



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**DISEÑO DE NUEVO ELECTRODO BASADO EN
NANOINGENIERÍA PARA LA DEGRADACIÓN
ELECTROQUÍMICA DE CONTAMINANTES TÓXICOS**

TESIS

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

PRESENTA:

EDUARDO DANIEL TECUAPA FLORES

TUTOR PRINCIPAL:

DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:

DR. JESÚS ARENAS ALATORRE, INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2023



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos**

Secretario: **Dr. Ignacio Monje Ramírez**

1er. Vocal: **Dr. Pedro Roquero Tejeda**

2do. Vocal: **Jesús Ángel Arenas Alatorre**

3er. Vocal: **Pandiyan Thangarasu**

Lugar donde se realizó la tesis: **Laboratorio 215 y 221 de la Facultad de Química de la UNAM**

TUTOR DE TESIS

Dr. Pandiyan Thangarasu

Firma

Resumen

Los compuestos farmacéuticos presentes en cuerpos de agua son un grave problema ambiental, por lo tanto, es necesario una técnica adecuada para su detección y tratamiento; en este sentido, un método viable para la degradación de contaminantes tóxicos y biológicos no biodegradables son las técnicas electroquímicas, los cuales presentan características y ventajas factibles. Sin embargo, la eficiencia de los métodos electroquímicos depende vastamente del electrodo, particularmente, de su naturaleza y sus propiedades electrónicas como ánodo. Esto porque, la pasivación, el área superficial, la estabilidad y la conductividad del ánodo juegan un rol crucial en el proceso electroquímico. En este sentido, se estudió la estabilidad de un electrodo de acero al carbono en un medio ácido, utilizando técnicas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica, mostrando una visible oxidación en el medio, por lo cual, se utilizaron moléculas orgánicas (ciclám, ciclám-diona y un líquido iónico) que mejoraron la estabilidad del electrodo por la cobertura en su superficie. Los resultados mostraron una eficiencia de inhibición de la corrosión de 85 %, 83 % y 93% para ciclám, ciclám-diona y un líquido iónico, respectivamente. Por otra parte, los recubrimientos orgánicos en la superficie del electrodo fueron analizados mediante técnicas de SEM, EDS y XRD, lo que demuestra la capacidad de las moléculas orgánicas para prevenir la oxidación del metal y darle mejor estabilidad. Así mismo, se fabricaron nuevos electrodos para mejorar su área superficial activa, su porosidad, sus propiedades sinérgicas de hibridación y el transporte de electrones. Un nuevo electrodo de pasta de carbono (CPE) fue modificado con nanopartículas (NPs) de plata y oro, obteniendo diferentes electrodos (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs) que fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas como XRD, SEM, TEM y XPS. Los electrodos modificados fueron utilizados como ánodo en un sistema electroquímico y se estudió su rendimiento electroquímico utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ como sustrato en técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de pulso diferencial, obteniendo el área electroactiva para cada uno de los electrodos fabricados. Estos nuevos electrodos mostraron mayor difusión de corriente y un área superficial activa significativamente más grande que la de los electrodos comerciales, estos electrodos se emplearon para la detección electroquímica de trimetoprim (TMP) en muestras de agua y orina humana. Los resultados mostraron que estos nuevos electrodos tienen una buena sensibilidad hacia la detección de TMP, obteniendo bajos límites de detección (LOD) en comparación con los reportados en

literatura, esto debido a que las NPs metálicas aportan buena cristalinidad, estabilidad, conductividad y resonancia de plasmón superficial al CPE.

De manera similar, se fabricó un nuevo CPE modificado con ZnO-CQDs (puntos cuánticos de carbono) para evaluar el impacto de ZnO-CQDs en el rendimiento electroquímico del electrodo. Este nuevo electrodo fue caracterizado sistemáticamente mediante técnicas analíticas como SEM, EDS y XRD. El nuevo electrodo fue empleado como un ánodo (electrodo de trabajo) en un sistema electroquímico de tres electrodos, utilizando Ag/AgCl electrodo de referencia y un alambre de Pt como electrodo auxiliar. Después de evaluar su rendimiento electroquímico utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ como estándar y sustrato, se determinó que la presencia ZnO-CQDs mejora significativamente el área electroactiva del nuevo electrodo, favoreciendo la transferencia de electrones y sensibilidad. Este nuevo electrodo se empleó para la detección simultánea de dopamina (DA) y ácido úrico (AU) en muestras de orina humana utilizando técnicas como voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada, mostrando una alta sensibilidad a ambos compuestos, obteniendo bajos LOD y porcentajes de recuperación mayores al 90% para DA y AU.

Abstract

Pharmaceutical compounds present in water cause a serious environmental problem, and require an adequate technique to detect and oxidize them. Although there several methods are being explored, electrochemical technique is one of the viable strategy to degrade the toxic and biologically non-degradable pollutants. However, the efficiency of the electrochemical method is vastly dependent with the electrodes, particularly, the nature and electronic properties of anode. Because, the passivation, surface area, stability, and conduciveness of anode play a crucial role in the electrochemical process. Thus, the stability of carbon steel electrodes was studied in acid medium by using polarization techniques and electrochemical impedance spectroscopy, and observed the oxidation of electrode, for which, organic molecules (cyclam, cyclam-dione and an ionic liquid) were used to inhibit the electrode-oxidation. The results show that the organic molecules are capable of the covering the surface of the iron carbon electrode (the inhibition efficiency: 85%, 83% and 93% for cyclam, cyclam-dione and an ionic liquid, respectively). This has been proved further by SEM, EDS and XRD techniques, demonstrating that of the organic molecules perform as a good corrosion inhibitors for the iron steel carbon electrode. Furthermore, the new electrodes were fabricated after considering the active surface area, porous nature, hybrid synergetic properties and electron combativeness; for example, the new carbon paste electrodes (CPE) was modified with using Ag and Au nanoparticles (NPs) obtaining different electrodes (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs and CPE/Ag/Au NPs) which were characterized completely by different analytical techniques such as XRD, SEM, TEM and XPS. These modified electrodes were used as anode in the electrochemical system, and studied their electrochemical performance using $K_4[Fe(CN)_6]$ as substrate in the cyclic voltammetry and pulse voltammetry techniques obtaining the electroactive area of each electrode systems. Since the diffusion current and active surface area of the modified electrodes are significantly greater than the commercially available electrode, then we used them anodic detection of trimethoprim (TMP) in water and human urine samples. The results show that the present electrodes are so sensitive towards TMP revealing a good sensitivity and the limit of detection (LOD) was as low as when compared the reported electrode systems literature. Because, the presence of metallic NPs in the CPE has provided good crystallinity, stability, conductivity and surface plasmon resonance which support to increase the sensitivity of the detection.

Similarly, the CPE was modified with ZnO-CQDs (carbon quantum dots) to see the impact of CQDs-ZnO in the electrochemical sensitivity. Obviously, all these modified electrodes were characterized systematically through analytical techniques such as SEM, EDS and XRD. Then each of these electrodes was employed as an anode (working electrode) in the three electrode configuration where Ag/AgCl as reference electrode, Pt wire as counter electrode. After seeing the performance of the new electrode using $K_4[Fe(CN)_6]$ as a substrate and as a standard, it was determined the anodic, diffusion currents, and active surface area, showing that the presence of ZnO-CQDs in the CPE improves significantly the electrochemical sensitivity associated electroactive area, favoring electron transfer process in the electrochemical system. When the CPE/ZnO-CQDs was used as new electrode in the cyclic voltammetry for the simultaneous detection of dopamine (DA) and uric acid (AU), it was a great sensitivity for their detection in human urine samples. The LOD was very low and the recovery percentages was greater than 90% for DA and AU.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Contaminación ambiental	5
1.2	Contaminación del agua	6
1.3	Compuestos farmacéuticos en el agua	9
1.4	Procesos electroquímicos en el ambiente	12
1.4.1	Aspectos básicos de los electrodos en los procesos electroquímicos	13
1.5	Oxidación de acero al carbono	16
1.6	Detección de compuestos orgánicos en el ambiente	18
1.6.1	Detección electroquímica de compuestos en el ambiente	19
1.6.2	Sensores electroquímicos	19
1.7	Trimetoprim en el ambiente	21
1.7.1	Detección electroquímica de trimetoprim en el ambiente	22
1.8	Detección electroquímica de dopamina y ácido úrico	23
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1	Procesos electroquímicos	25
2.2	Corrosión de electrodos	30
2.2.1	Inhibidores de corrosión	31
2.2.2	Líquidos iónicos (LI)	34
2.3	Química electroanalítica	35
2.4	Nanomateriales	37
2.4.1	Nanopartículas metálicas	40
2.5	Estabilidad de electrodos	42
2.6	Electrodos modificados	44

2.7	Electrodos de pasta de carbono (CPE)	46
2.8	CPE como sensores electroquímicos	47
2.9	Nanomateriales en sensores electroquímicos	51
2.9.1	Nanopartículas de Ag y Au	52
2.9.2	Puntos cuánticos de carbono (CQDs)	55
2.10	Justificación del proyecto	56
3.	OBJETIVO GENERAL	59
3.1	Objetivos específicos	59
4.	HIPÓTESIS	60
	Materiales y reactivos	61
	Técnicas analíticas empleadas	61
	Difracción de rayos X (XRD)	61
	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	62
	Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS)	63
	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	64
	Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS)	65
	Técnicas electroanalíticas empleadas	66
	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	66
	Polarización y extrapolación de Tafel	69
	Voltamperometría cíclica (CV)	72
	Voltamperometría de pulso diferencial (DPV)	74
	Voltamperometría de onda cuadrada (SWV)	75

5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	77
	PARTE I	
5.1.1	Estudios electroquímicos de inhibidores de la corrosión	78
5.1.2	Caracterización analítica de electrodos de acero al carbono	79
	PARTE II	
5.1.3	Síntesis de nanomateriales	80
5.1.4	Fabricación de electrodos de pasta de carbón (CPE/Ag/Au NPs)	83
5.1.5	Fabricación de electrodo de pasta de carbón (CPE/ZnO-CQDs)	84
5.1.6	Análisis fisicoquímicos de CPE modificados	85
5.1.7	Evaluación electroquímica de los CPE modificados	86
5.1.8	Detección de TMP en muestras reales utilizando CPE modificado con NPs metálicas	87
5.1.9	Detección de DA y AU en muestras reales utilizando CPE modificado con ZnO-CQDs	88
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
6.1	Estudios electroquímicos de corrosión por polarización para Cy, Cy-D, IMD, BMD y LI	89
6.1.1	Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de Cy, Cy-D, IMD, BMD y LI	91
6.1.2	Estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM)	100
6.1.3	Análisis de difracción de rayos X (XRD)	104
6.2	Estudios electroquímicos de CPE modificados con NPs metálicas	105
6.2.1	Análisis de UV-Vis de Ag NPs, Au NPs y Ag/Au NPs	105

6.2.2	Análisis de difracción de rayos X (XRD) de CPE modificados con NPs metálicas	105
6.2.3	Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) de CPE modificados con NPs metálicas	107
6.2.4	Análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y XPS de CPE modificados con NPs metálicas	108
6.2.5	Rendimiento electroquímico de CPE modificados con nanopartículas metálicas	110
6.2.6	Detección electroquímica de TMP mediante CV y DPV	115
6.2.7	Detección de TMP en muestras reales	122
6.3	Estudios electroquímicos de CPE modificados con ZnO-CQDs	124
6.3.1	Análisis de difracción de rayos X (XRD) de CPE modificados con ZnO-CQDs	124
6.3.2	Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) de CPE modificados con ZnO-CQDs	126
6.3.3	Estudios electroquímicos de CPE modificados con ZnO-CQDs	127
6.3.4	Detección electroquímica de DA y AU mediante CV y SWV	130
6.3.5	Optimización de experimentos electroquímicos	132
6.3.6	Detección selectiva de DA y AU mediante CV y SWV	133
6.3.7	Detección de DA y AU en muestras de orina humana	136
7.	CONCLUSIONES	138
8.	BIBLIOGRAFÍA	140
	PUBLICACIONES	152
	ANEXOS	153

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es una de las preocupaciones más graves a las que se enfrenta el mundo y representa un peligro para el desarrollo humano. Desde la industrialización y el surgimiento de nuevas fábricas, ha habido un aumento significativo en la contaminación ambiental. Por ejemplo, el uso excesivo de productos para el cuidado personal, hormonas, medicamentos y pesticidas es uno de los factores que contribuyen a este problema. Estos contaminantes se han detectado en aguas residuales, ríos y suelos, y pueden afectar la salud humana, incrementando la resistencia bacteriana, por su larga persistencia en el ambiente. Es por ello que es esencial aplicar nuevos tratamientos eficientes que permitan degradar estos contaminantes, así como desarrollar nuevos métodos de identificación y cuantificación de este tipo compuestos en el ambiente.

Por esta razón, muchos investigadores están desarrollando diferentes tecnologías para el tratamiento de estos contaminantes. Las tecnologías de biodegradación son métodos eficientes en el tratamiento de moléculas simples, siendo eficaces en su degradación, sin embargo, en el tratamiento aguas provenientes de industrias textiles, farmacéuticas o petroquímicas, estos tratamientos convencionales son ineficientes. Por la presencia de compuestos aromáticos fuertemente estables debido a su estructura química y siendo potencialmente tóxicos al ambiente. Es por ello, que es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan oxidar estos compuestos presentes en las aguas residuales industriales. Los procesos de oxidación avanzada muestran ser una alternativa viable, debido a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ el cual tiene un potencial de oxidación de 2.8 eV, lo que implica una buena capacidad de oxidación de contaminantes aromáticos presentes en las aguas industriales. Sin embargo, el costo de desarrollo y aplicación de estas tecnologías suele ser muy alto.

Los métodos electroquímicos son más apropiados y eficientes en la degradación de estos contaminantes. Básicamente, estos métodos tienen la capacidad de utilizar electrodos que pueden ser reutilizables en la oxidación de compuestos farmacéuticos e industriales. Sin embargo, la eficiencia del tratamiento depende de varios factores como el medio (solvente, concentración de especies electroactivas, electrolito), propiedades eléctricas (potencial y corriente) y el electrodo en el que se involucran variables como la superficie, área electroactiva y geometría del mismo. Particularmente, la estabilidad de los electrodos depende de varios factores como lo es el medio de reacción, factores químicos como

reacciones competitivas, corrosión, precipitación y envenenamiento de la superficie; y factores físicos como bloqueo de la superficie, adhesión, desprendimiento/aglomeración del catalizador y disminución del área superficial. La aplicación de una capa de protección superficial (o capa de pasivación) sobre los materiales activos de los electrodos es una estrategia común para minimizar el impacto de la corrosión/disolución/desprendimiento. El recubrimiento de electrodos con una capa de moléculas orgánicas es una estrategia que ha demostrado ser eficaz para prevenir la migración y disolución de partículas. Sin embargo, la existencia de la capa superficial inevitablemente reduce la eficiencia del transporte masivo y bloquea algunos sitios activos, sacrificando actividad por estabilidad. El equilibrio entre actividad y estabilidad se puede mejorar optimizando el grosor de la capa superficial, mejorando la estabilidad con una actividad moderada hacia la oxidación.

En este sentido, esta primera parte de la investigación estudiamos la estabilidad de electrodos de acero al carbono en medio ácido, se sabe que al sumergir el electrodo en este medio se facilita del proceso de oxidación (corrosión) de su superficie. Por este motivo, se usaron moléculas orgánicas (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-5,7-diona y un líquido iónico a base de bezimidazol (N,N'-bis(metil carboxílico) bencimidazolio) para controlar el proceso de oxidación de la superficie del electrodo, que fue monitoreada mediante técnicas electroquímicas de polarización e impedancia. Los resultados obtenidos se utilizaron para trazar gráficos de Nyquist y curvas de polarización de Tafel, mostrando que los compuestos orgánicos pueden ser usados para estabilizar este tipo de electrodos, inhibiendo la corrosión. Aunque el ligando 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (**Cy**) se ha empleado ampliamente para la formación de complejos con varios iones metálicos, el uso de este ligando como estabilizador de la oxidación (corrosión) de un electrodo de acero al carbono no se ha reportado en la literatura. Por lo tanto, **Cy** se utilizó para controlar el proceso corrosión y se comparó con otro ligando cíclico 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-5,7-diona (**Cy-D**). Así mismo, se utilizó un líquido iónico a base de bezimidazol (**LI**) para evaluar su funcionamiento en la estabilidad de corrosión del electrodo de acero al carbono, mostrando que puede alterar las propiedades electrónicas del metal, proporcionando una buena estabilidad para la inhibición de la corrosión.

Como se mencionó previamente, los procesos de oxidación avanzada (POA) basados en tecnología electroquímica se pueden aplicar en la degradación de una amplia gama de contaminantes farmacéuticos. Produciendo radicales hidroxilo in situ ($\bullet\text{OH}$) capaces de

degradar estos contaminantes y llevarlos hasta su mineralización mediante el uso de electrodos de materiales estables. Además, se pueden producir radicales de ozono y sulfato, según el tipo de electrolito, que provocan la degradación de los contaminantes. Aunque los procesos electroquímicos son tecnologías novedosas y prometedoras, no se han abordado por completo varios parámetros relacionados con el tipo de electrodos hacia la electroxidación (degradación y detección) de compuestos farmacéuticos en el ambiente

La detección de contaminantes ambientales mediante sistemas electroquímicos debe lidiar con entornos dinámicos, así como con matrices complicadas e impredecibles. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos sensores electroquímicos enfrenta el desafío de construir una estrategia confiable a largo plazo para la identificación y cuantificación, con una alta selectividad y sensibilidad, así como la capacidad de soportar condiciones ambientales. Además, debido al gran volumen y a la alta demanda de sensores para el monitoreo ambiental, el costo es una consideración importante que puede afectar la aplicación de los sensores. Con el fin de cumplir con una amplia gama de requisitos y la alta demanda de seguridad ecológica, los sensores de contaminantes ambientales deben tener una alta sensibilidad y precisión. Los sensores electroquímicos distinguen entre varios tipos de analitos en función de su interacción con el electrodo de trabajo. Se ha demostrado que si se cambia el material del electrodo de trabajo puede dar como resultado una detección eficiente y sensible de contaminantes en el ambiente. Sin embargo, existen varias desventajas por el uso de electrodos desnudos que incluyen procesos de corrosión, un fuerte sobrepotencial para las reacciones del analito y una lenta transferencia de electrones. En este sentido, la aparición de la nanotecnología ha acelerado la detección de contaminantes en el ambiente, debido a que ofrece una diversa gama de nanomateriales. Se han mejorado diferentes métodos de detección de contaminantes en diferentes sistemas acuáticos, modificando el material del electrodo de trabajo utilizando polímeros, nanoestructuras basadas en carbono y nanopartículas metálicas. La modificación del electrodo de trabajo conduce a acelerar y mejorar las vías del transporte de electrones, reduciendo el sobrepotencial del electrodo y mejorando la señal de los analitos.

Recientemente, el grafito y sus derivados han permitido avanzar rápidamente en la investigación cualitativa, al facilitar la producción de materiales nanoestructurados a base de carbono. Además de que las nanopartículas metálicas, los puntos cuánticos de carbono (CQDs), las biomoléculas y los polímeros orgánicos pueden contactar rápidamente con

el grafito debido a los grupos funcionales de su superficie. Dado que la presencia del apilamiento π - π y el acoplamiento electrostático en los nanocompuestos basados en grafito permite la rápida absorción de una amplia variedad de moléculas, así como efectos sinérgicos en los compuestos, por esta razón los materiales basados en grafito son candidatos prometedores para aplicaciones de detección electroquímica en sistemas ambientales. Continuando con la investigación, nuevos electrodos fueron fabricados en el orden de incrementar su área superficial y estabilidad, para lo cual, electrodos de pasta de carbono (CPE) fueron fabricados, evaluando su rendimiento electroquímico y la transferencia de electrones mediante la modificación de CPE con nanopartículas (NPs) metálicas de Ag, Au y Ag/Au. Estos electrodos fueron caracterizados completamente con varios métodos analíticos como XRD, SEM, TEM, XPS y EDS. Por lo cual el área superficial mostró buena estabilidad y un incremento significativo por la presencia de las NPs metálicas. Estos electrodos mostraron buen funcionamiento para ser utilizados como sensores electroquímicos de contaminantes farmacéuticos e industriales en el ambiente.

En este contexto, la segunda parte de este trabajo trata sobre la detección de trimetoprim presente en muestras ambientales, mediante una electro-oxidación utilizando CPE modificados con NPs metálicas de Ag y Au, utilizando carbón grafito como soporte, se espera que el efecto de resonancia de plasmón superficial (SPR) de las Ag y Au NPs mejore las propiedades catalíticas del electrodo, generando un efecto sinérgico que permita mejorar la transferencia de electrones y sensibilidad del electrodo hacia la detección del TMP y que pueda ser aplicado en la detección de este compuesto en muestras de agua y orina humana. Así mismo, este trabajo también busca el desarrollo de nuevas herramientas electroquímicas que permitan la detección simultánea de dopamina y ácido úrico en muestras biológicas como lo es la orina humana, esto mediante el desarrollo de un nuevo CPE modificado con ZnO-CQDs, que se espera tenga propiedades únicas de biocompatibilidad por la presencia de ZnO, así como una mejora en las propiedades catalíticas y eléctricas del electrodo, lo que permitirá la detección simultánea de la dopamina y el ácido úrico de manera eficiente.

1.1 Contaminación ambiental

La contaminación ambiental es uno de los principales problemas que se está dando a nivel global, afectando a todo el planeta, a su biodiversidad y a la salud de los seres vivos, siendo un proceso cíclico que involucra todos los ambientes: aire, agua y suelo, y desde cualquier perspectiva, a los seres vivos tanto emisores como receptores de los contaminantes. Por esta razón, es fundamental proteger el ambiente para reducir la destrucción de los ecosistemas causada por actividades hechas por el hombre¹. La cantidad de contaminantes que los seres humanos aportan, van comprometiendo cada día la calidad ambiental del planeta; estos contaminantes han sido la consecuencia del desarrollo de procesos de tipo industrial, agrícola, agropecuario, clínico, entre otros, sin una adecuada planeación y sin tener en cuenta los impactos ambientales².

Los contaminantes se encuentran en todos los sistemas ambientales debido a que son utilizados para mejorar la vida humana, están presentes en forma de productos farmacéuticos y de higiene personal, pesticidas, plásticos, químicos disruptores endocrinos, que son desechados en diferentes sistemas ambientales, principalmente al suelo y al agua, siendo esta última la de mayor preocupación por la exposición directa a la que se encuentran los seres vivos, llegando a las aguas residuales y posteriormente a sistemas de abastecimiento. La tendencia general hacia la urbanización incrementa la generación de aguas residuales sin tratar y tratadas, y estos compuestos permanecen en los sistemas acuáticos, ocasionando una gran preocupación, por lo tanto, es de suma importancia eliminar estos contaminantes con un mínimo de afectación para el ambiente.

Otro punto a considerar es un aumento significativo en el uso de estas sustancias tóxicas, ocasionando una introducción constante de estas sustancias al ambiente, lo que ha derivado en la generación de compuestos recalcitrantes, bien sea por el largo tiempo de exposición, por la cantidad, o por el tipo de molécula depositada en el ambiente. Por lo tanto, al afectarse el ambiente, los humanos también resultan afectados, siendo los receptores finales de los mismos³. Es por ello que el desarrollo de nuevas tecnologías para la remoción de estos contaminantes es prioritario, así como el desarrollo de nuevos métodos de detección en diferentes matrices ambientales.

En ambientes naturales y urbanizados, los recursos hídricos pueden ser contaminados por contaminantes orgánicos a través de una amplia gama de vías, que incluyen riego agrícola con aguas residuales; eliminación inadecuada de productos farmacéuticos vencidos; uso

de biosólidos o excrementos animales para modificar los suelos agrícolas; filtración de aguas residuales en sistemas de alcantarillado. En esta perspectiva, las aguas residuales son la principal vía de contaminación de estos compuestos, siendo liberados de múltiples fuentes, como antibióticos, antiinflamatorios, desinfectantes, metales pesados, derrames, lixiviación de vertederos, sustancias químicas disruptoras endocrinas, productos de cuidado personal y productos farmacéuticos que se liberan principalmente a través de sistemas de alcantarillado, ocasionando la contaminación de sistemas de aguas subterráneas (**Figura 1**).

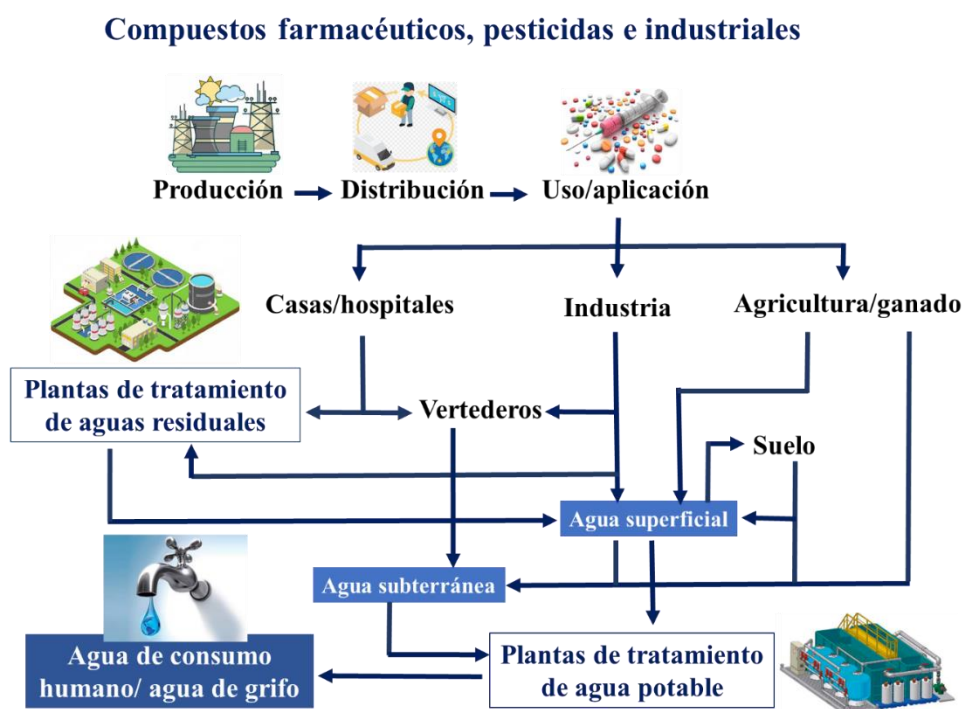


Figura 1. Fuentes de contaminación de contaminantes orgánicos en el ambiente.

1.2 Contaminación del agua

En México el agua es empleada de diversas formas en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir o producir e intercambiar bienes y servicios, en el Registro Público de Derechos de Agua (REPDA), se agrupan y se registran los volúmenes concesionados o asignados a los usuarios de aguas nacionales, agrupándose para fines prácticos en usos consuntivos (agrícola, abastecimiento público, industria autoabastecida y termoeléctricas) y no consuntivos (hidroeléctricas y conservación ecológica). Para el año 2018 el 60.8% del agua para uso consuntivo provenía de fuentes superficiales (ríos, arroyos, lagos y presas), el resto de aguas subterráneas⁴. Como se observa en la **Figura 2**, un 95.3 % del total del recurso hídrico de uso consuntivo esta concesionado a la parte

agrícola, la industria autoabastecida y al abastecimiento público; por tal motivo, la preservación y la calidad del recurso es de suma importancia para asegurar el desarrollo del país.

El uso del agua concesionada en estos rubros es susceptible a sustancias tóxicas que pueden afectar y contaminar de manera directa o indirecta su estabilidad, debido a las actividades en las que esta es utilizada. Garantizar la estabilidad del recurso es un punto importante a considerar, es por ello que es necesario brindar las herramientas adecuadas para afrontarlo, ya sea mediante el desarrollo de sensores prácticos que permitan monitorear la presencia de sustancias tóxicas en el agua y con el desarrollo de tecnologías remediación eficientes que permita eliminar sustancias tóxicas que afecten la estabilidad del recurso.

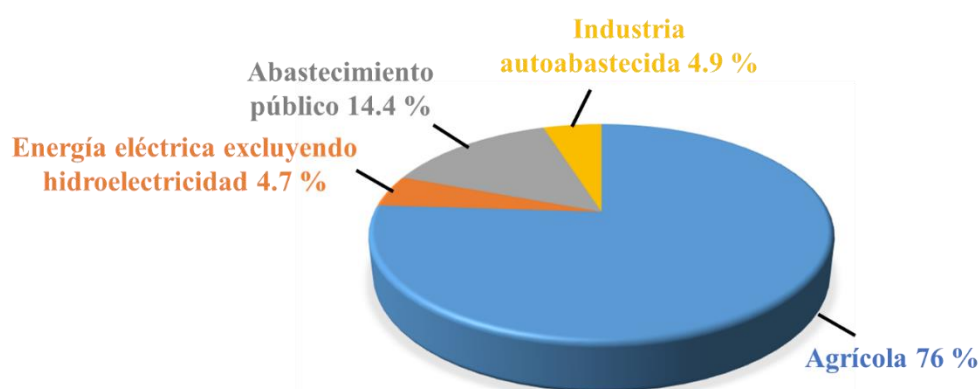


Figura 2. Usos consuntivos del agua en México⁴.

En este sentido, la contaminación del agua es un grave problema que incide en la problemática de escasos recursos hídricos a nivel mundial, la mayoría de países, incluido México dependen de fuentes de aguas superficiales y subterráneas para sus suministros, cuya calidad se ve afectada por factores naturales y antropogénicos⁵. Los metales pesados, iones orgánicos, moléculas orgánicas complejas y componentes biológicos pueden derivar de varias fuentes, como desastres naturales, escorrentías agrícolas, aumento de la población, descargas industriales y domésticas, afectando la calidad de los cuerpos de agua⁶. La existencia de estos factores en el medio acuático representa una grave amenaza para la salud humana y los ecosistemas. La disponibilidad de métodos y técnicas analíticas robustas y sensibles, ha permitido la identificación y detección de una amplia variedad de compuestos en el agua, derivados de fuentes antropogénicas, que comúnmente se denominan microcontaminantes, ya que su presencia en los cuerpos de agua suele ser a nivel trazas (ng/L y µg/L)⁷.

Estos contaminantes pueden clasificarse como Contaminantes de Preocupación Emergente (CEC, por sus siglas en inglés), que comprenden compuestos que actualmente no están regulados y no están incluidos en los programas de monitoreo rutinario, pero que se cree que tienen potenciales efectos adversos para los ecosistemas y la salud humana, por lo que pueden ser candidatos a legislaciones futuras⁸. Los Compuestos Farmacéuticamente Activos (PhAC, por sus siglas en inglés) se consideran una de las principales categorías de CEC presentes en el ambiente acuático, con una variedad de fuentes responsables de su presencia, como efluentes hospitalarios, lixiviados de vertederos y principalmente aguas residuales industriales y domésticas debido a la insuficiencia de técnicas de tratamiento⁹ (**Figura 3**). Diferentes estudios han informado de la incapacidad de los métodos de tratamiento convencionales utilizados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) para eliminar de manera eficiente los PhAC, lo que representa una amenaza para el ambiente receptor¹⁰, siendo las aguas residuales el origen de estos microcontaminantes.



