter semiconductor tipo p del  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dicha reacción de oxidación se encuentra sucedida por una reacción química, presumiblemente de hidrólisis de la gluconolactona para formar ácido glucónico.
- La oxidación de glucosa con los electrodos de  $\text{CoOx/GCE}$  es un proceso mediado vía el par redox  $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ , a través de un mecanismo EC'.
- Se realizó el análisis del contenido de glucosa en disoluciones acuosas de origen comercial (para uso farmacéutico) y sintéticas (preparadas en el laboratorio) por dos metodologías diferentes, demostrando así que el electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O/GCE}$  otorga resultados confiables y satisfactorios para el análisis de este tipo de muestras.

## VIII. *Perspectivas*

- Estudiar condiciones alternativas para el electrodeposición de Ag y Hg sobre GCE, de tal modo que se obtengan electrodos modificados estables que permitan determinar  $\text{H}_2\text{O}_2$  y fructosa, respectivamente, a través de sus señales de electroreducción en medio acuoso.
- Estudiar el electrodeposición de  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1,2$ ) sobre GCE en presencia de otros agentes surfactantes y complejantes (SDS y ácido láctico, por ejemplo), y determinar el efecto que tienen estos sobre la morfología de los electrodos modificados, así como sobre su desempeño analítico respecto a la electrooxidación de glucosa, fructosa y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Tomando en consideración que el mecanismo más probable sobre el electrodo de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  para la oxidación electroquímica de glucosa es la sustracción de un átomo de H (equivalente a  $1\text{H}^+$  y  $1\text{e}^-$ ) del carbohidrato por la especie  $\text{OH}^-(\text{ads})(h^+)$ , se propone estudiar la aplicación analítica de estos electrodos en la determinación de diferentes antioxidantes, principalmente polifenoles (ácido cafeico, ácido clorogénico, quercetina, etcétera), ya que se conoce que este tipo de compuestos se oxida química y electroquímicamente mediante un mecanismo similar de donación de un átomo de hidrógeno.

## IX. Referencias

- [1] D. Bruen, C. Delaney, L. Florea, D. Diamond, *Sensors (Switzerland)* **2017**, *17*, DOI 10.3390/s17081866.
- [2] J. C. Y. Louie, H. Moshtaghian, S. Boylan, V. M. Flood, A. M. Rangan, A. W. Barclay, J. C. Brand-Miller, T. P. Gill, *Eur. J. Clin. Nutr.* **2015**, *69*, 154–161.
- [3] N. S. Oliver, C. Toumazou, A. E. G. Cass, D. G. Johnston, *Diabet. Med.* **2009**, *26*, 197–210.
- [4] N. M. Al-Mhanna, H. Huebner, R. Buchholz, *Foods* **2018**, *7*, DOI 10.3390/foods7110185.
- [5] S. Ouchemoukh, P. Schweitzer, M. Bachir Bey, H. Djoudad-Kadji, H. Louaileche, *Food Chem.* **2010**, *121*, 561–568.
- [6] L. C. A. da Silva, J. A. Q. Lafeté Junior, M. O. Leite, E. A. F. Fontes, J. S. R. Coimbra, *Int. J. Dairy Technol.* **2020**, *73*, 795–800.
- [7] P. W. Alexander, R. D. Hartati, J. Curtin, *Electroanalysis* **1989**, *1*, 263–269.
- [8] J. N. BeMiller, in *Food Anal.* (Ed.: S.S. Nielsen), Springer US, Boston, MA, **2010**, pp. 147–177.
- [9] C. Chen, Q. Xie, D. Yang, H. Xiao, Y. Fu, Y. Tan, S. Yao, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4473–4491.
- [10] I. L. Jernelv, K. Milenko, S. S. Fuglerud, D. R. Hjelme, R. Ellingsen, A. Aksnes, *Appl. Spectrosc. Rev.* **2019**, *54*, 543–572.
- [11] W. Chen, S. Cai, Q. Q. Ren, W. Wen, Y. Di Zhao, *Analyst* **2012**, *137*, 49–58.
- [12] J. Meier, E. Hofferber, J. A. Stapleton, N. M. Iverson, *Chemosensors* **2019**, *7*, DOI 10.3390/chemosensors7040064.
- [13] D. W. Hwang, S. Lee, M. Seo, T. D. Chung, *Anal. Chim. Acta* **2018**, *1033*, 1–34.
- [14] K. Dhara, D. R. Mahapatra, *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 12319–12357.
- [15] D. Thatikayala, D. Ponnamma, K. K. Sadasivuni, J. J. Cabibihan, A. K. Al-Ali, R. A. Malik, B. Min, *Biosensors* **2020**, *10*, DOI 10.3390/bios10110151.
- [16] P. Si, Y. Huang, T. Wang, J. Ma, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3487–3502.
- [17] S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, F. Hu, *Microchim. Acta* **2013**, *180*, 15–32.

- [18] H. Zhu, L. Li, W. Zhou, Z. Shao, X. Chen, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 7333–7349.
- [19] M. M. Rahman, A. J. S. Ahammad, J. H. Jin, S. J. Ahn, J. J. Lee, *Sensors* **2010**, *10*, 4855–4886.
- [20] B. J. Plowman, S. K. Bhargava, A. P. O'Mullane, *Analyst* **2011**, *136*, 5107–5119.
- [21] M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepe, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 377–386.
- [22] E. Kim, N. Kang, J. J. Moon, M. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2016**, *37*, 1445–1452.
- [23] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5247–5270.
- [24] M. Izaki, M. Nagai, K. Maeda, F. B. Mohamad, K. Motomura, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, D578.
- [25] M. J. Siegfried, K. S. Choi, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1743–1746.
- [26] Y. Yang, Y. Li, M. Pritzker, *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 225–235.
- [27] I. G. Casella, M. Gatta, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *494*, 12–20.
- [28] P. Poizot, C. J. Hung, M. P. Nikiforov, E. W. Bohannon, J. A. Switzer, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, 2–7.
- [29] M. J. Siegfried, K. S. Choi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 3218–3223.
- [30] J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F. B. Mohamad, M. Izaki, *Electrochemistry* **2011**, *79*, 831–837.
- [31] R. Vittal, K. C. Ho, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2015**, *57*, 145–191.
- [32] I. G. Casella, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *520*, 119–125.
- [33] A. Noorbakhsh, M. M. Mirkalaei, M. H. Yousefi, S. Manochehri, *Electroanalysis* **2014**, *26*, 2716–2726.
- [34] A. Minguzzi, F. R. F. Fan, A. Vertova, S. Rondinini, A. J. Bard, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 217–229.
- [35] C. H. Rios-Reyes, M. Granados-Neri, L. H. Mendoza-Huizar, *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2382–2386.
- [36] V. N. Dhanwate, N. B. Chaure, *Appl. Nanosci.* **2013**, *3*, 1–5.

- [37] A. M. M. Leal, D. A. Kulik, W. R. Smith, M. O. Saar, *Pure Appl. Chem.* **2017**, 89, 597–643.
- [38] I. Gonzalez, A. Rojas-Hernández, in *Encycl. Appl. Electrochem.* (Eds.: G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell), Springer New York, New York, NY, **2014**, pp. 1702–1713.
- [39] A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions.*, Interscience (Wiley), New York, **1963**.
- [40] L. G. Wade Jr., in *Org. Chem.*, Pearson, **2013**, pp. 1101–1154.
- [41] J. M. Johnson, F. D. Conforti, in *Encycl. Food Sci. Nutr.* (Ed.: B.B.T.-E. of F.S. and N. (Second E. Caballero), Academic Press, Oxford, **2003**, pp. 2748–2752.
- [42] D. M. Klurfeld, in *Encycl. Food Heal.* (Eds.: B. Caballero, P.M. Finglas, F.B.T.-E. of F. and H. Toldrá), Academic Press, Oxford, **2016**, pp. 125–129.
- [43] M. Peris, in *Encycl. Food Heal.* (Eds.: B. Caballero, P.M. Finglas, F.B.T.-E. of F. and H. Toldrá), Academic Press, Oxford, **2016**, pp. 205–210.
- [44] B. Yikrazuul, “D-glucose in the Fischer projection,” puede encontrarse en <https://en.wikipedia.org/wiki/File:D-glucose-chain-2D-Fischer.png>, **2006**.
- [45] NEUROtiker, “Structure of alpha-D-glucopyranose,” puede encontrarse en <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Alpha-D-Glucopyranose.svg>, **2007**.
- [46] Ayacop, “D-fructose in the Fischer projection,” puede encontrarse en <https://en.wikipedia.org/wiki/File:D-Fructose.svg#file>, **2008**.
- [47] NEUROtiker, “Structure of beta-D-fructofuranose,” puede encontrarse en <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Beta-D-Fructofuranose.svg>, **2007**.
- [48] D. Kennepohl, S. Farmer, W. Reusch, “D and L labeling of monosaccharide stereochemistry,” puede encontrarse en [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry\\_\(McMurry\)/25%3A\\_Biomolecules-\\_Carbohydrates/25.03%3A\\_D\\_L\\_Sugars](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(McMurry)/25%3A_Biomolecules-_Carbohydrates/25.03%3A_D_L_Sugars), **2022**.
- [49] A. M. Shendurse, C. D. Khedkar, in *Encycl. Food Heal.* (Eds.: B. Caballero, P.M. Finglas, F.B.T.-E. of F. and H. Toldrá), Academic Press, Oxford, **2016**, pp. 239–247.

- [50] S. W. Rizkalla, *Nutr. Metab. (Lond)*. **2010**, 7, 82.
- [51] J. Wang, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 814–825.
- [52] National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases (NIDDK), “What is Diabetes?,” puede encontrarse en <https://www.niddk.nih.gov/health-information/diabetes/overview/what-is-diabetes>, **2016**.
- [53] World Health Organization, “Diabetes. Fact Sheets.,” puede encontrarse en <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>, **2021**.
- [54] I. Woodard & Curran, in *Ind. Waste Treat. Handb.* (Ed.: I. Woodard & Curran BT - Industrial Waste Treatment Handbook (Second Edition)), Butterworth-Heinemann, Burlington, **2006**, pp. 149–334.
- [55] NEUROtiker, “Structure of hydrogen peroxide,” puede encontrarse en <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wasserstoffperoxid.svg>, **2007**.
- [56] M. Abdollahi, A. Hosseini, in (Ed.: P.B.T.-E. of T. (Third E. Wexler), Academic Press, Oxford, **2014**, pp. 967–970.
- [57] J. O. Bockris, L. F. Oldfield, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 249–259.
- [58] P. Pędziwiatr, F. Mikołajczyk, D. Zawadzki, K. Mikołajczyk, A. Bedka, *Acta Innov.* **2018**, 45–52.
- [59] J. B. St. Laurent, F. de Buzzaccarini, K. De Clerck, H. Demeyere, R. Labeque, R. Lodewick, L. van Langenhove, in *Handb. Cleaning/Decontamination Surfaces* (Eds.: I. Johansson, P.B.T.-H. for C. of S. Somasundaran), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, pp. 57–102.
- [60] K. Brudzynski, *Food Chem.* **2020**, 332, 127229.
- [61] S. C. Lourenço, M. Moldão-Martins, V. D. Alves, *Mol.* **2019**, 24, DOI 10.3390/molecules24224132.
- [62] A. Seyoum, K. Asres, F. K. El-Fiky, *Phytochemistry* **2006**, 67, 2058–2070.
- [63] R. J. Ruch, S. Cheng, J. E. Klaunig, *Carcinogenesis* **1989**, 10, 1003–1008.
- [64] N. Nelson, *J. Biol. Chem.* **1944**, 153, 375–380.
- [65] L. S. Munson, P. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1906**, 28, 663–686.
- [66] J. H. Lane, L. Eynon, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, 42, T32–T37.
- [67] K. B. Hicks, in *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* (Eds.: R.S. Tipson, D.B.T.-A. in C.C. and B. Horton), Academic Press, **1988**, pp. 17–72.

- [68] J. H. Sloneker, in *Methods Carbohydr. Chem. Vol. VI Gen. Carbohydr. Methods* (Eds.: R.L. Whistler, J.N.B.T.-G.C.M. BeMiller), Academic Press, **1972**, pp. 20–24.
- [69] V. B. Juska, M. E. Pemble, *Sensors* **2020**, *20*, DOI 10.3390/s20216013.
- [70] A. I. Vogel, G. H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham, R. C. Denney, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, Longman Scientific & Technical, London, **1989**.
- [71] T. C. J. Ovenston, W. T. Rees, *Analyst* **1950**, *75*, 204–208.
- [72] H. B. Michaels, J. W. Hunt, *Anal. Biochem.* **1978**, *87*, 135–140.
- [73] R. Gulaboski, V. Mirčeski, R. Kappl, M. Hoth, M. Bozem, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, G82–G101.
- [74] Y. Zhang, G. S. Wilson, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *345*, 253–271.
- [75] K. Aoki, M. Ishida, K. Tokuda, K. Hasebe, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *251*, 63–71.
- [76] L. Giannoudi, E. V Piletska, S. A. Piletsky, in *Biotechnol. Appl. Photosynth. Proteins Biochips, Biosens. Biodevices* (Eds.: M.T. Giardi, E. V Piletska), Springer US, Boston, MA, **2006**, pp. 175–191.
- [77] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [78] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- [79] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry. Principles, Methods and Applications.*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- [80] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2006**.
- [81] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, World Scientific Publishing Europe Ltd., London, **2018**.
- [82] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- [83] A. Khaleghi, S. M. Sadrameli, M. Manteghian, *Rev. Inorg. Chem.* **2020**, *40*, 167–192.
- [84] F. Nasirpouri, in *Electrodepos. Nanostructured Mater.* (Ed.: F. Nasirpouri),

- Springer International Publishing, Cham, **2017**, pp. 75–121.
- [85] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *138*, 225–239.
- [86] K. S. Sree Harsha, in *Princ. Vap. Depos. Thin Film.* (Ed.: K.S.B.T.-P. of V.D. of T.F. Sree Harsha), Elsevier, Oxford, **2006**, pp. 685–829.
- [87] M. Paunovic, *Encycl. Electrochem.* **2007**, DOI <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard050003>.
- [88] N. Kanani, in *Electroplat. Basic Princ. Process. Pract.* (Ed.: N.B.T.-E. Kanani), Elsevier, Oxford, **2004**, pp. 141–177.
- [89] B. R. Scharifker, J. Mostany, *Encycl. Electrochem.* **2007**, DOI <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard020503>.
- [90] N. Mayet, K. Servat, K. B. Kokoh, T. W. Napporn, *Surfaces* **2019**, *2*, 257–276.
- [91] M. Pise, M. Muduli, A. Chatterjee, B. P. Kashyap, R. N. Singh, S. S. V. Tatiparti, *Results in Surfaces and Interfaces* **2022**, *6*, 100044.
- [92] G. A. Gunawardena, G. J. Hills, I. Montenegro, *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 693–697.
- [93] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 879–889.
- [94] R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3339–3353.
- [95] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247–1250.
- [96] H. Li, X. Liu, L. Li, X. Mu, R. Genov, A. J. Mason, *Sensors* **2017**, *17*, DOI [10.3390/s17010074](https://doi.org/10.3390/s17010074).
- [97] M. Wei, Y. Qiao, H. Zhao, J. Liang, T. Li, Y. Luo, S. Lu, X. Shi, W. Lu, X. Sun, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14553–14569.
- [98] E. Fazio, S. Spadaro, C. Corsaro, G. Neri, S. G. Leonardi, F. Neri, N. Lavanya, C. Sekar, N. Donato, G. Neri, *Sensors* **2021**, *21*, DOI [10.3390/s21072494](https://doi.org/10.3390/s21072494).
- [99] D. Hernández-Santos, M. B. González-García, A. C. García, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1225–1235.
- [100] M. M. Abdullah, P. Singh, S. Ikram, in *Nanofabrication Smart Nanosensor Appl.* (Eds.: K. Pal, F.B.T.-N. for S.N.A. Gomes), Elsevier, **2020**, pp. 123–134.
- [101] K. Brainina, N. Stozhko, M. Bukharinova, E. Vikulova, *Phys. Sci. Rev.* **2018**, *3*, DOI [doi:10.1515/psr-2018-8050](https://doi.org/10.1515/psr-2018-8050).

- [102] W. J. Plieth, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 530–535.
- [103] T. Dinh, Z. Dobo, H. Kovacs, *Chemosphere* **2022**, *286*, 131805.
- [104] N. N. Greenwood, A. B. T.-C. of the E. (Second E. Earnshaw, Eds. , in *Chem. Elem.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**, pp. 1173–1200.
- [105] T. Varol, O. Güler, S. B. Akçay, O. Çuvalcı, *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *281*, 125892.
- [106] W. Sim, R. T. Barnard, M. A. T. Blaskovich, Z. M. Ziora, *Antibiot.* **2018**, *7*, DOI 10.3390/antibiotics7040093.
- [107] E. Generalic, “Face-centered cubic unit cell,” puede encontrarse en <https://www.periodni.com/crystal-systems-and-bravais-lattices.html>, **n.d.**
- [108] Jurii, “Natural silver nugget,” puede encontrarse en <https://images-of-elements.com/silver.php>, **2009**.
- [109] L. Z. Flores-López, H. Espinoza-Gómez, R. Somanathan, *J. Appl. Toxicol.* **2019**, *39*, 16–26.
- [110] Q. Yi, F. Niu, L. Li, R. Du, Z. Zhou, X. Liu, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *654*, 60–65.
- [111] W. Zhao, H. Wang, X. Qin, X. Wang, Z. Zhao, Z. Miao, L. Chen, M. Shan, Y. Fang, Q. Chen, *Talanta* **2009**, *80*, 1029–1033.
- [112] L. Wang, H. Zhu, Y. Song, L. Liu, Z. He, L. Wan, S. Chen, Y. Xiang, S. Chen, J. Chen, *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 314–320.
- [113] X. Qin, W. Lu, Y. Luo, G. Chang, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, X. Sun, *Electrochim. Acta* **2012**, *74*, 275–279.
- [114] A. A. Ensafi, F. Rezaoo, B. Rezaei, *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, *231*, 239–244.
- [115] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1533–1538.
- [116] S. Liu, J. Tian, L. Wang, H. Li, Y. Zhang, X. Sun, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10078–10083.
- [117] E. Kurowska, A. Brzózka, M. Jarosz, G. D. Sulka, M. Jaskuła, *Electrochim. Acta* **2013**, *104*, 439–447.
- [118] E. Haikkola, “Copper(I) oxide structure,” puede encontrarse en <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/Cu2O>, **n.d.**

- [119] “Sample of copper(I) oxide,” puede encontrarse en <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copperoxide.jpg>, **n.d.**
- [120] A. Matikainen, “Copper(II) oxide structure,” puede encontrarse en <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/CuO>, **n.d.**
- [121] Walkerma, “Sample of copper(II) oxide,” puede encontrarse en <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CopperIIoxide.jpg>, **n.d.**
- [122] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *60*, 208–337.
- [123] M. Nolan, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5350–5358.
- [124] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 45209.
- [125] Y. Wu, S. Wang, S. Ju, Z. Zhou, T. Wang, T. Hang, M. Li, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 4713–4720.
- [126] L.-N. Wu, J.-P. Zhong, M. Waqas, Z. Jiang, Y.-J. Fan, Y. Sun, J. Li, W. Chen, *Electrochim. Acta* **2019**, *318*, 837–846.
- [127] C. Espro, S. Marini, D. Giusi, C. Ampelli, G. Neri, *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *873*, 114354.
- [128] W. Wang, L. Zhang, S. Tong, X. Li, W. Song, *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *25*, 708–714.
- [129] J. Zheng, W. Zhang, Z. Lin, C. Wei, W. Yang, P. Dong, Y. Yan, S. Hu, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 1247–1253.
- [130] M.-J. Song, S. W. Hwang, D. Whang, *Talanta* **2010**, *80*, 1648–1652.
- [131] C. Batchelor-McAuley, Y. Du, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Sensors Actuators B Chem.* **2008**, *135*, 230–235.
- [132] L. Han, L. Tang, D. Deng, H. He, M. Zhou, L. Luo, *Analyst* **2019**, *144*, 685–690.
- [133] T. Ouiram, C. Moonla, A. Preechaworapun, T. Tangkuaram, *Electroanalysis* **2019**, *31*, 1356–1362.
- [134] J. Chen, X. Wu, A. Selloni, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245204.
- [135] B. Mills, “Unit cell of cobalt(II,III) oxide,” puede encontrarse en <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cobalt%28II,III%29-oxide-unit-cell-2006-CM-perspective-3D-balls.png>, **2010**.

- [136] I. Aariuser, "Sample of cobalt(II,III) oxide," puede encontrarse en [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cobalt\(II,III\)\\_oxide.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cobalt(II,III)_oxide.jpg), **2021**.
- [137] R. A. Soomro, A. Nafady, Z. H. Ibupoto, Sirajuddin, S. T. H. Sherazi, M. Willander, M. I. Abro, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *34*, 373–381.
- [138] L. Tian, G. He, Y. Cai, S. Wu, Y. Su, H. Yan, C. Yang, Y. Chen, L. Li, *Nanotechnology* **2018**, *29*, 75502.
- [139] L. Kang, D. He, L. Bie, P. Jiang, *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *220*, 888–894.
- [140] S. Mondal, R. Madhuri, P. K. Sharma, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6497–6505.
- [141] P. Balasubramanian, S.-B. He, H.-H. Deng, H.-P. Peng, W. Chen, *Sensors Actuators B Chem.* **2020**, *320*, 128374.
- [142] I. Shackery, U. Patil, A. Pezeshki, N. M. Shinde, S. Im, S. C. Jun, *Microchim. Acta* **2016**, *183*, 2473–2479.
- [143] L. Zhang, C. Yang, G. Zhao, J. Mu, Y. Wang, *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *210*, 190–196.
- [144] K. K. Lee, P. Y. Loh, C. H. Sow, W. S. Chin, *Electrochem. commun.* **2012**, *20*, 128–132.
- [145] I. R. Siddiqui, in *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* (Eds.: R.S. Tipson, D.B.T.-A. in C.C. and B. Horton), Academic Press, **1970**, pp. 285–309.
- [146] R. W. Walker, K. A. Dumke, M. I. Goran, *Nutrition* **2014**, *30*, 928–935.
- [147] L. S. B. Upadhyay, N. Verma, *J. Food Sci. Technol.* **2014**, *51*, 4120–4125.
- [148] W. B. Swann, W. M. McNabb, J. F. Hazel, *Anal. Chim. Acta* **1963**, *28*, 441–449.
- [149] M. Marek, J. Bacilek, J. Jary, *J. Apic. Res.* **1980**, *19*, 255–260.
- [150] I. Siddiqui, *Rasayan J. Chem.* **2010**, *3*, 255–259.
- [151] J. Preza de la Vega, Estudio Electroquímico Aplicado a La Cuantificación de Azúcares En Miel, Facultad de Química, UNAM, **2007**.
- [152] A. Economou, P. R. Fielden, *Analyst* **2003**, *128*, 205–213.
- [153] S. Mo, J. Na, H. Mo, L. Chen, *Anal. Lett.* **1992**, *25*, 899–909.
- [154] P. J. Brendel, G. W. I. I. Luther, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 751–761.

- [155] M. A. Baldo, S. Daniele, M. Corbetta, G. A. Mazzocchin, *Electroanalysis* **1995**, 7, 980–986.
- [156] S. C. C. Monterroso, H. M. Carapuça, J. E. J. Simão, A. C. Duarte, *Anal. Chim. Acta* **2004**, 503, 203–212.
- [157] K. E. Toghill, R. G. Compton, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, 5, 1246–1301.
- [158] T. Kiss, É. A. Enyedy, T. Jakusch, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 401–423.
- [159] J. J. Baeza-Baeza, M. C. García-Álvarez-Coque, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 169–173.
- [160] G. C. Smith, M. M. Hossain, P. MacCarthy, *J. Chem. Educ.* **2014**, 91, 225–231.
- [161] R. de Levie, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 136–141.
- [162] R. de Levie, *How to Use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, **2001**.
- [163] A. Ringbom, E. Still, *Anal. Chim. Acta* **1972**, 59, 143–146.
- [164] G. Schwarzenbach, H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, Methuen And Co., London, **1969**.
- [165] M. I. Rosen, *Am. Math. Mon.* **1995**, 102, 495–505.
- [166] E. J. Billo, *Excel® for Scientists and Engineers: Numerical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [167] J. N. Butler, D. R. Cogley, *Ionic Equilibrium: Solubility and PH Calculations*, Wiley & Sons, Inc., New York, **1998**.
- [168] B. Trémillon, *Reactions in Solution. An Applied Analytical Approach*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **1997**.
- [169] A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez, I. González, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 365–371.
- [170] A. R. Alonso, G. T. Lapidus, I. González, *Hydrometallurgy* **2007**, 85, 144–153.
- [171] I. Puigdomenech, “Chemical Equilibrium Diagrams: MEDUSA software and HYDRA logK database,” puede encontrarse en <https://www.kth.se/che/medusa/>, **n.d.**
- [172] G. Eriksson, *Anal. Chim. Acta* **1979**, 112, 375–383.

- [173] H. Sies, *Redox Biol.* **2017**, *11*, 613–619.
- [174] B. Zhao, Z. Liu, Z. Liu, G. Liu, Z. Li, J. Wang, X. Dong, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 1707–1710.
- [175] A. Liu, X. Ren, M. An, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 11104–11112.
- [176] X. Cai, E. E. L. Tanner, C. Lin, K. Ngamchuea, J. S. Foord, R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 1608–1614.
- [177] C.-M. Ho, C.-K. Wong, S. K.-W. Yau, C.-N. Lok, C.-M. Che, *Chem. – An Asian J.* **2011**, *6*, 2506–2511.
- [178] Z. Adamczyk, M. Oćwieja, H. Mrowiec, S. Walas, D. Lupa, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 355–364.
- [179] O. A. Farghaly, *Microchem. J.* **2003**, *75*, 119–131.
- [180] A. S. Baranski, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 662–666.
- [181] L. Nyholm, F. Björefors, *Anal. Chim. Acta* **1996**, *327*, 211–222.
- [182] T. N. Huan, G. Rousse, S. Zanna, I. T. Lucas, X. Xu, N. Menguy, V. Mougel, M. Fontecave, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 4792–4796.
- [183] Z. Zhang, W. Hu, Y. Deng, C. Zhong, H. Wang, Y. Wu, L. Liu, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 2561–2565.
- [184] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, L. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22534–22543.
- [185] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2901–2912.
- [186] W. Xu, S. Dai, X. Wang, X. He, M. Wang, Y. Xi, C. Hu, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 5777–5785.
- [187] M. Pourbaix, *Lectures on Electrochemical Corrosion*, Plenum Press, New York, **1973**.
- [188] J. T. C. Barragan, S. Kogikoski, E. T. S. G. Da Silva, L. T. Kubota, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 3357–3365.
- [189] A. Živković, N. H. de Leeuw, *Phys. Rev. Mater.* **2020**, *4*, 74606.
- [190] P. J. M. Isherwood, J. M. Walls, *Energy Procedia* **2014**, *60*, 129–134.
- [191] S. L. Moura, R. R. De Moraes, M. A. P. Dos Santos, D. D. L. Moreira, J. A. D. Lopes, M. I. Pividori, V. Zucolotto, J. R. D. S. Júnior, *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *202*, 469–474.

- [192] J. M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry. An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry.*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2006**.
- [193] J. N. Miller, J. C. Miller, *Estadística y Quimiometría Para Química Analítica*, Pearson Educación, S.A., Madrid, **2002**.
- [194] J. M. Marioli, T. Kuwana, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1187–1197.
- [195] C. M. Wong, K. H. Wong, X. D. Chen, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *78*, 927–938.
- [196] K. Cao, H. Zhang, Z. Gao, Y. Liu, Y. Jia, H. Liu, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 18449–18456.
- [197] E. J. Hoorn, *J. Nephrol.* **2017**, *30*, 485–492.
- [198] Laboratory and Scientific Section of the United Nations Office on Drugs and Crime, *Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment Used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens*, United Nations, Vienna, **2009**.
- [199] J. Inczédy, *Period. Polytech. Chem. Eng.* **1970**, *14*, 131–139.
- [200] E. Rodríguez de San Miguel, *J. Appl. Solut. Chem. Model.* **2018**, *7*, 39–51.
- [201] I. Puigdomenech, “Hydra logK Database,” puede encontrarse en <https://www.kth.se/che/medusa/>, **n.d.**
- [202] A. R. Alonso-Gómez, *Electroseparación Selectiva de Plata a Partir de Soluciones Amoniacales de Tiosulfato*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, **2007**.
- [203] F. Burriel Martí, S. Arribas Jimeno, F. Lucena Conde, J. Hernández Méndez, *Química Analítica Cualitativa*, Thomson, Spain, **2003**.
- [204] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association Of Corrosion Engineers, USA, **1974**.
- [205] J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Pauporté, M. Cassir, *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 62–69.
- [206] Mettler-Toledo, “D-Glucose Density concentration table (+20°C),” puede encontrarse en [https://www.mt.com/ch/en/home/supportive\\_content/concentration-tables-](https://www.mt.com/ch/en/home/supportive_content/concentration-tables-)

ana/D\_Glucose\_de\_e.html, **n.d.**

## X. Anexos

### X.1. Derivación del potencial redox bajo condiciones no estándar

Considere la siguiente semirreacción:



Donde el potencial redox estándar,  $E_{Ox/Red}^0$ , es el parámetro de espontaneidad para la semirreacción A i bajo condiciones estándar. Fuera de estas condiciones, el potencial redox de equilibrio,  $E$ , puede determinarse utilizando la ecuación de Nernst del par redox correspondiente a 25 °C:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (A \ 1)$$

Donde  $a_i$  representa la actividad de la especie "i".

Una representación alternativa de los equilibrios redox está dada por la siguiente expresión<sup>[199]</sup> de constante de equilibrio,  $K$ , para el equilibrio de formación de la especie Red (semirreacción A i):

$$K = \frac{a_{Red}}{a_{Ox}[e^-]^n} \quad (A \ 2)$$

Ahora bien, si se toman en cuenta las siguientes definiciones:

$$pe = -\log[e^-] \quad (A \ 3)$$

$$pe^0 = \frac{\log K}{n} \quad (A \ 4)$$

Y posteriormente se considera que, en disoluciones acuosas diluidas la actividad es aproximadamente igual a la magnitud de la concentración molar para especies solubles ( $a_i \rightarrow [ ]_i$ ) y a la unidad para fases puras ( $a_i \rightarrow 1$ ), la ecuación A 2 en su forma logarítmica se convierte en:

$$pe = pe^0 + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (A \ 5)$$

La ecuación A 5 es análoga a la ecuación de Henderson-Hasselbalch, en el entendido de que el electrón es la partícula intercambiada en las reacciones redox y el protón lo es en las reacciones ácido-base.

Luego, si se tienen presentes las siguientes relaciones entre la energía libre de Gibbs estándar,  $\Delta G^0$ , el potencial redox estándar y la constante de equilibrio:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (A \ 6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (A \ 7)$$

Se puede concluir entonces que los parámetros  $pe$  y  $pe^0$  son simplemente valores de potencial redox normalizados por 0.06:

$$pe = \frac{E}{0.06} \quad (A 8)$$

$$pe^0 = \frac{E^0}{0.06} \quad (A 9)$$

Sin embargo, si la especie Red es un sólido, surgen dificultades al momento de considerar la cantidad de sustancia de dicha especie en el balance de materia en términos del potencial redox. Para resolver esta problemática, se define una *constante de equilibrio modificada*,  $K^*$ , del siguiente modo:

$$K^* = \frac{n_{Red}}{V[Ox][e^-]^n} \quad (A 10)$$

Donde el término  $n_{Red}/V$  se refiere a la cantidad de sustancia del sólido Red en contacto con un volumen  $V$  de disolución.

Ahora, si se toma en cuenta el siguiente balance de materia:

$$n_T = n_{Red} + n_{Ox} \quad (A 11)$$

Y, además la siguiente definición para la abundancia relativa del reductor,  $\varphi_{Red}$ :

$$\varphi_{Red} = \frac{n_{Red}}{n_T} \quad (A 12)$$

Al considerar la actividad del sólido Red como igual a su abundancia relativa, tal como lo propone Rodríguez de San Miguel,<sup>[200]</sup> si se sustituye el valor de  $n_{Red}$  dado por la ecuación A 12 en la ecuación A 10, se obtiene lo siguiente:

$$K^* = K C_T \quad (A 13)$$

Donde  $C_T$  representa la concentración analítica de las especies redox.

La importancia del valor de  $K^*$ , es que permite considerar las restricciones impuestas al sistema por la cantidad total de especies redox, de tal manera que hace posible calcular la distribución o abundancia relativa de las especies redox solubles y en fase sólida fuera de condiciones estándar ( $[ ]_i \neq 1 \text{ mol/L}$ ), al utilizar los parámetros de espontaneidad modificados para semirreacciones redox,  $pe^{0*}$  y  $E^{0*}$ , tal que:

$$pe^{0*} = \frac{\log K^*}{n} \quad (A 14)$$

Y:

$$pe^{0*} = \frac{E^{0*}}{0.06} \quad (\text{A 15})$$

Las ecuaciones A 13, A 14 y A 15 implican que, para condiciones estándar ( $C_T = 1$  mol L<sup>-1</sup>),  $K^* = K$ , mientras que  $pe^{0*} = pe^0$  y  $E^{0*} = E^0$ .

X.2. Información termodinámica utilizada para la construcción de los diagramas de abundancia relativa y E-pH

X.2.1. Sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-EDTA

Tabla 9. Constantes de equilibrio y potenciales estándar asociados al sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu-H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-EDTA. [201,202]

$\text{Cu}^{2+} + p\text{NH}_3 + q\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_p(\text{OH})_q^{2-q}$			$\text{Cu}^+ + p\text{NH}_3 + q\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_p(\text{OH})_q^{1-q}$		
p	q	log $\beta_{1,p,q}$	p	q	log $\beta_{1,p,q}$
0	1	6.04	0	1	2.45
0	2	11.76	0	2	11.82
0	3	15.3	1	0	5.93
0	4	16.4	2	0	10.5
1	0	4.05	1	1	11.2
2	0	7.45	$\text{Cu}^+ + x\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_x^{1-2x}$		
3	0	10.3	x	log $\beta_x$	
4	0	12.5	1	10.35	
1	1	11.31	2	12.27	
2	2	16.67	3	13.71	
3	1	15.55	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + d\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_d\text{S}_2\text{O}_3^{d-2}$		
1	3	17.27	d	log $\beta_d$	
4	1	1.58	1	1.685	
$m\text{Cu}^{2+} + n\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_m(\text{OH})_n^{2m-n}$			$\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} + y\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{H}_y\text{Y})^{y-2}$		
m	n	log $\beta_{m,n}$	y	log $\beta_{1,1,y}$	
2	1	7.3	0	20.57	
2	2	17.65	1	24.12	
3	4	34.9	2	26.35	
$\text{Y}^{4-} + d\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_d\text{Y}^{d-4}$			$\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuY}(\text{OH})^{3-}$		
d	log $\beta_d$		log $\beta_{1,1,1}$		22.5
1	11.24		$\text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$		
2	18.04		pK <sub>s</sub> 20.325		
3	21.19		$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^-$		
4	23.42		pK <sub>s</sub> 29.55		
5	22.12		$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$		
6	21.62		E <sup>0</sup> /V vs ENH 0.1677		
$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$			$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$		
log $\beta_1$		9.237	E <sup>0</sup> /V vs ENH		0.5069

X.2.2. Sistema Ag(I)/Ag-H<sub>2</sub>O-EDTA

Tabla 10. Constantes de equilibrio y potenciales estándar asociados al sistema Ag(I)/Ag-H<sub>2</sub>O-EDTA. [39,203]

$\text{Ag}^+ + i\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{OH})_i^{1-i}$		$\text{Y}^{4-} + d\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_d\text{Y}^{d-4}$	
i	log $\beta_i$	d	log $\beta_d$
1	2.3	1	10.3
2	4	2	16.5
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$		3	19.2
pK <sub>s</sub>	7.7	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	
$\text{Ag}^+ + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{AgY}^{3-}$		E <sup>0</sup> /V vs ENH 0.8	
log $\beta_1$	7.3	$\text{AgCl}(\text{s}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	
$\text{Ag}^+ + \text{Y}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AgHY}^{2-}$		E <sup>0</sup> /V vs ENH 0.2	
log $\beta_1$	13.6		

### X.2.3. Sistema Hg(II)/Hg(I)/Hg-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>

Tabla 11. Constantes de equilibrio y potenciales estándar asociados al sistema Hg(II)/Hg(I)/Hg-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup>.<sup>[203]</sup>

Hg <sup>2+</sup> +iOH <sup>-</sup> ⇌Hg(OH) <sub>i</sub> <sup>2-i</sup>		Hg <sup>2+</sup> +kCl <sup>-</sup> ⇌HgCl <sub>k</sub> <sup>2-k</sup>	
i	log β <sub>i</sub>	k	log β <sub>k</sub>
1	11.3	1	6.7
2	21.9	2	13.2
3	21.1	3	14.2
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +OH <sup>-</sup> ⇌Hg <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>		4	15.2
log β <sub>1</sub>	5.3	2Hg <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> ⇌Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
HgO(s)+H <sub>2</sub> O⇌Hg <sup>2+</sup> +2OH <sup>-</sup>		E <sup>0</sup> /V vs ENH	0.92
pK <sub>s</sub>	25.6	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> ⇌2Hg	
Hg <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (s)⇌Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +2OH <sup>-</sup>		E <sup>0</sup> /V vs ENH	0.79
pK <sub>s</sub>	23		
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)⇌Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +2Cl <sup>-</sup>			
pK <sub>s</sub>	17.9		

### X.2.4. Sistema Co(IV)/Co(III)/Co(II)/Co-H<sub>2</sub>O

Tabla 12. Constantes de equilibrio y potenciales estándar asociados al sistema Co(IV)/Co(III)/Co(II)/Co-H<sub>2</sub>O.<sup>[203-205]</sup>

Co <sup>2+</sup> +iOH <sup>-</sup> ⇌Co(OH) <sub>i</sub> <sup>2-i</sup>		CoO <sub>2</sub> (s)+4H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> ⇌Co <sup>3+</sup> +2H <sub>2</sub> O	
i	log β <sub>i</sub>	E <sup>0</sup> /V vs ENH	
1	1.8	3Co <sup>3+</sup> +4H <sub>2</sub> O +e <sup>-</sup> ⇌Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)+8H <sup>+</sup>	
2	8.5	E <sup>0</sup> /V vs ENH	1.2
3	10.3	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)+8H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> ⇌3Co <sup>2+</sup> +4H <sub>2</sub> O	
Co <sup>3+</sup> +OH <sup>-</sup> ⇌CoOH <sup>2+</sup>		E <sup>0</sup> /V vs ENH	2.112
log β <sub>1</sub>	16	Co <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> ⇌Co	
CoOOH(s)+H <sub>2</sub> O⇌Co <sup>3+</sup> +3OH <sup>-</sup>		E <sup>0</sup> /V vs ENH	-0.28
pK <sub>s</sub>	49.9		
Co(OH) <sub>2</sub> (s)⇌Co <sup>2+</sup> +2OH <sup>-</sup>			
pK <sub>s</sub>	15.4		

X.3. Diagramas de equilibrio calculados con el programa de computadora MEDUSA

Figura 22 A-Cu(II)