Figura 3. Principales contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua.

Las aguas residuales se componen de numerosos microcontaminantes los cuales se adicionan al agua residual a través de desechos de productos domésticos y farmacéuticos. La presencia de estos compuestos también es originada por el uso de productos farmacéuticos, medicamentos ilícitos y hormonas en la orina y heces. Algunos microcontaminantes como surfactantes, retardadores de corrosión, productos de cuidado personal y productos industriales son vertidos directamente a las aguas residuales. Siendo los productos farmacéuticos los compuestos de mayor preocupación en los sistemas de PTAR, esto por el incremento de su producción a nivel mundial derivado de la pandemia ocasionada por el COVID-19.

1.3 Compuestos farmacéuticos en el agua

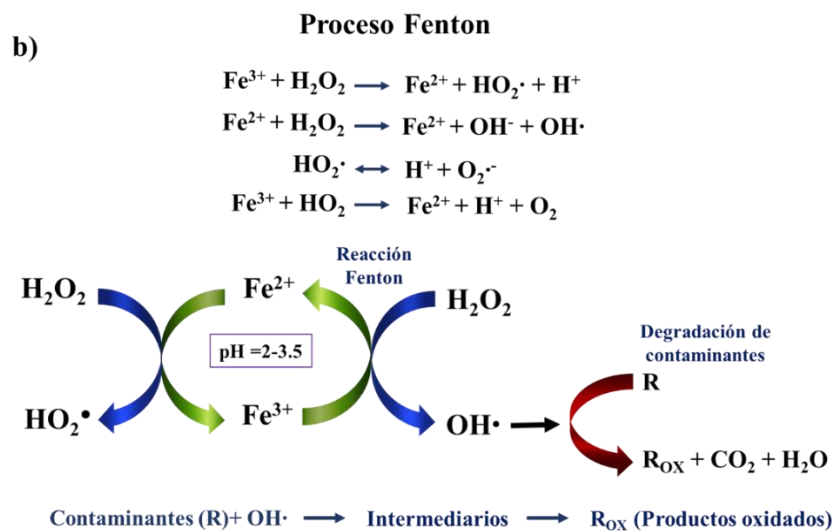
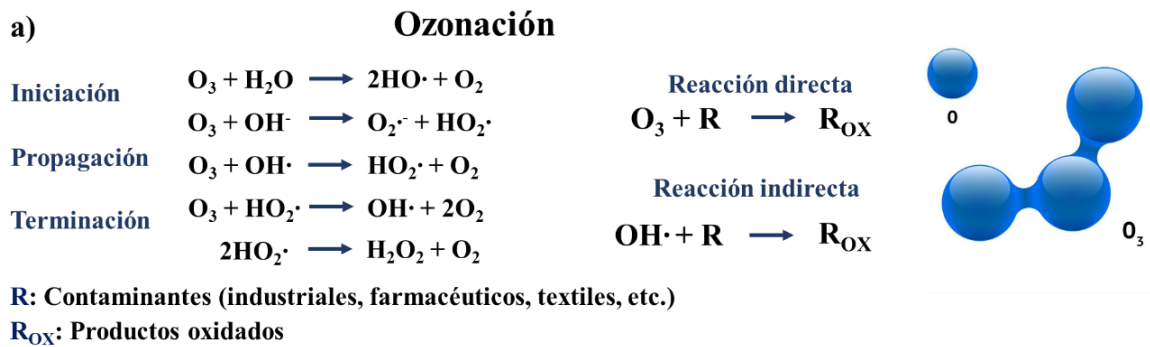
Las industrias farmacéuticas están creciendo constantemente debido al desarrollo de nuevos medicamentos para tratar infecciones bacterianas/virales y otras enfermedades. Alrededor de 1,6 millones de personas mueren cada año en el mundo, debido a la diabetes y 9,5 millones a causa del cáncer; se estima que el número de muertes se incrementará a alrededor de 16,4 millones para 2040¹¹. Esta ampliamente reportado que los antibióticos curan estas enfermedades; sin embargo, su uso induce la resistencia de los genes, produciendo efectos tóxicos severos para los organismos en el agua¹²⁻¹⁵; se han reportado alrededor de 33000 muertes por bacterias resistentes a los antibióticos que se presentan en las PTAR^{16, 17}. Además, se ha observado que muchos antibióticos causan resistencia bacteriana en los efluentes de muchas industrias farmacéuticas, domésticas, hospitalarias, alcantarillado, aguas subterráneas y superficiales¹⁸.

Los productos farmacéuticos contienen un gran número de compuestos aromáticos que son tóxicos para los sistemas biológicos y causan graves problemas ambientales. Por ejemplo, compuestos fenólicos (fenol, mono clorofenol, diclorofenoles y sus productos intermedios), o subproductos (2, 4-diclorofenoxiacético ácido)¹⁹, pentaclorofenol, que es el más tóxico, afectando a los organismos incluso a bajas concentraciones (0.1 - 1.0 µg/L) que también ocasionan alteraciones en los ecosistemas²⁰. Se ha demostrado que los fármacos se distribuyen en el ambiente, han sido encontrados en ríos y otras corrientes de agua (subterráneas y potables)^{21, 22}. La preocupación por la conservación de los ecosistemas acuáticos y la posibilidad de contaminación del agua potable ha fomentado estudios que tienen como objetivo identificar, cuantificar y degradar estos compuestos. Las principales fuentes de entrada de compuestos farmacéuticos en el ambiente son las aguas residuales municipales y hospitalarias²³.

El principal problema de este tipo de contaminantes es que son difíciles de tratar por métodos convencionales, los cuales se basan en microorganismos que son eficientes para el tratamiento de aguas residuales que contienen moléculas alifáticas simples, sin embargo, estos tratamientos son ineficaces para el tratamiento de moléculas aromáticas que generan toxicidad a microorganismos. Por ejemplo, para oxidar estas moléculas, los microorganismos deben tener un potencial de oxidación muy alto que normalmente no tienen, por lo tanto, no todas las PTAR están diseñadas para eliminarlos^{24, 25}. Técnicas adicionales a los tratamientos convencionales (biológicos), como procesos de membrana

o métodos de adsorción (biosorción o adsorción en carbono nanotubos), se han investigado para el tratamiento de estos compuestos en efluentes de PTAR. Sin embargo, estas técnicas solo transfieren la contaminación de una fase a otra y los tratamientos adicionales de los adsorbentes limitan su aplicación. Por lo tanto, se deben desarrollar y aplicar métodos eficaces para eliminar estos contaminantes de las aguas residuales y evitar sus posibles efectos adversos para la salud en los seres humanos, los animales y el ambiente.

Se ha demostrado que se pueden usar procesos de oxidación avanzada (POA) para eliminar microcontaminantes orgánicos como compuestos farmacéuticos de las aguas residuales siendo la ozonización, el proceso Fenton/foto-Fenton y la fotocatalisis (**Figura 4**) los más utilizados²⁶. Los POA implican la generación in situ de especies de oxígeno altamente reactivas (ROS) con baja selectividad, como radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), H_2O_2 , O_3 y radicales anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que pueden llevar a los contaminantes hasta la mineralización (CO_2 y H_2O)²⁷.



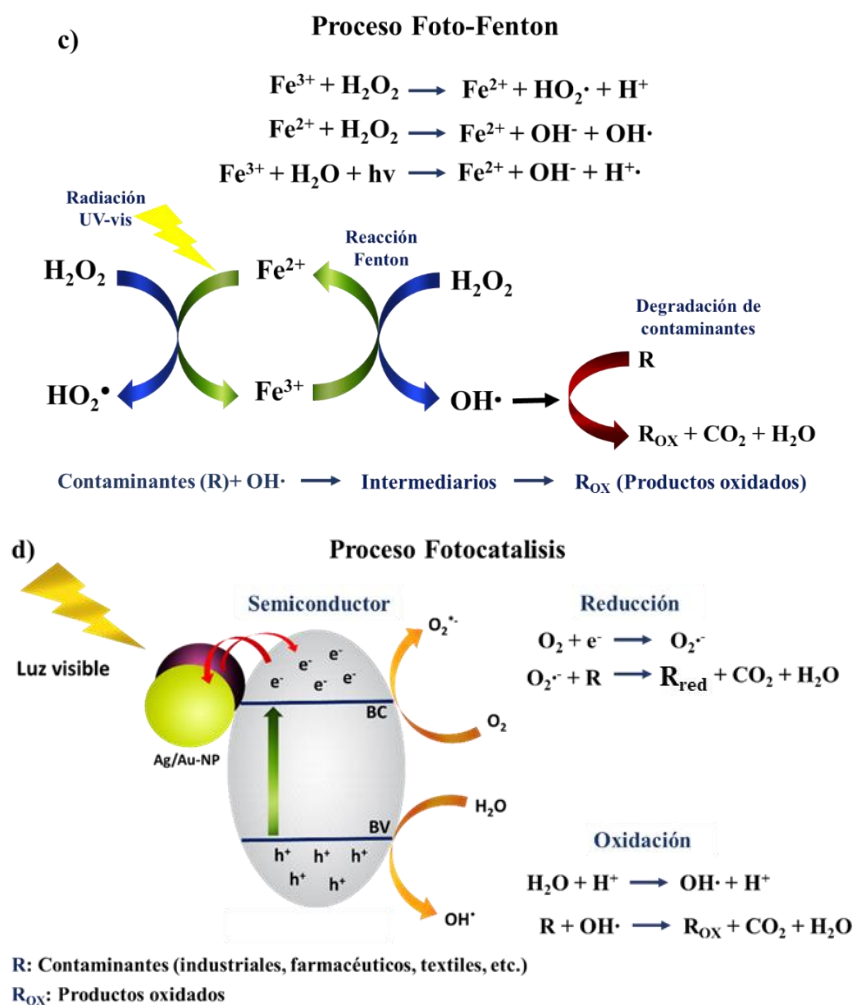


Figura 4. POA aplicados para el tratamiento de contaminantes en el agua.

Así mismo, numerosas investigaciones han promovido la oxidación electroquímica como una técnica alternativa prometedora para tratar aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos tóxicos y/o refractarios. La versatilidad, la eficiencia, la buena relación costo-efectiva, la fácil automatización y el respeto al ambiente se encuentran entre las principales características atractivas de esta tecnología^{28, 29}. En los procesos electroquímicos, los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) se forman por la oxidación del agua en la superficie del ánodo (Ec. 1).



El $\cdot\text{OH}$ reacciona con una amplia gama de compuestos orgánicos recalcitrantes a una tasa de liberación limitada. Se han utilizado varios electrodos para este proceso, los materiales más comunes son el diamante dopado con boro (BDD), dopado- SnO_2 , TiO_2 subestequiométrico y dopado y PbO_2 y PbO_2 dopado (**Figura 5**). Una propiedad común de todos estos electrodos es su alta capacidad para facilitar la producción electroquímica

de O_2 , lo que significa una mayor formación de $\bullet OH$. Los electrodos utilizados para la oxidación de contaminantes deben tener un alto sobrepotencial de evolución de O_2 . Además, $\bullet OH$ tiene interacciones muy débiles con la superficie del electrodo, lo que les permite estar disponibles para la oxidación del sustrato cerca de la superficie del electrodo.

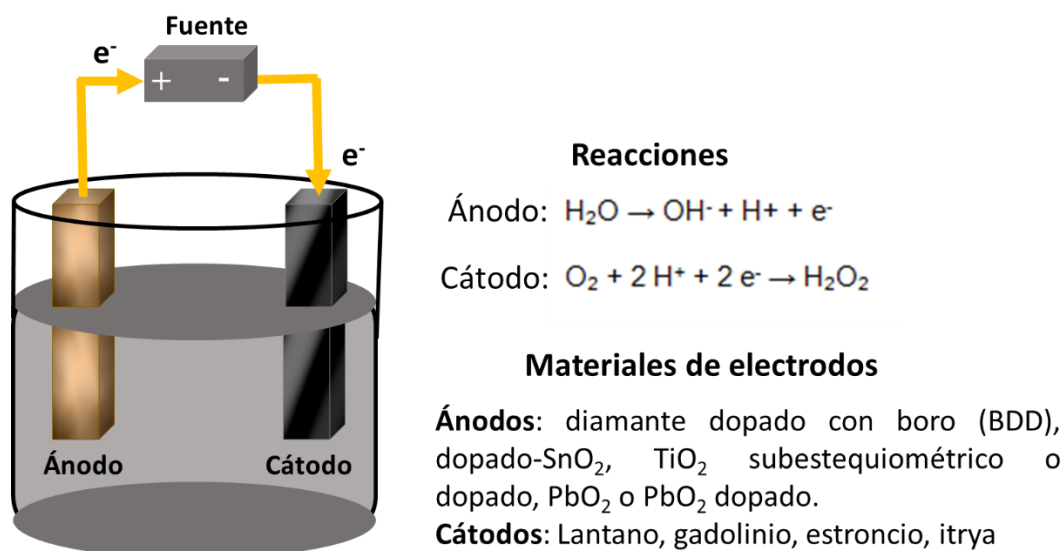


Figura 5. Celda electroquímica y diferentes tipos de electrodos.

Dado que el agua no se oxida en los electrodos hasta aproximadamente 2,0 V versus el electrodo de hidrógeno estándar (SHE), hay un gran potencial de los electrodos para una reacción de transferencia directa de electrones (DET). Las reacciones DET forman un mecanismo adicional para la oxidación del compuesto y, como se muestra en la Ec. 2 un electrón se transfiere directamente del contaminante (R) al ánodo.



Se ha demostrado que una combinación de reacciones DET con reacciones $\bullet OH$ están implicadas en las vías de oxidación de varios compuestos orgánicos y son efectivos en la mineralización de muchos compuestos recalcitrantes, incluidos los compuestos fenólicos, productos farmacéuticos, compuestos orgánicos perfluorados, compuestos orgánicos clorados, desechos humanos y una gran cantidad de efluentes industriales³⁰.

1.4 Procesos electroquímicos en el ambiente

Los procesos electroquímicos estudian la interacción y correlación de los procesos químicos y eléctricos mediante las reacciones de óxido/reducción, pueden ser aplicados en diferentes áreas de investigación como es el ambiente, ya sea para la remoción de contaminantes o en la detección de compuestos específicos. El funcionamiento de estos

procesos electroquímicos depende de varios factores como la optimización de la densidad de corriente aplicada o la diferencia de potencial en una celda, por otra parte las reacciones electroquímicas se pueden realizar en celdas por lotes o de flujo, y en celdas divididas o no divididas. Sin embargo, son los electrodos los que constituyen la diferencia más importante, ya que el éxito o la selectividad de una transformación particular depende en gran medida del material. El material del electrodo en sí mismo no solo determina el mecanismo de transferencia de electrones, sino que la distancia de separación, la forma y el tamaño de los electrodos determinan el área de la superficie sumergida, la homogeneidad del campo y la densidad de corriente resultante; todo lo cual puede afectar el resultado de la reacción. Si bien el material del electrodo es un parámetro adicional que requiere optimización, se puede aprovechar para controlar y cambiar la selectividad de una reacción. Por esta razón el electrodo a utilizar en un proceso electroquímico debe tener una buena estabilidad y sensibilidad a reacciones de oxidación y reducción. Estos electrodos pueden ser de diferentes materiales como acero al carbono, que generalmente se utilizan para evaluar su estabilidad en procesos de oxidación (corrosión). De manera similar electrodos de pasta de carbono son utilizados para estudiar sus propiedades en la oxidación de moléculas orgánicas e inorgánicas, y de biomoléculas. El rendimiento de estos electrodos depende de la naturaleza del material, el área electroactiva y de la estabilidad en diferentes medios por lo que es una interesante área de investigación.

1.4.1 Aspectos básicos de los electrodos en los procesos electroquímicos

La característica principal del material de un electrodo se basa en su desempeño en la reacción, es decir, estabilidad, rendimiento y selectividad. Sin embargo, la eficiencia, susceptibilidad a la corrosión, costo y disponibilidad del material son factores que se deben de tomar en cuenta dependiendo del proceso específico de aplicación. Los electrodos pueden estar fabricados de cualquier material conductor y hay que tener en cuenta una serie de propiedades mecánicas y electroquímicas. Un material de electrodo idealizado debe ser económico, no tóxico, estable a una amplia gama de temperaturas, presiones y solventes, pero capaz de manipularse en formas para la construcción de electrodos, como varillas, alambres, placas, espumas y mallas. La mayoría de los electrodos consisten en un solo material, pero también se puede usar un material de soporte combinado con un recubrimiento electroactivo³¹.

En los disolventes orgánicos, que son más resistivos que los sistemas acuosos, el uso de electrodos tridimensionales de gran área superficial es ventajoso, ya que imparten densidad de corriente y potencial de celda reducidos. Particularmente, un electrodo debe ser estable y resistir la corrosión. La degradación de los electrodos por acción mecánica puede ocurrir como consecuencia de las fuerzas de convección en la celda electroquímica. El uso de electrodos con alta resistividad conduce a una caída óhmica, lo que crea el requisito de un potencial de celda más alto. Es probable que este exceso de entrada de energía se pierda como calor en el medio de reacción, lo que es ineficiente y puede ser perjudicial para el resultado de la reacción. A escala industrial, esto puede limitar la elección de materiales a solo aquellos que son altamente conductivos o que requieren arquitecturas de electrodos especiales³². Una vez que un material se convierte en un electrodo, también se debe realizar una conexión de baja resistencia óhmica.

El mecanismo de transferencia de electrones en un electrodo ocurre entre dos escenarios limitantes (**Figura 6**). En el primer caso, la superficie del electrodo está íntimamente involucrada en el mecanismo de transferencia de electrones y actúa como catalizador en la reacción; este principio es utilizado en el desarrollo de sensores electroquímicos. Los productos, el mecanismo y la cinética de la reacción del electrodo en este caso dependen en gran medida de la composición del material del electrodo, lo que significa que las pequeñas diferencias pueden ser extremadamente significativas para determinar el resultado de la reacción. Por el contrario, en el segundo caso, el electrodo es completamente inerte y proporciona una fuente o sumidero de electrones que se transfieren en forma de esfera externa entre el sustrato y el electrodo. La identidad de los productos formados y el mecanismo y la cinética de su formación deben ser independientes del material. Este fundamento es utilizado para evaluar la estabilidad de electrodos en medios corrosivos, donde se busca que no haya transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y el electrolito, utilizando recubrimientos para evitar la oxidación de la superficie expuesta, siendo los electrodos de acero al carbono los más utilizados para evaluar este proceso³³.

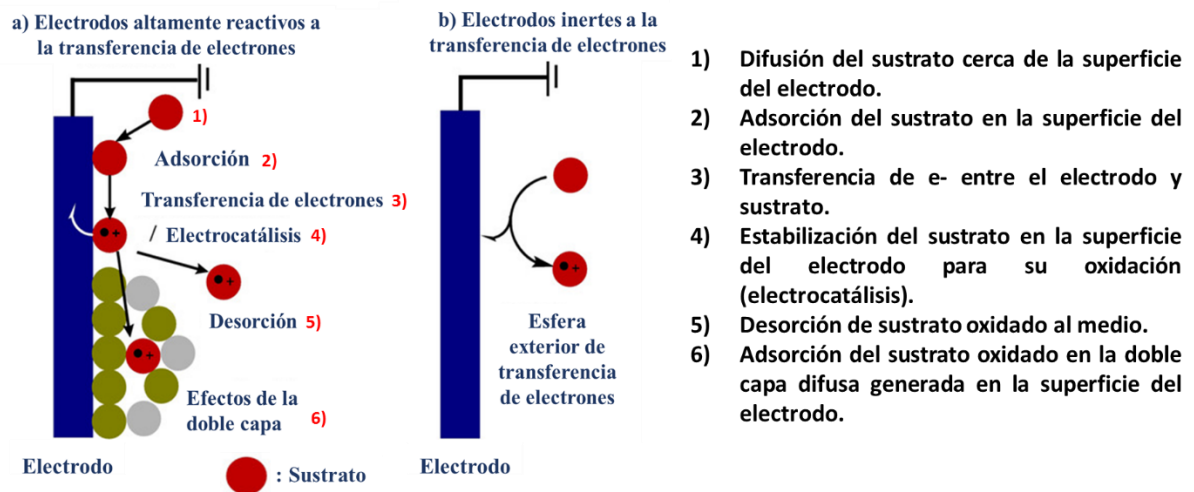


Figura 6. Mecanismo de transferencia de electrones en: a) Electrodos reactivos a la transferencia de electrones; b) electrodos inertes a la transferencia de electrones.

Los electrodos en los que no puede ocurrir una transferencia de carga a través de la interfaz de la solución de metal, independientemente del potencial impuesto por una fuente externa de voltaje, se llama un electrodo idealmente polarizado (IPE). Si bien ningún electrodo real puede comportarse como un IPE en todo el rango de potencial disponible en una solución, algunos sistemas de electrodo-solución pueden acercarse a la polarizabilidad ideal en un rango de potencial limitado. Como la carga no puede cruzar la interfaz IPE cuando se cambia el potencial a través de ella, el comportamiento de la interfaz electrodo-solución es análogo al de un capacitor. Se ha demostrado experimentalmente que la interfaz electrodo-solución se comporta como un condensador, y se puede dar un modelo de la región interfacial que se parece un poco a un condensador. A un potencial dado, existirá una carga en el electrodo de metal, q^M , y una carga en la solución, q^s . Si la carga en el metal es negativa o positiva con respecto a la solución depende del potencial a través de la interfaz y la composición de la solución. En todo momento, sin embargo, $q^M = -q^s$. La carga en el metal, q^M , representa un exceso o deficiencia de electrones y reside en una capa muy delgada ($<0.1 \text{ \AA}$) en la superficie del metal. La carga en la solución, q^s , se compone de un exceso de cationes o aniones en la proximidad de la superficie del electrodo. Las cargas q^M y q^s a menudo se dividen por el área del electrodo y se expresan como densidades de carga, tales como, $(\sigma^M = q^M/A$, por lo general dado en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Toda la gama de especies cargadas y dipolos orientados existentes en el metal. La interfaz de la solución se denomina doble capa eléctrica. A un potencial dado, la interfaz electrodo-solución se caracteriza por una capacitancia de doble capa, C_d , típicamente en el rango de 10 a 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Sin embargo, a diferencia de los

condensadores reales, cuyas capacitancias son independientes de la tensión a través de ellos, C_d es a menudo una función de potencial.

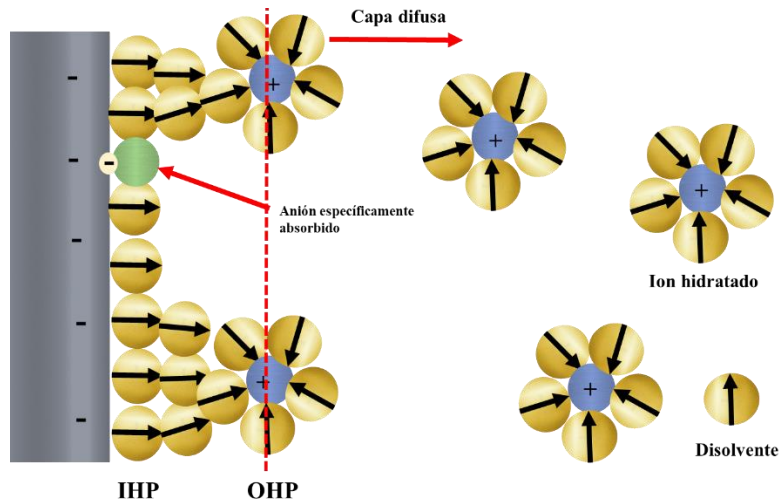


Figura 7. Modelo de la doble capa eléctrica.

Se cree que el lado de la solución de la doble capa está formado por varias "capas". El más cercano al electrodo, la capa interna, contiene moléculas solventes y, a veces, otras especies (iones o moléculas) que se dice que están específicamente adsorbidas (**Figura 7**). Esta capa interna también se denomina capa compacta, Helmholtz o Stern. El lugar de los centros eléctricos de los iones específicamente adsorbidos se llama el plano interno de Helmholtz (IHP), que está a una distancia x_1 . La densidad de carga total de iones específicamente adsorbidos en esta capa interna es σ^i ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Los iones solvatados pueden acercarse al metal solo a una distancia x_2 ; el lugar de los centros de estos iones solvatados más cercanos se llama el plano Helmholtz exterior (OHP). La interacción de los iones solvatados con el metal cargado implica solo fuerzas electrostáticas de largo alcance, por lo que su interacción es esencialmente independiente de las propiedades químicas de los iones. Se dice que estos iones son adsorbidos inespecíficamente. Debido a la agitación térmica en la solución, los iones adsorbidos inespecíficamente se distribuyen en una región tridimensional llamada capa difusa, que se extiende desde el OHP hasta el grueso de la solución.

1.5 Oxidación de acero al carbono

El acero al carbono está comúnmente disponible como un metal barato y se utiliza para el desarrollo industrial debido a sus propiedades mecánicas. Sin embargo, este metal es susceptible a la oxidación con agua o ácidos (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) por lo que sufre una corrosión superficial. Particularmente, el acero al carbono sufre una corrosión severa

durante la limpieza de calderas, intercambiadores de calor y en los tubos durante transporte de la solución de HCl, produciendo óxidos metálicos en la superficie del metal³⁴. Por lo tanto, la inhibición de la corrosión es un obstáculo a sostener en el desarrollo industrial, ya que la reparación de los recipientes metálicos, la reestructuración de las líneas de tubos, etc.,^{35, 36} implican un costo enorme. Por lo tanto, los investigadores se han centrado en una forma de relentizar el proceso de corrosión del acero, en particular, el revestimiento de la superficie del metal mediante el uso de moléculas orgánicas adecuadas que puedan resistir la oxidación. El principal desafío es la búsqueda de un inhibidor adecuado de la corrosión del metal anódico con bajo costo. Hay algunas características químicas y físicas específicas para el inhibidor de metal como se reporta en la literatura^{37, 38}.

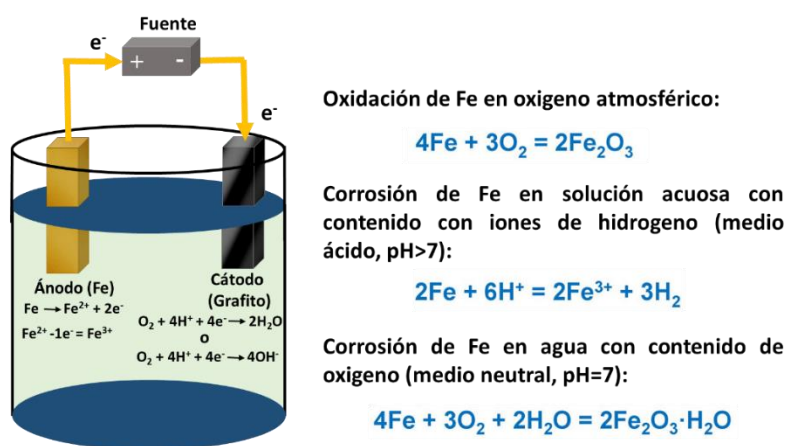


Figura 8. Sistema electroquímico con un ánodo de Fe susceptible a la oxidación (corrosión) por diferentes componentes ambientales.

En este sentido, en la **Figura 8** se muestra una representación esquemática de un electrodo de acero al carbono (Fe) susceptible a diferentes condiciones ambientales, observándose una generación de especies de Fe dependiendo del medio al que está expuesto este electrodo. Se han propuesto varios inhibidores de la corrosión de imidazoles y benzimidazoles para el recubrimiento de la superficie, ya que los heteroátomos como el nitrógeno y el oxígeno pueden donar electrones a la superficie del metal y formar un enlace químico para adherirse a la superficie³⁹⁻⁴³. La evaluación de estos procesos se puede realizar mediante técnicas electroquímicas, utilizando electrodos de acero al carbono sumergidos en diferentes medios (ácidos o básicos), evaluando su estabilidad mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización electroquímica, las moléculas orgánicas actúan como inhibidores de la oxidación y favorecen la estabilidad de los electrodos.

1.6 Detección de compuestos orgánicos en el ambiente

Previamente se reportó que una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos son liberados continuamente al ambiente, causando efectos letales y conduciendo a enfermedades peligrosas. Entre estos contaminantes, los metales pesados y los pesticidas son los principales compuestos que pueden afectar tanto a los humanos como al ambiente⁴⁴. Además de los metales pesados y los pesticidas, los fármacos son otra amplia gama de compuestos orgánicos que son ampliamente utilizados por los humanos. Existen varios beneficios por el uso de fármacos, debido a que se pueden combatir muchas enfermedades que ponen en riesgo la salud, sin embargo, existen fármacos que pueden tener graves efectos secundarios a los humanos. El uso indebido de estos compuestos puede fomentar la contaminación ambiental y afectar a diferentes sistemas ambientales; contaminando gravemente el suelo y las aguas superficiales⁹. Por esta razón la detección de estos contaminantes ambientales a través de métodos altamente sensibles y selectivos está siendo de suma importancia y presenta un desafío para los investigadores.

Se han desarrollado diferentes herramientas analíticas para la determinación de compuestos orgánicos, como la electroforesis capilar, la espectrofluorimetría, la cromatografía líquida, la espectrometría de masas y la quimioluminiscencia⁴⁵. Para iones de metales pesados, las técnicas de determinación son espectroscopia atómica de absorción, fluorescencia de rayos X y espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente. Tanto en las herramientas analíticas tradicionales como en las avanzadas hay algunos inconvenientes que limitan su práctica en la determinación de diferentes compuestos⁴⁶. Las técnicas más eficientes, rentables, estables, sensibles, selectivas y que consumen menos tiempo son los métodos electroquímicos de detección. Las herramientas electroquímicas han sido ampliamente empleadas en diferentes campos como el ambiente, análisis biológico y farmacéutico. Estas herramientas se adelantan a otros métodos de determinación con la incorporación de sensores modificados químicamente. Los sensores modificados han brindado oportunidades atractivas para la determinación a nivel trazas de compuestos biológicamente importantes y tóxicos para el ambiente, con sensibilidad y selectividad mejoradas⁴⁷. Las investigaciones recientes se han enfocado principalmente en la modificación de sensores con nanomateriales, que brindan excelentes propiedades electrocatalíticas, alta naturaleza conductiva y área superficial mejorada por lo que han sido materiales importante para la modificación de electrodos^{48, 49}.

1.6.1 Detección electroquímica de compuestos en el ambiente

Los métodos electroanalíticos para aplicaciones interdisciplinarias, junto con el avance excepcional en el diseño y desempeño de dispositivos electroquímicos debido al auge de la nanotecnología está determinado por varios factores, como la composición química, la calidad de la estructura cristalina, la orientación del eje cristalográfico, la morfología y las dimensiones, ya que los efectos combinados de estos factores pueden afectar el alcance de la interacción y la transferencia de electrones. La detección electroquímica ha atraído un interés considerable para los sistemas analíticos, con características que incluyen una sensibilidad notable (que se acerca a la de la fluorescencia), optimización tanto del detector como de la instrumentación de control, independencia de la longitud del camino óptico o turbidez de la muestra, bajo costo, requisitos de baja potencia y alta compatibilidad con tecnologías.