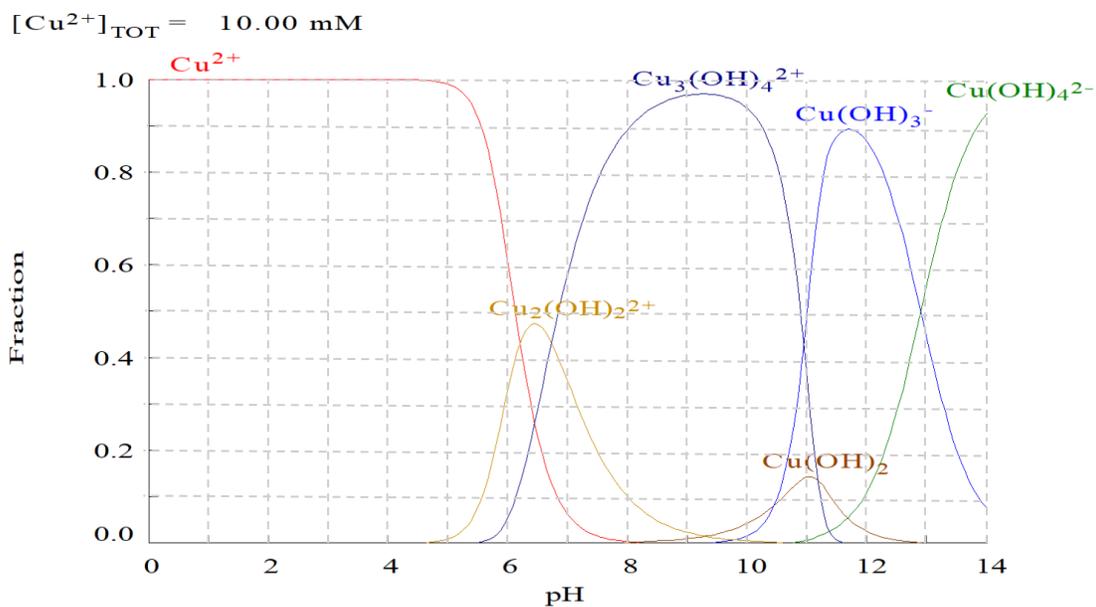


Figura 22 B-Cu(II)

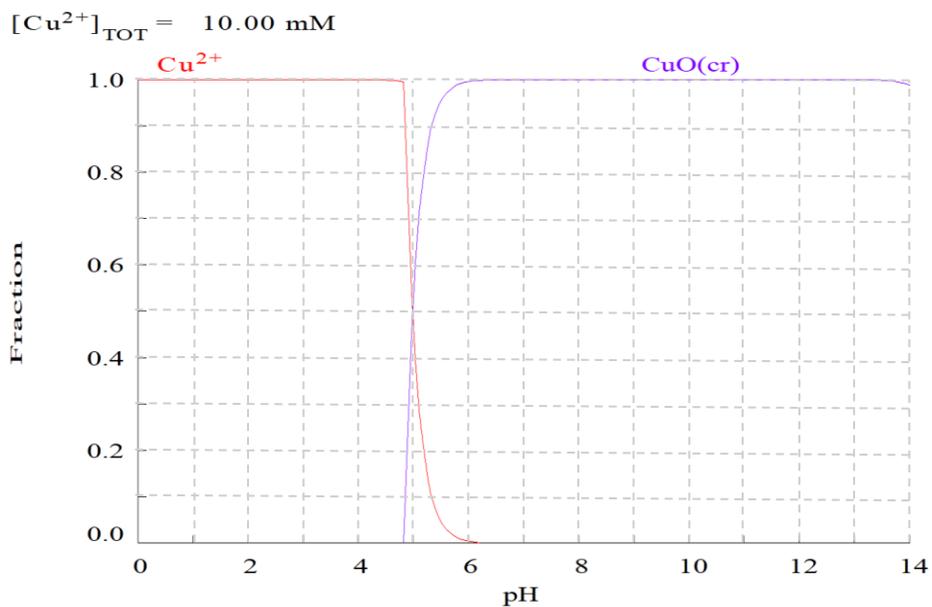


Figura 22 C y D-Cu(II)

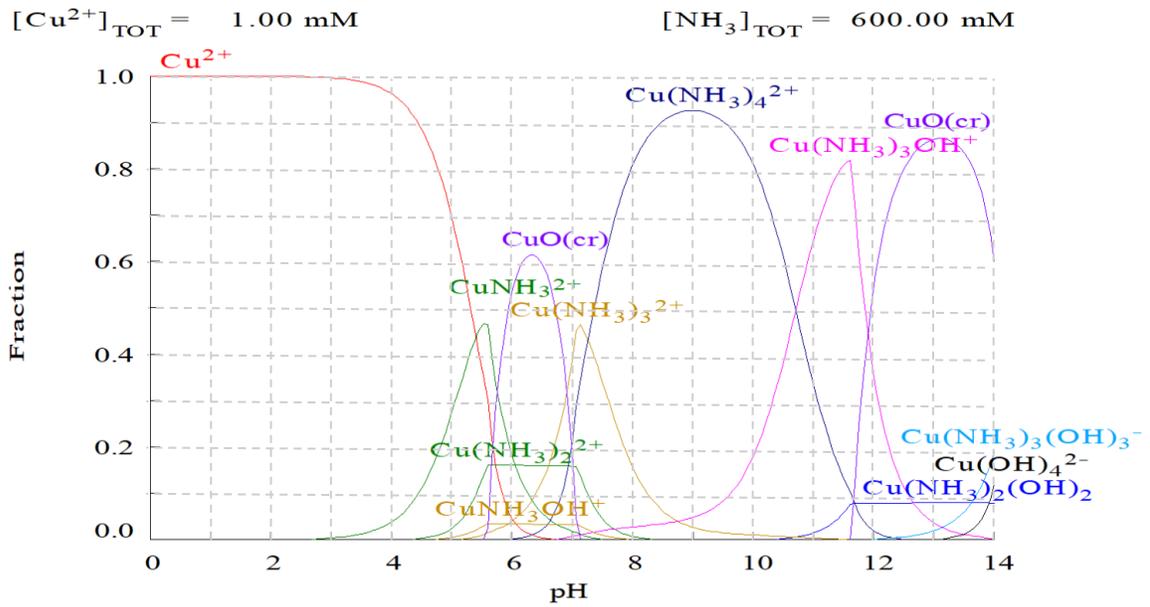


Figura 22 E-Cu(II)

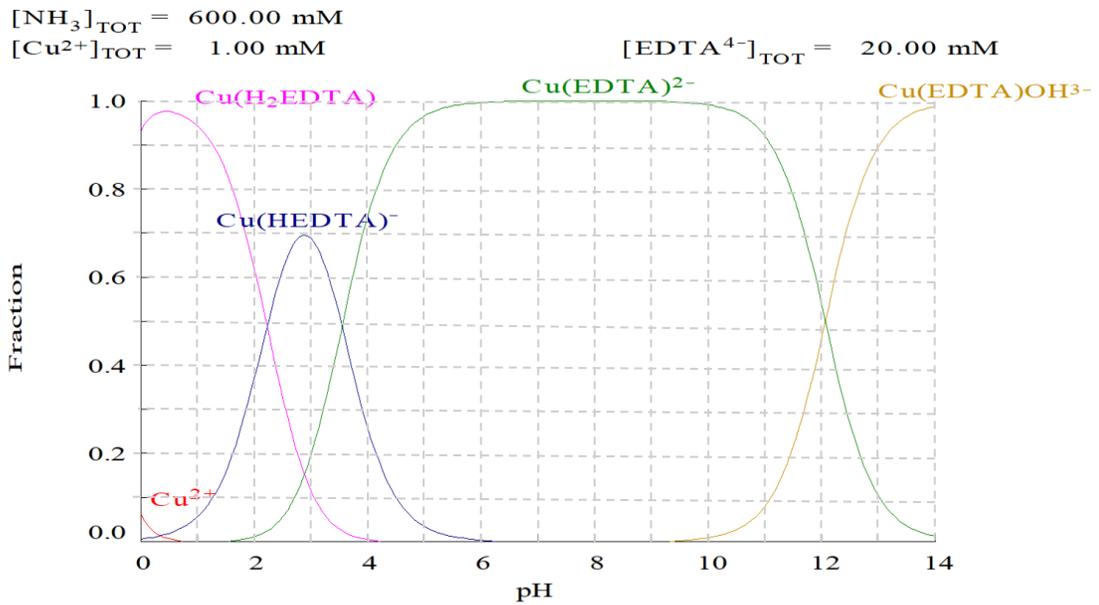


Figura 22 A y B-Cu(I)

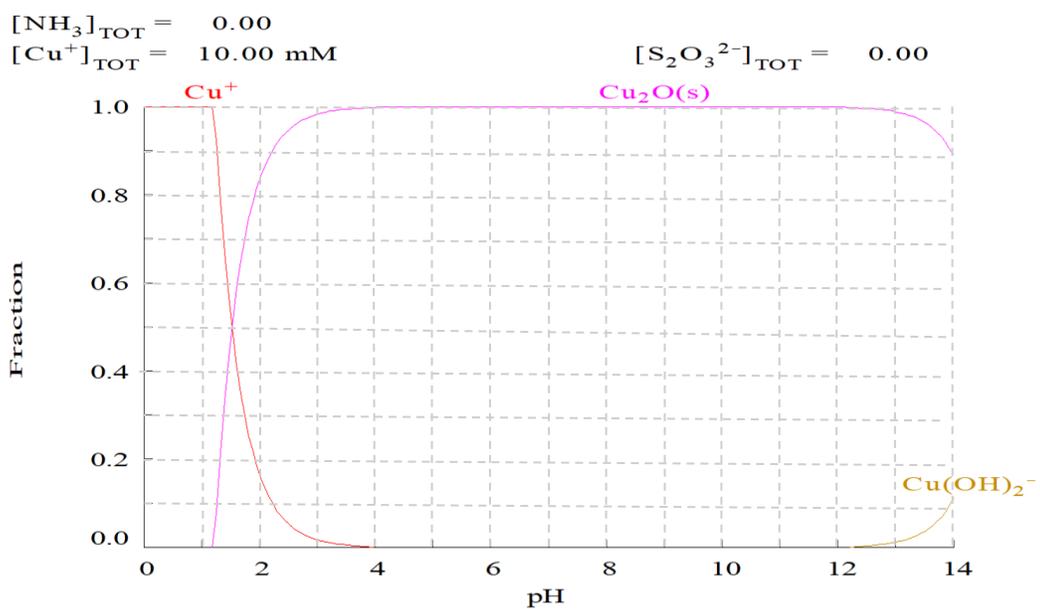


Figura 22 C-Cu(I)

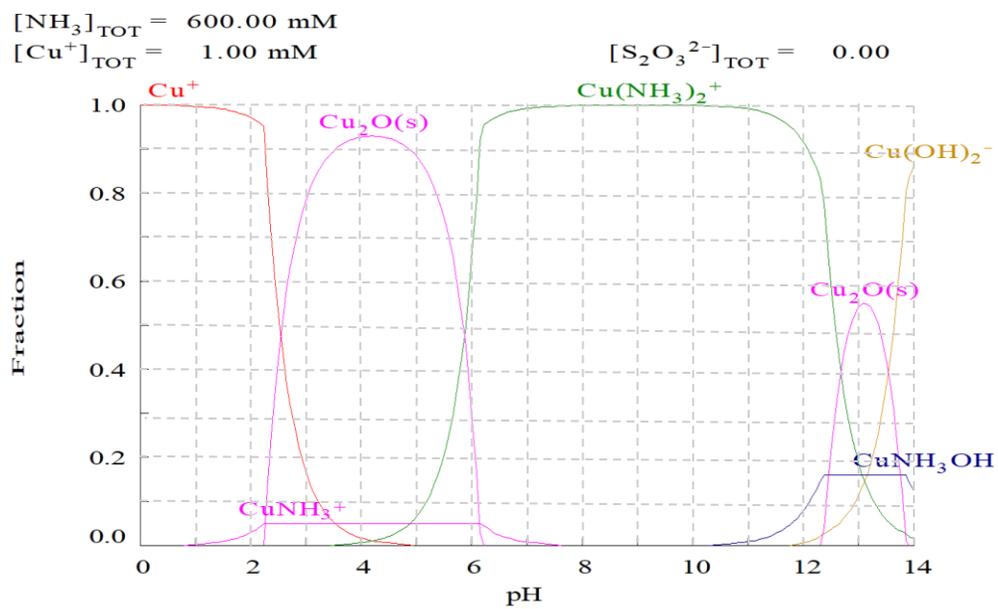


Figura 22 D y E-Cu(I)

$[\text{NH}_3]_{\text{TOT}} = 600.00 \text{ mM}$

$[\text{Cu}^+]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$

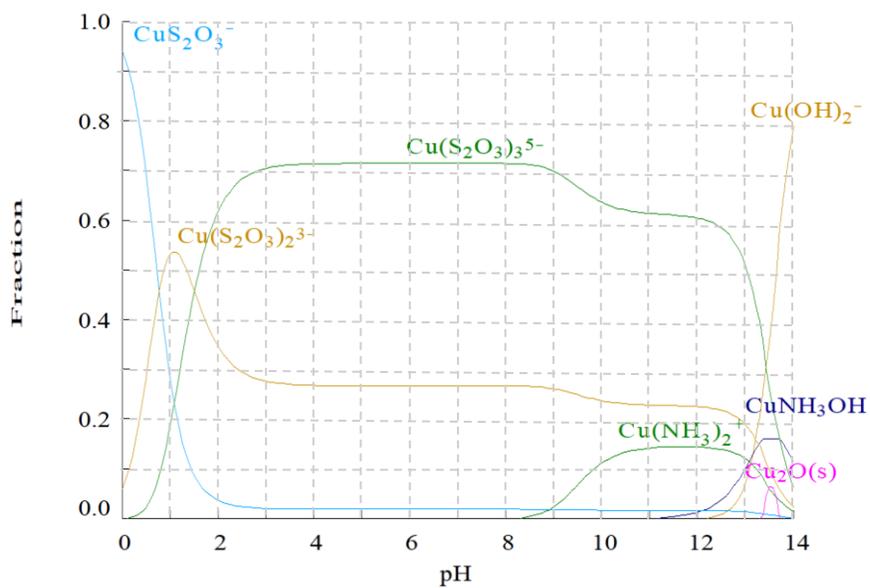
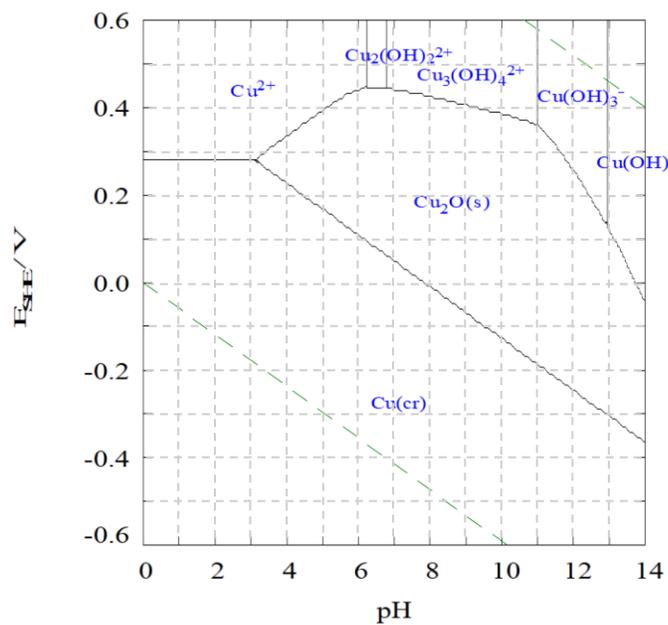


Figura 23 A

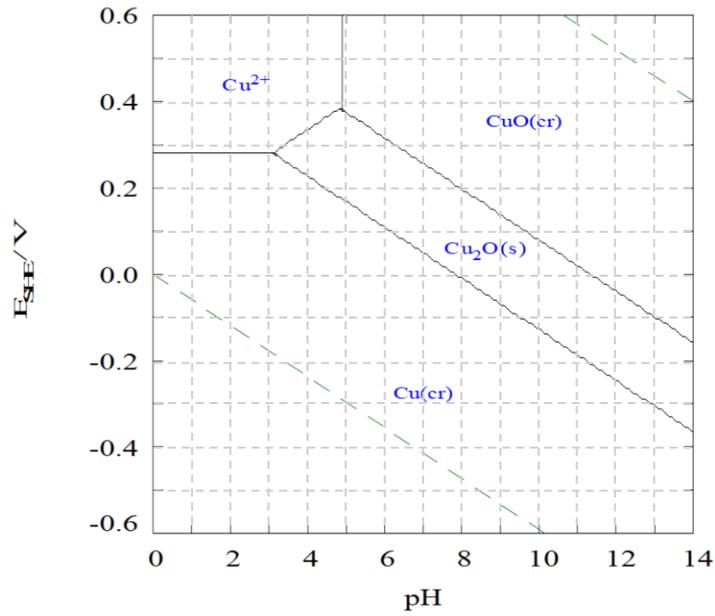
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$