El rendimiento del detector y el éxito del sistema electroquímico están fuertemente influenciados por el material del electrodo de trabajo, que es donde ocurre la reacción de interés. La selección del electrodo de trabajo depende principalmente del comportamiento redox del analito objetivo y la corriente de fondo sobre la región del potencial aplicado. Con el material del electrodo actuando como transductor, un sensor electroquímico puede medir los cambios de señal en corriente, potencial, conductividad e impedancia debido al proceso de reconocimiento que ocurre en la superficie de detección. En comparación con los métodos estándar tradicionales basados en la detección óptica, los sensores electroquímicos y biosensores pueden mostrar una selectividad y sensibilidad mejoradas, una menor cantidad de muestra necesaria (μL a nL), tiempos de respuesta más rápidos (varios segundos a minutos), simplicidad operativa, costo-eficacia, capacidad de multiplexación y posibilidad de miniaturización.

1.6.2 Sensores electroquímicos

Un sensor electroquímico es un elemento de conversión en el que se utiliza un electrodo como sensor, en el que el material del electrodo es modificado para cumplir una función específica de detección. En la **Figura 9** se muestra un diagrama esquemático de un sensor electroquímico, donde el principio de su funcionamiento se basa en aplicar cierto voltaje externo al electrodo, luego el material con una actividad electroquímica específica ocasiona una reacción redox alrededor del electrodo, lo que genera transferencia de carga

y forma corriente. La corriente se transmite a través del sistema de conducción de los electrodos al sistema de análisis de señal (potenciostato) para su amplificación.

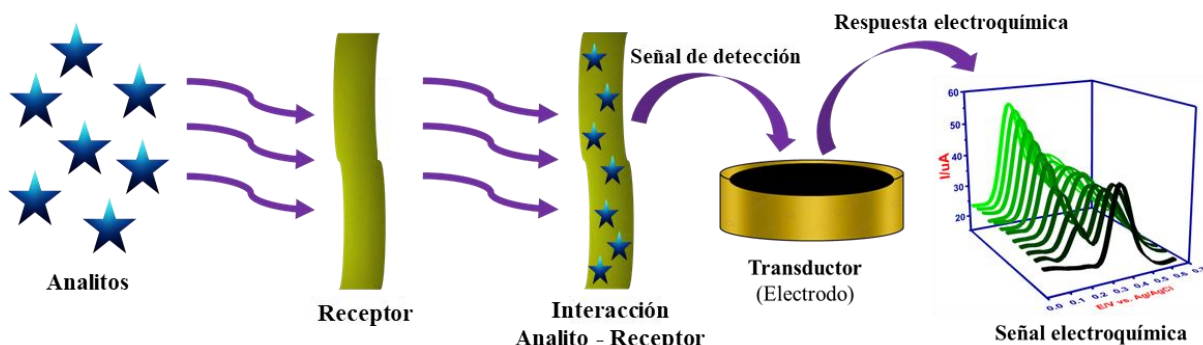


Figura 9. Esquema del mecanismo de detección de un sensor electroquímico.

Un buen sensor electroquímico debe tener una alta selectividad, un límite de detección bajo y un tiempo de respuesta corto. El sistema del sensor consta de dos partes; el receptor y el transductor de señal. Cada parte es indispensable para el sistema y ayuda a promover su máximo rendimiento, ampliando sus campos de aplicación. El rendimiento del receptor, es decir, el rendimiento de detección del sensor, depende principalmente de la actividad electrocatalítica, la biocompatibilidad y la estabilidad de los componentes en el sistema, mientras que el rendimiento de la transducción de señales depende principalmente del comportamiento de distribución de los nanoaditivos y la conductividad eléctrica del electrodo. En términos generales, existen tres tipos de sensores electroquímicos: sensores amperométricos, sensores potenciométricos y sensores voltamperométricos⁵⁰.

Dependiendo del mecanismo involucrado en el reconocimiento, los sensores pueden ser químicos o biológicos (biosensor). Los sensores y detectores electroquímicos son muy atractivos para aplicaciones de monitoreo in situ de contaminantes ambientales, abordando diversas necesidades ambientales, monitoreo de salud, pruebas de adulterantes en muestras de alimentos, análisis forense de drogas y muchos más. Muchas de las especificaciones para el escaneo ambiental en el sitio se cumplen mediante dispositivos de detección. Son intrínsecamente sensibles y selectivos a las especies electroactivas y son rápidos, fiables, portátiles, compactos y económicos. Los sensores electroquímicos se basan en la reacción catalizada por una variedad de electrocatalizadores, incluidos metales (Au, Ag, Pt, etc.), óxidos metálicos (CuO, Co₃O₄, etc.) y materiales de carbono (nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, puntos cuánticos de grafeno, etc.). Estos sensores ofrecen alta estabilidad, reproducibilidad y un amplio rango de detección, lo que

amplía enormemente su aplicación en diferentes campos disciplinarios. La aparición de la nanotecnología ha abierto una nueva puerta para la aplicación de nanomateriales en el campo de la electroquímica. Los materiales electroquímicos nanoestructurados han resuelto el problema de baja selectividad y contaminación superficial con respecto a los electrodos de sensores electroquímicos convencionales. Los nanomateriales se pueden utilizar como aditivos para mejorar la sensibilidad del sistema de detección. Cuanto mayor sea la actividad electrocatalítica de los nanomateriales en los sensores, mejor será su rendimiento de detección. El rendimiento de la transducción de señales depende principalmente de la conductividad eléctrica y la distribución de los nanomateriales. Por lo tanto, los buenos conductores de señales eléctricas, como las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono, el grafeno, las nanopartículas metálicas y otros materiales, se utilizan ampliamente como aditivos en sensores electroquímicos⁵¹.

1.7 Trimetoprim en el ambiente

El fármaco trimetoprim (TMP) muestra una alta resistencia a la degradación microbiana en el tratamiento primario y de lodos activados en las aguas residuales⁵². Es por ello que se ha reportado la presencia de este fármaco en diferentes matrices ambientales, principalmente en agua. En Australia se han encontrado concentraciones en el influente y efluente de una PTAR de 858 y 382 ng/L respectivamente ⁵³. TMP se ha detectado en agua subterráneas en concentraciones que van de 0.4 a 10.5 ng/L. En aguas subterráneas de España se encontraron concentraciones entre 0.556 y 3.04 ng/L de TMP ⁵⁴. Fick ⁵⁵ reporto la presencia de TMP en el efluente de una PTAR en una concentración de 4.4 ug/L, en agua de río de 17-4000 ng/L y en agua de pozo de 17-55 ng/L. El fármaco TMP; 5-[(3,4,5-trimetoxifenil) metil]pirimidina-2,4-diamina, (**Figura 10** y **Tabla 1**); se presentan en aguas residuales, subterráneas y superficiales, y tienen una alta resistencia a la biodegradación.

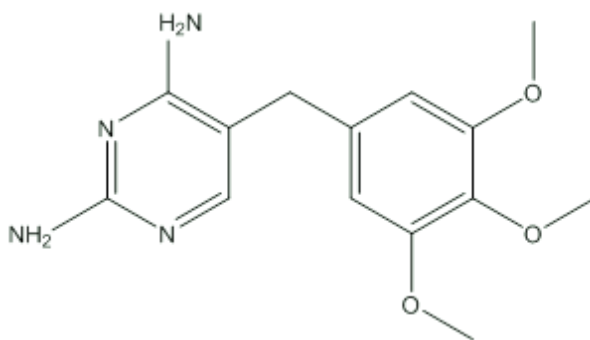


Figura 10. Estructura química del TMP.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del TMP

Nombre	Trimetoprim ⁵⁶
Tipo	Antibiótico
Fórmula química	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃
Masa Molecular (g/mol)	290.323
LogKow	1.33 ± 0.75
pKa a 20°C	7.12
Solubilidad en agua (mg/L) 25°C	400
Constante de Henry (atm m ³ /mol)	2.4 x10 ⁻¹⁴

Particularmente, dado que el TMP se usa para el tratamiento de varias infecciones bacterianas y fúngicas del tracto urinario, así como para la neumonía por pneumocystis, la otitis media, infección intestinal, bronquitis crónica y neumonía, debido a su amplio espectro antibacteriano contra la mayoría de las bacterias *Gram* positivas y *Gram* negativas ⁵⁷. El TMP es considerado uno de los productos farmacéuticos con más alto riesgo en las aguas residuales. Actualmente, la resistencia a los antibióticos se está extendiendo a la agricultura y se está volviendo un grave riesgo ecológico, esto después de detectar la resistencia a TMP en las aguas residuales ⁵⁸⁻⁶¹. Por tal motivo, la detección y eliminación de antibióticos está siendo una prioridad en los sistemas ambientales, en este sentido, el monitoreo de TMP en los sistemas de agua es esencial desde una perspectiva ambiental y de salud.

1.7.1 Detección electroquímica de trimetoprim en el ambiente

Se están empleando diferentes técnicas analíticas para la detección de antibióticos, como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)⁵⁸⁻⁶¹, la cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS-MS)^{53, 62-64}, la espectrofotometría^{65, 66}, detección electroquímica⁶⁷, cromatografía electrocinética micelar⁶⁸ y la espectroscopia de fluorescencia^{69, 70}. Específicamente, para detectar sulfametoxazol (SMX) y TMP en distintas matrices se utiliza espectrofotometría⁷¹, electroforesis⁷² y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) ⁷³⁻⁷⁵; sin embargo, al utilizar estos métodos surgen algunas dificultades, como lo es, el uso de equipos costosos y de gran tamaño (no portátiles), suelen ser procesos lentos, se necesitan volúmenes grandes de muestra y un pretratamiento complejo de la muestra; además, del requerimiento de personal capacitado. Desde esta perspectiva, resulta poco práctico y es prácticamente inviable el monitoreo continuo de estos contaminantes y su aplicación en tiempo real e in situ. En cambio, el método electroquímico tiene varias ventajas como lo son: un amplio rango de

potencial, naturaleza portátil, detección rápida, operación simple, equipo de bajo costo y miniaturización⁶⁶. Además, los sensores electroquímicos han mostrado una alta selectividad y sensibilidad si se modifica la naturaleza del electrodo de trabajo, utilizando materiales económicos. Por estas razones, los métodos electroquímicos están creciendo rápidamente a medida que se desarrollan y fabrican nuevos electrodos capaces de detectar y cuantificar compuestos farmacéuticos de manera eficiente. Sin embargo, la sensibilidad y la selectividad dependen principalmente de la naturaleza del electrodo, que normalmente sufre corrosión y disolución en el medio, así como la formación de capas superficiales.

1.8 Detección electroquímica de dopamina y ácido úrico

Por otra parte, la dopamina (DA) es un importante neurotransmisor de la familia de las catecolaminas, juega un papel clave en el control del comportamiento, la motivación, la activación y la modulación del sistema motor^{76, 77}. Un desequilibrio creado en el nivel de DA en el cerebro humano puede resultar en adicción, depresión, enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer y el Parkinson, y finalmente esquizofrenia⁷⁸. La determinación de DA es muy importante en el diagnóstico y tratamiento de las enfermedades pertinentes. Otra molécula biológica típica, como el ácido úrico (AU), es el producto final del metabolismo de las purinas y un marcador importante en el diagnóstico clínico de enfermedades cardiovasculares, neurológicas, hipertensión e insuficiencia renal⁷⁹. El nivel anormal de AU conduce a múltiples enfermedades como hiperuricemia, gota y renal crónica. DA y UA normalmente coexisten juntos en muestras biológicas, por lo que es muy deseable establecer un sensor selectivo y sensible para la determinación simultánea de DA y AU en la aplicación analítica y la investigación diagnóstica. Es de vital importancia desarrollar un método rápido, simple, preciso y rentable para determinar la concentración de DA y AU en el cuerpo humano. En este contexto, se están investigando ampliamente diferentes tecnologías de detección para una mayor simplicidad y una sensibilidad mejorada del enfoque de detección DA y AU. Se han fabricado varios métodos clásicos para detectar estos compuestos, incluida la espectrometría de fluorescencia, la electroforesis capilar, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la quimioluminiscencia, etc^{80, 81}.

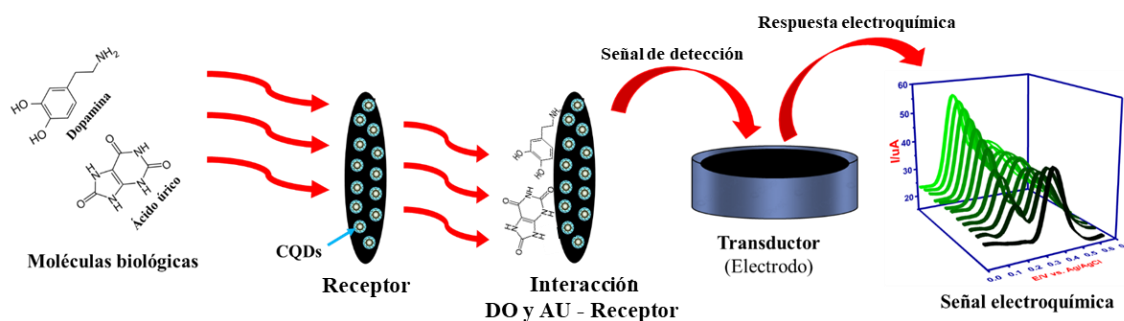


Figura 11. Esquema del mecanismo de detección de DA y AU en un electrodo modificado con CQDs.

En comparación con los métodos anteriores, como se ha mencionado, los métodos electroquímicos ha atraído un gran interés debido a su proceso rápido, confiable, simple y de bajo costo; lo cual ocurre debido a la interacción directa entre el analito y la superficie del electrodo, por lo que tiene el potencial de convertirse en una técnica ideal y confiable para detectar DA y AU en muestras biológicas reales. La superficie de los electodos se puede modificar con compuestos electroactivos, como polímeros conductores, nanotubos de carbono, óxidos metálicos y CQDs. Como se muestra en la **Figura 11**, la modificación de la superficie del electrodo con CQDs induce las propiedades catalíticas y a una mayor transferencia de electrones, en comparación con un electrodo sin presencia de estos nanomateriales, esta modificación permitirá aumentar el área electroactiva del electrodo favoreciendo las reacciones redox de los analitos de interés, logrando detectar de manera simultánea DA y AU, obteniendo un electrodo selectivo y sensible.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Procesos electroquímicos

La electroquímica es una ciencia multidisciplinaria que se puede aplicar en diferentes campos dentro de las ciencias físicas, químicas y biológicas. En esencia, la electroquímica se ocupa de la reacción de una especie química en la interfaz de un conductor de electrones y un conductor iónico, donde hay un transporte de carga entre la especie química y el electrodo. La transferencia de carga puede ocurrir de manera homogénea entre diferentes especies químicas en la solución, o heterogéneamente en las superficies de los electrodos. Para asegurar la electroneutralidad, dos o más semirreacciones de transferencia de carga tienen lugar simultáneamente, en direcciones opuestas: oxidación (pérdida de electrones o aumento del estado de oxidación) y reducción (ganancia de electrones o disminución del estado de oxidación)⁸². De manera general la electroquímica tiene un amplio campo de aplicación como en la electrocatálisis, electrosíntesis, electrooxidación, corrosión, entre otras, en la **Figura 12** se muestran algunos ejemplos de estas aplicaciones. Específicamente para este trabajo nos hemos enfocado en los procesos de corrosión para evaluar la estabilidad de diferentes electrodos expuestos a un medio corrosivo utilizando inhibidores de corrosión, así mismo, también nos hemos enfocado en los procesos de electrooxidación aplicados en el desarrollo de nuevos electrodos (sensores electroquímicos) que permitan la detección (oxidación) de compuestos farmacéuticos y moléculas biológicas en diferentes muestras ambientales.

El electrodo generalmente consta de un metal o material semiconductor y el conductor iónico, que se denomina electrolito, este puede ser una solución (iones disueltos en disolventes acuosos u orgánicos) o en estado sólido. En las superficies de los electrodos, las semirreacciones de oxidación y reducción están separadas y generalmente ocurren en diferentes electrodos sumergidos en el electrolito, estos pueden estar en una sola celda o en compartimentos de celdas separadas. Los electrodos están unidos por caminos conductores tanto en solución (a través del transporte iónico) y externamente (a través de cables eléctricos, etc.) para que la carga pueda ser transportada y el circuito eléctrico se cierre.

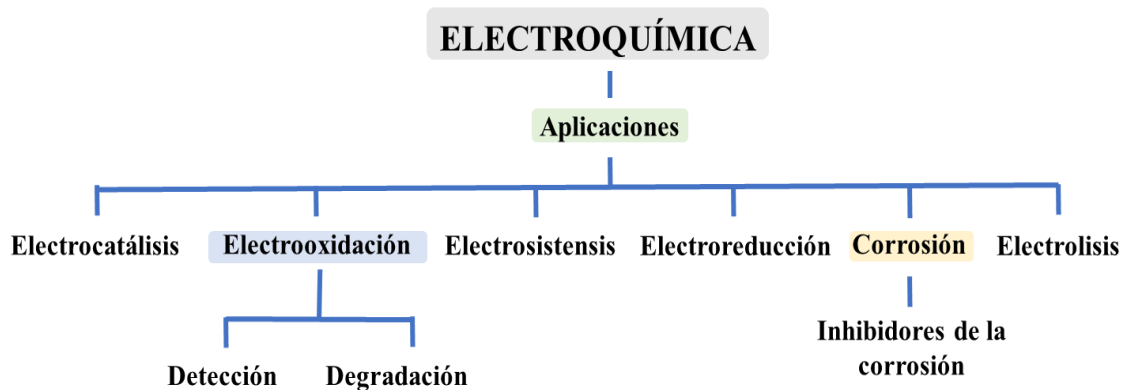


Figura 12. Diagrama general de diferentes aplicaciones electroquímicas.

Una reacción de electrodo (media reacción) implica la transferencia de carga hacia o desde un electrodo. Sin embargo, el proceso de electrodos puede incluir tanto pasos de transferencia de carga como pasos de reacción química de los productos intermedios o productos formados, lo que lleva a mecanismos complejos. Las reacciones del electrodo tienen lugar en la región interfacial cercana al electrodo, la región donde la distribución de carga difiere de la del interior de las fases. Un desafío es comprender la estructura y el papel de esta región en diferentes materiales y en diferentes soluciones. Se pueden distinguir diferentes tipos de reacciones de electrodos: oxidación o reducción de una especie soluble en solución, oxidación o disolución del material del electrodo (corrosión) y electrodeposición de una especie de la solución por reducción. El ejemplo más simple de un proceso de electrodo es una reacción de un solo paso en la que el material del electrodo es inerte, es decir, el electrodo actúa solo como una fuente (para la reducción) o un sumidero (para la oxidación) de electrones transferidos hacia o desde especies en solución. Esta reacción se puede escribir como:



Donde, R_{ox} y R son las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

Para que ocurra la transferencia de electrones, debe haber una correspondencia entre las energías de los orbitales de electrones donde ocurre la transferencia en el donante y el aceptor. En el electrodo, este nivel es el del orbital más lleno, que en un metal es el nivel de energía de Fermi, E_F . En las especies solubles es simplemente la energía del orbital del electrón de valencia a dar o recibir, E_{redox} . El proceso típico en estos sistemas electroquímicos es la electrólisis en el cual el paso de una corriente eléctrica por una disolución o por un electrolito fundido produce una reacción redox no espontánea. Se

conocen como celdas electrolíticas a los recipientes que contienen el electrolito disuelto o fundido en el que se sumergen los electrodos conectados a una fuente de corriente continua de la que proceden los electrones. Siempre debe haber un circuito eléctrico completo, con dos electrodos (**Figura 13**).

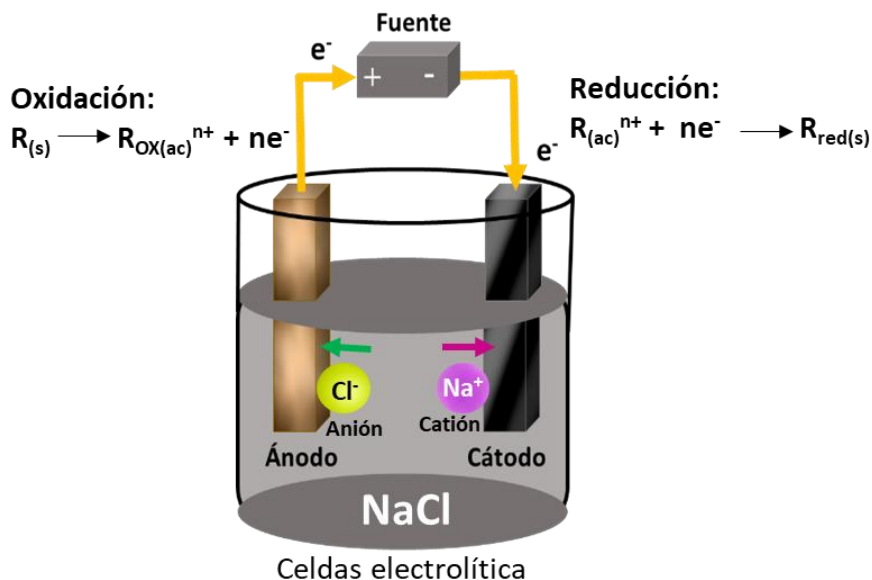


Figura 13. Representación esquemática de una celda electrolítica.

Si ocurre un proceso de reducción en uno de los electrodos (el cátodo), entonces ocurre la oxidación en el otro electrodo (el ánodo). Mediante el control externo del potencial, el proceso que ocurre en el electrodo de interés (el electrodo de trabajo) puede cambiar de reducción a oxidación y, en ciertos valores de potencial controlado, puede ser una mezcla de ambos procesos (**Figura 14**). Una gran parte del campo de la electroquímica estudia los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica por reacciones químicas; abarcando una gran variedad de fenómenos (Electroforesis y corrosión), dispositivos (pantallas electrocromáticas, sensores electroanalíticos, baterías y celdas de combustible) y tecnológicos (galvanoplastia de metales)⁸³. En este trabajo se destaca la aplicabilidad de la electroquímica en áreas como la corrosión y la química electroanalítica, que es solo una parte de los muchos temas que se investigan actualmente en el campo de la electroquímica en la ingeniería (**Figura 15**). Cabe señalar que las teorías fundamentales detrás de las reacciones electroquímicas en la interfaz sólido-solución, se han discutido a detalle en varios libros en los que se fundamentó este trabajo.

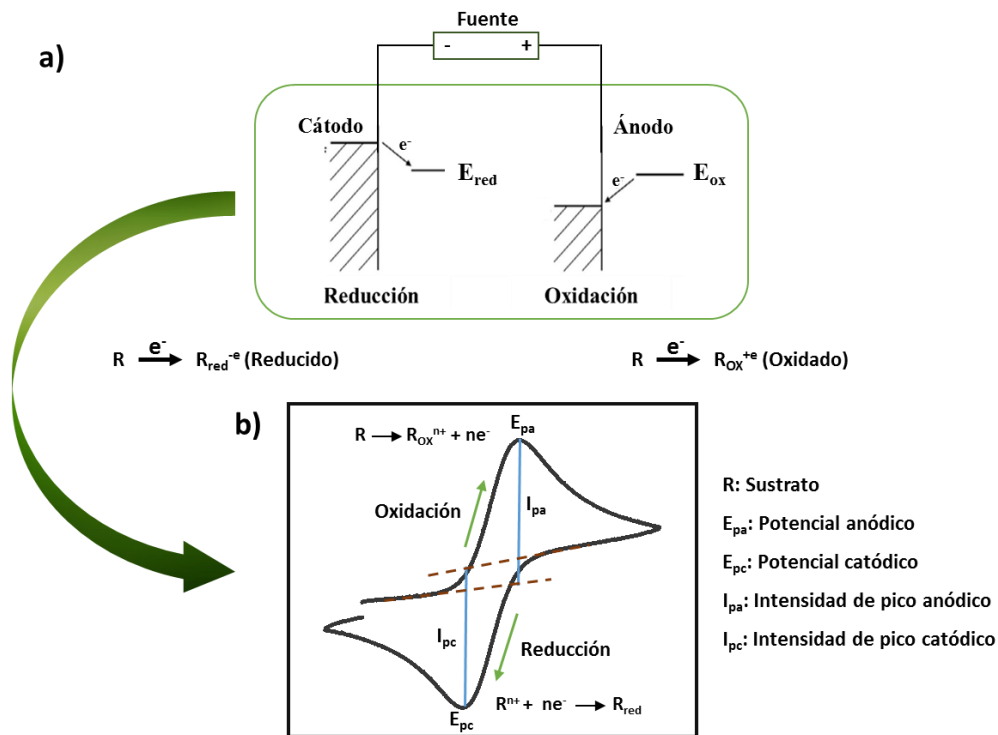


Figura 14. Esquema de transferencia de electrones entre un electrodo metálico inerte y una especie redox en solución.

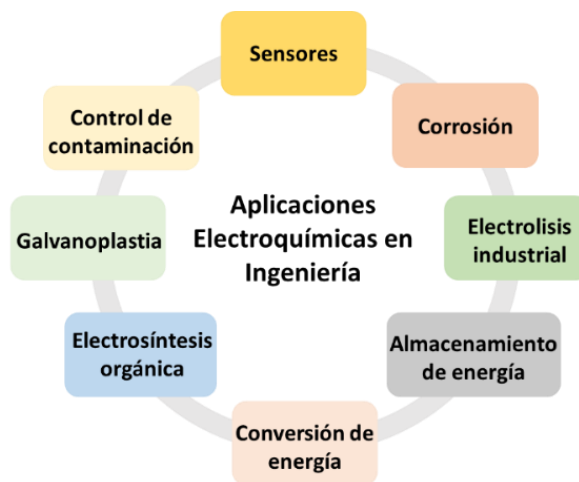


Figura 15. Aplicaciones electroquímicas en la ingeniería.

Los procesos electroquímicos se caracterizan por una rápida transferencia de carga se conocen como “procesos electroquímicamente reversibles”, mientras que los procesos en los que la transferencia de carga es lenta debido a las barreras termodinámicas a menudo se denominan “procesos electroquímicamente irreversibles”. Por otro lado, un “proceso cuasi-reversible” es aquel en el que la transferencia de electrones ocurre a una velocidad intermedia. Las reacciones redox que ocurren como un proceso reversible se pueden expresar en la ecuación de Nernst (Ec. 3), que permite calcular las concentraciones de

especies reducidas y oxidadas en el equilibrio. La ecuación de Nernst se puede utilizar cuando la reacción está en el equilibrio. En un proceso reversible, el potencial de electrodo depende de la actividad de cada especie, como se dice en la ecuación de Nernst; este potencial es el potencial en el equilibrio.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad \text{Ec. 4}$$

E = potencial de la celda; E^0 = potencial estándar de la celda; R = constante de gases ideales, 8.314 J/mol K; T = temperatura en K; n = número estequiométrico de electrones en la reacción; F = constante de Faraday, 96485 C/mol; C_{red} = Actividad de la especie reducida; C_{ox} = Actividad de las especies oxidadas.

El par redox en el que ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo se denomina par electroquímicamente reversible. El potencial de reducción formal ($E^{0'}$) para un par reversible está centrado entre E_{pa} y E_{pc} , expresado con la siguiente ecuación:

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{Ec. 5}$$

$E^{0'}$ = potencial de reducción formal; E_{pa} = Potencial de oxidación anódico; E_{pc} = Potencial de reducción catódico

Como se observa en la **Figura 14b**, si un sistema redox permanece en equilibrio a lo largo de la exploración potencial, se dice que el proceso redox es reversible (el equilibrio requiere que las concentraciones superficiales de oxidadas y reducidas se mantengan en los valores requeridos por la ecuación de Nernst). Los siguientes parámetros se utilizan para caracterizar el voltamperograma cíclico de un proceso reversible.

La diferencia de potencial entre cada pico está dada por:

$$\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa}) = 59,2/n \text{ mV a } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{Ec. 6}$$

La corriente máxima viene dada por la ecuación:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{1.5} A C_o D_o^{0.5} \nu^{0.5} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde el área (A) viene expresada en (cm^2), el coeficiente de difusión de la especie oxidada (D_{ox}) en (cm^2/s), la concentración en el seno de la disolución de la especie

oxidada (C^*_{Ox}) en (mol/cm^3), la velocidad de barrido (v) en (V/s) y la corriente de pico (I_p) en (A).

En consecuencia, i_p aumenta con la $v^{1/2}$ y es directamente proporcional a la concentración de la especie oxidada en la solución. La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos de electrodos. Los valores de i_{pa} e i_{pc} deben ser idénticos para un par simple reversible (rápido). Esta relación esta expresada por:

$$1 = \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \quad \text{Ec. 8}$$

i_{pa} = intensidad de corriente de pico anódico; i_{pc} = intensidad de corriente de pico catódico.

Sin embargo, la relación de las corrientes máximas puede verse significativamente influenciada por reacciones químicas acopladas al proceso del electrodo. Las desviaciones del comportamiento reversible para un proceso redox se muestran mediante variaciones de los parámetros anteriores de los valores observados para procesos reversibles.

2.2 Corrosión de electrodos

El término corrosión a menudo se limita al deterioro de los metales causado por una reacción electroquímica en la que el metal se oxida para formar un óxido o una sal metálica cuando entra en contacto con un oxidante en una fase acuosa o gaseosa. Los electrones liberados del proceso de oxidación electroquímica (reacción del ánodo) fluyen a través del metal a un sitio donde se transfieren al oxidante (reacción del cátodo) para sostener la reacción. Este flujo de electrones se produce debido a las diferencias en el potencial eléctrico entre el metal y la solución de contacto, en los sitios anódicos y catódicos que se encuentran en una celda electroquímica⁸⁴. Un ejemplo de esto se muestra en la **Figura 16**, donde presenta la formación de sitios anódicos y catódicos y las reacciones de corrosión asociadas en la superficie del hierro (Fe) en presencia de una gota de agua como electrolito. Como se puede ver en esta figura, el metal de hierro en presencia de oxígeno se transforma en óxido de hierro y se corroe lentamente. Es importante señalar que la velocidad de corrosión está influenciada tanto por la cinética como por la termodinámica de las reacciones anódica y catódica y por el tamaño de estas regiones en la celda electroquímica. Otros factores que deben considerarse son el pH de la solución, defectos, grietas y hendiduras en la superficie, así como la formación de

productos de corrosión en forma de una fina capa aislante eléctricamente que retardaría o inhibiría la corrosión o depósitos porosos que permitirían que continuara el proceso de corrosión. Por lo tanto, la corrosión es un proceso bastante complejo y es un campo de investigación sustancial que no se limita solo a los metales, sino que también abarca la degradación de polímeros y cerámicas ⁸⁵.