$t = 25^\circ\text{C}$

Figura 23 B

$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$



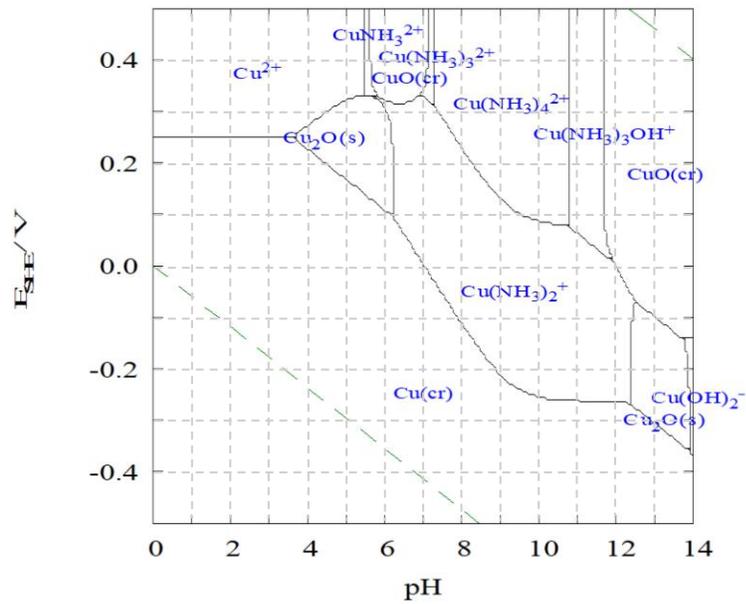
$t = 25^\circ\text{C}$

Figura 23 C

$[\text{NH}_3]_{\text{TOT}} = 600.00 \text{ mM}$

$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 0.00$



$t = 25^\circ\text{C}$

Figura 23 D

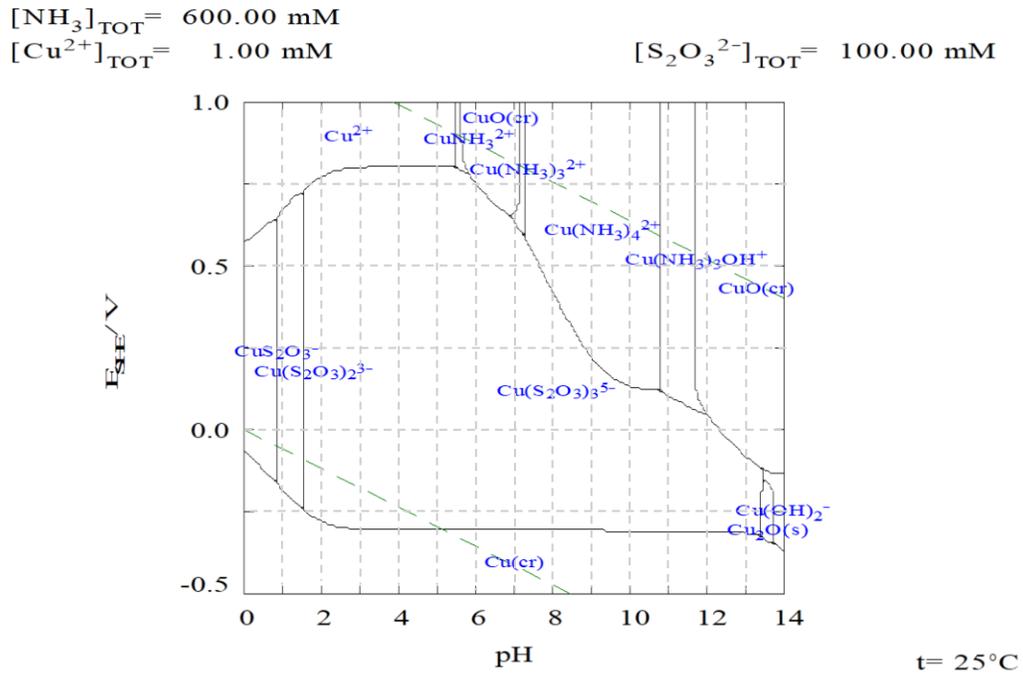
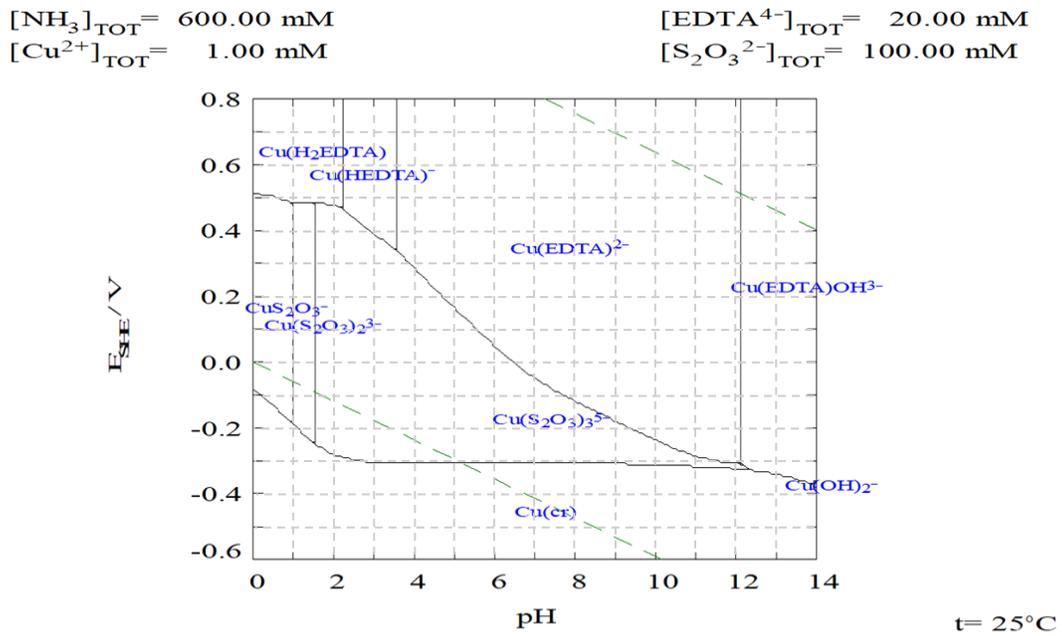


Figura 23 E



X.4. Curvas por LSV en ausencia y presencia de glucosa para los electrodos modificados de CuO/GCE

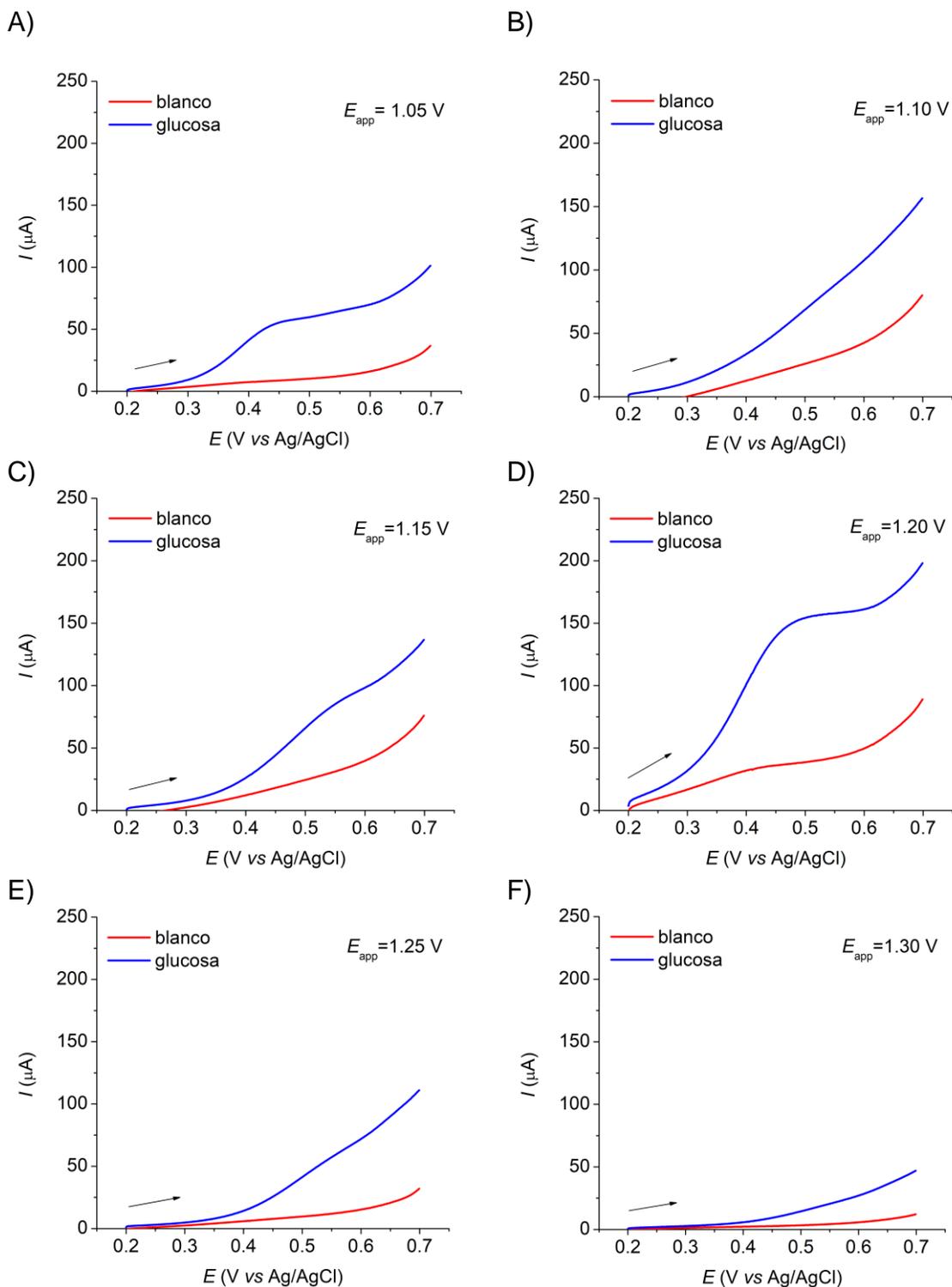
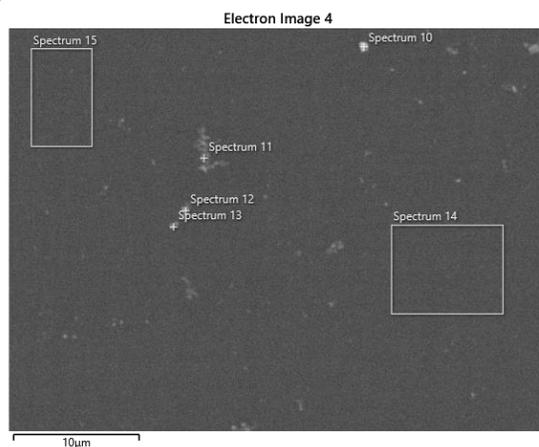


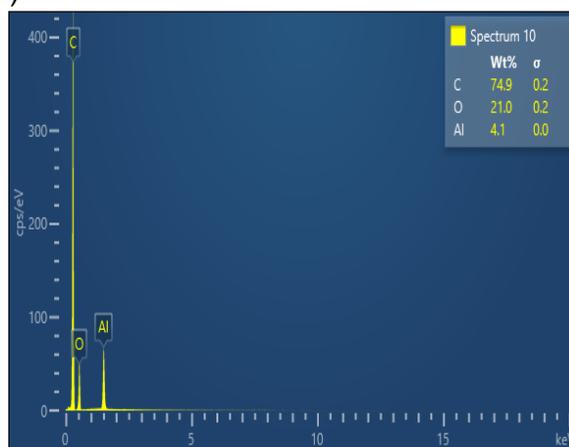
Figura 70. Curvas representativas por LSV ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) en un medio de NaOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en ausencia (rojo) y presencia (azul) de glucosa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , registradas con los electrodos modificados de CuO/GCE fabricados por la técnica de electrodeposición anódica a diferentes valores de  $E_{app}$ .

X.5. Imágenes por SEM y análisis por EDS del electrodo de GCE

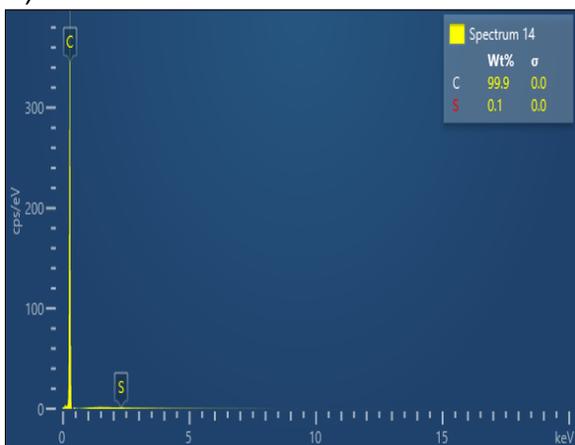
A)



B)



C)



D)

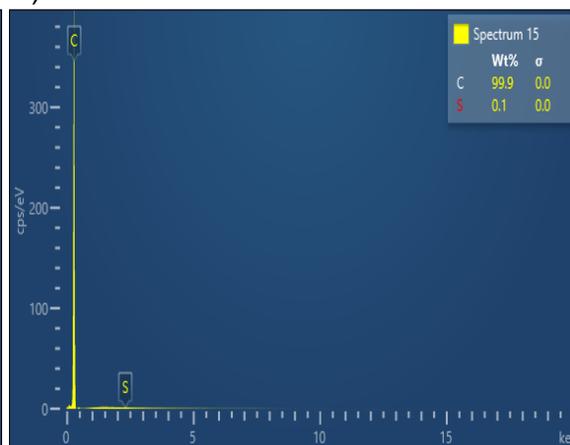


Figura 71. Imagen de SEM del electrodo prístino de GCE (A). Espectros representativos del análisis elemental por EDS de diferentes zonas de la superficie del electrodo de GCE prístino (B a D).

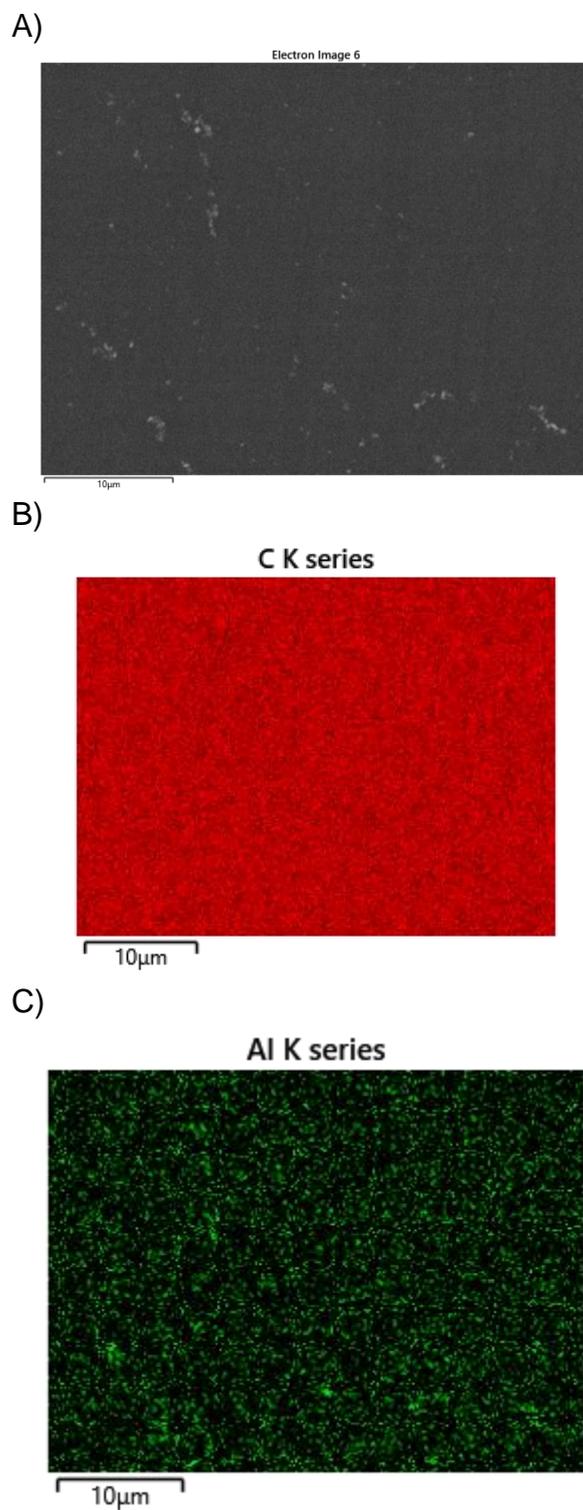
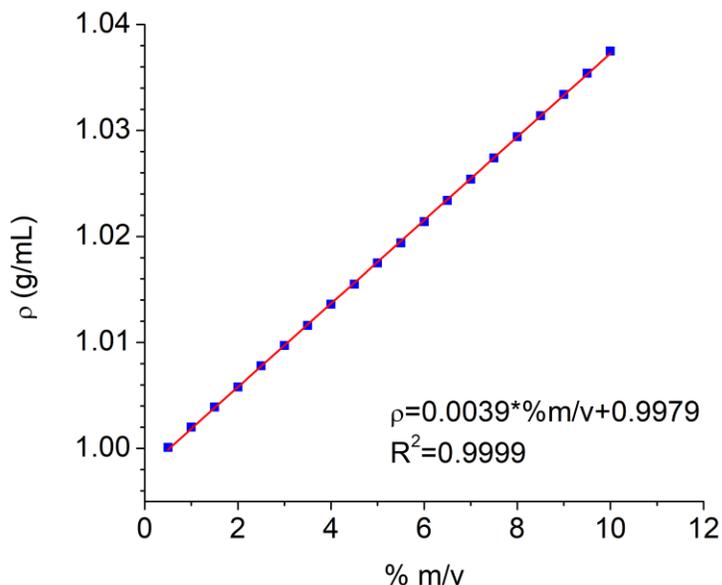


Figura 72. Imagen de SEM del electrodo prístino de GCE (A). Imágenes representativas del análisis elemental de carbono (B) y aluminio (C) por EDS de la superficie del electrodo de GCE prístino.

*X.6. Cálculo de la concentración de disoluciones acuosas de glucosa por el método de la densidad*

Con ayuda de la información reportada en la literatura<sup>[206]</sup> para disoluciones acuosas de glucosa, se construyó la siguiente curva de calibración:



*Figura 73. Curva de calibración de densidad ( $\rho$ ) vs concentración de glucosa (% m/v) a 20 °C.*

Posteriormente, se determinó experimentalmente la densidad de las muestras farmacéutica y sintética, consistiendo ambas en disoluciones acuosas de glucosa con una concentración nominal de 5 % m/v. La densidad se determinó indirectamente a través de la medición de masa de volúmenes conocidos de cada muestra. Después, utilizando el valor de densidad de cada disolución y la ecuación de la curva de calibración de la figura 73 se obtuvieron los resultados de la tabla 13 para el contenido de glucosa en % m/v para cada muestra.

*Tabla 13. Determinación de la densidad de disoluciones acuosas de glucosa a 20 °C.*

Muestra	Volumen (mL)	Masa (g)	Densidad (g/mL)	Contenido de glucosa (% m/v)
Farmacéutica	1.0	1.01721	1.01721	5.0
Farmacéutica	2.0	2.02976	1.01488	4.4
Farmacéutica	3.0	3.04335	1.01445	4.2
Sintética	1.0	1.01736	1.01736	5.0
Sintética	2.0	2.03450	1.01725	5.0
Sintética	3.0	3.05098	1.01699	4.9

## Glucose, Fructose and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection by Microstructured Copper and Cobalt Oxides Electrodeposited onto Glassy Carbon Electrodes using Potentiostatic or Potentiodynamic Methods

Ulrich Briones-Guerash Silva<sup>1</sup>, Jorge Alberto Velásquez-Reales<sup>1</sup>, Paola Gómez Tagle Chávez<sup>2</sup>, Julio César Aguilar Cordero<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México

\*E-mail: [julioca@unam.mx](mailto:julioca@unam.mx)

Received: 3 May 2022/ Accepted: 31 May 2022/ Published: 7 August 2022

---

Copper or cobalt oxides were potentiostatically or potentiodynamically electrodeposited onto glassy carbon electrodes (GCE), and their activities in the electrooxidation of glucose, fructose and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were compared. Pourbaix diagrams, including acid-base, solubility, mono- and polynuclear complex formation equilibria, were calculated to evaluate the most suitable conditions for electrodeposition, which were subsequently verified by voltammetric studies. The magnitude and duration of the potential pulses, potential range, and temperature were studied to determine a maximum sensitivity toward glucose, fructose or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The metal oxide-modified GCE was morphologically and chemically characterized by scanning electron microscopy (SEM/SEM-EDS) and used to determine the glucose content in pharmaceutical and synthetic aqueous solutions with satisfactory results. Our simple metal oxide-modified electrodes show sensitivity values that are similar (1929.7  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  for glucose using a Cu<sub>2</sub>O/GCE) to those obtained using other, more complex modified electrode architectures reported in the literature and also show sufficiently low limits of detection ( $60 < \mu\text{M}$ ) for eventual application in glucose analysis of real samples.

---

**Keywords:** Nonenzymatic electrodes, glucose, fructose, copper oxides, cobalt oxides

## 1. INTRODUCTION

Analytical methods for the analysis of sugars are very common both in medical studies and the food industry. Typical examples are fructose quantification in beverages, syrups or honey, as well as glucose analysis in human blood or urine samples.[1,2] These methods of analysis are highly relevant since they provide ways to monitor and prevent health-related issues such as diabetes.[3] Among the most common methods used for the analysis of glucose and fructose, we find those based on chromatographic techniques (GC and HPLC).[4,5] the Lane-Eynon titration and many other methods in the food industry,[6–8] while electrochemical[9] and optical[10] sensors are the most widely used for medical applications, mainly due to their selectivity and ease of use.

Hydrogen peroxide is also a very important compound from an analytic point of view since its concentration levels are related to various physiological processes (e. g., it can be produced as a result of the activity of some enzymes). However, high levels of  $H_2O_2$  have cytotoxic effects.[11,12]

The expensive necessity for highly qualified personnel as well as the relatively low stability of biosensors involved in the use of chromatographic methods of analysis, makes it imperative to develop analytical methods based on stable and comparatively cheap materials that allow for both fast and facile detection of these analytes over a wide range of concentrations.