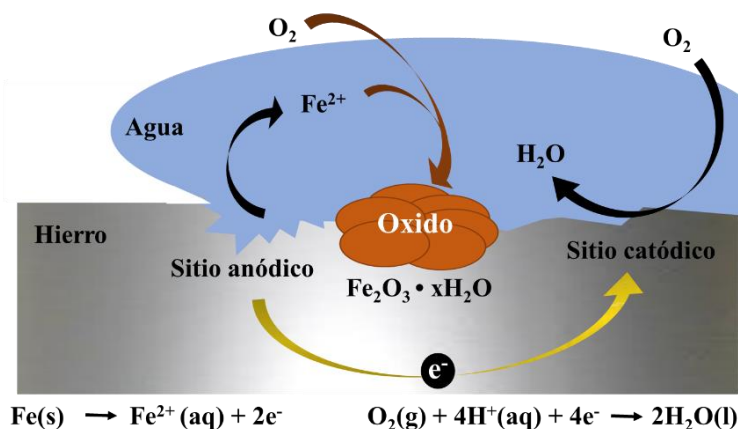


Figura 16. Representación esquemática de la corrosión de hierro en presencia de agua asociada a reacciones en sitios anódicos y catódicos.

2.2.1 Inhibidores de corrosión

El proceso de corrosión de electrodos metálicos es un campo complejo de investigación, es por ello que se están realizando diversas investigaciones sobre las tecnologías de protección contra la corrosión del acero y sus aleaciones, analizando la pasivación, la conversión química, la electrodeposición catódica, los recubrimientos orgánicos y la protección de la corrosión mediante inhibidores⁸⁶. El acero dulce es un material utilizado en varias industrias (petróleo, química y refinería de petróleo) debido a sus buenas propiedades mecánicas y estructurales, además de su costo relativamente bajo. La corrosión ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) provoca un problema grave para el acero a través de la reacción inducida por cloruro ($\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$), en los procesos de limpieza y decapado con ácido, produciendo grandes volúmenes de productos corrosivos, aunque la generación de gas hidrógeno inhibe un poco la reacción de corrosión. La corrosión induce el agrietamiento involuntario del acero y provoca fallas estructurales y ruptura de tuberías, como consecuencia, el almacenamiento y transporte de petróleo y gas se vuelve complicado. Para abordar este problema, la investigación de un compuesto adecuado para la inhibición de la corrosión es muy valiosa⁸⁷.

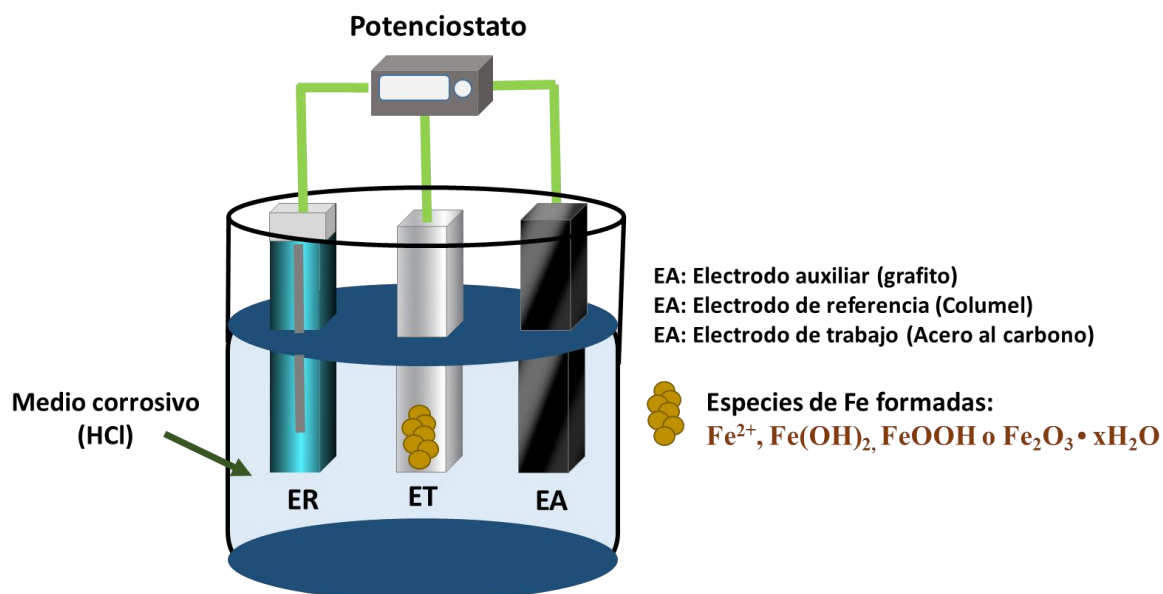


Figura 17. Esquema gráfico de un sistema electroquímico utilizando un electrodo de trabajo de acero al carbono, expuesto a HCl.

Los procesos de corrosión se pueden evaluar a través de un proceso electroquímico como se muestra en la **Figura 17**, si se considera como una oxidación anódica y la evolución catódica de hidrógeno⁸⁸. La eficiencia de inhibidores de corrosión ha sido evaluada utilizando los siguientes métodos: técnica de pérdida de peso, espectroscopia de impedancia electroquímica, polarización potenciodinámica y modulación de frecuencia electroquímica. Esto significa que, si se agrega algún inhibidor de corrosión al medio corrosivo, se espera que disminuyan las corrientes de polarización, reduciendo la velocidad de corrosión a través de los procesos electroquímicos (anódicos o catódicos)⁴¹. En el estudio de impedancia, el valor de la capacitancia juega un papel crucial si el inhibidor se adsorbe fuertemente en la superficie del metal. Además, se han empleado técnicas como microscopía electrónica de barrido, análisis FTIR, espectroscopia de dispersión de energía y XRD para determinar la composición de los elementos, la uniformidad de la capa inhibidora protectora y la interacción del ligando con la superficie metálica⁸⁹.

Sin embargo, una comprensión completa de la unión del inhibidor y la superficie del metal sigue siendo un problema. Se sabe que el recubrimiento de superficies metálicas por compuestos orgánicos que contienen heteroátomos como P, S, N y O es uno de los métodos más efectivos y económicamente viables. Los heteroátomos tienen una tendencia general a donar su par de electrones solitarios al metal, cuyos orbitales vacíos están involucrados para formar enlaces que eventualmente conducen a proteger la

superficie del metal de la corrosión⁹⁰. Sin embargo, la efectividad del recubrimiento de metal por inhibidores orgánicos depende de la estructura química del inhibidor. El desempeño de cada inhibidor depende de varios factores: (i) tipo de medio corrosivo/electrolito; (ii) característica estructural del inhibidor, que facilita la adsorción de metales (se requiere al menos un grupo funcional para la adsorción de metales); (iii) carácter de hidrofobicidad del inhibidor (se cree que el compuesto orgánico de cadena larga es un inhibidor de corrosión más fuerte); y (iv) la naturaleza de la superficie del metal⁹¹.

Por lo tanto, los investigadores se han centrado en una forma de ralentizar el proceso de corrosión del acero, en particular, el revestimiento de la superficie metálica mediante el uso de moléculas orgánicas adecuadas que puedan resistir la oxidación. El principal desafío es la búsqueda de un inhibidor adecuado que proporcione una inhibición de la corrosión catódica o anódica del metal a bajo costo. Hay algunas características químicas y físicas específicas para el inhibidor de metal como se describe en la literatura^{37, 38}. Por ejemplo, la molécula orgánica que contiene heteroátomos en la estructura molecular ha mostrado un inhibidor de corrosión eficaz. Se han propuesto varios inhibidores de la corrosión de imidazoles y bencimidazoles para el revestimiento de superficies, ya que los heteroátomos pueden apoyar el enlace químico/físico con el metal, debido a que los heteroátomos como el nitrógeno y el oxígeno pueden donar electrones a la superficie del metal formando un enlace químico y adherirse a la superficie^{38, 92, 93}.

En la **Figura 18**, se muestra un mecanismo inhibición⁹⁴, donde el inhibidor puede adsorberse en la superficie del acero a través de un mecanismo de quimisorción o fisisorción que implica interacciones donante-aceptor entre los pares de electrones solitarios, así como los electrones π de los anillos aromáticos y los orbitales d vacantes de Fe. Esto conduce a la formación de una película superficial estable, lo que origina un efecto eficaz de inhibición de la corrosión. Además, las especies protonadas, en los sitios anódicos, pueden atrapar cloruros evitando que formen complejos con cationes de hierro. El mecanismo de inhibición en las muestras recubiertas implica la adopción tanto física como química del inhibidor de la corrosión en la superficie metálica.

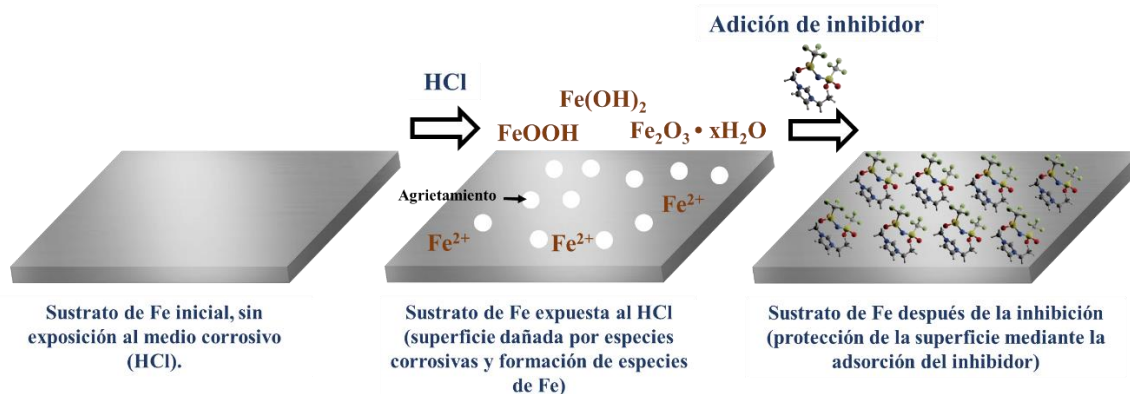


Figura 18. Diagrama esquemático del mecanismo de inhibición de la corrosión de un metal con un compuesto orgánico expuesto a un medio corrosivo.

2.2.2 Líquidos iónicos (LI)

El líquido iónico (**LI**) es un material fascinante debido a su baja presión de vapor, baja volatilidad, alta estabilidad térmica, alta conductividad iónica y no inflamable. Generalmente, las sales orgánicas de **LI** se pueden usar como solventes verdes eficientes. Por lo tanto, los **LI** se contemplan activamente para diversas aplicaciones como (i) electrolito, (ii) material tensioactivo, (iii) catalizador, (iv) membrana para separación y purificación, (v) material de adsorción, (vi) material de soporte de modificación de membrana, (vii) uso de gel y (viii) disolvente⁹⁵⁻⁹⁷. En particular, si el **LI** se emplea como electrolito en baterías de alta temperatura, puede prevenir de manera efectiva la cristalización de iones metálicos. Por lo tanto, en la fabricación de nuevos electrodos, **LI** puede influir en la sensibilidad del electrodo para la detección de moléculas bioquímicas, ya que **LI** tiene características especiales como un alta área superficial, conductividad eléctrica eficiente y alta densidad de corriente para el proceso de convalecencia del electrodo⁹⁸. Estudios han reportado la eficiencia de los **LI** en la detección electroquímica, mejorando la detección de benserazida o levodopa si el electrodo tenía CPE/nMBZBr/NiO-NPs (nMBZBr=n-metil-3-butimidazolio bromuro)⁹⁹; mientras que para la detección de epinina, el electrodo de CPE/CuO-NPs/HMIPF6 (HMIPF6=n-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato) mostró una buena sensibilidad, y para la detección de terc-butilhidroxianisol, se empleó eficientemente el electrodo CPE/MgO-NPs-/M3BIBr (M3BIBr = bromuro de n-metil-3-butimidazolio)¹⁰⁰.

Ciertamente, existen algunas preocupaciones ambientales por el uso de **LI** que exhibe alta estabilidad, fuerte naturaleza iónica y que no es biodegradable por microorganismos.

Entonces, para compensar la peligrosidad/toxicidad, el catión y el anión que se presenta en el **LI** juegan un papel importante para reducir esas propiedades, a pesar de que el incremento de la cadena alifática en el anillo de imidazol o bencimidazol podría modificar las propiedades físicas, químicas y biológicas. La toxicidad del **LI** se puede disminuir eligiendo correctamente el catión, así como la adecuada selección de la longitud de la cadena alifática unida al anillo aromático que se presenta en su estructura. La naturaleza de los cationes/aniones (acidez/basicidad) puede cambiar las propiedades anteriores del **LI**. La toxicidad se ha reducido cuando se redujo la cadena de carbono unida al anillo aromático. Se ha observado que los cationes como imidazolio, piridinio y pirrolidinio o aniones como (trifluorometanosulfonato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato y bis(trifluorometano-sulfonil)imida) modificaron efectivamente el comportamiento fisicoquímico del **LI** basados imidazolio¹⁰¹⁻¹⁰³. Por lo tanto, un tamaño más grande de cationes o aniones aumenta el carácter de adsorción de **LI** debido a las fuerzas de Van Der Waals apropiadas que muestran que tanto las cargas negativas como las positivas en el **LI** podrían mejorar su naturaleza de adsorción en superficies metálicas¹⁰⁴. Algunos **LI** basados en bencimidazol tienen una fuerte capacidad de adsorción y estabilidad en las superficies metálicas y una aplicación potencial en la protección contra la corrosión de la superficie del hierro, lo que demuestra que existe un efecto sinérgico entre los cationes y aniones de los inhibidores de la corrosión con los metales.

Por estas estas razones una parte del presente trabajo aborda el uso de **LI** como un inhibidor de corrosión eficiente para el acero. Además, la **LI** basado en bencimidazol como inhibidor de la corrosión puede alterar las propiedades electrónicas proporcionando una buena estabilidad para la inhibición de la corrosión. El **LI** a base de bencimidazol se sintetizó como se reportó previamente¹⁰⁵ y se estudió como inhibidor de corrosión en acero al carbono AISI 1018 en medio ácido. Los estudios de espectroscopía de impedancia y polarización electroquímica se llevaron a cabo cuidadosamente para determinar el desempeño de **LI** como un inhibidor de corrosión eficiente.

2.3 Química electroanalítica

Esta es una rama de la química analítica que utiliza técnicas electroquímicas para estudiar un analito en solución. Esto puede abarcar la detección y cuantificación de analitos a través de métodos establecidos como coulombimetría, potenciometría, voltamperometría y estudios del proceso electroquímico de oxidación/reducción a nivel macro, atómico o

molecular, mediante el uso de instrumentación sofisticada, nanomateriales novedosos y modelos teóricos apropiados⁸⁴. En la **Figura 19**, se muestran ejemplos de aplicación de métodos electroquímicos en diferentes campos de investigación. De manera general en la química electroanalítica se utiliza una serie de técnicas electroquímicas potentes y versátiles que ofrecen alta sensibilidad, exactitud y precisión, así como un gran rango dinámico lineal de aplicación, con un costo relativamente bajo de instrumentación.

Debido al desarrollo de métodos de pulso más sensibles, los estudios electroanalíticos son regularmente utilizados en aplicaciones industriales, ambientales y en el análisis de compuestos tóxicos en muestras biológicas. Algunas de las técnicas electroanalíticas más útiles se basan en el concepto de cambiar continuamente los potenciales aplicados a la interfaz electrodo-solución y la corriente medida resultante. Recientemente, ha habido una extraordinaria aceleración de avances en el descubrimiento, síntesis y desarrollo de sensores mediante análisis electroquímicos, siendo un área de estudio muy amplia, desde la detección de iones metálicos hasta la detección de neurotransmisores como la dopamina y la detección de gases en superficies no modificadas, nanoestructuradas o químicamente funcionalizadas. Los métodos electroquímicos también se pueden combinar con la fotoquímica, donde el campo de la electroquimioluminiscencia (luminiscencia inducida por una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo) ha demostrado ser un método viable para la detección selectiva de niveles extremadamente bajos de analito⁷.

Se han realizado experimentos a nanoescala en los que se puede utilizar nanoelectrodos, así como a nivel de nanopartículas individuales utilizando voltamperometría de colisión. Los avances en la instrumentación electroquímica, como la microscopía electroquímica de barrido y la microscopía de celda electroquímica de barrido, han permitido examinar las superficies con una resolución extremadamente alta. Se ha logrado estudiar si la transferencia de electrones es homogénea en la superficie de un electrodo y examinar la electrocatálisis en nanopartículas metálicas inmovilizadas en superficies individuales⁷. Finalmente, es importante identificar otras áreas de aplicación, como el estudio de sistemas biológicos, incluida la actividad redox de proteínas y enzimas inmovilizadas, la respiración celular utilizando técnicas electroquímicas localizadas, el transporte de iones a través de membranas, el seguimiento de la síntesis biológica de nanomateriales, estimulación eléctrica del crecimiento de las células nerviosas y sensores electroquímicos de compuestos en el ambiente.

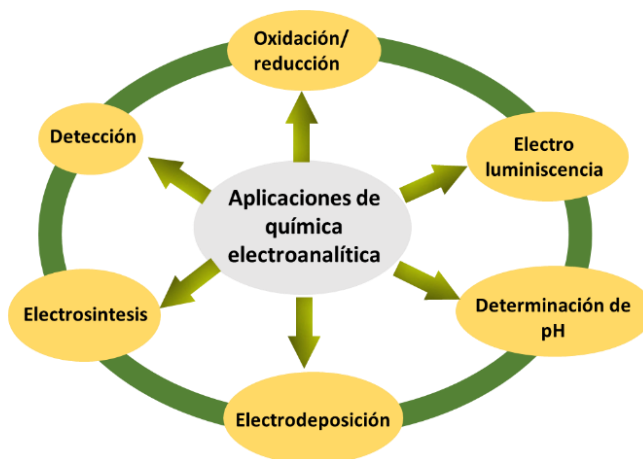


Figura 19. Ejemplos de aplicación de química electroanalítica.

2.4 Nanomateriales

Durante el último siglo, la rama de la nanotecnología ha crecido en gran medida, y hoy en día muchas investigaciones están directa o indirectamente relacionados con la nanotecnología. La nanotecnología se puede definir como el desarrollo, la síntesis, la caracterización y la aplicación de materiales y dispositivos mediante la modificación de su tamaño y forma en nanoescala. Los elementos básicos y clave de la nanotecnología son los “nanomateriales”. Los nanomateriales son los materiales con un tamaño inferior a 100 nm al menos en una dimensión y muestran diferentes propiedades fisicoquímicas que el material a granel, esto depende inherentemente de su tamaño y forma¹⁰⁶. Sorprendentemente, los nanomateriales producen nuevas características y capacidades al modificar la forma y el tamaño a nivel de nanoescala, estos pueden tener diferentes formas, como nanobarras, nanopartículas y nanoláminas que se pueden caracterizar en función de su dimensión y tamaño (**Figura 20**).

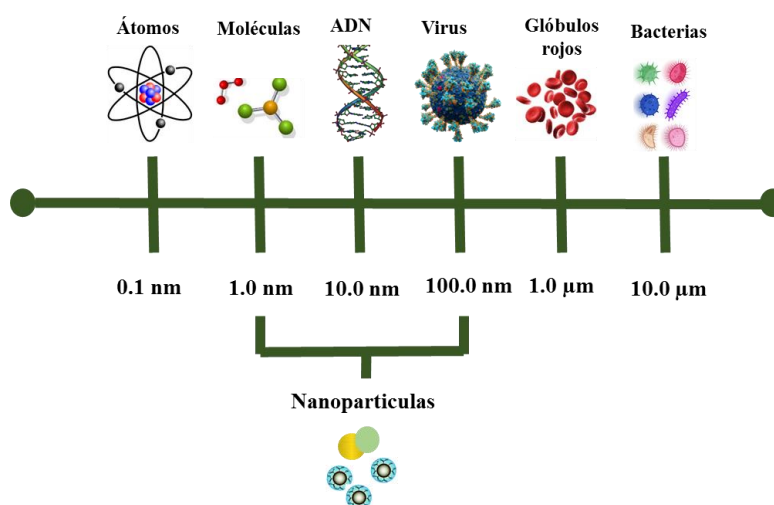


Figura 20. Escala nanométrica de diferentes componentes.

Los nanomateriales con dimensión cero son nanopartículas, los unidimensionales son nanovarillas o nanotubos y los bidimensionales son generalmente películas y capas tipo uno, otra característica de estos materiales es que, si hay una interacción de dos o más partículas, sus propiedades físicas se alterarán. Estas partículas con diferentes constituyentes se denominan nanomateriales a granel o tridimensionales.

En la **Figura 21** se muestra una representación gráfica de los materiales con base a sus dimensiones en el espacio, teniendo características específicas como:

- 3D (x, y, z): Se muestra un material bulk, el cual cuenta con sus tres dimensiones, por lo que generalmente tienen poca área superficial, el movimiento de los electrones en este material es en función de sus tres ejes, no involucran confinamiento de electrones.
- 2D (x, z): En estos materiales solo cuenta con dos dimensiones pronunciadas, el eje “y” no está presente, el movimiento de electrones está restringido a los dos ejes del material.
- 1D (x): Estos materiales no presentan dimensiones en el eje “y” y “z”, lo cual tiene un efecto significativo en el área superficial que aumenta en comparación con los materiales 2D y 3D, influyendo en su actividad física y electrónica, el movimiento de electrones está confinado al eje “x”.
- 0D: En este caso, las dimensiones 3D están notablemente ausentes por lo que los electrones están confinados, influyendo significativamente en sus propiedades fotocatalíticas, electrocatalíticas, eléctricas y físicas, el área superficial en estos materiales es exponencialmente mayor a los materiales 1D, 2D y 3D.

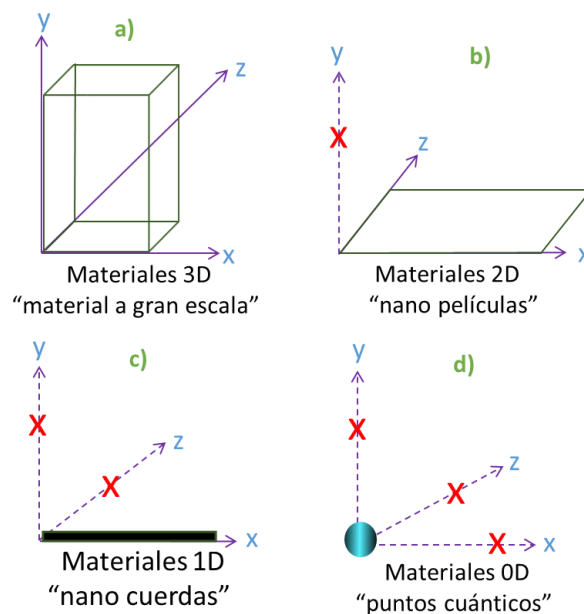


Figura 21. Representación de diferentes materiales con base en sus dimensiones.

Los nanomateriales han llamado cada vez más la atención en las disciplinas de la electrocatálisis y la química analítica, donde proporcionan una alta relación área superficial/volumen y se pueden adaptar para fomentar rutas de reacción particulares. Curiosamente, las distancias de enlace interatómico, los puntos de fusión, la reactividad química, las propiedades ópticas y electrónicas dependientes morfológicamente pueden tener una profunda influencia en la funcionalidad de los nanomateriales. Los nanomateriales pueden habilitar funcionalidades específicas que se seleccionan para alinearse con aplicaciones específicas, que se derivan de la interactividad de los elementos nanométricos constituyentes con sus entornos inmediatos. La actividad electrocatalítica de los nanomateriales se puede analizar a detalle mediante mediciones electroquímicas^{107, 108}. Los nanomateriales hacen posible el desarrollo potencial de nuevos dispositivos con funcionalidades y procesos únicos que se activan con la exposición a contaminantes químicos, así como la capacidad de movilidad mejorada y monitoreo en tiempo real en aplicaciones ambientales y alimentarias. La evolución de las tecnologías de sensores electroquímicos basados en materiales nanoestructurados constituye un área de investigación muy activa y sólida que se espera que proporcione tecnologías de próxima generación para análisis de ciencias ambientales y alimentarias, con el fin de mejorar y/o suplantar las estrategias de detección convencionales¹⁰⁹.

Para entender el principio de las nanopartículas y su potencial aplicación es importante conocer el principio de la ecuación De Broglie, el cual establece que a todas las partículas se asocia una función de onda. La mecánica cuántica supone que la materia es tanto una onda como una partícula a nivel subatómico. De acuerdo con la ecuación/hipótesis de De Broglie, “una partícula de materia en movimiento también está asociada con ondas”. En otras palabras, cualquier partícula microscópica o macroscópica en movimiento estará asociada con un carácter de onda. Estas ondas también se denominan ondas de materia u ondas de De Broglie. La ecuación De Broglie se usa básicamente para definir las propiedades de onda de la materia/electrón. Por lo tanto, los electrones similares a partículas de materia muestran un carácter dual, es decir, se comportan tanto como una partícula como una onda, esta propiedad única puede ser aplicada a las nanopartículas lo cual favorece una transferencia de electrones en su superficie. Según De Broglie, la partícula con longitud de onda y masa 'm' que se mueve con velocidad 'v' está representada por la relación:

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{h}{p} \quad \text{Ec. 9}$$

λ : longitud de onda De Broglie; h : constante de Plank; m : masa del electrón; V : velocidad del electrón.

La ecuación de De Broglie es significativa solo para objetos submicroscópicos en el rango de átomos, moléculas o partículas subatómicas más pequeñas. La naturaleza ondulatoria de la materia, por otro lado, no tiene significado para los objetos de tamaño ordinario porque la longitud de onda de la onda asociada con ellos es demasiado pequeña para detectarla.

2.4.1 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas (NPs) son una amplia clase de materiales que incluyen sustancias particuladas, que tienen una dimensión inferior a 100 nm como mínimo y dependiendo de la forma, estos materiales pueden ser 0D, 1D, 2D o 3D como se explicó previamente. Las NPs no son moléculas simples en sí mismas y, por lo tanto, están compuestas por tres capas, es decir: (a) La capa superficial, que puede funcionalizarse con una variedad de moléculas pequeñas, iones metálicos, tensioactivos y polímeros; (b) La capa de la cubierta, que es un material químicamente diferente del núcleo en todos los aspectos, y (c) El núcleo, que es esencialmente la porción central de la NP y generalmente se refiere a la propia NP¹¹⁰. Debido a estas características excepcionales, estos materiales han despertado un gran interés en diferentes campos de investigación.

Específicamente, las NPs metálicas son iones metálicos divalentes y trivalentes; existen diferentes métodos para su preparación como procesos químicos, físicos y fotoquímicos. Mediante el uso de agentes reductores, los iones metálicos se reducen a NPs metálicas, estas tienen un área superficial exponencialmente mayor al del material bulk y son ampliamente utilizados en diferentes áreas de investigación, estudios ambientales y de bioimagen. Así mismo, no solo se puede lograr la síntesis de una sola NP, sino también la mezcla de dos o más controlando el tamaño de las mismas. Al dopar diferentes metales, pueden cambiar las características del elemento principal y variar sus propiedades¹¹¹. Las NPs de los metales alcalinos y nobles, es decir, Cu, Ag y Au, tienen una amplia banda de absorción en la zona visible del espectro electromagnético solar¹¹². La síntesis controlada de tamaño y forma de las NPs metálicas es importante en los materiales de vanguardia actuales. Debido a sus propiedades ópticas avanzadas y a su

facilidad de síntesis, caracterización y funcionalización superficial, las NPs metálicas encuentran aplicaciones en muchas áreas de investigación. Entre las propiedades de las NPs metálicas destaca la aparición de resonancia de plasmones superficial localizada (LSPR), cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del tamaño de las NPs, del desarrollo de nanocaros cristalinas bien definidas y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie, es decir, que la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal, esta propiedad se ha explorado en el desarrollo de nuevos sensores electroquímicos mejorando las propiedades ópticas de los electrodos¹¹³.

Los electrones de la superficie de las NPs metálicas son capaces de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja altamente dependiente de su forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química, además, de las condiciones físicas y químicas del medio circundante alrededor de las mismas¹¹⁴. De acuerdo con el modelo líquido de Fermi, los plasmones se explican como una nube de electrones cargados negativamente desplazada coherentemente desde su posición de equilibrio alrededor de una red formada por iones cargados positivamente. Cuando estas NPs se exponen a la luz, el campo eléctrico oscilante hace que los electrones de conducción oscilen coherentemente. Debido al desplazamiento de la nube de electrones, surge una fuerza restauradora de la atracción de Coulomb entre los electrones y los núcleos, lo que resulta en la oscilación de la nube de electrones en relación con la estructura nuclear. Las interacciones en las NPs con un tamaño mucho más pequeño que la longitud de onda del fotón son excitaciones que no se propagan, llamadas LSPR, debido a que la oscilación del plasmón resultante se distribuye por todo el volumen de la partícula. Tal desplazamiento coherente de electrones de la red cargada positivamente genera la fuerza de restauración que atrae a los electrones polarizados de regreso a la red. Cuando la longitud de onda es mayor que el tamaño de las NPs, se forma un campo eléctrico uniforme y oscilante que da como resultado una oscilación de electrones en fase (**Figura 22**). Sin embargo, esta oscilación colectiva está limitada por las dimensiones reducidas de las NPs en el que están confinados los electrones, lo que lleva a una absorción significativa de las longitudes de onda alrededor del verde. Es por eso que las NPs metálicas aparecen con un color complementario, característico de cada NP. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico

en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, generando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han desplazado, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio¹¹⁴. Las NPs metálicas y óxidos metálicos son los materiales más ampliamente empleados debido a sus excelentes propiedades físicas y catalíticas. Por lo tanto, estos materiales se están empleando para mejorar el rendimiento de las técnicas electroquímicas debido a sus excelentes propiedades electrocatalíticas. Actualmente existe un interés en el uso de NPs para la fabricación de electrodos modificados debido a la mejora en la señal de respuesta, a una mayor sensibilidad y mejor reproducibilidad¹¹⁵

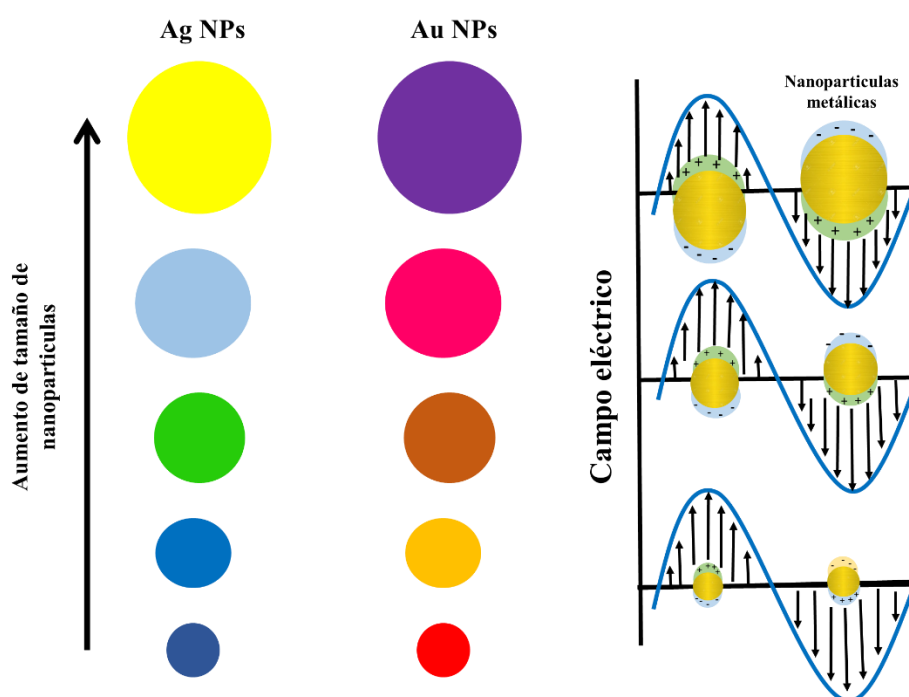


Figura 22 Efecto de la LSPR de NPs metálicas.