For this purpose, electrochemical nonenzymatic glucose, fructose and  $H_2O_2$  sensors are a very promising alternative.[13,14] Among the materials employed for the fabrication of these types of devices, gold and platinum nanoparticles[15–17] as well as copper, cobalt or nickel oxides[18,19] have shown the best performance for glucose, fructose and  $H_2O_2$  anodic oxidation in basic aqueous media. Metal and metal oxide micro- and nanostructured particles can be synthesized by many different routes, and although chemical deposition methods have been more studied and developed, electrochemical methods are very promising and have recently attracted much attention due to their versatility. Because of its intrinsic nature and by means of the proper choice of current and/or potential perturbation programs during electrodeposition, this kind of preparation method offers the possibility to carefully control the rate of particle nucleation and growth.[20] In particular, pulse potentiostatic methods have been shown to be useful in controlling the particle size distribution,[21] whereas potential cycling methods lead to more uniform particle growth and composition at the deposit surface.[22] Moreover, the composition of the metallic precursor solution usually affects the electrodeposition process in such a way that particles with different morphologies can be obtained at the surface of the electrode.[20]

Copper is an abundant element in the Earth's crust, and its oxides are not only well known for being stable but also for their multiple electrical and optical properties.[23] Specifically,  $CuO$  and  $Cu_2O$  can be obtained by using both anodic and cathodic electrodeposition methods. In the first case, a pulse with a sufficiently high potential is applied to produce the oxidation of water or hydroxyl ions at the surface of the electrode, hence attaining a local  $pH$  decrease, resulting in the precipitation of  $CuO$ . [24] On the other hand, in cathodic electrodeposition, a pulse with a sufficiently negative current or low potential is applied to reduce  $Cu(II)$  to  $Cu(I)$ , which precipitates in the form of  $Cu_2O$  at the electrode surface.[25] Many studies[26–28] exhibit the versatility of both methods, showing that composition, morphology and particle size are highly influenced by the electrodeposition parameters and conditions, although the relationship between the two and the performance of the fabricated electrodes also depends

on the specific field of application. For example, Siegfried and Choi[29] prepared  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals over an ITO surface by cathodic electrodeposition at different temperatures over the temperature range of 40–70 °C in the absence or presence of 5 wt % SDS, obtaining many variations of cubic and octahedral morphologies over the course of the electrodeposition process. On the other hand, Sasano and others prepared CuO films over Au/Si by single and multiple pulse anodic electrodeposition, obtaining a different crystallinity and photoelectrochemical characteristics in each case.[30]

A mixture of cobalt oxides (abbreviated as CoOx) is a relatively inexpensive and very stable material that shows an efficient catalytic effect over the anodic oxidation of glucose in alkaline media.[31] CoOx deposition can be successfully achieved by electrochemical means in a variety of ways, such as the anodic oxidation of Co(II) soluble tartrate complexes in moderately basic media to obtain Co(III) and Co(IV) oxides.[32] In this work, we propose an interesting alternative that consists of a two-step methodology. Therefore, in the first step, Co is cathodically electrodeposited in a controlled manner over the electrode surface by a single pulse potentiostatic method, while in a second step, the oxidation of metallic Co is realized by a cycling potential method to obtain a uniform film of  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoOOH}$ ,  $\text{CoO}_2$  or a mixture of these compounds, depending on the magnitude of the cycled potential interval.[33]

In this work,  $\text{CuO}$ -,  $\text{Cu}_2\text{O}$ - and CoOx-modified electrodes were prepared by electrodeposition over glassy carbon electrodes (GCEs) by means of pulse potentiostatic methods or by a combination of these methods with potential cycling methods, with the aim of studying the influence of the parameters and conditions of preparation on the performance of the deposited oxides and their morphology. The fabricated electrodes show relatively high sensitivities (i.e.,  $1929.7 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  for glucose and  $2923.4 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$  for fructose with a  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ ) and detection limits on the order of  $10^{-4}$  M for glucose, fructose or  $\text{H}_2\text{O}_2$  in aqueous solutions, even with a simple architecture, compared to other, much more complicated systems.[34] Additionally, some insights into the glucose electrooxidation mechanism over the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ - and CoOx/GCE-modified electrodes are also discussed based on the experimental results obtained.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Reagents and solutions

Copper(II) nitrate trihydrate (AR, Técnica Química), cobalt(II) nitrate hexahydrate (AR, Mallinckrodt), sodium hydroxide ( $\geq 98\%$ , Sigma–Aldrich), nitric acid solution (65%, ACS reagent, J.T. Baker), ammonium hydroxide solution (28%, ACS reagent, Sigma–Aldrich), hydrogen peroxide solution (30%, AR, Química Rique), glacial acetic acid (99.9%, J.T. Baker), anhydrous sodium acetate (AR, Monterrey), potassium nitrate (ACS reagent, Química Meyer), D-(+)-glucose (ACS reagent, Sigma–Aldrich), and D-(-)-fructose (99%, Aldrich).

## 2.2. Apparatus

All electrochemical experiments and measurements were performed with a CHI-920C potentiostat using a typical three-electrode cell employing a Ag/AgCl in 1 M KCl reference electrode (CHI Instruments), a graphite rod as an auxiliary electrode and glassy carbon disk electrodes (CHI Instruments,  $d = 3$  mm) as working electrodes. Before each use, the working GCE was consecutively polished with alumina slurries with a particle size of 1, 0.3 and 0.05  $\mu\text{m}$  until a mirror finish was obtained and then finally rinsed with copious amounts of deionized water (18.2  $\text{M}\Omega\text{ cm}$ ) obtained from a PureLab Ultra (Elga) station. *pH* adjustment of the Cu(II) solutions was achieved by adding proper amounts of 0.1 M NaOH or concentrated ammonium hydroxide solution, while the *pH* value in the solutions was measured with a Sigma–Aldrich Ag/AgCl *pH* glass combination electrode and an Orion 5 Star *pH*-meter (Thermo Scientific). For the case of Co(II), solutions were prepared with the aid of a 0.1 M acetic acid/acetate buffer. SEM characterization of the modified electrodes was carried out with a JEOL JSM-5900 electronic microscope using secondary and backscattered electron imaging. Heating during the electrodeposition experiments at 65 °C was achieved with a conventional hot plate.

## 2.3. Methodology

For the case of the anodic electrodeposition of CuO, preliminary linear sweep voltammetry experiments at low scan rates ( $5\text{ mV s}^{-1}$ ) were carried out to determine the potential at which water or hydroxyl ions are oxidized in the metallic precursor solution. For this purpose, 0.025 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and 0.5 M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  at *pH* = 8.2 buffer solutions were used. Subsequently, the single pulse potentiostatic method was applied at different potential pulse magnitudes within the potential interval of 1.050–1.300 V with a pulse duration of 300 s. In this set of experiments, 0.025 M  $\text{KNO}_3/0.5\text{ M NH}_3/\text{NH}_4^+$  solutions were used as blank solutions.

For the cathodic electrodeposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a cyclic voltammetry study at two different temperatures (25 and 65 °C) in 0.02 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  at *pH* = 4.9 was carried out first so that an adequate potential interval for Cu(II) electroreduction at each temperature could be found. Afterward, the single pulse potentiostatic method was applied at each temperature with pulses of variable magnitude and a constant duration of 300 s.

CoOx electrodeposition was achieved through a two-step process. In the first step, a cathodic potential pulse was applied for 60 s in the presence of 5 mM  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 0.1 M acetate buffer solution at *pH* = 4. The adequate magnitude for the applied potential was verified by means of a previous study using cyclic voltammetry ( $100\text{ mV s}^{-1}$ ) in the same media. The second step involves the progressive oxidation of the metallic Co particles in a 0.1 M NaOH solution by the application of a cycling potential program in the potential interval of -0.500–0.700 V (30 cycles at  $100\text{ mV s}^{-1}$ ).

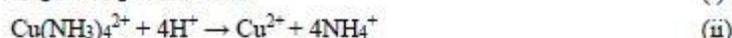
The effect of electrode modification by the electrodeposition procedures was tested by evaluating the corresponding analytical performance of all the prepared modified electrodes in glucose and, in some cases, fructose or  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrooxidation, which was studied by linear sweep voltammetry (LSV) at  $100\text{ mV s}^{-1}$  in 0.1 M NaOH media. Some insights into the corresponding electrooxidation mechanisms were collected by a scan rate study using the same technique. Finally, SEM/SEM–EDS analysis of the

modified electrodes was used for the microscopic morphological and chemical characterization of the electrodeposits.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Anodic CuO electrodeposition

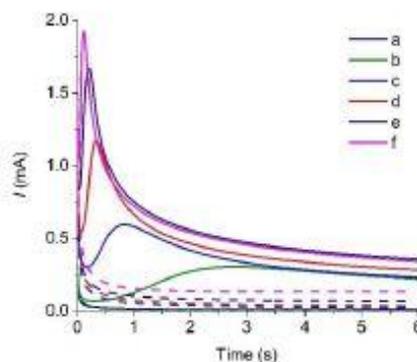
According to Izaki and others,[24] anodic electrodeposition of CuO takes place according to the following reactions:



Therefore, if a single potentiostatic pulse can promote reaction i at the surface of the working electrode, CuO formation will be expected to occur as a consequence of the instantaneous corresponding decrease in pH at the Nernst diffusion layer, as indicated by the Pourbaix diagram in Figure SI.1 (see Supporting Information). Figure SI.1 also indicates that this treatment will be more effective if the pH value of the Cu(II) solution is as close as possible to 8.1. Experimentally, an adequate potential magnitude for achieving reaction i at the surface of the working electrode was found by linear sweep voltammetry experiments at a low scan rate ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ) in 0.025 M Cu(II) solutions and 0.5 M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  at  $\text{pH} = 8.2$  buffered media. For comparison purposes, 0.025 M  $\text{KNO}_3/0.5 \text{ M NH}_3/\text{NH}_4^+$  solutions were used as a blank. Figure SI.2 shows the difference in the current-potential responses in the absence and presence of Cu(II). The oxidation signal in figure SI.2A is ascribed to hydroxyl ion oxidation instead of water (reaction v), as was referred by Izaki,[24] since the voltammetric response reaches a plateau, and, hence, it is not the anodic barrier.



As shown in Figure SI.2B, it is clear that the same oxidation signal has a ca. 200 mV lower onset potential. This signal displacement can be explained by the well-known electrocatalytic effect of CuO toward the oxygen evolution reaction (OER).[35] Some current spikes are observed in the voltammogram shown in Figure SI.2B, which can be attributed to the observed accumulation and subsequent release of bubbles of molecular oxygen at the electrode surface. According to these results and aiming to obtain a satisfactory CuO deposit, anodic pulses with a duration of 300 s at  $1.050 < E_{\text{app}} < 1.300 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  from an initial potential,  $E_0$ , of 900 mV vs. Ag/AgCl were applied at the working electrode, as indicated in Table 1. The corresponding current-time responses for the different electrodeposition conditions are shown in Figure 1.



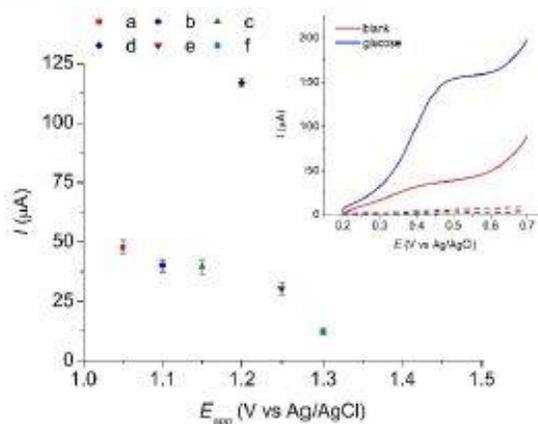
**Figure 1.** Current-time responses obtained during the anodic electrodeposition treatments listed in Table 1 in the absence (dashed lines) and presence (solid lines) of Cu(II).

The chronoamperometric curves recorded in the presence of Cu(II) present a peak-shaped profile for  $t < 5$  s, which is indicative of the formation of a new phase (presumably CuO) at the electrode surface.  $I$  vs.  $t$  profiles for the same treatments listed in Table 1 but performed with 0.025 M  $\text{KNO}_3/0.5$  M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  solutions only show a capacitive exponential decay of current vs. time over the same time scale.

**Table 1.** Anodic electrodeposition parameters used for CuO in the single pulse potentiostatic method. Initial potential  $E_0 = 0.900$  V vs. Ag/AgCl.

Treatment	$E_{app}$ (V)	time (s)
a	1.050	300
b	1.100	300
c	1.150	300
d	1.200	300
e	1.250	300
f	1.300	300

As shown in Figure 2, the best analytical performance for glucose oxidation in 0.1 M NaOH media, represented by the magnitude of the oxidation current recorded at 0.500 V by LSV, is achieved with the electrode modified at  $E_{app} = 1.200$  V (treatment d in Table 1). Higher potentials drive the oxygen evolution reaction too fast, resulting in a poorer quality of the copper oxide electrodeposit. The inset shown in Figure 2 clearly shows that glucose electrooxidation is not observed at the GCE. These results indicate that the magnitude of the anodic potential pulse applied during the electrodeposition method must be carefully selected in such a way that the hydroxide ion oxidation reaction proceeds at a moderate rate (at electrode potentials close to 1.200 V, but lower than 1.250 V vs. Ag/AgCl), preventing excessive molecular oxygen accumulation at the electrode surface to enable adequate CuO deposition.



**Figure 2.** Anodic currents measured (background corrected) for 1 mM glucose electrooxidation at 0.500 V (by LSV recorded at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) using electrodes modified by the anodic electrodeposition conditions listed in Table 1. Inset: LSV curves in 0.1 M NaOH media in the absence (red) and presence (blue) of 1 mM glucose, recorded with a GCE (dashed lines) and a CuO/GCE (solid lines) fabricated at an  $E_{app}$  of 1.200 V. Error bars represent the standard deviation ( $n = 3$ ).

### 3.2. Cathodic $\text{Cu}_2\text{O}$ electrodeposition

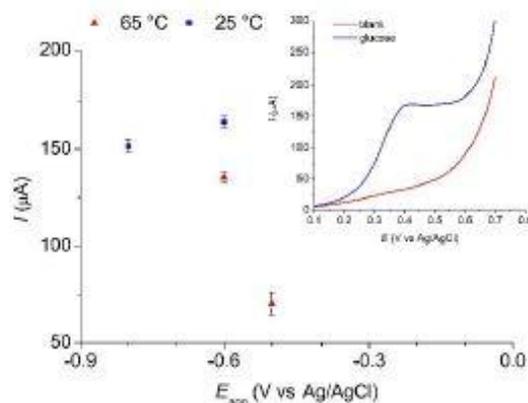
Electrochemical reduction of dissolved Cu(II) salts in water can yield sparingly soluble Cu(I) oxide under specific conditions. According to Siegfried and others,[29] the corresponding electrochemical reaction of  $\text{Cu}_2\text{O}$  deposition over ITO in slightly acidic media (around  $\text{pH} = 4.9$ ) is



As reported by many authors,[36,37] in addition to the reaction temperature and solution  $\text{pH}$  value, the concentration of complexing and surfactant agents also plays a significant role in the morphology and particle size of the deposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles. On the one hand, the reaction temperature has an important influence on the electrochemical reaction rate, while on the other hand, the solution composition strongly affects not only the electrical double layer structure but also the mechanism of the deposition reaction. In general, information available in the literature states that control over media temperature,  $\text{pH}$  and surfactant concentration (such as sodium dodecyl sulfate, SDS) or complexing agents (e.g., lactate or citrate ions) can lead to a mixture of pure cubic and octahedral crystalline behavior.[29,36,37] As a starting point, to carry out a systematic study of the influence of some of these factors on the electrochemical performance of the deposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles, we calculated the Pourbaix diagram for the Cu(II)/Cu(I)/Cu system at 25 °C. The Pourbaix diagram (figure SI.3) shows that the electrochemical reduction of Cu(II) ions to Cu(I) oxide can be achieved in acidic media ( $4 < \text{pH} < 5$ ). Experimental validation of this hypothesis was obtained by means of cyclic voltammetry experiments in the presence of 0.02 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  at  $\text{pH} = 4.9$ , as shown in Figure SI.4A. The potential range at which the desired electrochemical reaction proceeds is approximately  $-0.750 < E < -0.400 \text{ V}$ , while at  $E < -0.750 \text{ V}$ , the reduction of Cu(I) to Cu is observed, as can be confirmed by the signal crossover

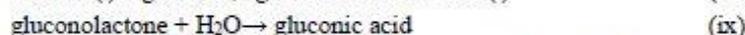
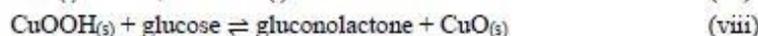
observed at approximately -1.300 V, which is distinctive evidence of metal electrocrystallization processes.[38]

Based on the previous results, a single potentiostatic pulse with a constant duration of 300 s was applied to induce Cu<sub>2</sub>O electrodeposition at either 25 or 65 °C, while varying the applied potential ( $-0.800 < E_{app} < -0.500$  V) and looking for the formation of a high amount of dispersed Cu<sub>2</sub>O particle nuclei. Figure 3 shows the analytical performance of the prepared Cu<sub>2</sub>O-modified electrodes for electrochemical glucose oxidation in 0.1 M NaOH media, represented as the *I* value measured at 0.500 V with LSV. According to these results, electrodes prepared at 25 °C and under an applied potential of -0.600 V for 300 s show the best sensitivity toward glucose oxidation. Notwithstanding that a wider study of the effect of the variables considered in this work on the voltammetric response of Cu<sub>2</sub>O-modified glassy carbon electrodes toward glucose oxidation could still be performed, it is possible to establish more appropriate experimental conditions to carry out Cu<sub>2</sub>O cathodic electrodeposition and to obtain a maximum sensitivity for glucose electrooxidation.

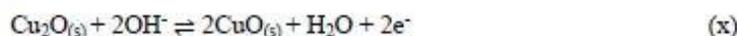


**Figure 3.** Analytical performance of Cu<sub>2</sub>O/GCE prepared by the cathodic electrodeposition method. Inset: LSV curves in 0.1 M NaOH media in the absence (red) and presence (blue) of 1 mM glucose, recorded with the electrodes fabricated at an  $E_{app}$  of -0.600 V and 25 °C. Error bars represent the standard deviation ( $n = 3$ ).

The mechanism for glucose electrooxidation on copper(II) oxide in basic aqueous media is usually proposed to consist of the following steps:[39]

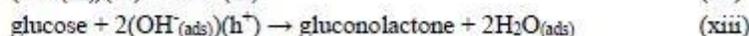
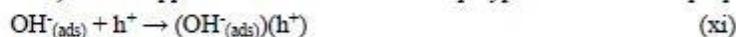


For Cu(I) oxide electrodes, it is assumed that this mechanism is preceded by the following reaction:

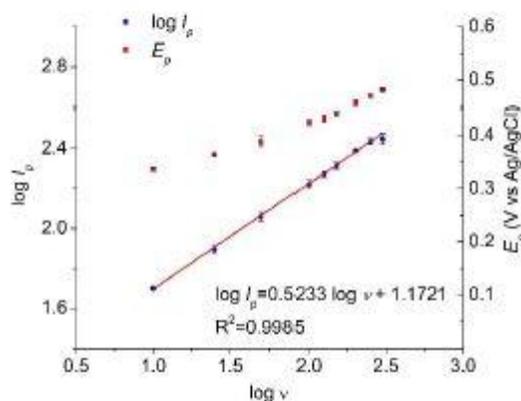


However, some authors have recently proposed a different reaction path,[40] arguing that there is not enough evidence for the formation of Cu(III) and establishing that the electrooxidation of glucose

occurs via a two-electron transfer from the carbohydrates to the hydroxyl ions adsorbed on the corresponding copper oxide surface during the anodic scan, followed by the irreversible production of gluconic acid (reaction ix). The driving force for the glucose oxidation reaction (reaction xiii) could then be attributed to the high reactivity of the hydroxyl ion-hole pairs (reaction xi) or of some hydroxyl radicals generated at the electrode surface after the oxidation of adsorbed hydroxyl ions by holes (reaction xii) at the copper oxide surface due to the *p*-type semiconductor properties of this material.