2.5 Estabilidad de electrodos

Los procesos electroquímicos son tecnologías novedosas y prometedoras, sin embargo, no se han abordado por completo varios parámetros relacionados con los tipos de electrodos en los procesos de corrosión y electroanalíticos. En este sentido, la estabilidad electroquímica de los electrodos y vida útil de los mismos son las principales preocupaciones en estos procesos. La elección del material del electrodo también es fundamental para lograr rendimientos y selectividad óptimos en la electroquímica. El material imparte una influencia significativa en la cinética y la termodinámica de la

transferencia de electrones³⁰. Sin embargo, los procesos de electrodos son complejos y, por lo tanto, su optimización suele ser empírica. Garantizar una buena estabilidad de los electrodos, así como una buena eficiencia del proceso es un campo de estudio que se abordará en esta investigación.

La transferencia de electrones entre el electrodo y el electrolito en la solución es heterogénea, es por ello que el desarrollo de reacciones electroquímicas en procesos de corrosión y electroanalíticos requiere una atención especial. Además de optimizar la densidad de corriente aplicada o la diferencia de potencial en una celda, las reacciones electroquímicas se pueden realizar en celdas por lotes o de flujo, y en celdas divididas o no divididas. Sin embargo, son los electrodos los que constituyen la diferencia más importante, ya que el éxito o la selectividad de una transformación particular depende en gran medida del material. El material del electrodo en sí mismo no solo determina el mecanismo de transferencia de electrones, sino que la distancia de separación, la forma y el tamaño de los electrodos determinan el área superficial, la homogeneidad del campo y la densidad de corriente resultante; todo lo cual puede afectar el resultado de la reacción. Si bien el material del electrodo es un parámetro adicional que requiere optimización, se puede aprovechar para controlar y cambiar la selectividad de una reacción, y brinda oportunidades para mejorar la estabilidad de los electrodos y su periodo de uso³³.

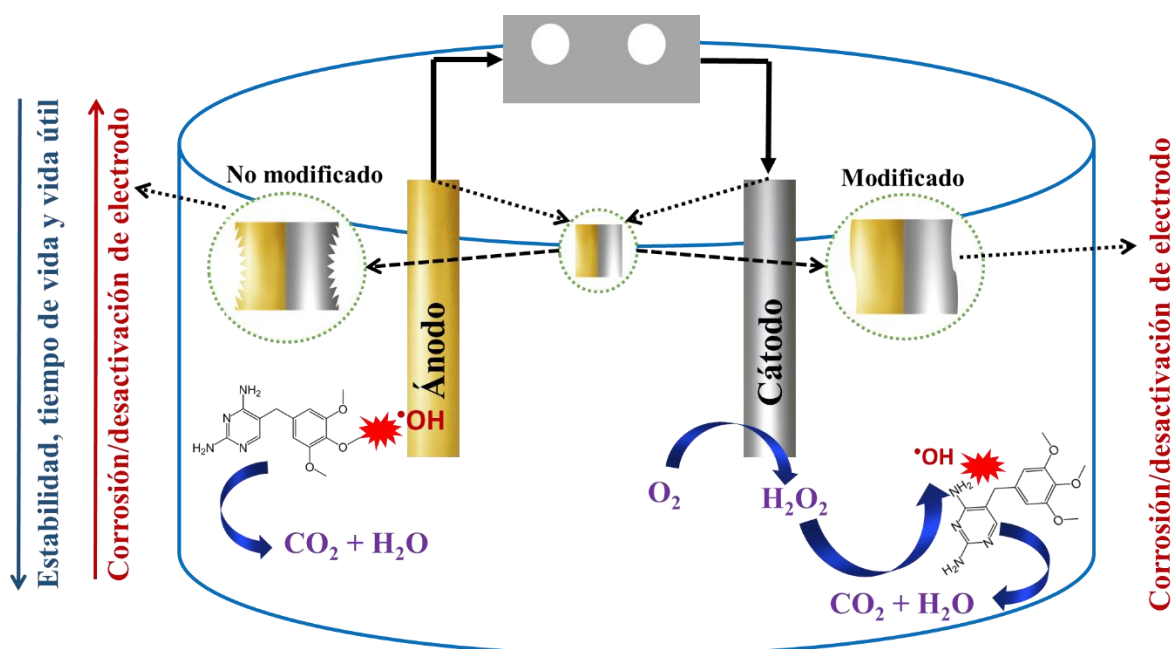


Figura 23. Esquema de oxidación electroquímica, tiempo de vida y vida útil de los electrodos.

Dado que los electrodos deben ser altamente eficientes durante largos períodos de tiempo, la estabilidad y su vida útil es esencial; la capacidad de oxidación y la durabilidad de los mismos durante las reacciones, dependen de sus propiedades estructurales. Otros factores que afectan la estabilidad de los electrodos son su estructura, su forma, la temperatura del proceso y la cantidad de corriente aplicada que afectan directamente en su vida útil, como se muestra en la **Figura 23**, es importante controlar varios aspectos para prolongar la vida útil de los electrodos por ejemplo, evitando fenómenos de corrosión. La aplicación de una capa de protección superficial (o capa de pasivación) sobre los materiales activos es una estrategia común para minimizar el impacto de fenómenos que pueden afectar la estabilidad de los electrodos, evitando así procesos de corrosión o desprendimiento de partículas. Sin embargo, la existencia de la capa superficial inevitablemente reduce la eficiencia del transporte masivo y bloquea algunos sitios activos, sacrificando actividad por estabilidad. La desventaja de la capa de protección de la superficie se puede evitar acoplando una capa inferior que pueda anclar firmemente el electrocatalizador, exponiendo directamente los sitios catalíticamente activos al electrolito. Al hacerlo, la intensa interacción entre la capa de soporte y los materiales activos puede ayudar a reducir el desprendimiento del catalizador y la aglomeración de partículas¹¹⁶. El recubrimiento de electrodos con nanomateriales de metales nobles como tantalio, titanio, niobio, circonio, hafnio, vanadio, molibdato y tungsteno también ha mejorado la estabilidad de los electrodos³⁰.

2.6 Electrodos modificados

La modificación de electrodos con diferentes materiales y nanomateriales ha demostrado ser factible para mejorar su estabilidad, en este sentido, las nanopartículas de platino (Pt NPs) soportadas en un electrodo de carbono se consideran como un electrodo altamente estable, eficiente, sensible y selectivo. Sin embargo, su reemplazo por metales de transición de bajo costo como Fe, Ni y Co es imposible, debido a que son químicamente inestables en medio ácido en condiciones de circuito abierto. Por lo tanto, los metales como la plata/paladio, el oro, el platino y los electrodos de carbono vítreo modificado se han estudiado ampliamente. Sin embargo, la eficiencia frente al costo induce a la fabricación de nuevos electrodos como electrodos modificados con carbono vítreo (GCE), oro (GE) y pasta de carbono (CPE)¹¹⁷. La eficiencia de los electrodos a base de carbono ha llamado mucho la atención ya que el grafeno se presenta en una estructura bidimensional (2D) con hibridación sp^2 , desempeñando un papel meritorio en las

funciones electroquímicas, y exhibe notables efectos eléctricos, ópticos, físicos, térmicos, y propiedades mecánicas; además, posee funcionalidades deseables como excelente conductividad eléctrica, alta área superficial específica, buena biocompatibilidad y capacidad catalítica. Por lo tanto, son útiles para usos nanoelectrónicos, sensores, nanocompuestos y almacenamiento de hidrógeno¹¹⁷⁻¹²¹. Además, el desarrollo de electrodos basados en multi-materiales incluyendo electrodos de pasta de carbono (CPE) que contienen NPs mono/bimetálicos (Pt, Pd, Cu, Ag) está en proceso.

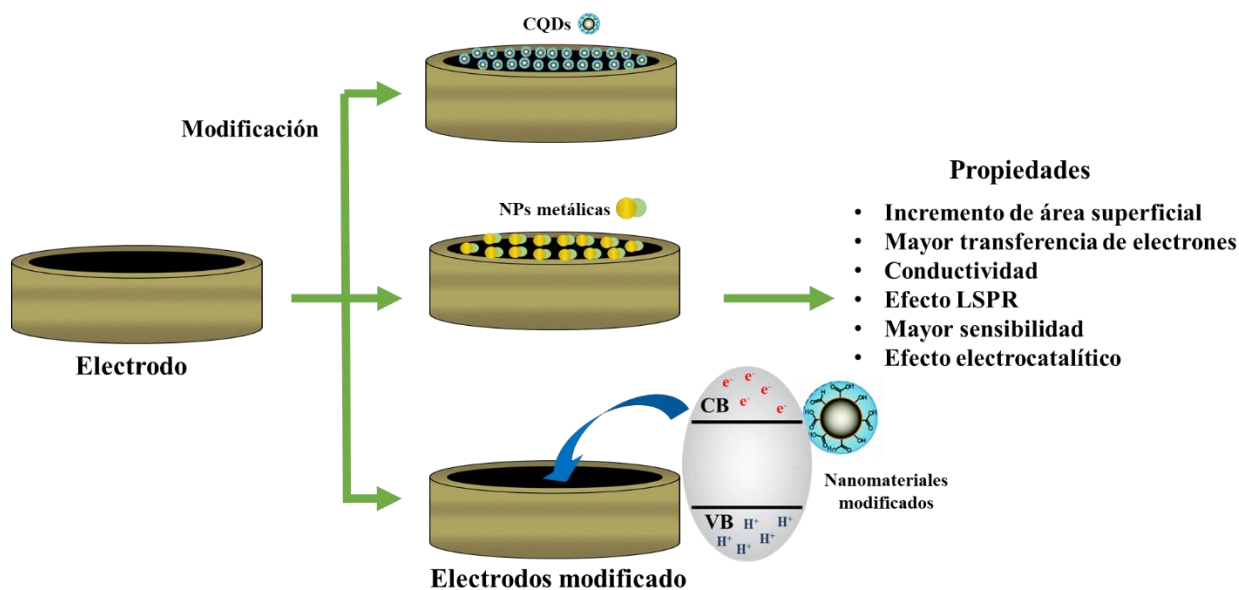


Figura 24. Esquema representativo de la modificación de electrodos con diferentes nanomateriales y sus propiedades.

Los diferentes materiales de carbono como negro de carbón, negro de acetileno, grafeno, nanotubos de carbono (CNT), carbón activado, grafito, fieltro de grafito (GF), fieltro de carbón (CF), carbón vítreo reticulado (RVC) y fibra de carbón activado se han estudiado para las reacciones electroquímicas. El grafito ha exhibido relativamente buena conductividad eléctrica, estabilidad química y es económicamente barato y fácilmente disponible¹²²⁻¹²⁸. El principal problema de estos electrodos es la formación de una capa de óxido sobre la superficie durante la detección, lo que a menudo provoca complicaciones en el uso. Por lo tanto, la eficiencia de los electrodos basados tanto en metales como en no metales (naturaleza híbrida) es prometedora en el interés de la aplicabilidad debido a sus propiedades sinérgicas. Dado que las Au NPs exhiben una actividad catalítica única en las reacciones redox, se pueden usar para biodetección, bioimagen y activación de alquino. Del mismo modo, el grafeno decorado con Ag NPs se puede usar como almacenamiento de energía, electrodetección, biodetección,

reducción de CO₂ por Ag@ZnO/rGO, determinación de dopamina y detección de ciprofloxacino¹²⁹⁻¹³⁵. Ciertamente, la eficiencia de los electrodos podría verse amplificada si se mejora la transferencia de electrones y masa, ya que está altamente asociada con el incremento de la superficie efectiva, que tiene control sobre la sensibilidad; además, da una amplia ventana de potencial con baja corriente de fondo en las funciones electroquímicas. No obstante, la característica real del proceso electroquímico es acompañar en gran medida la elección de un ánodo que se base en un buen electrocatalítico, alta estabilidad y bajo precio. En la **Figura 24**, se muestran ejemplos de nanomateriales utilizados en esta investigación con lo cual se espera se mejoren las propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas de los electrodos y puedan ser aplicados en la electrooxidación de distintos analitos.

2.7 Electrodos de pasta de carbono (CPE)

De manera general, los métodos electroquímicos se basan en la transformación de información química en una señal analítica y medible electroquímicamente. En los últimos años, los científicos han prestado atención a los nuevos materiales de los electrodos, caracterizados por una ventana de potencial más amplia, una mayor relación señal/ruido, estabilidad mecánica que permite su aplicación en sistemas de flujo y resistencia a la pasivación, siendo este último requisito el mayor obstáculo para las aplicaciones en métodos electroanalíticos para el análisis ambiental. El carbono es un material útil para los electrodos, particularmente cuando hay altas densidades de corriente y se desea una amplia gama potencial y estabilidad a largo plazo, por esta razón el carbono y sus derivados, ocupan un lugar especial en la electroquímica¹³⁶.

Los electrodos de pasta de carbono (CPE) han atraído la atención como electrodos debido a sus ventajas, como la inercia química, la robustez, la capacidad de renovación, la respuesta estable, la baja resistencia óhmica y para una variedad de aplicaciones de detección. Además, los CPE pertenecen a los electrodos no tóxicos y respetuosos con el ambiente. Así mismo, los problemas de pasivación se eliminan mediante una simple y rápida renovación de su superficie. Sin embargo, los CPE tradicionales sufren numerosas deficiencias para la detección electroquímica, que incluyen una menor sensibilidad y reproducibilidad, una cinética de transferencia de electrones más lenta, una menor estabilidad en solución y la necesidad de un mayor sobrepotencial para el proceso electrocatalítico¹³⁷. Estos problemas se han podido resolver mediante la modificación de

los electrodos. En particular, los electrodos modificados químicamente aumentan la tasa de transferencia de electrones al disminuir el sobrepotencial. Los electrodos modificados químicamente basados en nanomateriales han sido el centro de atención debido a su mayor sensibilidad por señales de respuesta amplificadas y a una reproducibilidad más aceptable¹³⁷. Los electrodos modificados se utilizan con frecuencia en la determinación voltamperométrica de compuestos orgánicos debido a su eficiencia, la selectividad que se puede obtener variando el modificador y la sensibilidad. Recientemente algunos materiales de alta conductividad y nanocompuestos (grafeno, materiales nanoporosos, como nanotubos, NPs) han sido ampliamente utilizados en la preparación o modificación de CPE para mejorar propiedades electroquímicas, sensibilidad, la reproducibilidad y aumentar la vida útil de los electrodos¹³⁸.

2.8 CPE como sensores electroquímicos

El punto clave para obtener electrodos electroquímicamente buenos y confiables radica en el tipo de material que lo constituye y la plataforma de aplicación. Los nanomateriales han aportado muchas ventajas sobre el desarrollo de nuevas plataformas de transducción electroquímica además de su uso como sensores electroquímicos y para mejorar las señales de interés en las tecnologías de detección. Las propiedades electrónicas, químicas y mecánicas únicas de los nanomateriales (nanotubos de carbono, grafeno, nanopartículas de óxido metálico, nanopartículas metálicas, etc.) los hacen extremadamente atractivos para los sensores electroquímicos en comparación con los materiales convencionales¹³⁹. La detección con materiales nanoestructurados aprovecha el incremento del área superficial del electrodo, la tasa de transporte de masa y la rápida transferencia de electrones en comparación con los electrodos basados en materiales a granel, entre otros factores¹⁴⁰.

Los nanomateriales basados en carbono incluyen nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT), nanocuernos de carbono de pared simple (SWCNH) y grafeno, entre muchos otros. El carbono tiene la capacidad de hibridarse en su configuración sp , sp^2 y sp^3 , dependiendo de las relaciones de enlace con los átomos vecinos, que tienen brechas estrechas entre sus capas de electrones $2s$ y $2p$. Estas asociaciones son responsables de permitir el diseño de una amplia variedad de materiales basados en carbono a nanoescala que son muy versátiles y exhiben distintas propiedades en términos de tamaño, área superficial, resistencia, y electrónica¹⁰⁹. Los

nanomateriales de carbono demuestran muchos atributos interesantes que los hacen ideales para servir como materiales de electrodos en aplicaciones de sensores electroquímicos en presencia de grupos reactivos residentes en la superficie, o sitios similares a planos de borde que están situados en los extremos de sus estructuras, y en sitios defectuosos, siendo responsables de la excelente actividad electrocatalítica de los nanomateriales a base de carbono.

Cuando se utiliza un electrodo modificado con NPs, el potencial máximo aparente, depende de las "fuerzas" relativas de los efectos catalíticos y del transporte de masa. Esta es una cualidad que brindan las NPs porque un cambio en la posición del potencial de pico voltamperométrico que surge de la especie de interés puede ser separado de los picos interferentes en el análisis, lo que da como resultado un análisis electroquímico más selectivo. Por otra parte, los puntos cuánticos de carbono (CQDs) se han utilizado en sensores electroquímicos para acelerar el proceso de transferencia de electrones entre la interfaz del electrodo y promueven los procesos de reacción redox. Por ejemplo, los CQDs se usaron para modificar la superficie del electrodo de carbón vítreo y se usaron como sensor electroquímico para medir letrozol¹⁴¹; se construyó una plataforma de detección electroquímica sensible utilizando los nanocompuestos WP6-N-CQDs como material de electrodo para la detección de trinitrotolueno; se propuso un sensor electroquímico basado en la inmovilización de una película de poli (amarillo de alizarina R)/CQDs sobre un electrodo de carbón vítreo para la detección de l-cisteína¹⁴²; los CQDs/GCE desarrollados se emplearon para la detección electroquímica individual y simultánea de amarillo de metanilo y curcumina¹⁴³; asimismo, el compuesto de óxido de grafeno reducido (rGO)-CQDs se puede utilizar como material mejorado para la determinación electroquímica de dopamina (DA)¹⁴⁴.

Las nanopartículas de óxidos metálicos tienen una la capacidad de combinarse con nanomateriales de carbono para producir compuestos con alta sensibilidad hacia la detección de DA. Compuestos de esta naturaleza se han beneficiado de la alta conductividad, actividad catalítica y biocompatibilidad de las nanopartículas de óxidos metálicos y de la gran superficie y alta conductividad eléctrica de los nanomateriales de carbono. Se ha registrado el uso de CPE para la medición electroanalítica de diversas especies orgánicas de importancia farmacéutica y biológica. No solo por su excelente reproducibilidad y alta sensibilidad, sino también por el hecho de que estos electrodos son adecuados para la detección de sustancias que sufren reacciones redox¹⁴⁵. En la

Tabla 2 se muestran algunos ejemplos del uso de CPE modificados con nanocompuestos que se han desarrollado para detección y oxidación de diversos compuestos en diferentes matrices, mostrando el potencial uso de estos electrodos.

De manera general, un sensor electroquímico, se aplica en un sistema de tres electrodos, el cual consta de un electrodo de trabajo, de referencia y un auxiliar o contraelectrodo (**Figura 25**). El electrodo de referencia está hecho de Ag/AgCl y para mantener el potencial, se mantiene en el ion Cl^- por inmersión en una solución salina, ya sea de potasio o de cloruro de sodio. El contraelectrodo proporciona una conexión a la solución electrolítica y el electrodo de trabajo actúa como componente de transducción en las muestras. La corriente fluye entre el electrodo de trabajo (transductor) y el contraelectrodo, por lo que da una señal hacia la detección de moléculas electroactivas (analitos).

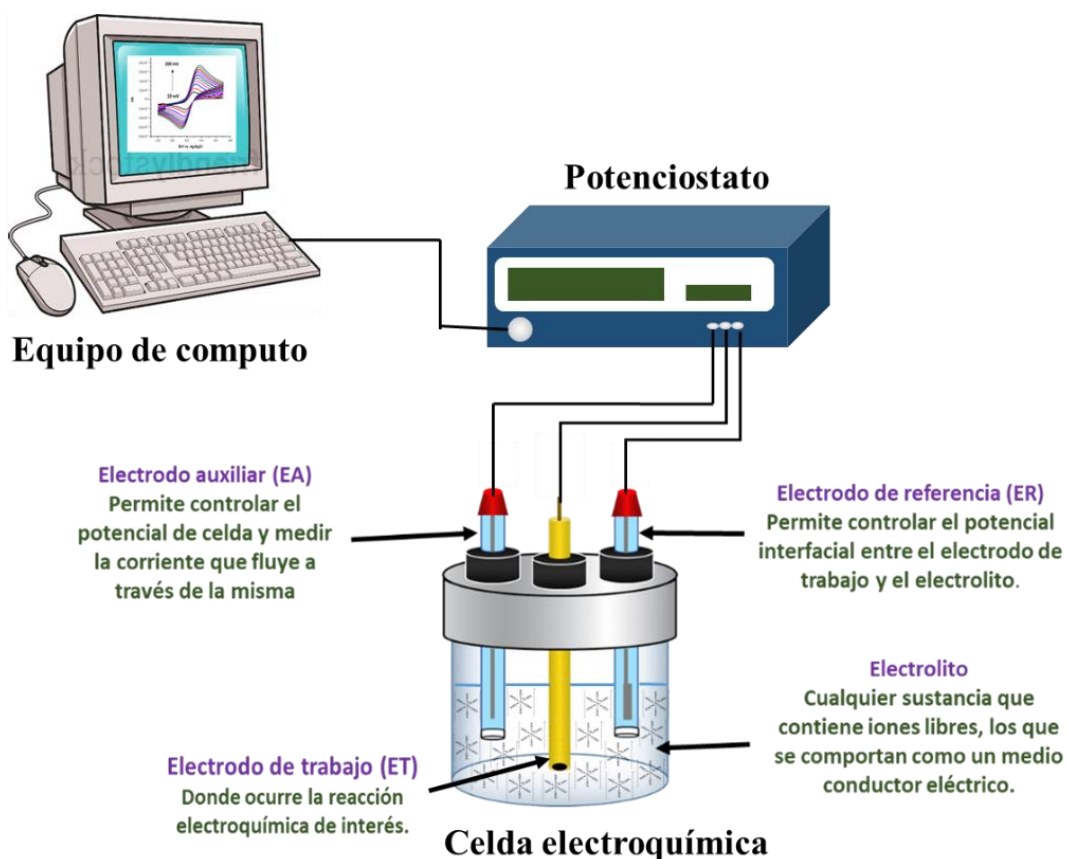


Figura 25. Sistema de tres electrodos aplicado para la detección electroquímica de compuestos orgánicos en el ambiente.

Tabla 2. Tabla comparativa de la aplicación de CPE modificados con NPs metálicas

Electrodo	Aplicación	Matriz	Ref.
CPE modificado con NPs Fe ₃ O ₄ soportadas en los nanotubos de carbono de pared múltiple y nanofibras de poliacrilonitrilo	Determinación de medicamentos anticancerígenos	Muestras de orina	146
CPE modificado con NPs CuO	Determinación simultánea de guanina, adenina y timina	Buffer de fosfato	147
CPE modificado con NPs TiO ₂ -WO ₃	Determinación de dopamina, paracetamol y ácido fólico	Suero sanguíneo e inyecciones	148
CPE modificado con NPs AgBr	Respuesta electrocatalítica de la reacción redox Ag ^I Br/ Ag ^{II} Br en presencia de metanol y etanol	Metanol y etanol	149
CPE modificado con NPs Ag	Determinación de benorilato	Formulaciones farmacéuticas y su metabolito en orina	150
CPE con barra magnética modificado con Fe ₃ O ₄ y NPs Ag	Detección de mutaciones de cáncer de mama	Agua desionizada	151
CPE modificado con NPs Ag	Monitoreo de la oxidación de NPs Ag	Agua	152
CPE modificado con NPs Ag	Determinación simultánea de hidroquinona y bisfenol A	Agua	153
CPE modificado con nanocompuestos de Au/RGO	Determinación electroquímica de agnúsida	Muestras de fruta y orina	154
CPE modificado con NPs ZrO- ChCl-Au	Determinación simultánea de ácido gálico y úrico	Té verde, jugo de fruta y orina humana	155
CPE modificado con sílice mesoporosa de NPs Au	Determinación simultánea de hidroquinona y catecol	Agua	156
CPE modificado con NPs Au	Determinación de ketoconazol	Buffer de fosfatos	145
CPE modificado con NPS Au	Detección de proteína C	Suero humano	157

CPE modificado con NPs Au cubiertas con porfirán	Determinación de 5-fluorouracilo	Buffer de fosfatos	158
CPE modificado con nanotubos de carbono carboxilados de paredes múltiples decorado con NPs Au	Determinación del fármaco de acetato de ciproterona	Buffer de fosfato	159

2.9 Nanomateriales en sensores electroquímicos

La combinación de nanotecnología con técnicas electroquímicas modernas permite la introducción de dispositivos eléctricos potentes y fiables para un control eficaz de los procesos y la contaminación. Aunque los nanomateriales en general juegan diferentes roles en los sensores electroquímicos, con respecto al electroanálisis utilizado, un electrodo modificado con NPs o CQDs ofrece varias ventajas (**Figura 26**). La superficie del electrodo se puede modificar con nanomateriales coloidales simplemente moldeando una mezcla de estos materiales y aditivos. Se han desarrollado métodos con evaporación de solventes, crecimiento de una red de sol-gel modificada por NPs en la superficie del electrodo o electroagregación. Las NPs o CQDs pueden modificarse con diferentes grupos funcionales y luego inmovilizarse en la superficie del electrodo. Es posible mezclar previamente estos nanomateriales con materiales conductores (diferentes tipos de nanocarbono para preparar un CPE) o atraparlas en un polímero conductor. Para la presente investigación se ha trabajado en la fabricación de CPE modificados con Ag NPs, Au NPs, Ag/Au NPs y ZnO-CQDs, que serán utilizados como sensores electroquímicos para la detección de compuestos farmacéuticos y moléculas orgánicas presentes en sistemas ambientales y biológicos. Como se ha reportado en la literatura, en comparación con los electrodos a granel, la presencia de NPs en la superficie de electrodos permite una cinética de transferencia de electrones rápida, reduce el sobrepotencial, aumenta el área de superficie electroactiva y hace que las reacciones redox se vuelvan cinéticamente factibles. A partir de estudios electroquímicos de electrodos modificados con NPs, es posible calcular la cantidad de NPs depositadas en la superficie del electrodo, los efectos de carga capacitiva o los efectos de deposición de bajo potencial específicos. Muchas NPs, incluidas las Ag y Au NPs, son materiales electroquímicamente activos. Poseen distintas propiedades electroquímicas debido a sus estructuras electrónicas únicas.



Figura 26. Ventajas del uso de NPs metálicas y CQDs en sensores electroquímicos.

Debido a las respuestas simples y bien definidas, los modelos redox como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se han utilizado ampliamente para caracterizar las propiedades superficiales de diferentes electrodos modificados con NPs. Las propiedades electroquímicas de los electrodos modificados con NPs dependen significativamente de sus propiedades superficiales. En experimentos de voltamperometría cíclica, se ha demostrado que la separación de pico a pico y la cinética de transferencia de electrones de los electrodos modificados con NPs cambian con la cantidad de NPs. Sin embargo, existe una cobertura óptima para la cantidad de NPs en la superficie. Una cantidad excesiva de NPs normalmente no mejora más o aumenta la resistencia y la capacitancia de doble capa del electrodo modificado, lo que conduce a una disminución de la sensibilidad electroquímica.

2.9.1 Nanopartículas de Ag y Au

Las Ag y Au NPs desempeñan funciones clave en el diseño de sensores y biosensores electroquímicos, debido a su fácil síntesis, facilidad de funcionalización de la superficie, catálisis de reacciones electroquímicas y mejora de un proceso de transferencia de electrones. Los sensores electroquímicos basados en NPs metálicas ofrecen un gran potencial para mejorar tanto la sensibilidad como la selectividad a través de señales amplificadas. La extensa investigación ha llevado al desarrollo de numerosos métodos analíticos avanzados para aplicaciones de control ambiental y seguridad alimentaria.

Las NPs de plata (Ag) han tenido un impacto notable en el mundo de la nanociencia debido a sus propiedades, como un precio relativamente bajo, reflectividad, alta ductilidad, actividad catalítica, propiedades antibacterianas y LSPR en el rango visible, por esta razón, se está dirigiendo un esfuerzo considerable hacia el desarrollo de nuevas aplicaciones y protocolos para estas NPs¹⁶⁰. Las Ag NPs han demostrado ser uno de los grupos de nanomateriales más importantes para los enfoques de biodetección. Los sensores altamente sensibles y específicos basados en Ag NPs han abierto la posibilidad de crear nuevas plataformas de diagnóstico para marcadores de enfermedades, agentes biológicos e infecciosos y en la detección temprana de enfermedades¹¹³. Además, se ha realizado una enorme investigación para desarrollar nuevos enfoques para la síntesis, caracterización y mejorar el rendimiento de la detección de diferentes compuestos en el ambiente, mediante el uso de sensores electroquímicos basados en Ag NPs. Por otra parte, se ha logrado un progreso con las NPs de oro (Au) en biología y nanomedicina, específicamente en aplicaciones terapéuticas y de imagen. Estas competencias se basan en sus características, como propiedades ópticas finamente ajustables, área superficial y en la capacidad de modificación de superficies. Además, Au NPs son redox activas, lo que abre la posibilidad de miniaturizar dispositivos de detección a nanoescala, lo que ofrece excelentes perspectivas para la detección química y biológica. Las NPs de metales nobles como el oro son ampliamente reconocidas como soportes ideales para la fabricación de sensores electroquímicos¹¹³. Para la preparación de estas NPs se emplean diversos métodos que se clasifican principalmente en dos tipos, métodos de top-down (hacia arriba) y métodos bottom-up (hacia abajo). La principal diferencia entre ambos métodos es el material inicial de preparación de las NPs. En los métodos top-down el material a granel se utiliza como material inicial y el tamaño de las partículas se reduce a NPs mediante diferentes procesos físicos, químicos y mecánicos, mientras que en los métodos bottom-up los átomos o las moléculas son el material inicial.

Para esta investigación se utilizó un método bottom up por reducción química para la fabricación de Ag, Au y Ag/Au NPs (**Figura 27**), el cual consta de dos pasos principales:

1. El uso de agentes reductores como borohidruros, ácidos cítrico y oxálico, polioles, peróxido de hidrógeno, sulfitos, entre muchos otros. Proporcionan electrones para reducir los iones a Ag^0 y Au^0 , que es el estado eléctrico de las NPs.