To shed some light on the mechanism of glucose electrooxidation over the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ , a scan rate study ( $10\text{--}300 \text{ mV s}^{-1}$ ) with linear sweep voltammetry was performed in  $1 \text{ mM}$  glucose and  $0.1 \text{ M}$  NaOH solutions. Figure SI.5 shows the obtained voltammograms, and Figure 4 indicates the variation in the peak current (measured at  $0.500 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) and potential ( $I_p$  and  $E_p$ ) as a function of the scan rate ( $\nu$ ) on a logarithmic scale. As shown in Figure 4, it is possible to observe that  $I_p$  is proportional to  $\nu^{1/2}$ , indicating that the maximum current for the oxidation signal of glucose depends on the diffusion rate of this species to the electrode and not on the reactivity of a surface-confined species, as would occur if a hypothetical Cu(III) species were involved in the electrochemical process. Figure 4 also shows an anodic displacement for the value of  $E_p$ , revealing the presence of an irreversible chemical reaction coupled to the glucose oxidation process, in accordance with the qualitative mechanistic diagnostic criteria of Nicholson and Shain.[41]



**Figure 4.** LSV scan rate study ( $10\text{--}300 \text{ mV s}^{-1}$ ) for the oxidation of  $1 \text{ mM}$  glucose at  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  in  $0.1 \text{ M}$  aqueous NaOH solution. Error bars represent the standard deviation ( $n = 3$ ).

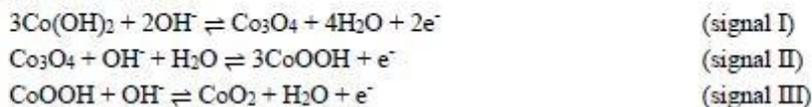
As shown in Figure SI.5, one can also see that the glucose oxidation signal reaches a plateau (a trait that is strongly indicative of a catalytic process), although it could also be attributed to a significant electrode roughness. The LSV curves in the absence of glucose (see figure SI.5) do not reveal any signal

related to the transformation of Cu(I) oxide to any Cu(II) or Cu(III) species within the potential window scanned (0.100–0.700 V vs. Ag/AgCl). Our results suggest that the mechanism proposed by Barragan and others[40] for glucose oxidation over CuO is also valid for Cu<sub>2</sub>O-modified electrodes, which is a reasonable assumption since both materials are *p*-type semiconductors.[42,43]

### 3.3. Two-step CoOx electrodeposition

To determine the optimal conditions for metallic Co deposition on GCE, a cyclic voltammetry study was performed in a 5 mM aqueous Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O solution with 0.1 M acetate buffer solution (ABS) at *pH* = 4. Figure SI.6A shows the corresponding results of this study, where it is possible to identify the reduction of Co(II) to metallic Co at potentials lower than -0.600 V (signal I<sub>c</sub>). The nucleation crossover at approximately -1.200 V is indicative of the aforementioned deposition process, while the oxidation signal with an *E<sub>p</sub>* of 0.063 V is associated with the oxidation of the deposited Co to Co(II) (peak I<sub>a</sub>). The fabrication of Co/GCE was then achieved by Co electrodeposition on GCE through the application of a potential pulse of -1.200 V for 60 s. Figure SI.6B shows the chronoamperometric profile for the potentiostatic Co deposition process, where three distinctive time zones can be clearly identified: the first zone occurs at very short times (*t* < 0.3 s), with an initial current spike associated with the charge/discharge process of the electrical double layer, followed by a zone in which there is a significant increment (0.3 s < *t* < 3 s) in the current magnitude due to metallic particle nucleation and growth processes, to finally reach a zone with a current decay over time (*t* > 3 s), owing to the diffusive control of the reduction reaction.

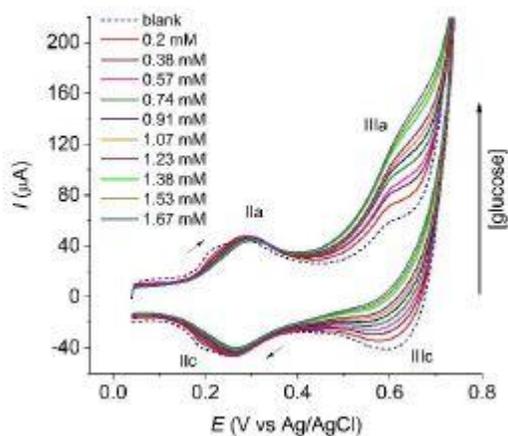
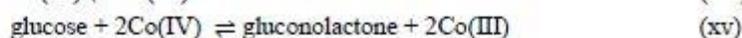
The Pourbaix diagram shown in Figure SI.7 reveals that in highly alkaline media (10 < *pH* < 13), metallic Co can be successively oxidized to Co(II) in the form of Co(OH)<sub>2(s)</sub>, a mixture of Co(II) and Co(III) (Co<sub>3</sub>O<sub>4(s)</sub>), Co(III) as the oxyhydroxide CoOOH<sub>(s)</sub> and Co(IV) in the form of the corresponding oxide (CoO<sub>2(s)</sub>). Adequate control of the electrode/solution interface potential is then essential to obtain a given composition of the oxidized Co particles over the GCE (CoOx/GCE). Co/GCE were then submitted to a potential cycling treatment in 0.1 M NaOH media, applying a total of 30 cycles in the potential range of -0.500 to 0.700 V at 100 mV s<sup>-1</sup>. Figure SI.8 presents the results of this treatment, where it is possible to identify 3 signals (I-III). According to the Pourbaix diagram shown in Figure SI.7 and as proposed in the related literature,[33,44] these signals are associated with the following electrochemical reactions:



In the first sweep toward positive potential values, an intense and wide oxidation peak is observed, which corresponds to the oxidation of metallic Co to form Co(OH)<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoOOH. As the number of cycles increases, there is a significant amount of metallic Co that is converted into Co(II) and Co(III) oxides and oxyhydroxides, which are less conductive species than metallic Co, so a progressive decrease in the current is observed.

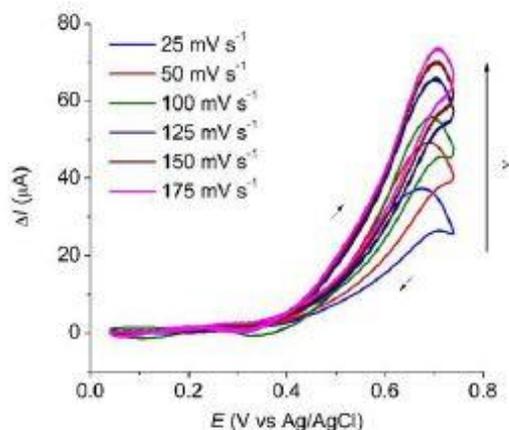
Glucose electrooxidation in basic media (0.1 M NaOH solution) at the CoOx/GCE was examined by LSV at  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$  for different concentrations of glucose in solution. The results obtained are shown in Figure 5, where one can clearly see that the current value for signal III<sub>a</sub> increases proportionally with the glucose concentration. Peaks II<sub>a</sub>/II<sub>c</sub> remain almost unaltered by the glucose concentration and the number of measurements carried out, thus indicating a high stability of the CoOx surface.

It is worth highlighting that, as mentioned before, when the glucose concentration increases, signal III<sub>a</sub> increases proportionally, while at the same time, signal III<sub>c</sub> decreases proportionally to the glucose concentration. This behavior is a strong indication of the activity of the CoO<sub>2</sub>/CoOOH couple as a redox mediator for glucose electrooxidation. To verify this hypothesis, a scan rate study in a 0.91 mM glucose solution was performed. A summary of the obtained results is presented in Figure SI.9, where we can clearly observe how, independent of the scan rate, the current magnitude in the reverse scan is significantly lower in the presence of glucose than in its absence. This effect can be explained by the following proposed catalytic mechanism:



**Figure 5.** CV curves measured in the absence (dashed line) and presence (solid lines) of glucose at different concentrations (0.2–1.67 mM) in 0.1 M NaOH media. Working electrode: CoOx/GCE.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

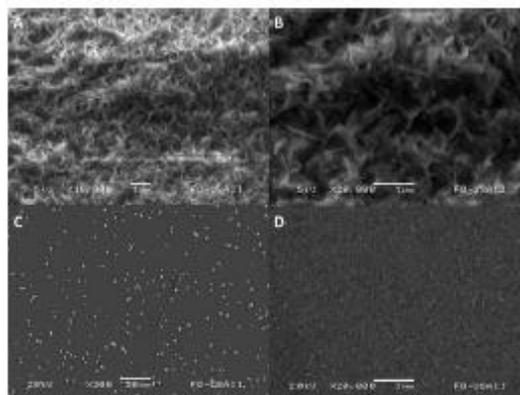
As shown in Figure 6, the current difference between the voltammetric curves measured in the presence and absence of glucose ( $\Delta I$ ) gives a clearer idea of how much higher the measured oxidation currents are in the presence of glucose at the backward scan as a consequence of Co(III) regeneration, when reaction (xv) has more time to proceed, i.e., at lower scan rates. This latter feature of the CoOx/GCE also contributes to its stability as a nonenzymatic electrode for the quantification of glucose.



**Figure 6.** Current difference ( $\Delta I = I_{\text{glucose}} - I_{\text{blank}}$ ) at various scan rates obtained from the CV recorded in the absence or in the presence of 0.91 mM glucose in 0.1 M aqueous NaOH. Working electrode: CoOx/GCE.

### 3.4. Structural and chemical characterization of the electrode

Figure 7 shows the corresponding SEM images for the Cu<sub>2</sub>O/GCE, CuO/GCE and CoOx/GCE electrodes that show the best performance for glucose electrooxidation.



**Figure 7.** SEM micrographs of Cu<sub>2</sub>O/GCE (A and B), CuO/GCE (C) and CoOx/GCE (D) electrodes. Images A, B and D were taken with secondary electrons, while image C was obtained with backscattered electrons.

As shown in Figure 7A, it is possible to observe the electrode surface homogeneously covered by  $\text{Cu}_2\text{O}$  electrodeposited particles with a ridged structure and sizes in the range of less than  $1\ \mu\text{m}$ . Figure 7B, at higher magnification, reveals the presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanosheets. On the other hand, Figure 7C indicates that electrodeposited  $\text{CuO}$  particles predominantly form dispersed round particles with diameters in the range of  $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ . Finally, Figure 7D shows the formation of a uniformly distributed electrodeposited  $\text{CoOx}$  material at the electrode substrate. Additionally, a rough, needle-like morphology is observed with dimensions on the nanometric scale.

Figures SI.15 – SI.20 show the SEM–EDS results (including elemental mappings and analysis) obtained for the microscopic characterization of the  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x = 1,2$ ) and  $\text{CoOx}$  electrodeposits. Despite some irregularities observed for the electrodeposits obtained, it is clear that copper, cobalt, and oxygen are present on the corresponding electrode surfaces.

### 3.5. Analytical application

The analytical performance of the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GC}$  electrodes for glucose, fructose and  $\text{H}_2\text{O}_2$  quantification was evaluated with linear sweep voltammetry in aqueous  $0.1\ \text{M NaOH}$ . Figure 8 shows representative LSV curves for individual  $1\ \text{mM}$  analyte solutions. Additionally, as shown in Figure SI.10, the individual calibration curves with linear relationships between  $I_p$  and the concentration of each analyte are contained. The analytical parameters determined from this study are summarized in Table 2. From this table, it can be concluded that glucose, fructose and  $\text{H}_2\text{O}_2$  can be analyzed by using this technique with limit of detection (LOD) values as low as  $55$ ,  $86$  and  $118\ \mu\text{M}$ , respectively, over a wide linear range of concentrations.

Glucose concentrations of approximately  $5\text{--}7\ \text{mM}$  and  $3\text{--}6\ \text{mM}$  are representative of normal levels found in human blood and urine, respectively.[1] The prepared  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  electrodes are thus excellent candidates for use in glucose content determination in human blood or even in urine. However, from the LSV curves shown in Figure 8, it is clear that both glucose and fructose show oxidation signals that appear at very similar potentials but with different sensitivities. This selectivity problem can be solved by exclusively analyzing the fructose content in real samples by differential pulse polarography in a  $1\ \text{M CaCl}_2$  medium.[45] Usually, this latter method is used in addition to the Lane-Eynon titration, which allows for the determination of the total reducing sugar content in complex mixtures. According to the results presented in this section,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  can be employed as an alternative to Lane-Eynon titration in the quantification of the total amount of glucose and fructose (e.g., honey samples).

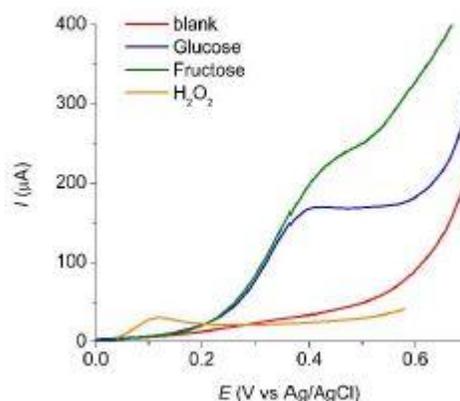
Another alternative for selective sugar determination is the use of the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  as a first-generation amperometric glucose sensor,[46] performing in the first place the treatment of the corresponding sample with glucose oxidase, followed by simultaneous quantification without interference from the  $\text{H}_2\text{O}_2$  produced and the already existing fructose by means of their corresponding oxidation peak currents in LSV.

The response of  $\text{CuO}/\text{GCE}$  and  $\text{CoOx}/\text{GCE}$  prepared with optimum conditions was also tested in LSV experiments at  $100\ \text{mV s}^{-1}$  and different concentrations of glucose in aqueous  $0.1\ \text{M NaOH}$  solutions. Figures SI.11B and SI.12 show the calibration curves obtained with each electrode, and Table

2 indicates their corresponding analytical parameters. The sensitivity for glucose electrooxidation using the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  ( $x = 1$  or  $2$ ) electrodes is found to be comparable to that reported in a recent related paper.[47]

**Table 2.** Analytical parameters determined for the different analytes and modified electrodes.

Analyte	Electrode	Sensitivity ( $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	LOD ( $\mu\text{M}$ )	$R^2$
Glucose	$\text{CuO}/\text{GCE}$	1414.7	146	0.994
Glucose	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$	1929.7	55	0.997
Glucose	$\text{CoOx}/\text{GCE}$	621.2	163	0.991
Fructose	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$	2923.4	86	0.994
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$	455.6	118	0.998



**Figure 8.** Typical LSV curves ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) for individual 1 mM solutions of glucose, fructose or  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 0.1 M aqueous NaOH. Working electrode:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ .

In clinical medicine, aqueous glucose solutions (5% w/v) are commonly used intravenously for the treatment and prevention of hypoglycemia and dehydration.[48] As shown in Table 3, we report the results for the analysis of the glucose content of a pharmaceutical formulation (DX-5 commercial solution). For comparison purposes, the same analysis was carried out for a synthetic sample prepared at the same nominal concentration. The analysis was accomplished by using the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  electrode with the LSV technique and by measurement of the density of the corresponding sample solutions. The results given in Table 3 indicate that both methods show very similar results, with acceptable statistical

deviations. Hence, the glucose content for both the pharmaceutical and the synthetic samples is found to be close to the nominal value.

**Table 3.** Analysis results for aqueous glucose solutions.

Sample	Glucose content (% w/v $\pm$ S.D.)		
	Nominal	Measured by	
		Nonenzymatic sensor <sup>[a]</sup>	Density method <sup>[b]</sup>
Pharmaceutical formulation	5.0	5.2 $\pm$ 0.5	4.5 $\pm$ 0.4
Synthetic	5.0	4.6 $\pm$ 0.2	5.0 $\pm$ 0.1

[a] Performed by the standard addition method using LSV and a Cu<sub>2</sub>O/GCE working electrode, n = 5 (see. Figures SI.13 and 14). [b] Mass measurement of a known volume of the corresponding solution at 20 °C, n = 3 (see. Table SI.1).

#### 4. CONCLUSION

Cu<sub>x</sub>O/GCE (x = 1,2) and CoO<sub>x</sub>/GCE electrodes were successfully prepared by potentiostatic or a combination of potentiostatic and potentiodynamic techniques, demonstrating the versatility of these electrochemical methods for the electrodeposition of microstructured metal oxides. Thermodynamic data and voltammetric studies were used to choose appropriate conditions for the electrodeposition experiments. For each system, adequate selection of the electrodeposition parameters and conditions is critical since it greatly influences the analytical performance of the modified electrodes prepared for the electrooxidation of glucose in basic media. The results obtained also indicate that the Cu<sub>2</sub>O/GCE electrodes are excellent candidates for the rapid and facile analysis of glucose, fructose and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in real samples with analyte contents on the order of 10<sup>-5</sup> M or higher. We propose that glucose electrooxidation at Cu<sub>2</sub>O/GCE electrodes follows an EC mechanism without the participation of Cu(III) species, while this process is mediated via the CoO<sub>2</sub>/CoOOH redox couple at the CoO<sub>x</sub>/GCE electrodes. The glucose content in pharmaceutical and synthetic aqueous glucose solutions was analyzed by using two different methods, indicating that the Cu<sub>2</sub>O/GCE electrode can give reliable and satisfactory results for these samples.

## SUPPORTING INFORMATION:

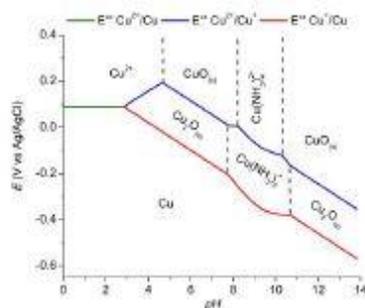


Figure SI.1.  $E$  vs.  $pH$  diagram for the Cu(II)/Cu(I)/Cu system at a total Cu concentration of 0.025 M in 0.5 M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  buffered media at 25 °C. Data used for diagram construction were taken from [49,50].

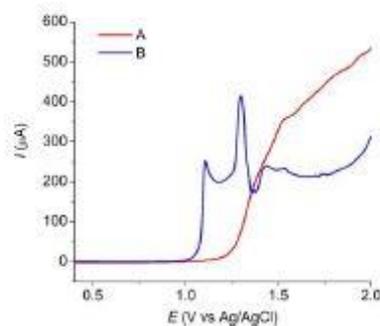


Figure SI.2. LSV curves at  $5 \text{ mV s}^{-1}$  for (A) 0.025 M  $\text{KNO}_3$  and 0.5 M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , (B) 0.025 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and 0.5 M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  at  $pH = 8.15$  solutions. Working electrode: glassy carbon disk, with a diameter of 3 mm.

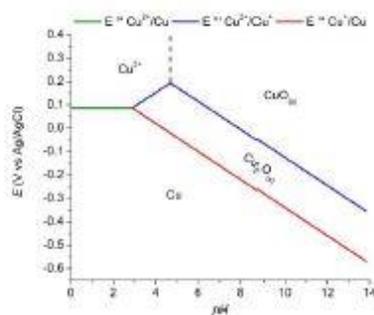


Figure SI.3.  $E$  vs.  $pH$  diagram for the Cu(II)/Cu(I)/Cu system with a total Cu concentration of 0.02 M at 25 °C. Data used for diagram construction were taken from [49,50].