- El uso de agentes estabilizadores como el citrato trisódico dihidrato, ligandos de azufre (principalmente tiolatos), ligandos de fósforo, polímeros y tensioactivos, estabilizan las NPs contra la agregación imputando una fuerza repulsiva que controla el crecimiento de las NPs en términos de velocidad, tamaño final o forma geométrica. Es posible que el agente estabilizador sea la misma molécula que actúa como agente reductor.

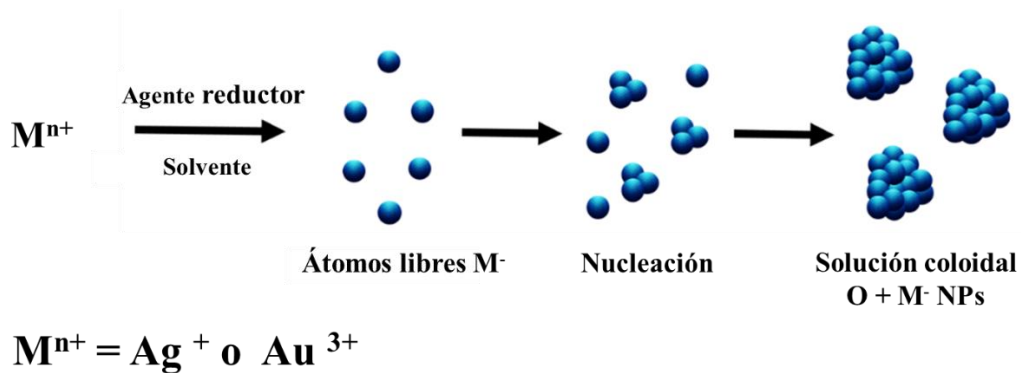


Figura 27. Representación esquemática de síntesis de Ag y Au NPs por reducción química.

En el método de reducción química, la sal iónica se reduce en un medio apropiado en presencia de un tensioactivo utilizando diferentes agentes reductores. El agente reductor como el borohidruro de sodio se usa en solución acuosa para preparar NPs metálicas. Las nanopartículas metálicas formadas se tapan con citrato trisódico o lauril sulfato de sodio. A veces, el agente estabilizador se usa con el agente reductor. La estabilidad de las NPs metálicas en la dispersión es monitoreada por el análisis de absorbancia. Agentes reductores como borohidrato de sodio ($NaBH_4$), glucosa, etilenglicol, etanol, citrato de sodio e hidrato de hidracina, se utilizan para la síntesis de Ag NPs. Las Au y Ag NPs, tienen una LSPR única que se origina a partir de la oscilación colectiva de sus electrones de conducción en respuesta a la excitación óptica. La LSPR se ve afectado no solo por las propiedades dieléctricas del medio que lo rodea, sino también por el tamaño, la forma de las NPs y la densidad de los electrones. En consecuencia, cuando se fabrican estas NPs, es importante controlar estas propiedades, lo que da lugar a características de LSPR diferentes y altamente sensibles. La interacción entre LSPR y NPs inmovilizadas está relacionada con la integración de sensores microanalíticos, microelectrónica y fotónica. Además, las matrices bidimensionales y tridimensionales de NPs sobre superficies conductoras permiten el estudio simultáneo de mediciones ópticas y electroquímicas.

2.9.2 Puntos cuánticos de carbono (CQDs)

Los puntos cuánticos de carbono (CQDs) son nuevos nanomateriales basados en carbono de dimensión cero, conocidos por su pequeño tamaño y sus características de fluorescencia relativamente fuertes¹⁶¹. Los CQDs son sintetizados mediante numerosos métodos que al igual que las NPs, se basan en metodologías top-down y bottom-up (**Figura 28**), dentro de estas técnicas se encuentra la ablación con láser de grafito, pirolisis, recocido térmico, oxidación ácida y electroquímica, tratamiento hidrotérmal y síntesis asistida por microondas. Además, se han utilizado precursores sintéticos y naturales para obtener los CQDs¹⁶². Estos nanomateriales muestran propiedades físicas y químicas sustancialmente diferentes de su material principal a granel debido a su tamaño excepcionalmente pequeño. En el campo de investigación de los CQDs, los puntos cuánticos de grafito (GQD), los nanopuntos de carbono (CND) y los puntos de polímero (PD) son los principales objetos de investigación. En algunos casos, los CQDs también se denominan puntos de carbono (CDs). Los GQD, CND y PD tienen un tamaño y propiedades fotoelectroquímicas similares, pero difieren en la estructura interna y los grupos químicos en la superficie. Son nanopartículas esféricas monodispersas con un esqueleto a base de carbono y una gran cantidad de grupos que contienen oxígeno en la superficie¹⁶³. Para hacer que estos materiales sean fluorescentes, su tamaño y grupos químicos de superficie deben ajustarse cuidadosamente para sintonizar con precisión las estructuras electrónicas.

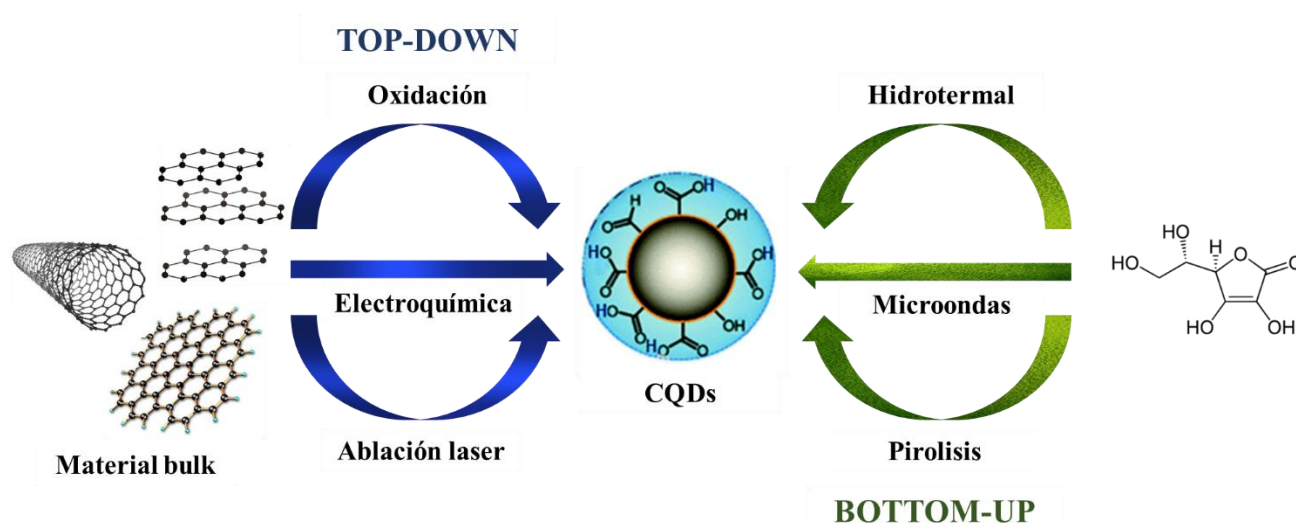


Figura 28. Ejemplos de métodos de síntesis de CQDs.

Los CQDs no solo heredan las excelentes propiedades ópticas de los puntos cuánticos semiconductores tradicionales, sino que también compensan las deficiencias de los

materiales tradicionales en términos de citotoxicidad, riesgo ambiental y biológico. Además, los CQDs se caracterizan por su buena solubilidad en agua, estabilidad química y resistencia al fotoblanqueo, fácil funcionalización de la superficie y preparación a gran escala¹⁶⁴. Desde su descubrimiento por parte de investigadores en 2004, ha sido objeto de gran preocupación por parte de investigadores de muchos campos como la biología, la detección química, la nanomedicina y la fotoelectrocatalisis¹⁶⁵.

Estos materiales han ganado mucho interés en los campos de conversión y almacenamiento de energía debido a los complicados problemas ambientales emergentes. Los abundantes grupos funcionales (-OH, -COOH, -NH₂, etc.) en la superficie de los CQDs pueden trabajar como sitio de coordinación activa con iones de metales de transición¹⁶³. Los CQDs dopados con heteroátomos con múltiples componentes pueden mejorar aún más el rendimiento electrocatalítico al promover la transferencia de electrones a través de interacciones internas. En particular, los CQDs híbridos con otros compuestos inorgánicos, como hidróxidos dobles en capas (LDH), sulfuros metálicos y fosfuros metálicos, etc. pueden utilizarse como electrocatalizadores eficientes para ORR, OER y HER, etc. Las diferentes aplicaciones de los CQDs en la electroquímica se pueden clasificar por las siguientes razones: (1) la accesibilidad barata y fácil de los CQDs en comparación con los metales preciosos de última generación; (2) la conductividad electrónica mejorada de los híbridos derivados de CQDs; (3) sitios de reacción catalítica más activos proporcionados por CQDs; (4) transferencia de carga favorable durante el proceso electrocatalítico, y (5) estabilidad mejorada de la estructura después de la unión con CQDs¹⁶⁶. Los CQDs constituyen una clase importante de nanoestructuras de carbono debido a sus buenas propiedades de fotoluminiscencia, alta estabilidad sin fotoblanqueo y baja toxicidad en comparación con otros puntos cuánticos. Los CQDs poseen un área de superficie grande y una actividad catalítica eficiente, lo que indica que puede ser un material ideal del electrodo con aplicaciones prometedoras en electroquímica.

2.10 Justificación del proyecto

La degradación de fármacos por métodos novedosos como los procesos de oxidación avanzada, en particular por métodos electroquímicos han demostrado ser eficientes en el tratamiento de este tipo de compuestos, se sabe que los procesos electroquímicos dependen del tipo, el material y la estabilidad del electrodo, el cual varía en función del medio en el que se realiza el proceso, ya sea ácido o base, o como solución orgánica o

acuosa. Por lo tanto, la evaluación de la superficie de los electrodos en diferentes medios es importante. La estabilidad de los electrodos se puede mejorar mediante recubrimiento orgánicos (inhibidores de corrosión), utilizando diferentes técnicas electroquímicas como polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica, a partir de estos datos se pueden obtener diagramas de Niquist y Bode. Así mismo, se pueden utilizar recubrimientos para prevenir la oxidación (corrosión) de los electrodos. Con base en esta información, el presente trabajo busca evaluar el rendimiento electroquímico de electrodos de acero al carbono mediante recubrimientos orgánicos, utilizando tres compuestos orgánicos: ciclam, ciclam-diona y un líquido iónico a base benzimidazol, de los que se obtuvo una eficiencia de inhibición de la corrosión del 83 %, 86 % y 93 %, respectivamente. Estos resultados muestran una consistencia de la relación entre la concentración y el porcentaje de inhibición, mostrando la eficiencia del recubrimiento sobre el electrodo con buena estabilidad y corriente de polarización. Por otra parte, un electrodo de trabajo fue modificado con diferentes materiales, utilizando electrodos de pasta de carbono (CPE), el cual tiene un área superficial superior a la de electrodos comerciales de grafito, sin embargo, para mejorar la estabilidad del electrodo la cual está relacionado con la sensibilidad a la transferencia de electrones, CPE se han modificado con Ag, Au y Ag/Au NPs. Estos electrodos se caracterizaron y evaluaron por diferentes técnicas electroquímicas como CV, DPV y SWV mostrando un buen rendimiento electroquímico. Los electrodos modificados se compararon con electrodos de CPE no modificados, los resultados de estos estudios muestran que el área superficial de los CPE modificados se aumenta exponencialmente y la eficiencia de transferencia de electrones fue mayor en comparación con los electrodos no modificados. Estos electrodos fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos X, SEM, EDS y TEM; siendo consistentes con las técnicas electroquímicas. Así mismo, CPE fueron modificados con ZnO-CQDs siendo corroborado y caracterizado por estudios electroquímicos. Los nuevos electrodos de CPE modificados con NPs metálicas se aplicaron en la detección de TMP en muestras de agua y muestras de orina humana, teniendo una alta eficacia de detección incluso en muestras complejas. Así mismo, electrodos CPE modificados con ZnO-CDQs fueron aplicados en la detección de dopamina y ácido úrico en muestras de orina humana de manera simultánea. Los resultados muestran una buena estabilidad y eficiencia de estos nuevos electrodos en la oxidación de fármacos o moléculas biológicas por medio de la modificación de electrodos de trabajo con nanomateriales.

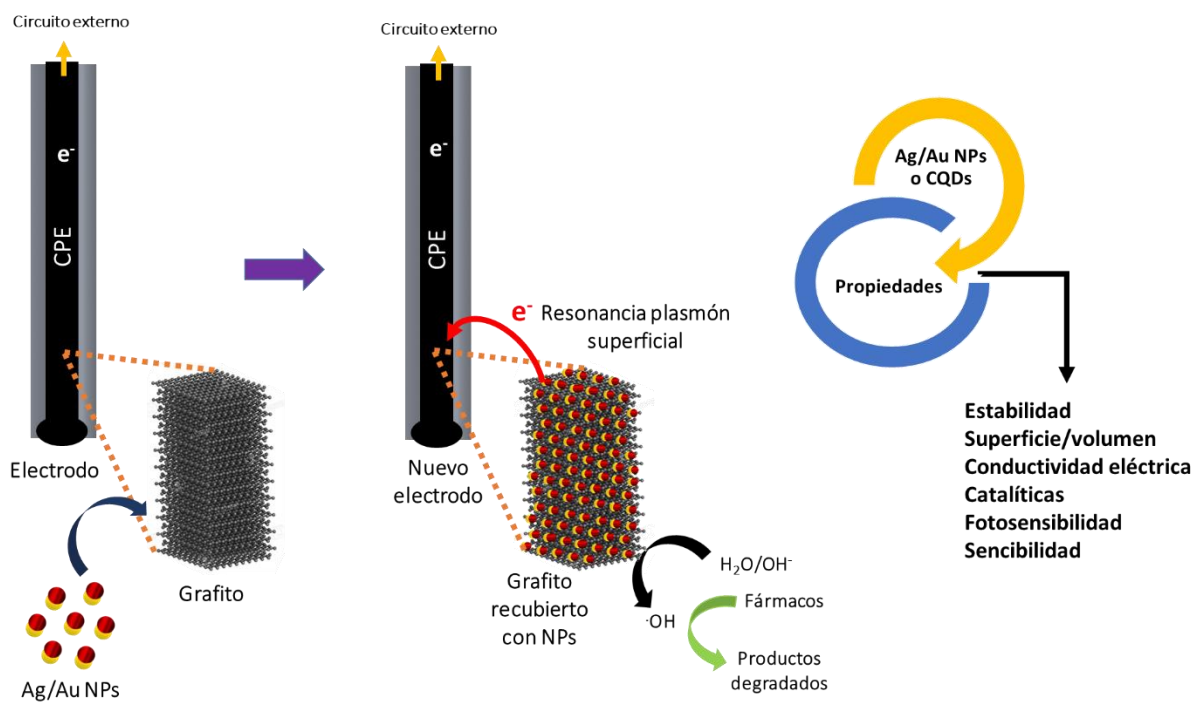


Figura 29. Representación esquemática de la presente investigación.

3. OBJETIVO GENERAL

Diseñar, fabricar y estudiar la estabilidad de un sistema de nuevos electrodos de carbono para la detección y degradación de compuestos tóxicos en el agua.

3.1 Objetivos específicos

- Estudiar sistemáticamente el comportamiento de diferentes moléculas orgánicas en la superficie de un electrodo de acero al carbono y analizar su estabilidad mediante técnicas electroquímicas.
- Diseñar y fabricar electrodos de pasta de carbono recubiertos con nanopartículas de Ag, Au, Ag/Au y ZnO-CQDs para la electro-oxidación de compuestos como trimetoprim, dopamina y ácido úrico en muestras ambientales y biológicas.
- Caracterizar y analizar los electrodos de pasta de carbono fabricados mediante técnicas de XRD, EDS, TEM y SEM para detectar y degradar contaminantes tóxicos en el agua.
- Evaluar la eficiencia de los electrodos de pasta de carbono fabricados mediante técnicas electroanalíticas como voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de pulso diferencial (DPV) y voltamperometría de onda cuadrada (SWV), analizando su rendimiento electroquímico.
- Evaluar el efecto sinérgico de los nanomateriales metálicos en la superficie de los electrodos de pasta de carbono mediante la electro-oxidación de trimetoprim, dopamina y ácido úrico en muestra reales.

4. HIPÓTESIS

Si desarrollamos un nuevo sistema de electrodos, teniendo como base electrodos de carbono modificados con nanopartículas metálicas, estas tendrán un efecto sinérgico en la superficie de los electrodos favorecido por la resonancia de plasmón superficial. Entonces, este nuevo sistema de electrodos puede ser aplicado en la detección eficiente de compuestos farmacéuticos y moléculas biológicas en el ambiente.

Materiales y reactivos

Durante el desarrollo de la presente investigación se utilizaron diversos materiales y reactivos que fueron adquiridos de diferentes proveedores. Los compuestos orgánicos utilizados para evaluar la estabilidad de electrodos de acero al carbono como inhibidores de corrosión fueron 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (**Cy**) y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-5,7-diona (**Cy-D**) benzimidazol, imidazol los cuales se adquirieron de Sigma Aldrich, así mismo el líquido iónico (*N,N'*-bis(metil carboxílico) catión benzimidazolio) se sintetizó como previamente fue reportado¹⁰⁵. Para la síntesis de NPs metálicas se utilizaron precursores de AgNO₃, HAuCl₄, Zn(CH₃COO)₂· 2H₂O que también fueron adquiridos de Sigma Aldrich así como los estándares de los analitos en estudio (trimetoprim, dopamina y ácido úrico).

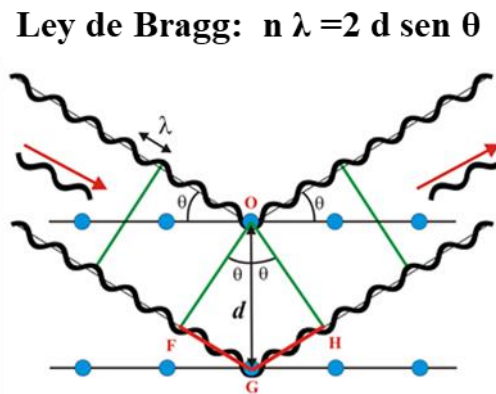
Técnicas analíticas empleadas

Para la caracterización y evaluación de los electrodos utilizados en esta investigación se utilizaron diferentes técnicas analíticas y electroquímicas que permitieron entender su funcionamiento estructural, superficial y electroquímico, en sentido, a continuación, se hace una descripción de cada una de las técnicas empleadas en esta investigación.

Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X en polvo (XRD) es una técnica analítica rápida que se utiliza principalmente para la identificación de fase de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de la celda unitaria. El material analizado se muele y se homogeneiza para determinar la composición promedio aparente. La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina (**Figura 30**). Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, que son filtrados y colimados para producir la radiación monocromática y concentrarlos, después son dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones cumplen la Ley de Bragg ($n \lambda = 2 d \sin \theta$). Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado de la red en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados se detectan, procesan y cuentan. Al escanear la muestra a través de un rango de ángulos 2θ , todas las posibles direcciones de difracción de la red deben alcanzarse debido a la orientación aleatoria del material en polvo. La conversión de los picos de difracción a espacios d

permite la identificación del material porque cada material tiene un conjunto de espacios d únicos. Por lo general, esto se logra mediante la comparación de espacios d con patrones de referencia estándar. Estos rayos X se dirigen a la muestra y se recogen los rayos difractados. Un componente clave de toda difracción es el ángulo entre los rayos incidente y difractado. Más allá de esto, la difracción de polvo y monocristal varía en la instrumentación.



Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones muestra-electrón revelan información sobre la muestra, incluida la morfología externa (textura), la composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra (**Figura 31**). En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y se genera una imagen bidimensional que muestra variaciones espaciales en estas propiedades. Las áreas que van desde aproximadamente 1 cm a 5 micras de ancho se pueden visualizar en un modo de escaneo usando técnicas SEM convencionales (ampliación que va desde 20X hasta aproximadamente 30,000X, resolución espacial de 50 a 100 nm). SEM también es capaz de realizar análisis de ubicaciones de puntos seleccionados en la muestra; este enfoque es especialmente útil en la determinación cualitativa o semicuantitativa de composiciones químicas (usando EDS), estructura cristalina y orientaciones de cristal (usando EBSD). Los electrones acelerados en un SEM transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por las interacciones de los electrones con la muestra, cuando los electrones incidentes se desaceleran en la muestra

sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes SEM), electrones retrodispersados (BSE), electrones retrodispersados difractados (EBSD que se usan para determinar estructuras cristalinas y orientación de materiales), fotones (característicos de rayos X que se usan para análisis elemental), luz visible (catodoluminiscencia) y calor. Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados se utilizan comúnmente para obtener imágenes de las muestras: los electrones secundarios son utilizados para mostrar la morfología y la topografía de las muestras y los electrones retrodispersados son utilizados para ilustrar los contrastes en la composición de las muestras multifásicas. El análisis SEM se considera "no destructivo"; es decir, los rayos X generados por interacciones de electrones no conducen a la pérdida de volumen de la muestra, por lo que es posible analizar los mismos materiales repetidamente.

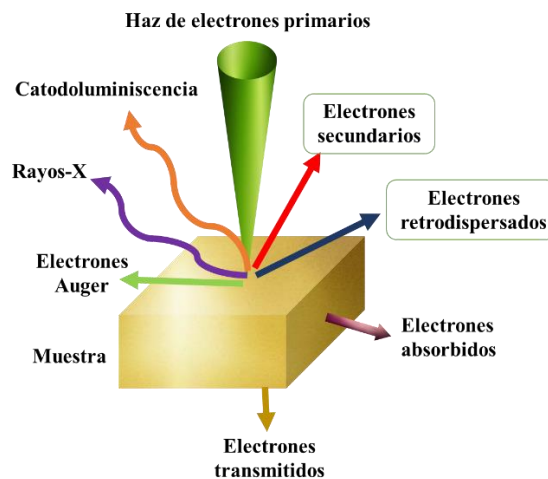


Figura 31. Representación gráfica de la interacción entre electrones y muestra para la formación de imágenes SEM.

Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS)

El análisis EDS, asociado a un SEM, consiste en irradiar una muestra con un haz de electrones. La emisión que surge del retorno al equilibrio es una emisión de rayos X. Por lo tanto, se puede extraer cualquier electrón del corazón electrónico o de las capas de valencia, cuya energía de enlace sea menor que la del electrón incidente. Identifica el tipo de átomo y su dosificación en la muestra (**Figura 32**). La detección y determinación se puede realizar sobre elementos de igual o mayor masa que el boro (B). La resolución espacial y la profundidad de análisis oscilan entre 100 nm y 1 μm según el tipo de material y el voltaje de aceleración que se elija (punto de forma gaussiana). Se pueden obtener tres tipos de medidas: mapeo X de un área a específica, líneas de perfil y el espectro de energía

convencional EDS. Estas características proporcionan información de la composición fundamental de una amplia variedad de materiales. La forma en que funciona el análisis EDS se basa en la incidencia de un haz de electrones en la capa interna de un átomo, sacando un electrón de la capa y dejando un hueco de electrones con carga positiva. Cuando el electrón se desplaza, atrae otro electrón de una capa externa para llenar la vacante. A medida que el electrón se mueve desde la capa externa del átomo de mayor energía a la interna de menor energía, esta diferencia de energía puede liberarse en forma de rayos X. La energía de esta radiografía es única para el elemento específico y la transición.

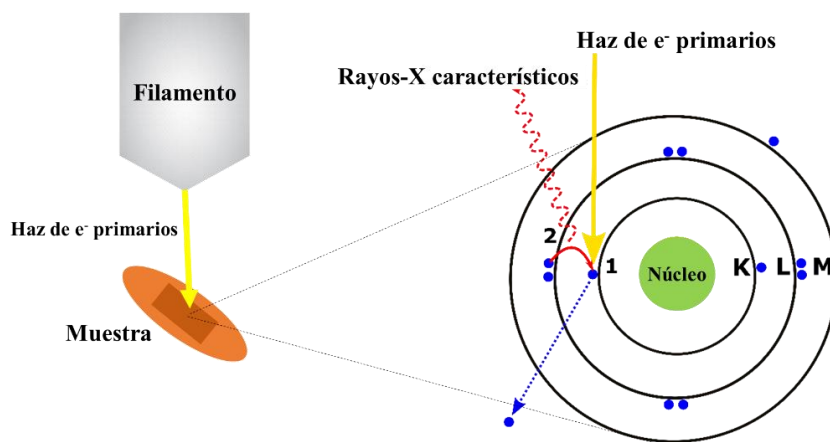


Figura 32. Representación gráfica del principio de EDS.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica para obtener imágenes de la estructura interna de los sólidos utilizando un haz de electrones de alta energía transmitidos a través del sólido. Los electrones transmitidos y/o difractados que salen de la muestra pasan a través de otras lentes y forman una imagen de ella (**Figura 33**). Esto permite llevar a cabo la investigación de la morfología y la estructura de la muestra a escala nanométrica. Además, las señales secundarias que emergen de la muestra como consecuencia de su interacción con el haz de electrones pueden utilizarse para obtener información sobre su composición, también en este caso, hasta la escala nanométrica. La característica distintiva de TEM es su capacidad para formar imágenes de arreglos atómicos en regiones localizadas dentro de los materiales. Proporciona una vista de la microestructura, es decir, las variaciones en la estructura de una región a otra y las interfaces entre ellas. TEM juega un papel crítico siempre que las propiedades macroscópicas estén controladas o influenciadas por defectos o interfaces. El papel único

del TEM surge porque los electrones son partículas cargadas y, por lo tanto, a diferencia de los rayos X o los neutrones, pueden ser acelerados y enfocados con precisión por campos electromagnéticos. Los haces dispersos pueden ser recogidos por una lente y reenfocados para formar una verdadera imagen espacial real a la manera de un microscopio óptico, donde cada punto de la imagen corresponde a un punto específico del objeto. Los electrones también interactúan mucho más fuertemente con la materia y la difracción de electrones se puede realizar en materiales de dimensiones nanométricas. Para voltajes de aceleración de 100 a 1000 kV, la longitud de onda del electrón varía de 0,004 a 0,001 nm, órdenes de magnitud más bajos que los espacios atómicos en los materiales.

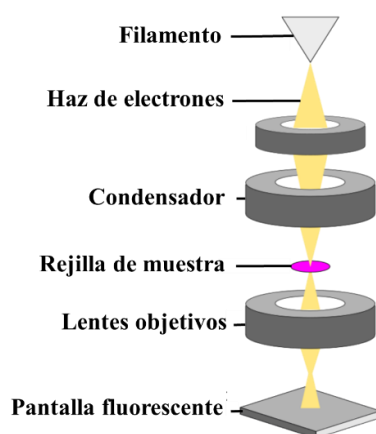


Figura 33. Representación gráfica de la interacción entre electrones y muestra para la formación de imágenes TEM

Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica cuantitativa para medir la composición elemental de la superficie de un material y también determina los estados de unión de los elementos. XPS se usa de forma rutinaria para revelar información sobre la composición elemental, la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de los elementos dentro de un material. El análisis XPS se puede obtener irradiando una muestra con rayos X y midiendo la energía cinética de los electrones que se emiten desde los 1 a 10 nm superiores del material que se está investigando (**Figura 34**). Los átomos de la superficie tienen picos característicos en el espectro XPS. La energía y la intensidad de estos picos permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos superficiales presentes (excepto el hidrógeno). La sensibilidad de la superficie de XPS lo convierte en una herramienta valiosa en el estudio de los electrodos

de pasta carbona por la presencia de grafito, ya que puede proporcionar información cuantitativa como el número de capas, e identificación de compuestos presentes en la superficie de las pastas.

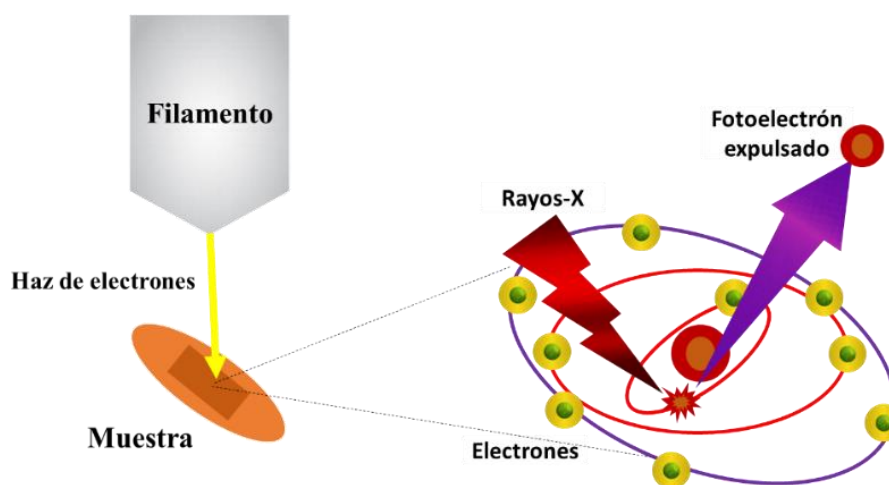


Figura 34. Representación gráfica del principio de XPS.

Técnicas electroanalíticas empleadas

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ha surgido recientemente como una herramienta de investigación para estudiar la corrosión y las estrategias de control de la corrosión, especialmente de los inhibidores de la corrosión y los recubrimientos orgánicos. El concepto de "impedancia" es análogo a la resistencia, pero permite la descripción de circuitos complejos que tienen relación de corriente-potencial no lineal, como las que exhiben capacitancia, inductancia o difusión de masa. EIS aprovecha este concepto al relacionar los elementos teóricos del circuito con los procesos electroquímicos reales que ocurren en un material y permitir el ajuste de los datos de corriente, potencial y frecuencia a los modelos de circuitos equivalentes. Los datos de EIS se generan aplicando un potencial de corriente alterna a un dispositivo electrónico, midiendo la respuesta de corriente alterna y registrando el cambio de fase y los cambios de amplitud en un rango de frecuencias aplicadas. La respuesta de corriente en un rango de frecuencias permite la separación de procesos que ocurren en diferentes escalas de tiempo. Esta es una ventaja clave de EIS que lo convierte en una herramienta adecuada para estudiar la difusión de moléculas orgánicas en la superficie de electrodos. Para entender la EIS, es importante entender el concepto de resistencia eléctrica a través de la ley de Ohm:

$$R = \frac{E}{i} \quad \text{Ec. 10}$$

E = potencial; i = corriente que fluye en el sistema y R = resistencia eléctrica.