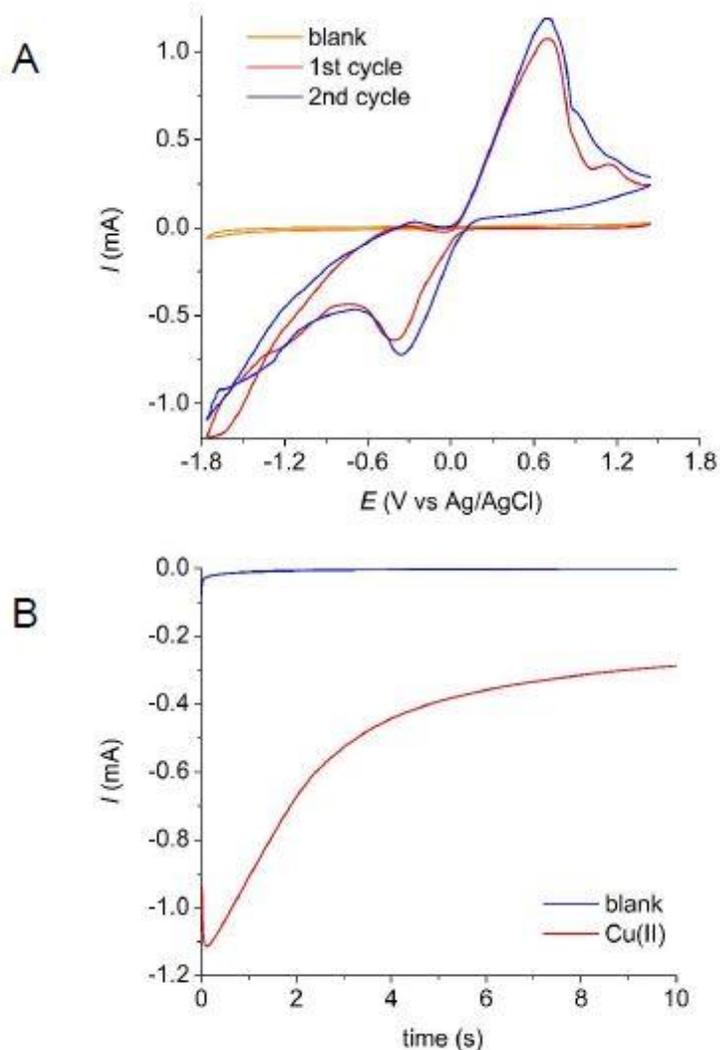


Figure SI.4. A) Cyclic voltammograms measured at 25 °C for 0.02 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at  $\text{pH} = 4.9$ . A 0.02 M  $\text{KNO}_3$  solution at the same  $\text{pH}$  was used as a blank:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . B) Chronoamperometric experiments (initial potential  $E_0 = 0.300 \text{ V}$ , step potential  $E_{\text{app}} = -0.600 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) in a 0.02 M  $\text{KNO}_3$  aqueous solution at  $\text{pH} = 4.9$  (blank) and in a 0.02 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at the same  $\text{pH}$ . Working electrode: glassy carbon disk, with a diameter of 3 mm.

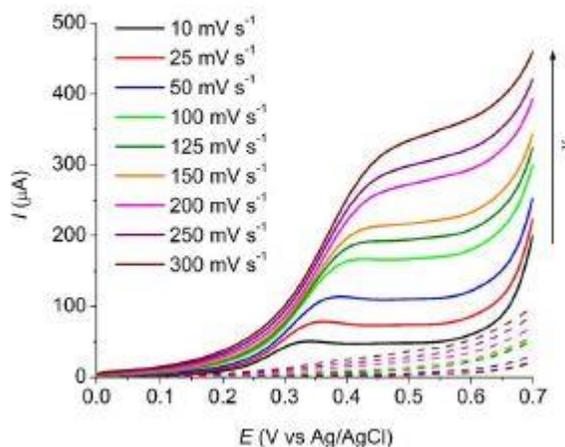


Figure SI.5. LSV curves measured at different scan rates (10–300  $\text{mV s}^{-1}$ ) in the absence (dashed lines) and presence (solid lines) of 1 mM glucose in 0.1 M NaOH solutions. Working electrode:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  prepared at 25 °C and  $E_{\text{app}} = -0.600$  V for 300 s.

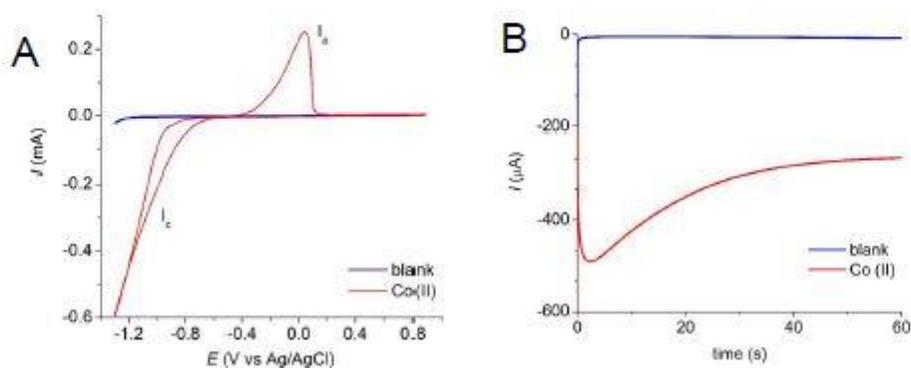


Figure SI.6. A) Cyclic voltammograms measured at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  and 25 °C for 5 mM  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solution at  $\text{pH} = 4.0$  in 0.1 M ABS. B)  $I$  vs.  $t$  profile during the cathodic electrodeposition of Co (initial potential  $-0.200$  V,  $E_{\text{app}} = -1.200$  V vs. Ag/AgCl). Working electrode: glassy carbon disk, with a diameter of 3 mm.

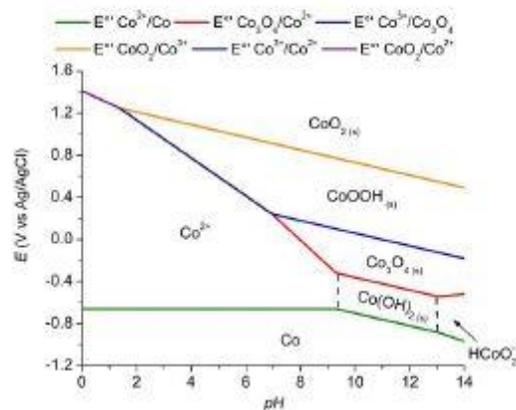


Figure SI.7. *E* vs. *pH* diagram for the Co(IV)/Co(III)/Co(II)/Co system at 25 °C and a total Co concentration of  $1 \times 10^{-6}$  M. Data used for diagram construction were taken from [51–53].

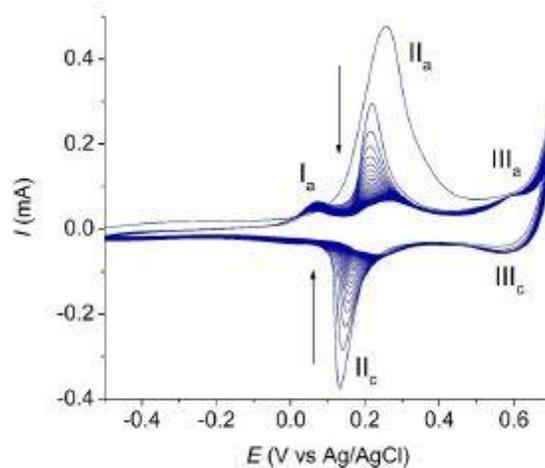


Figure SI.8. Potential cycling treatment for the Co/GCE in 0.1 M NaOH media; 30 cycles at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

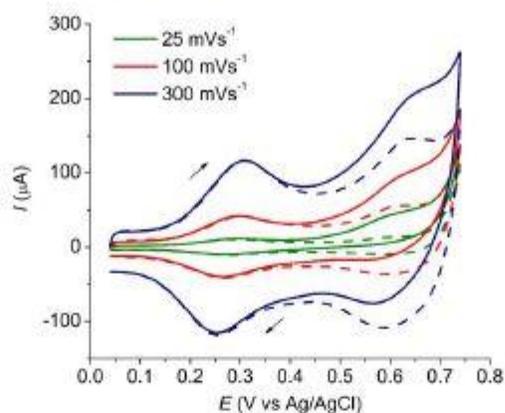


Figure SI.9. Representative cyclic voltammograms obtained at different scan rates (25–300  $\text{mV s}^{-1}$ ) for 0.1 M NaOH media in the absence (dashed lines) and presence (solid lines) of 0.91 mM glucose. Working electrode: CoOx/GCE.

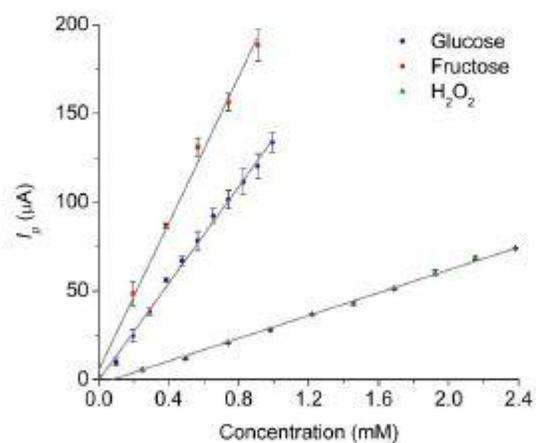


Figure SI.10. Linear scan voltammetry calibration curves for glucose, fructose, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 0.1 M NaOH, recorded at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Working electrode:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ . Error bars represent the standard deviation calculated for each data point ( $n = 3$ ).

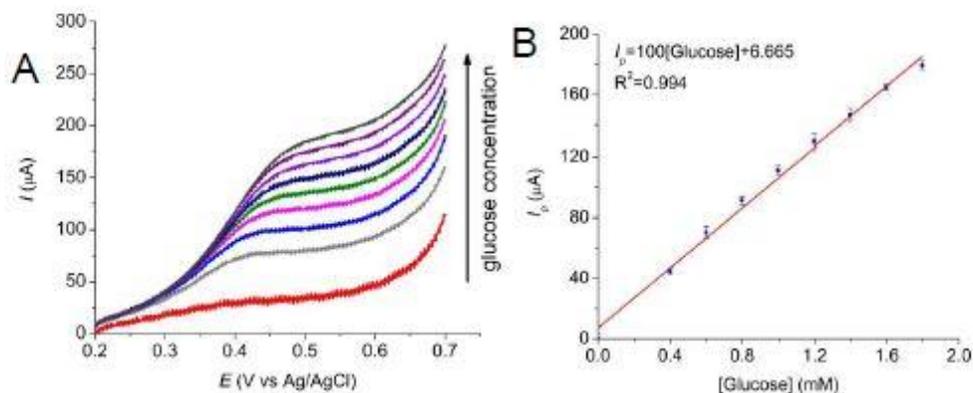


Figure SI.11. A) Linear scan voltammograms measured at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ M NaOH}$  media (blank: red line) and different glucose concentrations (0.4–1.8 mM). B) Associated calibration curve. Working electrode: CuO/GCE prepared at  $E_{\text{app}} = 1.200 \text{ V}$  for 300 s. Error bars represent the standard deviation calculated for each data point ( $n = 3$ ).

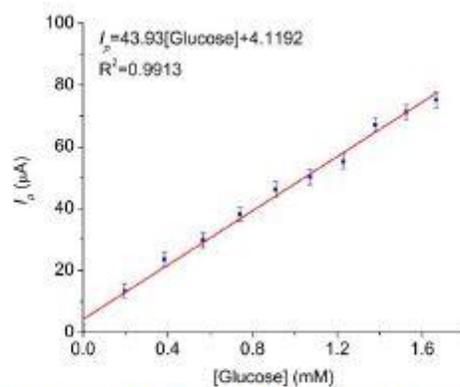


Figure SI.12. Glucose calibration curve. Data obtained from signal  $\text{III}_2$  in the CV curves recorded in  $0.1 \text{ M NaOH}$  media. Working electrode: CoOx/GC.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . Error bars represent the standard deviation calculated for each data point ( $n = 3$ ).

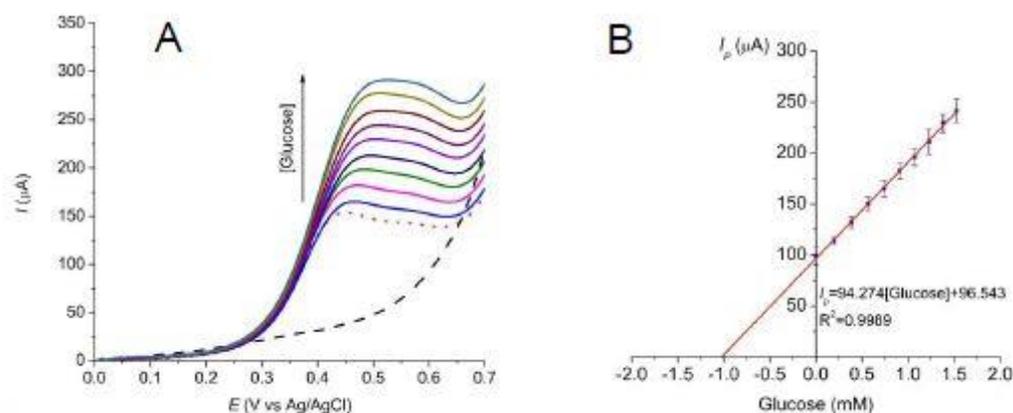


Figure SI.13. A) Representative LSV recorded for addition of a glucose standard to a commercial solution (DX-5) diluted in 0.1 M NaOH media ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ); blank, diluted sample and standard additions are represented by dashed, dotted and solid lines, respectively. B) Associated calibration curve. Working electrode:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ . Error bars represent the standard deviation calculated for each data point ( $n = 3$ ).

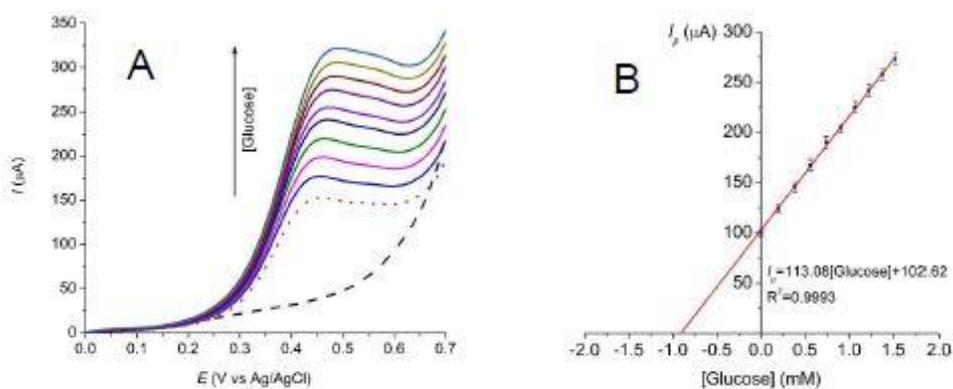


Figure SI.14. A) Representative LSV recorded for the addition of a glucose standard to a synthetic sample diluted in 0.1 M NaOH media ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ); blank, diluted sample and standard added solutions are represented by dashed, dotted and solid lines, respectively. B) Associated calibration curve. Working electrode:  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$ . Error bars represent the standard deviation calculated for each data point ( $n = 3$ ).

Table SI.1. Density determination for the aqueous glucose solutions at 20 °C.

Sample	Volume (mL)	Mass (g)	Density (g/mL)	Glucose content (% w/v) [a]
Pharmaceutical	1.0	1.01721	1.01721	5.0
Pharmaceutical	2.0	2.02976	1.01488	4.4
Pharmaceutical	3.0	3.04335	1.01445	4.2
Synthetic	1.0	1.01736	1.01736	5.0
Synthetic	2.0	2.03450	1.01725	5.0
Synthetic	3.0	3.05098	1.01699	4.9

[a] Values estimated using a calibration curve created with values taken from the concentration vs. density table (20 °C).[54]

SEM/SEM-EDS elemental analysis of  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1,2$ )-modified or  $\text{CoO}_x$ -modified glassy carbon electrodes:

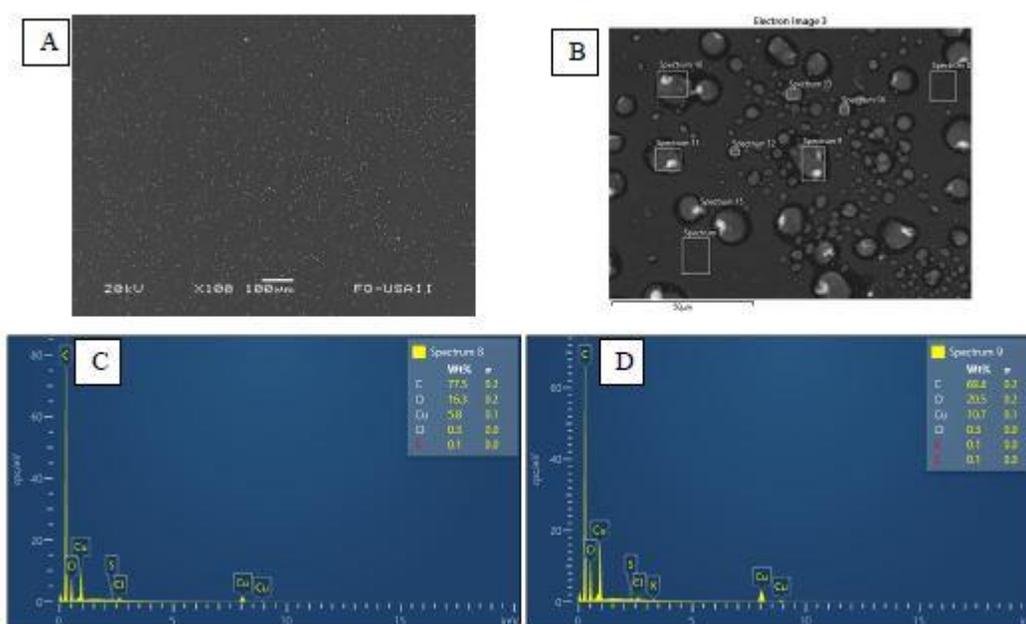


Figure SI.15. Typical EDS spectra measured for  $\text{CuO}/\text{GCE}$  prepared potentiostatically by anodic electrodeposition at  $E_{app} = 1.20$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (treatment d in Table 1) in a  $0.025$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/0.5$  M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  solution at  $\text{pH} = 8.15$ . Initial potential  $E_0 = 0.900$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . A) SEM image of backscattered electrons (BSE). B) Higher magnification of image A with some areas selected for EDS analysis. C, D) EDS analysis of Spectrum 8 and Spectrum 9 areas in image B.

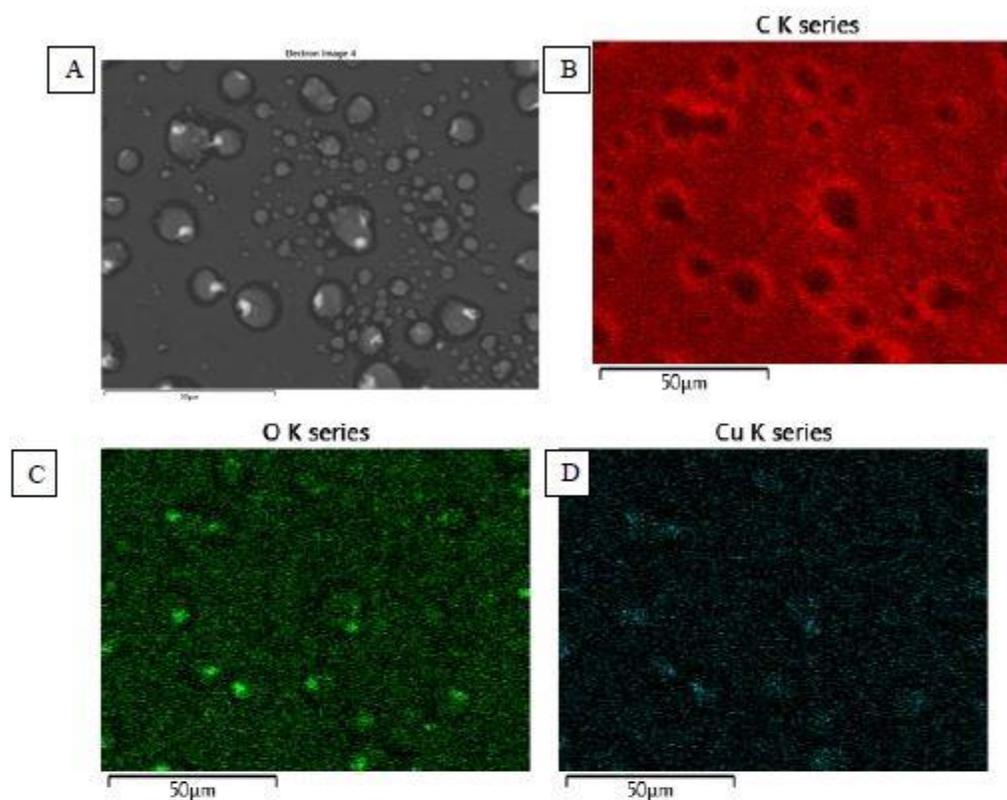


Figure SI.16. SEM image and EDS elemental mapping for CuO/GCE prepared potentiostatically by anodic electrodeposition at  $E_{app} = 1.200$  V vs. Ag/AgCl (treatment d in Table 1) in a 0.025 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/0.5$  M  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  solution at  $\text{pH} = 8.15$ . Initial potential  $E_0 = 0.900$  V vs. Ag/AgCl. A) BSE SEM image. B) C mapping. C) O mapping. D) Cu mapping.

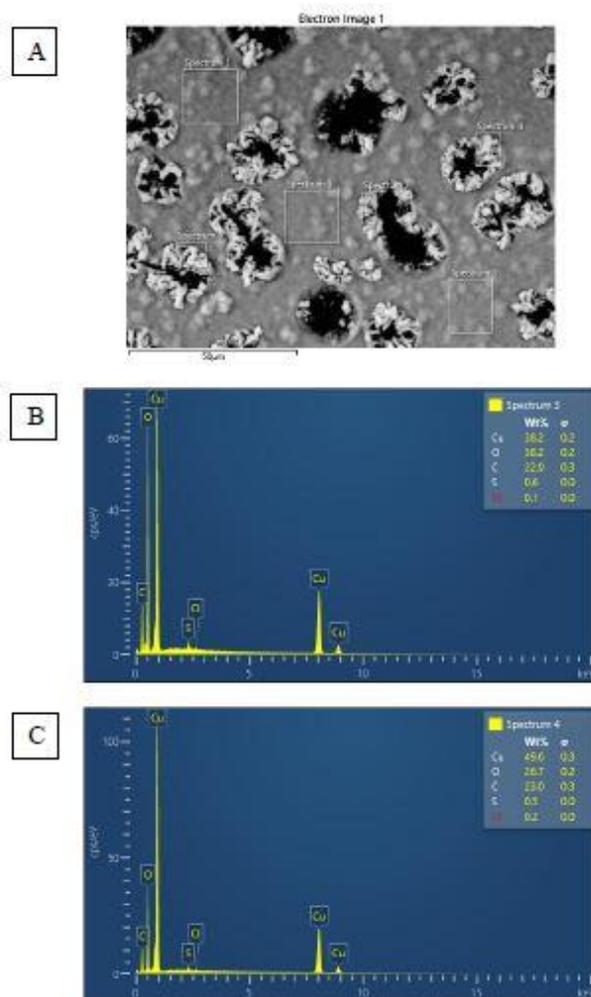


Figure SI.17. SEM image and typical EDS spectra obtained for  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  prepared potentiostatically by cathodic electrodeposition at  $E_{app} = -0.600$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  for 300 s in a 0.02 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at  $\text{pH} = 4.9$ . Initial potential  $E_0 = 0.300$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . A) BSE SEM image. B) and C) EDS elemental analysis of Spectrum 3 and Spectrum 4 zones in image A.

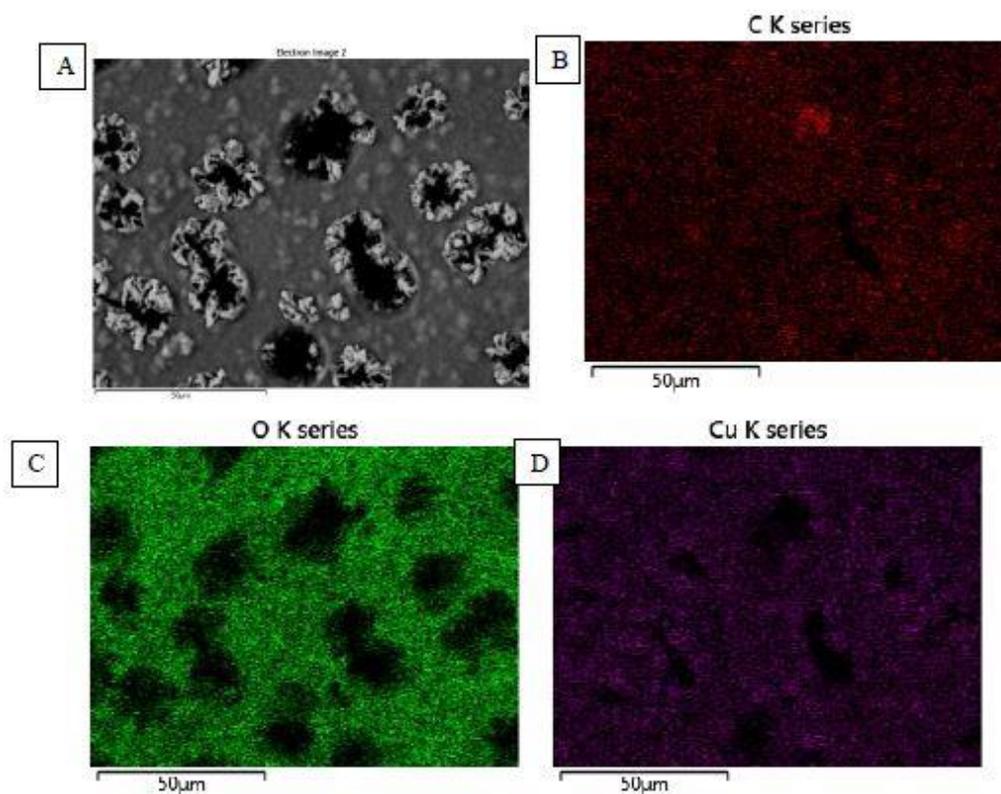


Figure SI.18. SEM and EDS elemental mapping for  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GCE}$  prepared potentiostatically by cathodic electrodeposition at  $E_{app} = -0.600$  V vs. Ag/AgCl for 300 s in a 0.02 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at  $\text{pH} = 4.9$ . Initial potential  $E_0 = 0.300$  V vs. Ag/AgCl. A) BSE SEM image. B) C mapping. C) O mapping. D) Cu mapping.

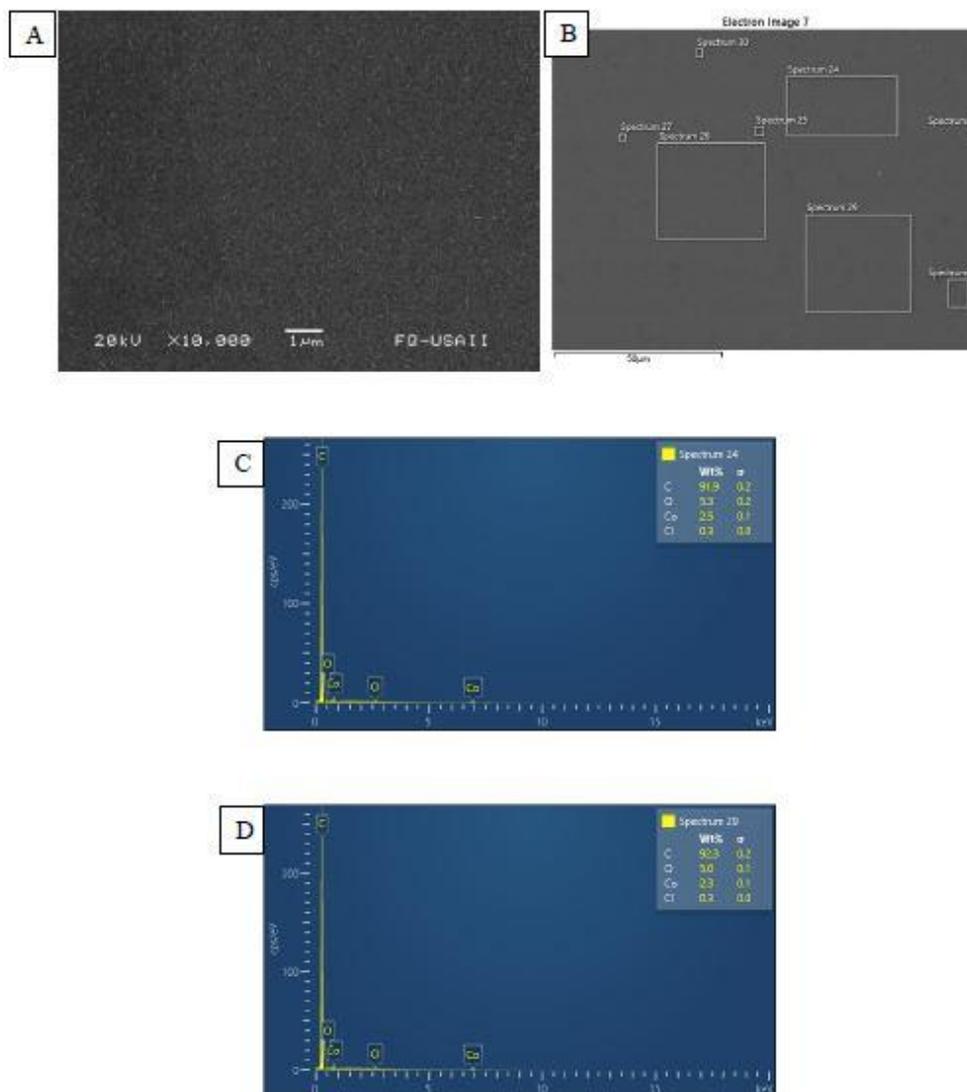


Figure SI.19. SEM images and typical EDS spectra obtained for CoO<sub>x</sub>/GCE prepared by cobalt deposition at  $E_{app} = -1.200$  V vs. Ag/AgCl (cathodic pulse applied for 60 s) in 5 mM Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in 0.1 M acetate buffer solution at pH = 4 (first step) followed by progressive oxidation of the metallic Co deposit in a 0.1 M NaOH solution due to the application of a cycling potential program in the interval of -0.500-0.700 V vs. Ag/AgCl (30 cycles at 100 mV s<sup>-1</sup>). A) and B) SEM images of secondary electrons at different magnifications. C) and D) EDS elemental analysis of Spectrum 24 and Spectrum 29 zones in image B.

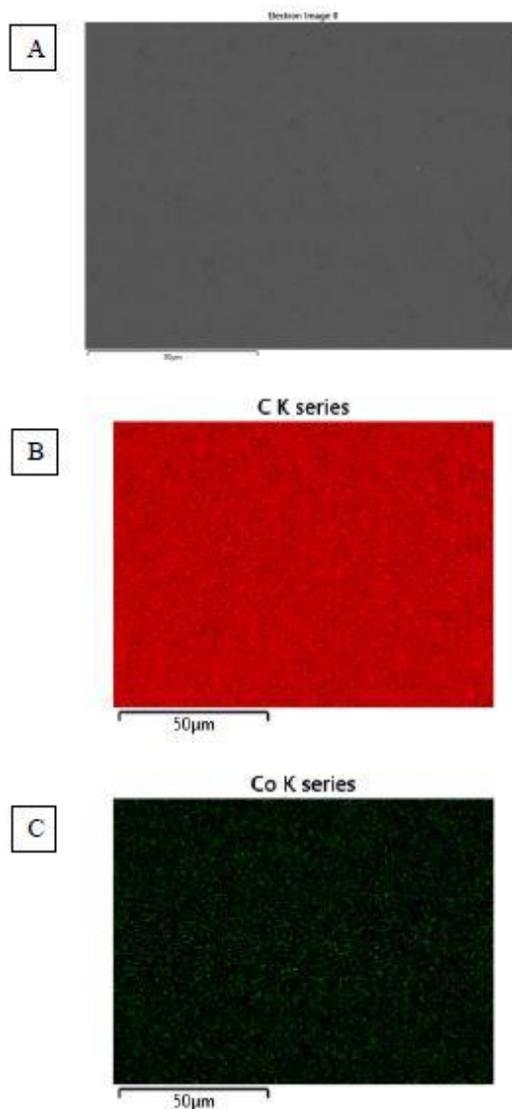


Figure SI.20. EDS elemental mapping of CoOx/GCE prepared by cobalt deposition at  $E_{app} = -1.200$  V vs. Ag/AgCl (cathodic pulse applied for 60 s) in 5 mM  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 0.1 M acetate buffer solution at pH = 4 (first step) followed by progressive oxidation of the metallic Co deposit in a 0.1 M NaOH solution due to the application of a potential cycling program in the potential interval of -0.500-0.700 V vs. Ag/AgCl (30 cycles at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). A) SEM image of secondary electrons. B) C mapping. C) Co mapping.

## ACKNOWLEDGMENTS

Ulrich Briones-Guerash S. thanks CONACYT for a Ph. D. scholarship (No. 335875). Julio C. Aguilar-Cordero acknowledges financial support from DGAPA-UNAM (PAPIIT Projects No. 221918 and 222921) and PAIP-FQUNAM (5000-9031). Authors are also in debt to Rafael Iván Puente Lee for his valuable support with the SEM characterization.

## References

1. D. Bruen, C. Delaney, L. Florea, D. Diamond, *Sensors*, 17 (2017) 1866.
2. J.C.Y. Louie, H. Moshtaghian, S. Boylan, V.M. Flood, A.M. Rangan, A.W. Barclay, J.C. Brand-Miller, T.P. Gill, *Eur. J. Clin. Nutr.*, 69 (2015) 154.
3. N.S. Oliver, C. Toumazou, A.E.G. Cass, D.G. Johnston, *Diabet. Med.*, 26 (2009) 197.
4. N.M. Al-Mhanna, H. Huebner, R. Buchholz, *Foods*, 7 (2018) 185.
5. S. Ouchemoukh, P. Schweitzer, M. Bachir Bey, H. Djoudad-Kadji, H. Louaileche, *Food Chem.*, 121 (2010) 561.
6. L.C.A. da Silva, J.A.Q. Lafetá Junior, M.O. Leite, E.A.F. Fontes, J.S.R. Coimbra, *Int. J. Dairy Technol.*, 73 (2020) 795.
7. P.W. Alexander, R.D. Hartati, J. Curtin, *Electroanalysis*, 1 (1989) 263.
8. J.N. BeMiller, S.S. Nielsen (Ed.), *Food Analysis*, 4th ed., Springer US, (2010) Boston, MA, pp. 147–177.
9. C. Chen, Q. Xie, D. Yang, H. Xiao, Y. Fu, Y. Tan, S. Yao, *RSC Adv.*, 3 (2013) 4473.
10. I.L. Jernelv, K. Milenko, S.S. Fuglerud, D.R. Hjelm, R. Ellingsen, A. Aksnes, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 54 (2019) 543.
11. W. Chen, S. Cai, Q.Q. Ren, W. Wen, Y. Di Zhao, *Analyst*, 137 (2012) 49.
12. J. Meier, E. Hofferber, J.A. Stapleton, N.M. Iverson, *Chemosensors*, 7 (2019) 64.
13. D.W. Hwang, S. Lee, M. Seo, T.D. Chung, *Anal. Chim. Acta*, 1033 (2018) 1.
14. K. Dhara, D.R. Mahapatra, *J. Mater. Sci.*, 54 (2019) 12319.
15. D. Thatikayala, D. Ponnamma, K.K. Sadasivuni, J.J. Cabibihan, A.K. Al-Ali, R.A. Malik, B. Min, *Biosensors*, 10 (2020) 151.
16. P. Si, Y. Huang, T. Wang, J. Ma, *RSC Adv.*, 3 (2013) 3487.
17. S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, F. Hu, *Microchim. Acta*, 180 (2013) 15.
18. H. Zhu, L. Li, W. Zhou, Z. Shao, X. Chen, *J. Mater. Chem. B*, 4 (2016) 7333.
19. M.M. Rahman, A.J.S. Ahammad, J.H. Jin, S.J. Ahn, J.J. Lee, *Sensors*, 10 (2010) 4855.
20. B.J. Plowman, S.K. Bhargava, A.P. O'Mullane, *Analyst*, 136 (2011) 5107.
21. M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Knepp, A. Meixner, W. Plieth, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 377.
22. E. Kim, N. Kang, J.J. Moon, M. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 37 (2016) 1445.
23. A.S. Zoofakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 5247.
24. M. Izaki, M. Nagai, K. Maeda, F.B. Mohamad, K. Motomura, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) D578.
25. M.J. Siegfried, K.S. Choi, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 1743.
26. Y. Yang, Y. Li, M. Pritzker, *Electrochim. Acta*, 213 (2016) 225.
27. I.G. Casella, M. Gatta, *J. Electroanal. Chem.*, 494 (2000) 12.
28. P. Poizot, C.J. Hung, M.P. Nikiforov, E.W. Bohannan, J.A. Switzer, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) 2.
29. M.J. Siegfried, K.S. Choi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005) 3218.
30. J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F.B. Mohamad, M. Izaki, *Electrochemistry*, 79 (2011) 831.
31. R. Vittal, K.C. Ho, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 57 (2015) 145.

32. I.G. Casella, *J. Electroanal. Chem.*, 520 (2002) 119.
33. A. Noorbakhsh, M.M. Mirkalaei, M.H. Yousefi, S. Manochehri, *Electroanalysis*, 26 (2014) 2716.
34. S.K. Meher, G.R. Rao, *Nanoscale*, 5 (2013) 2089.
35. T.N. Huan, G. Rouse, S. Zanna, I.T. Lucas, X. Xu, N. Menguy, V. Mougél, M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 56 (2017) 4792.
36. Z. Zhang, W. Hu, Y. Deng, C. Zhong, H. Wang, Y. Wu, L. Liu, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012) 2561.
37. Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, L. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 22534.
38. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2901.
39. W. Xu, S. Dai, X. Wang, X. He, M. Wang, Y. Xi, C. Hu, *J. Mater. Chem. B*, 3 (2015) 5777.
40. J.T.C. Barragan, S. Kogikoski, E.T.S.G. Da Silva, L.T. Kubota, *Anal. Chem.*, 90 (2018) 3357.
41. R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
42. P.J.M. Isherwood, J.M. Walls, *Energy Procedia*, 60 (2014) 129.
43. M. Nolan, S.D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 5350.
44. S.L. Moura, R.R. De Moraes, M.A.P. Dos Santos, D.D.L. Moreira, J.A.D. Lopes, M.I. Pividori, V. Zucolotto, J.R.D.S. Júnior, *Sens. Actuators, B*, 202 (2014) 469.
45. J. Preza de la Vega, Estudio Electroquímico Aplicado a La Cuantificación de Azúcares En Mieles, Facultad de Química, UNAM, 2007.
46. C.M. Wong, K.H. Wong, X.D. Chen, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 78 (2008) 927.
47. K. Cao, H. Zhang, Z. Gao, Y. Liu, Y. Jia, H. Liu, *New J. Chem.*, 44 (2020) 18449.
48. E.J. Hoorn, *J. Nephrol.*, 30 (2017) 485.
49. I. Puigdomenech, "Hydra logK Database", can be found under <https://www.kth.se/che/medusa/>
50. A.R. Alonso-Gómez, Electroseparación Selectiva de Plata a Partir de Soluciones Amoniacales de Tiosulfato, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2007.
51. F. Burriel Martí, S. Arribas Jimeno, F. Lucena Conde, J. Hernández Méndez, Química Analítica Cualitativa, 18th ed., Thomson, (2003) Spain.
52. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, (1974) USA.
53. J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Pauporté, M. Cassir, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 62.
54. Mettler-Toledo, "D-Glucose Density concentration table (+20°C)", can be found under [https://www.mt.com/ch/en/home/supportive\\_content/concentration-tables-ana/D\\_Glucose\\_de\\_e.html](https://www.mt.com/ch/en/home/supportive_content/concentration-tables-ana/D_Glucose_de_e.html)

© 2022 The Authors. Published by ESG ([www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).