Donde la resistencia eléctrica representa la oposición a la corriente que circula por un circuito eléctrico. Cuanto mayor sea R, menos corriente fluirá a través de la resistencia a un potencial dado. Esta descripción de la resistencia a través de la ley de Ohm se aplica específicamente a la corriente directa, donde se aplica una tensión o corriente estática a través de una resistencia. La impedancia, por el contrario, es una medida de la resistencia que experimenta un circuito relacionada con el paso de una corriente eléctrica alterna (CA). En un sistema de CA, la señal aplicada ya no es estática, sino que oscila como una onda sinusoidal a una frecuencia dada. La ecuación de la impedancia es análoga a la ley de Ohm; sin embargo, en lugar de usar R para resistencia se utiliza Z para impedancia (Ec. 11).

$$Z (\Omega) = \frac{E_{\omega}(V)}{i_{\omega}(A)} \quad \text{Ec. 11}$$

La impedancia Z es proporcional al potencial y dependiente de la frecuencia (E_{ω}) y la corriente dependiente de la frecuencia (i_{ω}) donde ω es la frecuencia angular de una onda sinusoidal oscilante. La definición de impedancia proviene de los circuitos eléctricos y, como resultado, el potencial eléctrico es la energía por unidad de carga ganada o perdida cuando la corriente se mueve desde un punto de referencia conocido. En un experimento EIS, un potencióstato aplica una señal de potencial sinusoidal (o corriente) a un sistema electroquímico y la señal de corriente (o potencial) resultante se registra y analiza (**Figura 35**)

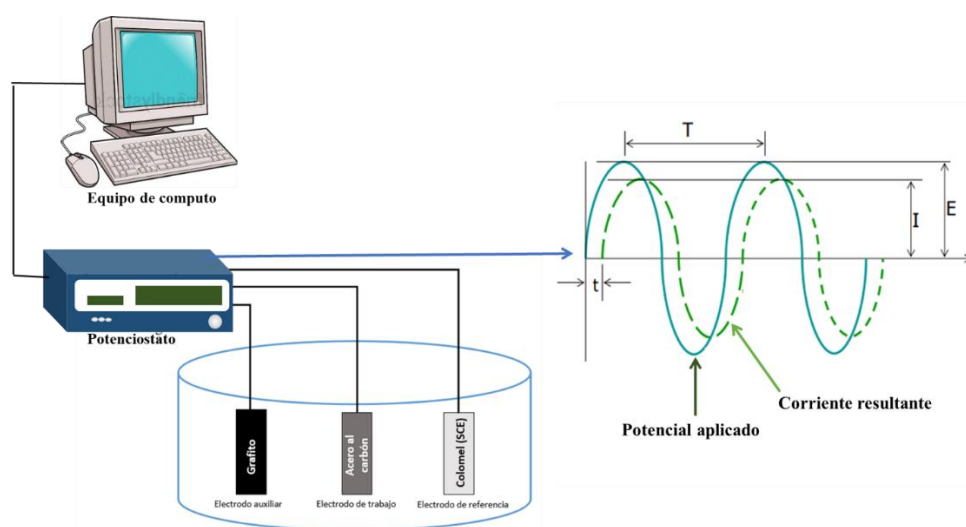


Figura 35. Representación esquemática del principio de EIS.

Si la señal aplicada es un potencial, la señal medida será la corriente que se denomina "EIS potencioestático". Cuando la señal aplicada es una corriente, la señal medida será potencial y se denomina "EIS galvanostático". Para el caso de EIS potencioestática, se aplica un potencial con la forma que se muestra en la Ec. 12.

$$E_t = E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad \text{Ec. 12}$$

E_0 = amplitud de la onda sinusoidal potencial; ω = frecuencia angular; t = tiempo y ωt = fase de la forma de onda.

La frecuencia angular (ω) es una medida de cuántos ciclos por unidad de tiempo oscila la señal. La amplitud (E_0) es una medida del tamaño de la señal potencial o actual. En el experimento se puede controlar la frecuencia y amplitud de la señal potencial de entrada con un potencioestato o analizador de respuesta de frecuencia. La señal de corriente de salida medida $i(t)$ tiene la misma frecuencia que la señal de entrada, pero su fase puede cambiar en una cantidad finita, conocida como cambio de fase o ángulo de fase (Φ). La amplitud de corriente de salida medida (i_0) variará con la impedancia del sistema electroquímico a una frecuencia dada.

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \Phi) \quad \text{Ec. 13}$$

La impedancia Z , del sistema es una cantidad compleja con una magnitud y un cambio de fase que depende de la frecuencia de la señal. Por lo tanto, al variar la frecuencia de la señal aplicada se puede obtener la impedancia del sistema en función de la frecuencia. La impedancia es una cantidad compleja y se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como en polares. En coordenadas polares la impedancia de los datos es representada por:

$$Z = |Z|e^{j\varphi} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde $|Z|$ es la magnitud de la impedancia y φ es el cambio de fase. En coordenadas cartesianas la impedancia viene dada por:

$$Z = Z' - j \cdot Z'' \quad \text{Ec. 14}$$

Donde Z' es la parte real de la impedancia, Z'' es la parte imaginaria y $j = \sqrt{-1}$.

Los valores de impedancia imaginaria en un diagrama de Nyquist se invierten comúnmente como se muestra en la **Figura 36**. Alternativamente, el eje Z'' a veces se muestra en orden numérico inverso debido al hecho de que casi todos los valores de Z''

son normalmente menores que cero y es más conveniente ver formas y patrones principalmente en el primer cuadrante de un gráfico cartesiano. Otra convención aplicada a los diagramas de Nyquist es la ortonormalidad u ortogonalidad, que se refiere al uso de una proporción de 1:1 para la escala visual de los ejes x e y. Los diagramas de Nyquist son la forma más común de mostrar datos de impedancia, da una rápida visión general de los datos y es posible hacer algunas interpretaciones cualitativas. En un diagrama de Nyquist, el eje real debe ser igual al eje imaginario para no distorsionar la forma de la curva. La forma de la curva permite hacer interpretaciones cualitativas de los datos, los puntos más bajos a la izquierda en un diagrama de Nyquist corresponden a las frecuencias más altas, y los datos a la derecha de gráfico corresponden frecuencias altas. Por otra parte, los diagramas de Bode permiten determinar fácilmente los valores de frecuencia, en comparación con los diagramas de Nyquist en los que no se representan los valores de frecuencia, una forma de superar este problema es etiquetar las frecuencias en la curva.

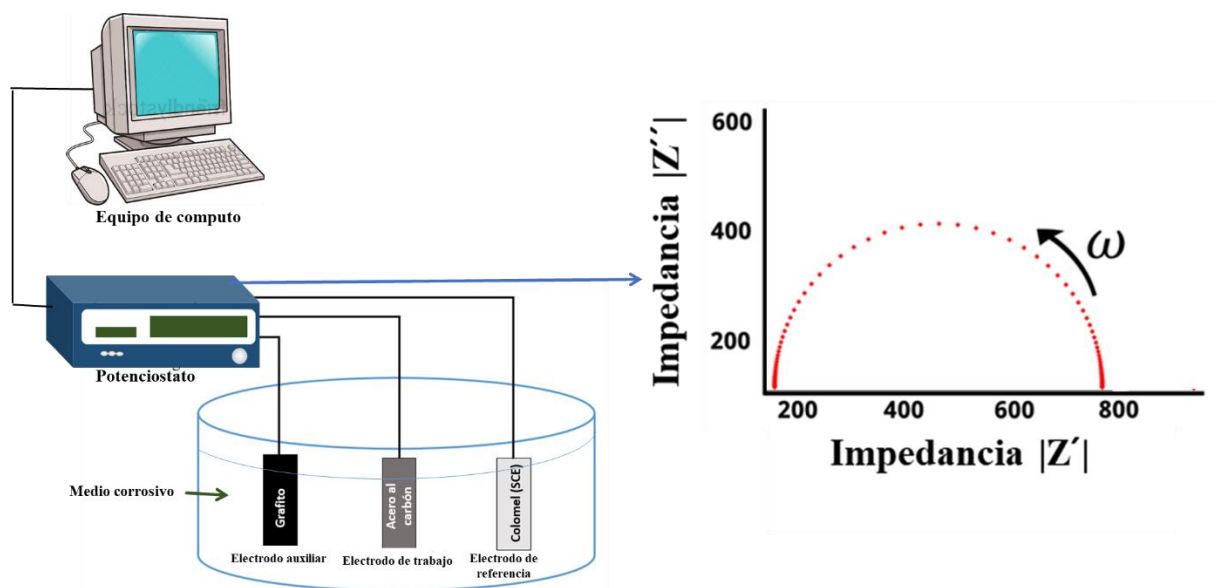


Figura 36. Representación esquemática de un diagrama de Nyquist.

Polarización y extrapolación de Tafel

La curva de polarización es la técnica de diagnóstico in situ fundamental y estándar para evaluar el funcionamiento de inhibidores de corrosión. Es un gráfico de potencial versus densidad de corriente y se registra en estado estacionario o en condiciones dinámicas. La curva de polarización en estado estacionario se obtiene midiendo los cambios de tensión con la densidad de corriente o registrando la variación de la densidad de corriente con respecto a la tensión. Las curvas de polarización dinámica se registran utilizando un barrido de corriente rápido. La medición de polarización potenciodinámica pertenece a

uno de los métodos electroquímicos de corriente directa más utilizados en las mediciones de corrosión, donde el potencial en un amplio rango se aplica en un electrodo de prueba, por lo que en la superficie del metal ocurre una reacción de oxidación o reducción predominante (dependiendo de la dirección de polarización) y como resultado, se genera una corriente. La presentación del potencial en función de la densidad de corriente (I) (o $\log I$) para cada punto medido da como resultado la obtención de la curva de polarización. La curva de polarización se puede utilizar para determinar el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión del metal en la condición dada (pendiente de Tafel). La ventaja de este método se refleja en la posibilidad de una detección de corrosión localizada, determinación fácil y rápida de la tasa de corrosión, eficiencia de la protección contra la corrosión.

La extrapolación de Tafel es uno de los métodos de polarización ampliamente utilizados para medir las tasas de corrosión, una técnica experimental más rápida en comparación con la estimación de pérdida de peso. El hecho de que se puedan describir numerosas reacciones involucradas en la corrosión usando la ecuación de Tafel hace factible, con base en la cinética electroquímica directa, representar la teoría del potencial mixto, prediciendo la velocidad y el potencial de corrosión de acuerdo con la cinética y la termodinámica de todas las reacciones que toman lugar sobre la superficie de un electrodo. En general, la cinética de Tafel es una explicación precisa de la cinética de la corrosión para condiciones en las que no se consideran las limitaciones del transporte de masa, porque las condiciones de corrosión generalmente se eliminan de los potenciales reversibles para todas las reacciones. Las reacciones anódicas y catódicas ocurrirán espontáneamente en la superficie del electrodo cuando un electrodo metálico se sumerge en un ambiente acuoso corrosivo, provocando la corrosión del electrodo. En esta situación, el potencial consecuente del electrodo y los potenciales reversibles o de equilibrio de cada reacción que tiene lugar en la superficie no serán iguales. La diferencia en el potencial reversible o de equilibrio para una reacción dada se denomina sobrevoltaje de transferencia de carga o sobrevoltaje de activación, η , siempre que las concentraciones de los reactivos y productos en la superficie del electrodo sean similares a las de la solución a granel.

Se entiende por el hecho de que la velocidad a la que tiene lugar la transferencia de carga, en la interfase electrodo-electrolito, no es significativamente rápida. Debe notarse que cuando la tasa de transporte de masa es más rápida que la de transferencia de carga, la

concentración en la superficie del electrodo y la del volumen son iguales. Para reacciones anódicas y catódicas separadas, cuando ocurre un valor suficientemente grande de polarización anódica del potencial reversible (sobrepotencial $\eta_a > 50$ mV), la densidad de corriente neta se puede calcular mediante la ecuación de Tafel,

$$\eta_a = \frac{\beta_a \log i_a}{i_0} \quad \text{Ec. 14}$$

$$\eta_c = \frac{\beta_c \log i_c}{i_0} \quad \text{Ec. 15}$$

donde β_a y β_c , conocidas como pendientes de Tafel, vienen dadas por:

$$\beta_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{Ec. 16}$$

Las pendientes anódica y catódica serán iguales si α es igual a 0,5 (igual proporcional de energía eléctrica para favorecer la reacción directa y suprimir la inversa). Se puede dibujar un gráfico, conocido como diagrama de Tafel, que representa la relación entre el sobrepotencial y la densidad de corriente logarítmica. Entonces, se puede utilizar para encontrar los valores de la pendiente de Tafel, la densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión utilizando el enfoque de extrapolación. Cabe señalar que cuando no solo la densidad de corriente sino también la sobretensión son lo suficientemente altas, se puede observar la relación de Tafel. La extrapolación de la parte lineal de la curva a E_{corr} se utiliza para obtener la densidad de corriente de corrosión, como se muestra en la **Figura 37**. Suponiendo una corrosión uniforme, la ley de Faraday se puede utilizar para convertir la densidad de la corrosión en la tasa de penetración o pérdida de peso. Usando esta técnica, es factible no solo medir velocidades de corrosión apreciablemente bajas, sino también realizar un monitoreo continuo del sistema bajo investigación.

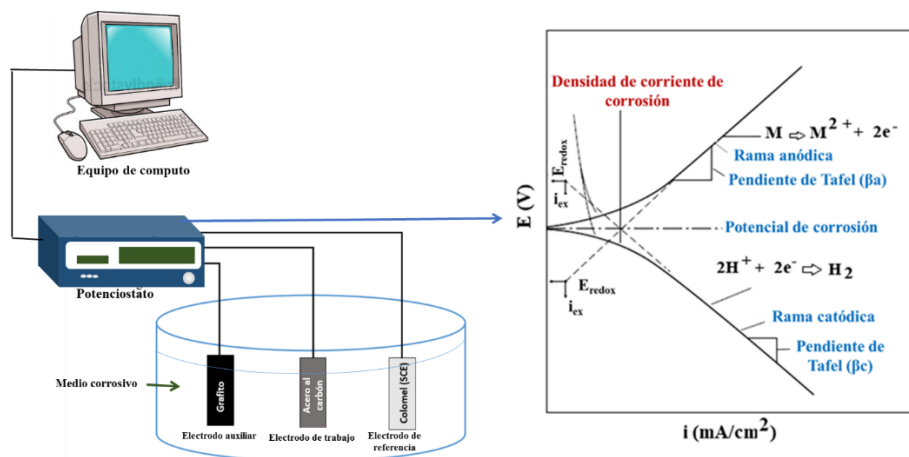


Figura 37. Representación esquemática de un gráfico de Tafel.

Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica para medir la respuesta de una solución redox en un barrido de potencial ciclado entre dos o más valores establecidos. Es un método útil para determinar rápidamente información sobre la termodinámica de los procesos redox, los niveles de energía del analito y la cinética de las reacciones de transferencia electrónica. CV es la prueba electroquímica básica para evaluar el rendimiento de electrodos, la corriente se registra haciendo un barrido del potencial de un lado a otro (de positivo a negativo y de negativo a positivo) entre límites elegidos. La información obtenida de CV se puede utilizar para conocer el comportamiento electroquímico del material de los electrodos. El análisis gráfico de un voltamograma cíclico que da los picos redox, estos son picos de reducción y oxidación del material, que predicen el comportamiento capacitivo del electrodo. Por lo tanto, se puede encontrar el potencial al que el material se oxida y se reduce. La exploración directa, proporciona una señal de rampa positiva (con pendiente positiva), mientras que el potencial cambia después del primer medio ciclo, seguido de una rampa negativa, que invierte la naturaleza del voltamograma cíclico para la segunda mitad. A medida que el sistema intenta alcanzar el estado de equilibrio con la ayuda de reacciones redox, este vuelve a la misma posición donde comenzó. Sigue un patrón cíclico, en el que el patrón da información sobre los cambios por los que ha pasado el sistema. Al analizar adecuadamente la curva CV, se pueden sacar muchas conclusiones importantes con respecto al material y sus propiedades (como la naturaleza capacitiva, etc.) junto con el comportamiento del sistema (reversible, irreversible o cuasirreversible). La pendiente de la señal de rampa expresada en voltios por unidad de tiempo se denomina velocidad de barrido. El rango de esta velocidad de barrido puede ser desde unas pocas fracciones de milivoltios por segundo hasta varios cientos de voltios por segundo. La velocidad de barrido del sistema puede variar para tener una idea clara del funcionamiento electroquímico del sistema. Por eso, la velocidad de barrido juega un papel crucial en el comportamiento voltamperométrico de la muestra a probar. Según la velocidad de barrido, se pueden esperar algunos cambios en las corrientes máximas de oxidación y reducción junto con los potenciales máximos. Además, si la corriente máxima (corriente faradaica) aumenta con el aumento de la velocidad de barrido, entonces representa una buena capacidad de velocidad junto con un mejor comportamiento pseudocapacitivo del material del electrodo. Una mayor velocidad de barrido da como resultado un mayor

número de reacciones redox debido a la presencia de especies electroactivas en la superficie del electrodo (electrodo de trabajo). Sin embargo, para una velocidad de barrido más lenta, existe la posibilidad de perder el pico (ya sea el pico de barrido directo o inverso) debido al tiempo suficiente disponible para que los productos de la reducción u oxidación participen en un proceso químico de reacción cuyos productos pueden no ser electroactivos.

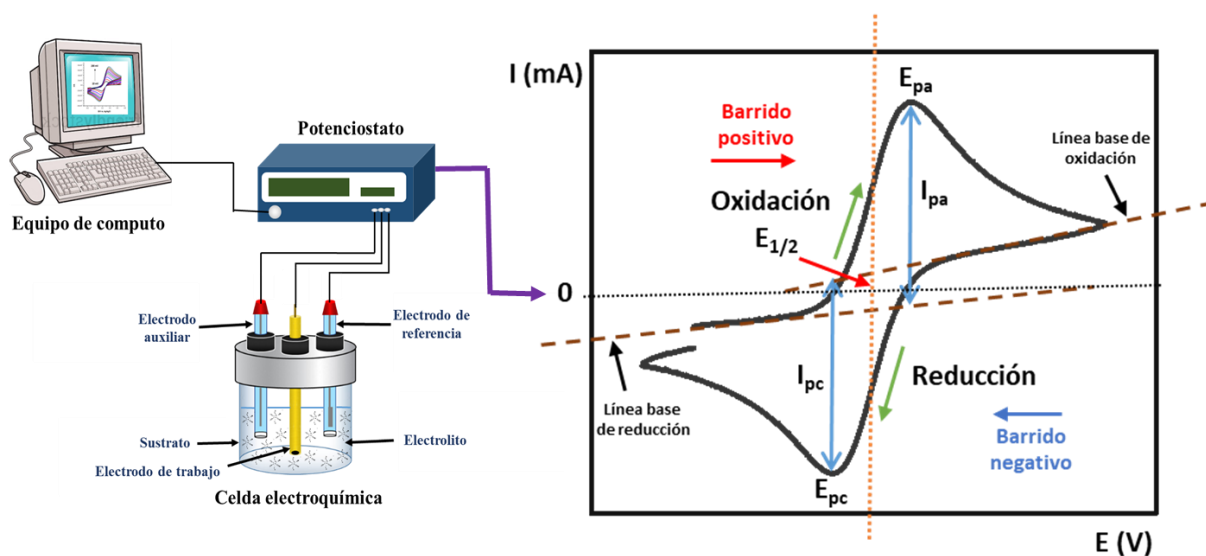


Figura 38. Representación gráfica del principio de CV en un sistema reversible.

En el voltamograma cíclico que se muestra en la Figura x, inicialmente, el potencial no es suficiente para oxidar el analito y a medida que el potencial se incrementa, se alcanza el inicio de la oxidación y la corriente aumenta exponencialmente, a medida que el analito se oxida en la superficie del electrodo de trabajo. Para un proceso reversible, inicialmente la corriente sube como si no hubiera cambio en la concentración de oxidante. La corriente está dictada por la velocidad de difusión del oxidante en el electrodo y la proporción convertida a la forma reducida de acuerdo con la ecuación de Nernst. Gradualmente, a medida que continúa el barrido, se agota más oxidante y el gradiente de concentración se ajusta a esto. Es este cambio se observa un pico en el voltamograma, donde la disminución de la corriente por el agotamiento del oxidante supera el aumento por cambiar la proporción de oxidante oxidado en el electrodo. La corriente alcanza el pico máximo (corriente de pico anódico, i_{pa}) para la oxidación en el potencial pico anódico (E_{pa}). Los potenciales más positivos provocan un aumento en la corriente que se compensa con un flujo decreciente de analito desde una distancia cada vez mayor de la superficie del electrodo (**Figura 38**). Desde este punto, la corriente está limitada por el transporte de masa del analito desde la mayor concentración hasta la interfase de la doble capa difusa,

que es lento en la escala de tiempo electroquímica. Esto da como resultado una disminución en la corriente a medida que el potencial de barrido es más positivo y se alcanza un estado estacionario, donde un aumento de potencial ya no tiene efecto en el sistema. La inversión del barrido a potenciales negativos (barrido reductivo) continúa oxidando el analito hasta que el potencial aplicado alcanza el valor en el que el analito oxidado que se ha acumulado en la superficie del electrodo puede volver a reducirse. El proceso de reducción refleja el de oxidación, solo que con una dirección de barrido opuesta y un pico catódico (i_{pc}) en el potencial de pico catódico (E_{pc}). Las corrientes máximas anódica y catódica deben ser de igual magnitud, pero con signo opuesto, siempre que el proceso sea reversible (y si el pico catódico se mide en relación con la línea de base después del pico anódico).

Voltamperometría de pulso diferencial (DPV)

La base de la técnica de voltamperometría de pulso diferencial (DPV) es medir las diferencias en la tasa de caída de la carga y la corriente Faradaica cuando se aplica un pulso de potencial. Durante el escaneo, aplica la corriente farádica en función del tiempo. El potencial se escanea con una serie de pulsos, mientras que la corriente se monitorea al principio y al final de cada uno. Cada pulso se fija en una pequeña amplitud y la corriente genera un voltamograma en forma de pico (**Figura 39**). En DPV, los pulsos cortos ($\tau = 10\text{--}100\text{ ms}$) con amplitud limitada ($\Delta E = 1\text{--}100\text{ mV}$) se superponen a una rampa de corriente directa que aumenta linealmente. La corriente se mide antes de la aplicación de un pulso (I_1) y al final del pulso (I_2). La primera corriente se atribuye a la rampa de corriente directa, mientras que la diferencia $I_2 - I_1$ refleja la corriente del pulso potencial.

Este procedimiento reduce efectivamente la corriente de fondo debido a la rampa de corriente directa y, por lo tanto, este procedimiento da como resultado una corriente Faradaica libre de la mayoría de las corrientes capacitivas siendo esta, su principal ventaja, lo que conduce a una alta sensibilidad. Los tamaños de pulsos cortos en DPV también conducen a picos voltamétricos más estrechos y, por lo tanto, DPV se usa a menudo para discriminar analitos que tienen potenciales de oxidación similares. Las técnicas de pulso, como DPV, son más sensibles que los métodos de barrido lineal porque se minimiza la corriente capacitiva. A su vez, CV se usa más comúnmente con fines exploratorios. Por lo tanto, en general, no es inusual en el desarrollo de sensores usar ambas técnicas porque CV proporciona información esencial, como la reversibilidad del

proceso y los tipos de procesos redox presentes en el análisis (matriz, analito y electrodo), mientras que las técnicas de pulso son utilizadas para determinaciones cuantitativas.

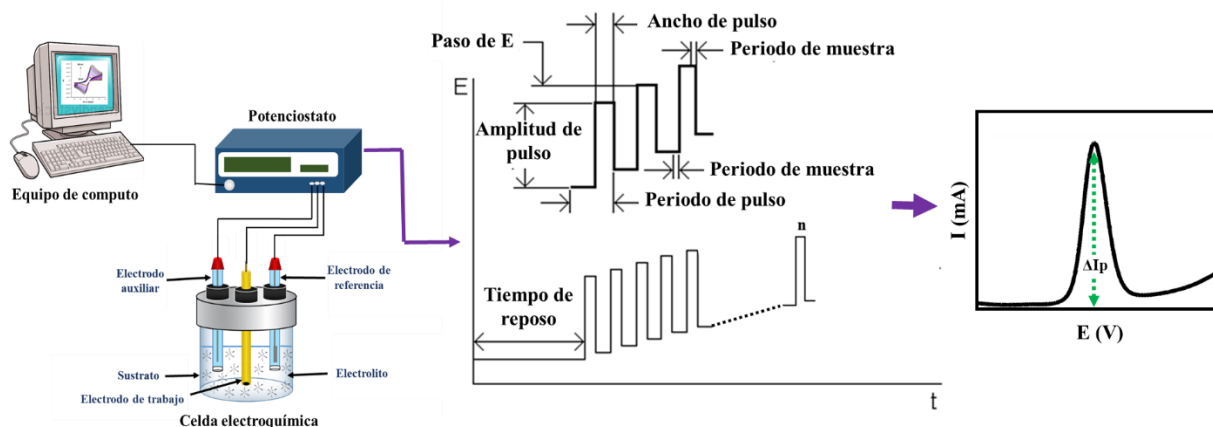


Figura 39. Representación esquemática del principio de DPV.

Voltamperometría de onda cuadrada (SWV)

La voltamperometría de onda cuadrada (SWV) es una de las técnicas de voltamperometría de pulso más rápidas y sensibles. Los límites de detección se pueden comparar con los de las técnicas cromatográficas y espectroscópicas. Además, el análisis de los parámetros característicos de esta técnica también permite la evaluación de la cinética y el mecanismo del proceso del electrodo en estudio. En SWV, la forma de la curva de corriente potencial se deriva de la aplicación de potenciales de altura ΔE (amplitud de pulso), que varían según un paso de potencial E (en mV) y τ duración (período). En la curva potencial-tiempo, el ancho del pulso ($\tau/2$) se denota por t , y la frecuencia de aplicación del pulso se denota por f y viene dada por $(1/t)$. Esta técnica ofrece una excelente sensibilidad y alto rechazo a las corrientes capacitivas. La señal de corriente es el resultado de una diferencia entre las corrientes medidas experimentalmente. La primera corriente se mide al final del pulso de onda cuadrada de avance (I_1), y la segunda se mide al final del pulso de onda cuadrada de retorno (I_2); la diferencia da como resultado un pico más grande porque ambas señales individuales tienen signos opuestos. Esto también se puede explicar de la siguiente manera, suponiendo que ocurre la siguiente reacción reversible en la superficie del electrodo:



En el paso de onda cuadrada directa, R se oxida a R_{Ox} dando lugar a una corriente positiva; esto supone que aumenta la concentración del producto de reacción O en la cercanía de

la superficie del electrodo. Durante el paso de onda cuadrada inversa, este producto de reacción O se reduce a su forma inicial, siendo R. Esto da como resultado una corriente negativa. La diferencia (ΔI) es una señal más alta que I_2 y I_1 individualmente, porque es la diferencia entre dos señales que son de signo opuesto. El voltamograma de onda cuadrada resultante muestra una forma diferencial con un pico máximo igual al potencial de media onda y ubicado en el mismo potencial pico de las señales individuales de la reacción de oxidación y reducción (**Figura 40**).

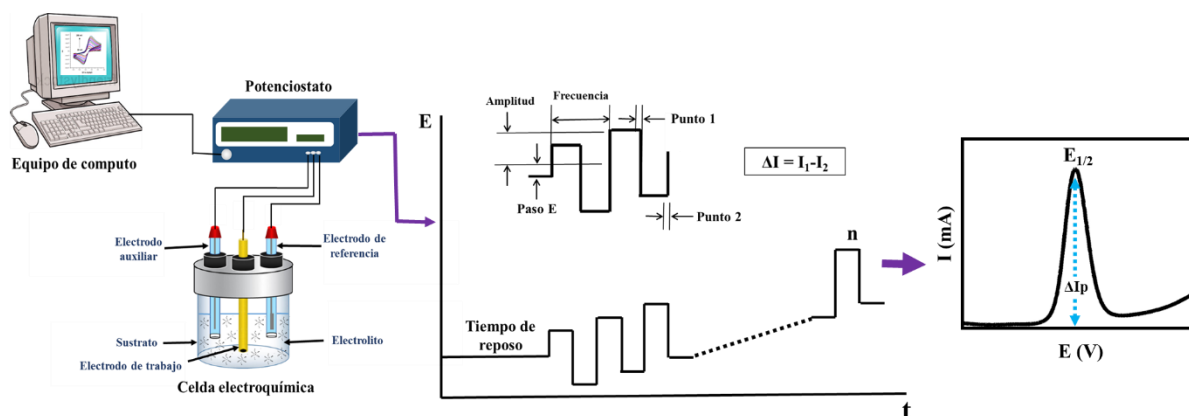


Figura 40. Representación esquemática del principio de SWV.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental de esta investigación se muestra en la **Figura 41** que fue diseñada para cumplir con los objetivos y metas planteadas, así mismo, su diseño y orden tiene la función de comprobar la hipótesis propuesta. Es importante mencionar que esta investigación se ha dividido en dos partes, en la primera parte se evaluó la estabilidad de electrodos de acero al carbono en un medio corrosivo, utilizando compuestos orgánicos para inhibir el proceso de oxidación (corrosión) de estos electrodos, realizando estudios electroquímicos y analíticos que permitieron determinar el rendimiento de estos compuestos como inhibidores de corrosión. En la segunda parte de la investigación, se fabricaron electrodos de pasta carbono (CPE) que fueron modificados con nanopartículas metálicas para mejorar su rendimiento electroquímico, estos nuevos electrodos fueron caracterizados mediante técnicas analíticas y electroquímicas para posteriormente utilizarlos en la electro-oxidación de compuestos farmacéuticos y moléculas biológicas.

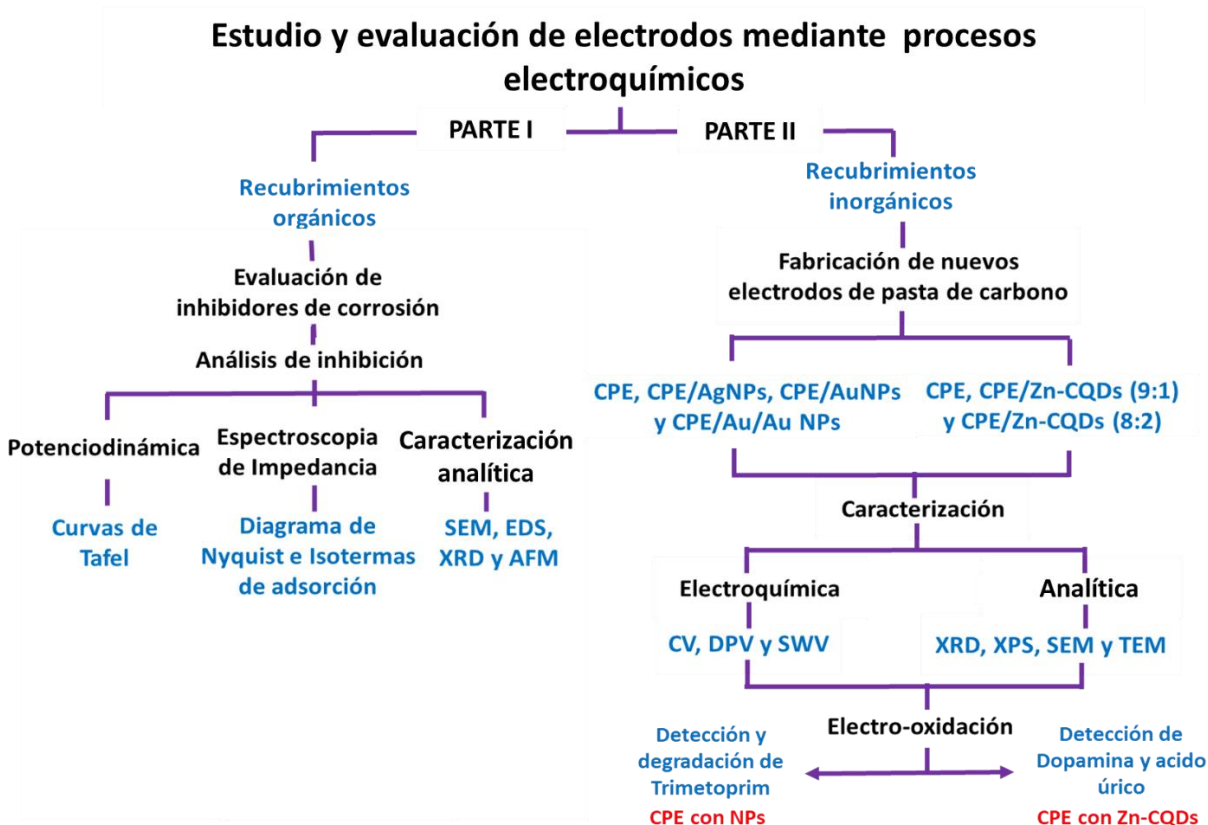


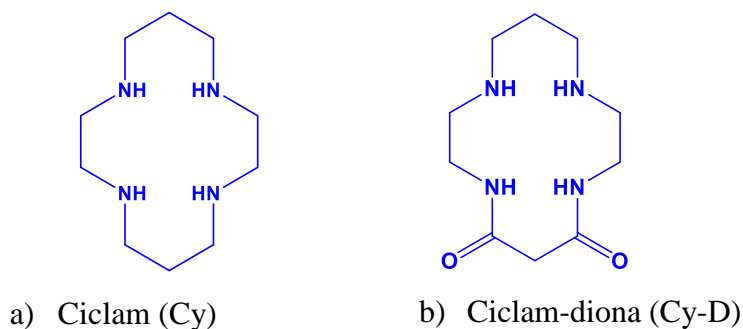
Figura 41. Diagrama de la metodología experimental seguida en este proyecto.

PARTE I

5.1.1 Estudios electroquímicos de inhibidores de la corrosión

Los estudios electroquímicos de inhibición de corrosión se realizaron en una celda electroquímica (1,0 L) donde se utilizó como electrodo de trabajo una placa de acero al carbono (AISI 1018, área de exposición: 0,16 cm²), como electrodo auxiliar se utilizó una varilla de grafito y un electrodo calomelano (SCE) como electrodo de referencia. El electrodo de trabajo se incrustó en una barra cilíndrica hecha de resina epoxi, y luego se pulió con papel SiC de grano 600, se lavó con agua destilada y luego con etanol, antes de ensamblarlo en la celda electroquímica. Toda la configuración de la celda electroquímica se conectó a un potenciostato/galvanostato (ACM Gill AC) controlado por una computadora y se utilizó el software suministrado por ACM. Los datos de polarización potenciodinámica se adquirieron y analizaron con EC-Lab V10.44, y los datos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) obtenidos se analizaron con el software ACM-v4.

Se evaluó el desempeño de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (**Cy**) y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-5,7-diona (**Cy-D**) (**Figura 42a-b**) como inhibidores de corrosión en medio ácido, mediante curvas de polarización de Tafel y EIS. Mediante técnicas SEM y AFM, se analizó el área superficial del electrodo. También se analizó la eficacia de inhibición de corrosión de un líquido iónico a base de bezimidazol (**LI**) y se comparó con sus precursores imidazol (**IMD**) y bencimidazol (**BMD**) (**Figura 42c-e**) mediante técnicas electroquímicas como EIS y potenciodinámicas; y se evaluó la superficie del electrodo mediante SEM, EDS y XRD. En la celda electroquímica se utilizó HCl (0.1 M) como medio corrosivo debido a su efectiva oxidación del electrodo de acero al carbono.



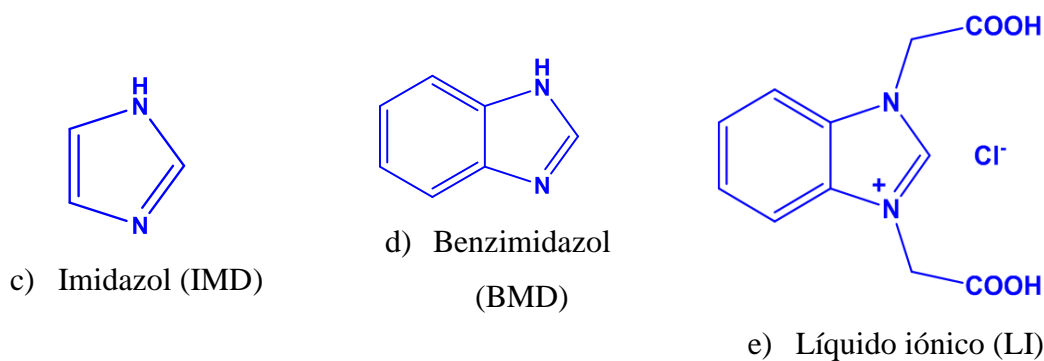


Figura 42. Estructura de los inhibidores: a) 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (**Cy**); b) 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-5,7-diona (**Cy-D**); c) imidazol (**IMD**); d) Benzimidazol (**BMD**); e) Líquido iónico (*N,N'*-bis(metil carboxílico) catión benzimidazolío).

Antes de cada experimento, las soluciones electroquímicas fueron purgadas durante 30 minutos con N₂ (99,95 %) para la desaireación y evitar la participación del oxígeno disuelto en el estudio. Los datos experimentales se recolectaron a un potencial de circuito abierto (E_{corr}) con respecto al electrodo de referencia (SCE) en condiciones estáticas a temperatura ambiente. Se trabajó en un rango de exploración E_{corr} a $-0,25$ V (SCE) para curvas catódicas y a $0,45$ V (SCE) para curvas anódicas. El barrido de potencial fue de 10^{-3} V/s. Se midió la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una frecuencia de perturbación pico a pico de 0.01 Hz a 10,000 para Cy y Cy-D; y de 0,1 Hz a 30.000 Hz para IMD, BMD y LI con un potencial aplicado de $\pm 0,01$ V. Los estudios de espectroscopia de impedancia y polarización electroquímica se realizaron a diferentes concentraciones de inhibidor, se realizaron tres experimentos independientes para determinar la consistencia de los datos. Las curvas de polarización potenciodinámicas (corrientes de polarización frente a potencial) se utilizaron para dibujar las curvas extrapolación de Tafel y se evaluó el rendimiento electroquímico de los inhibidores.

5.1.2 Caracterización analítica de electrodos de acero al carbono

Se utilizó difracción de rayos X en polvo (XRD) para analizar los electrodos antes y después del tratamiento con el medio de corrosivo, así como después de la inhibición de la corrosión por los compuestos orgánicos. De manera similar, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM equipado con Jeol-GSM 5900LV) para analizar la morfología del electrodo y un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS, resolución del microanalizador 61.0 eV, sección delgada de relación Cliff-Lorimer) instalado con el SEM y se empleó para ver la composición de los elementos en la

superficie del electrodo antes y después de la inhibición de la corrosión por los compuestos orgánicos.

Generalmente en los análisis de polarización de electrodos metálicos expuestos a un medio corrosivo, las corrientes anódicas y catódicas son afectadas por los procesos de oxidación y reducción como se muestra en **Figura 43a** (línea negra) esquematizado en un gráfico de Tafel. Por otra parte, en presencia de inhibidores la corriente anódica y catódica disminuye considerablemente como se muestra en esta figura, lo que indica que estas moléculas orgánicas se adhieren en la superficie del metal, generando un enlace metal-ligando en la superficie, lográndose una mejor estabilidad del electrodo, esperando un ΔG^\ddagger más negativo, el cual corresponde a una quimisorción del inhibidor en la superficie del metal. Así mismo, este comportamiento puede influir en la EIS, en donde normalmente en ausencia de inhibidores la superficie metálica es afectada por el medio corrosivo, por lo cual se observa un bucle pequeño (**Figura 43b**) indicando una alta transferencia de electrones entre el metal y el medio, resultando una disminución de la impedancia en el diagrama de Nyquist, por otra parte, en presencia de inhibidores este bucle se incrementa significativamente, disminuyendo la oxidación del metal y la transferencia de electrones, incrementando la resistencia eléctrica del electrodo.

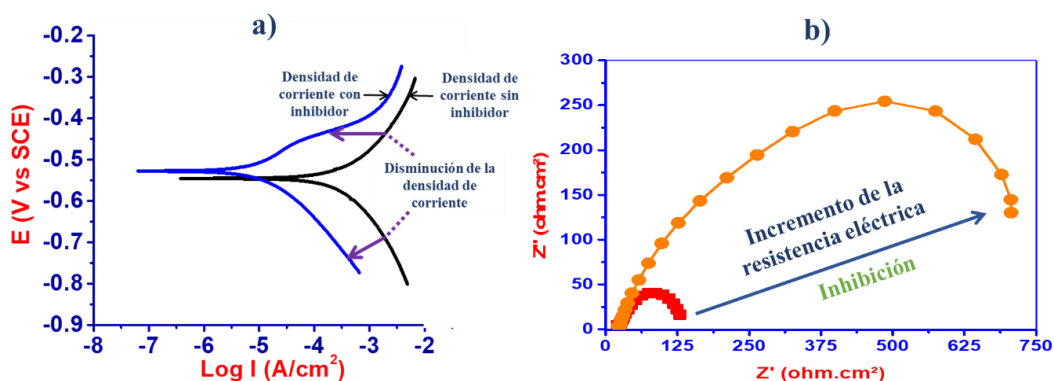


Figura 43. Esquema general de polarización y EIS en presencia y ausencia de inhibidores.

PARTE II

5.1.3 Síntesis de nanomateriales

En esta segunda parte de la investigación el principal enfoque es el diseño de nuevos electrodos modificados con diferentes nanomateriales para evaluar su rendimiento electroquímico y dar una aplicación ambiental. En este sentido, se sintetizaron

nanopartículas metálicas de Ag, Ag y Ag/Au, así mismo también se realizó la síntesis de ZnO-CQDs utilizando metodologías previamente reportadas.

Nanopartículas de Ag: Las Ag NPs se prepararon utilizando ácido ascórbico como agente reductor y citrato de sodio como estabilizador; se mezcló ácido ascórbico acuoso (8,0 ml, 6.0×10^{-4} M) con la solución de citrato ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 3.0×10^{-3} M) y luego se ajustó su pH a 10.5 con NaOH (0,1 M) antes de agregarlo a una solución acuosa de AgNO_3 (80 μl , 0.1 M) bajo agitación (900 rpm) a 30°C . La solución se volvió azul después de 15 min., indicando la formación de Ag NPs, observándose una fuerte banda de plasmón cerca de 420 nm en los espectros UV-visible.

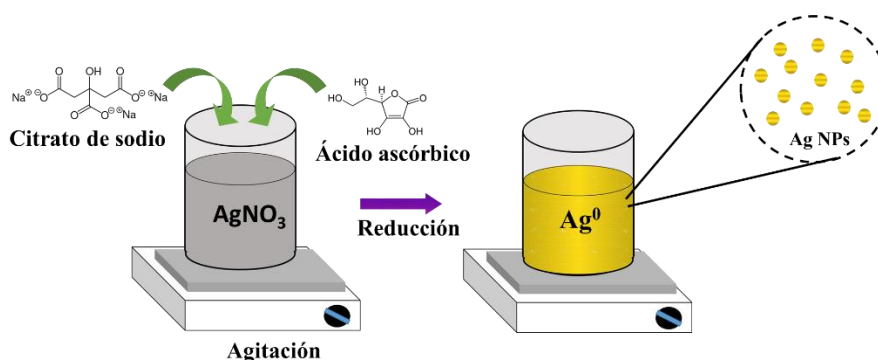


Figura 44. Esquema de síntesis por reducción química de Ag NPs.

Nanopartículas de Au: De manera similar, las Au NPs se prepararon reduciendo los iones Au^{3+} a Au NPs. Típicamente, HAuCl_4 (50 ml, 0.254 mM) se disolvió en agua y se calentó a 100°C , después, lentamente se añadió citrato de sodio (0,94 ml, 38.8 mM) disuelto en agua y se observó un cambio de color de amarillo a gris azulado o morado. Finalmente, la solución se volvió roja mientras se enfriaba a temperatura ambiente. Se observó una fuerte banda de plasmón cerca de 520 nm en los espectros UV visibles, que muestran la formación de Au NPs.

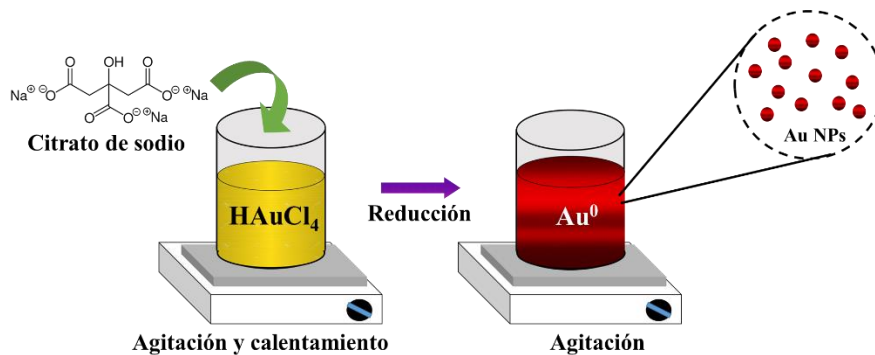
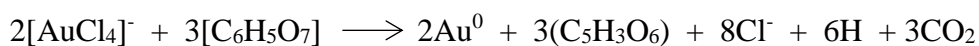


Figura 45. Esquema de síntesis por reducción química de Au NPs.

Nanopartículas bimetálicas de Ag/Au: Las nanopartículas de aleación metálica como las Ag/Au NPs se sintetizaron mediante una reducción simultánea de las sales HAuCl_4 y AgNO_3 . Típicamente, se disolvió citrato de sodio (500 μL , 0,01 M) en agua desionizada (100 mL), a la que se añadieron 250 μL de cada una de las sales HAuCl_4 (0.01 M) y AgNO_3 (0.01 M) en agitación vigorosa. A continuación, se añadió NaBH_4 recién preparado (500 μL , 0.01 M) para reducir la solución de la mezcla. El color de la solución final fue rojo/rosa pálido y se mantuvo estable durante un mes a 0 °C en el refrigerador.

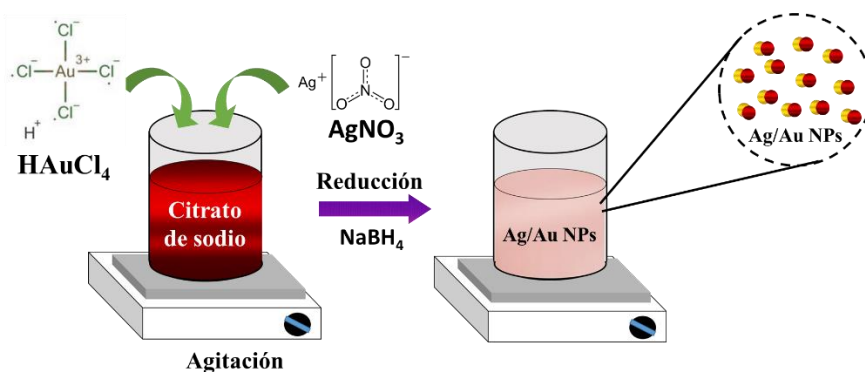


Figura 46. Esquema de síntesis por reducción química de Ag/Au NPs

ZnO: Para la síntesis de ZnO una solución de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 ml) se puso en 80 mL de soluciones mixtas de etanol absoluto y etilenglicol, con una relación de volumen de 2:1. La mezcla se agitó durante 20 min para formar una solución homogénea, se añadieron 0,5 g de polienglicol y luego se transfirió a una autoclave de acero inoxidable, se selló y se calentó a 150 °C durante 8 h. A continuación, la autoclave se enfrió a temperatura ambiente. Los productos se recogieron y lavaron con agua desionizada y etanol anhidro antes de secarlos al vacío a 80 °C durante 12 h.

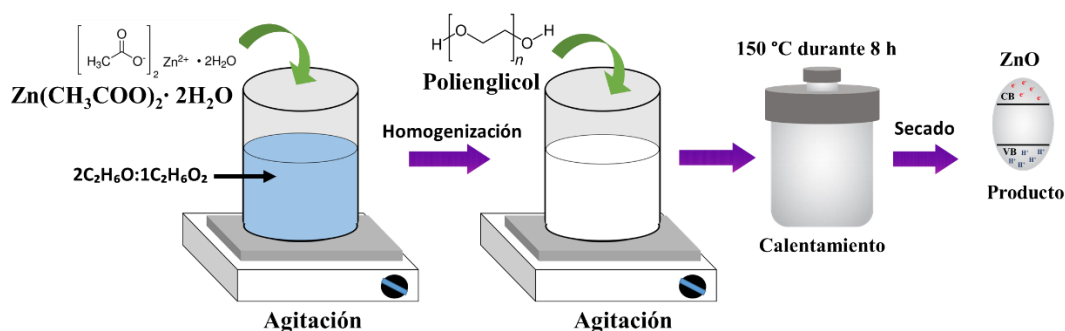


Figura 47. Esquema de síntesis hidrotérmal de ZnO NPs.

N-CQDs: Los CQD se sintetizaron siguiendo un procedimiento hidrotérmal estándar. Se disolvió ácido ascórbico (6 mmol) y etilendiamina (3 mmol) en 50 ml de agua dentro de un reactor de teflón. El revestimiento de teflón se colocó en una autoclave de acero

inoxidable y se mantuvo a 180 °C durante 5 horas. Después de dejar que la autoclave se enfriara a temperatura ambiente, los productos de reacción se filtraron y centrifugaron a 5000 rpm durante 10 minutos para separarlos de las partículas aglomeradas más grandes.

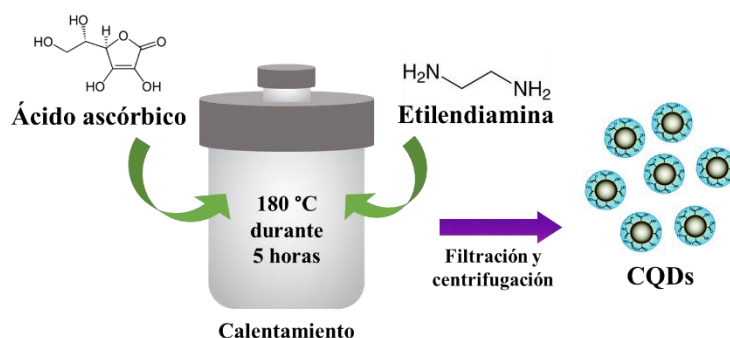


Figura 48. Esquema de síntesis bottom-up química de CQDs.

ZnO-CQDs: Se sintetizaron nanopartículas de ZnO-CQDs a partir del proceso modificado ya mencionado, donde se dispersaron 0,5 g de nanopartículas de ZnO en 50 ml de etanol y posteriormente se añadieron 0.5 ml de CQDs previamente sintetizados. Esta mezcla se agitó durante 30 minutos y se dejó secar a 80 °C durante 12 horas.

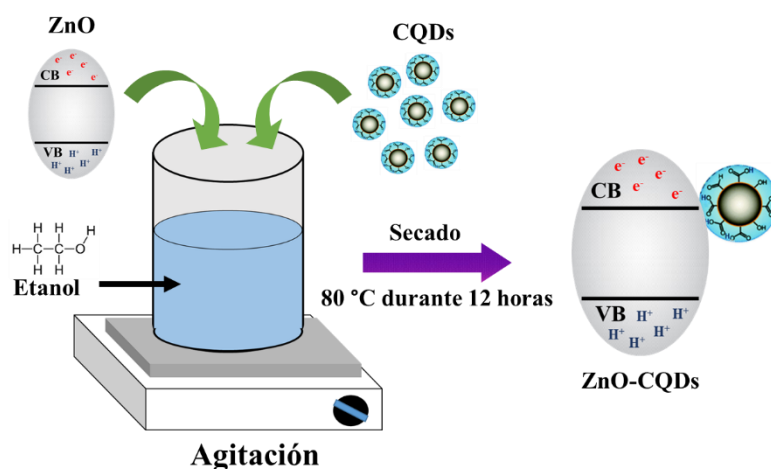


Figura 49. Esquema de síntesis del sistema ZnO-CQDs.

5.1.4 Fabricación de electrodos de pasta de carbón (CPE/Ag/Au NPs)

La fabricación de los electrodos de pasta de carbón (CPE) modificados con NPs metálicas; se realizó mezclando polvo de grafito (402,3 mg) con 3 mL de solución coloidal de cada una de las nanopartículas sintetizadas (Ag NPs, Au NPs y Ag/Au NPs); la parte acuosa de la mezcla se evaporó cuidadosamente al vacío, posteriormente, la parte sólida se mezcló con aceite de parafina (172,4 mg) durante 30 min hasta formar una pasta uniforme (**Figura 50**), que después se empaqueta en un electrodo de trabajo (profundidad de 3.0 mm con un diámetro de 3,0 mm). Se obtuvieron tres electrodos modificados

(CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs) que posteriormente fueron pulidos en tela raso húmeda y utilizados para la detección electroquímica de TMP. De manera similar, también se preparó un electrodo de CPE no modificado pero sin agregar ninguna NPs metálica a la pasta.

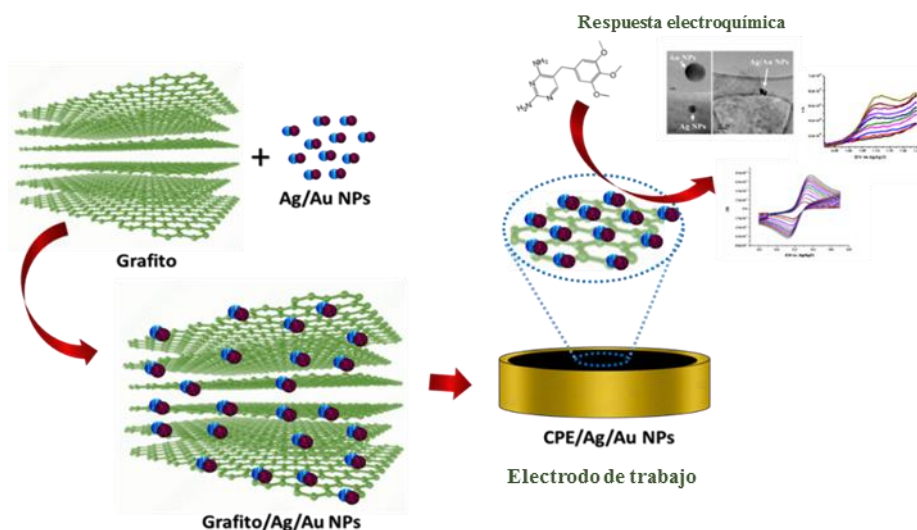


Figura 50. Procedimiento general de la interacción del grafito con Ag/Au NPs para la oxidación electroquímica a TMP.

5.1.5 Fabricación de electrodo de pasta de carbono (CPE/ZnO-CQDs)

Los CPE modificados con ZnO-CQDs, fueron fabricados utilizando diferentes proporciones al peso (9:1 y 8:2) de ZnO-CQDs, típicamente, se mezcló polvo de grafito/ZnO-CQD (402,3 mg) con aceite de parafina (172,4 mg) durante 30 min. La pasta obtenida se empaquetó en un electrodo de trabajo (profundidad de 3,0 mm con un diámetro de 3,0 mm). Los electrodos modificados obtenidos como CPE/ZnO-CQDs (9:1) y CPE/ZnO-CQDs (8:2) se pusieron en tela raso húmeda y luego se emplearon para la detección de DA y AU (**Figura 51**). De manera similar, también se preparó un electrodo de CPE, pero sin agregar ZnO-CQDs a la pasta.

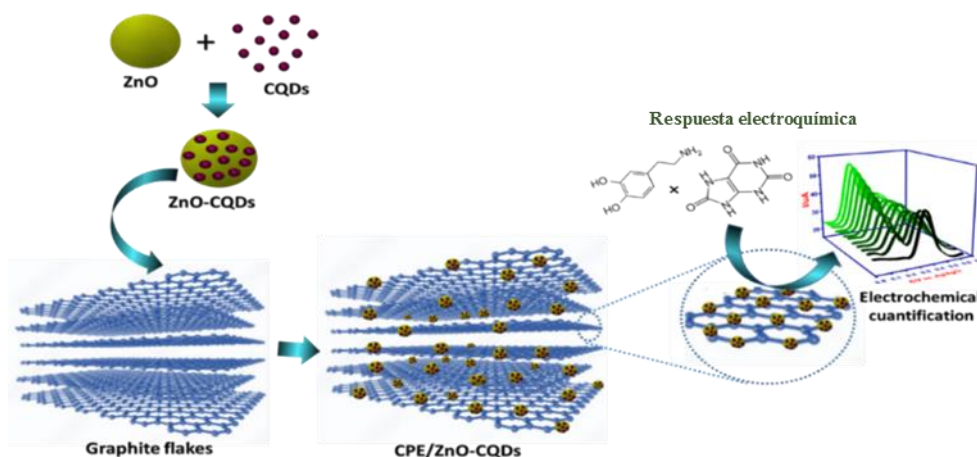


Figura 51. Procedimiento general de la interacción del grafito con CPE/ZnO-CQDs para la oxidación electroquímica de DA y AU.

5.1.6 Análisis fisicoquímicos de CPE modificados

Para todas las pastas de carbono, se realizó difracción de rayos X en polvo (XRD) en un difractómetro Rigaku RU300 (radiación Cu K α , $\lambda = 0,154$ nm), y los datos recopilados se compararon en la American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD, No. 0002576), el tamaño de los cristales se calculó utilizando la fórmula de Scherrer. La morfología de las pastas de carbón modificadas y no modificadas fueron observadas mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en una emisión de campo Quanta 400F en un JEOL-JSM-5600LV equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía. Se utilizó el microanalizador EDS para determinar la naturaleza y el tamaño de las partículas. La morfología de las NPs metálicas se observó mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en una emisión de campo Quanta 400F en un JEOL-JSM-5600LV equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía. Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL 2010) con microanalizador EDS para determinar la naturaleza y el tamaño de las partículas. Las muestras se prepararon colocando una gota de la solución de NPs en una rejilla de cobre de malla 300, y luego se escanearon a un voltaje de aceleración (100 kV) en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (JEOL 2010, FE-TEM). Se empleó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, K Alpha Thermo-Fisher Scientific Instruments) equipada con fuente de rayos X Al, K α Alpa X-Ray source (1486.6 eV) para analizar la composición de las muestras; la presión de la cámara era de 109 mBar durante el escaneo XPS, manteniendo el escaneo de inspección (160 eV) en alta resolución (40 eV).

5.1.7 Evaluación electroquímica de los CPE modificados

Para los estudios electroquímicos de detección y degradación de compuestos en muestras ambientales y orina humana, se utilizó un potenciostato (Princeton Applied Research Corporation, Modelo PARC 263A) conectado a una computadora en la que los resultados se analizaron con el software Power Suite (**Figura 52**). El análisis electroquímico de los electrodos fabricados se evaluó mediante diferentes técnicas electroquímicas como voltametría cíclica (CV), voltametría de onda cuadrada (SWV), voltametría de pulso diferencial (DPV). La configuración de la celda electroquímica fue un sistema de tres electrodos, donde se empleó un electrodo de pasta de carbón (CPE) o CPE modificado como electrodo de trabajo, mediante el cual se midieron los potenciales de oxidación o reducción; el electrodo de referencia fue Ag(s)/AgCl, así como un electrodo auxiliar de alambre de platino donde se determinaban las corrientes de oxidación o reducción, utilizando como electrolito de soporte la solución buffer Britton-Robinson (B-R) (pH 7,0, 0,04 M). Así mismo, se utilizó la técnica electroquímica CV para analizar el desempeño de los electrodos fabricados como CPE con nanopartículas metálicas y CPE modificado con ZnO-CQDs en un rango de potencial de -0.2 a 0.75 V con una velocidad de exploración de 5 a 200 mV/s y -0.3 a 0.7 V con una velocidad de exploración de 30 a 130 mV/s, respectivamente, utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ como estándar, los resultados obtenidos se compararon con los del CPE no modificado.

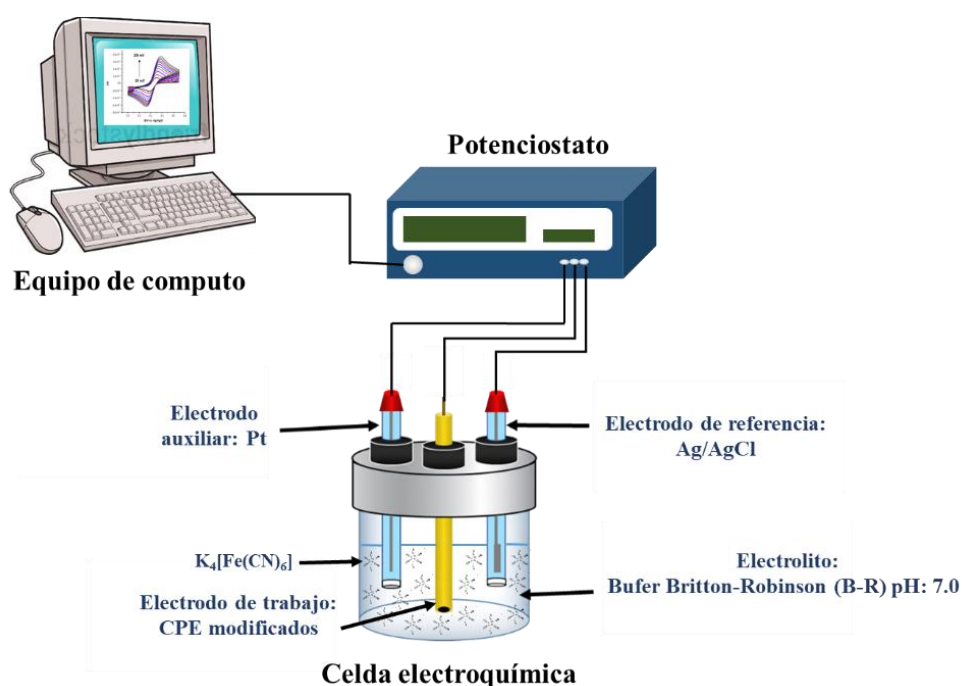


Figura 52. Esquema representativo del sistema electroquímico utilizado para los estudios electroquímicos.

De manera similar, se investigó el comportamiento de impedancia de los electrodos en circuito abierto en un rango de frecuencia de 10 kHz – 0.1 Hz (con una amplitud de voltaje de CA de 10 mV) utilizando el equipo ACM controlado por el software de análisis ACM v4; el intervalo de frecuencia se dividió en 50 puntos medidos logarítmicamente equidistantes. Todos los estudios anteriores se realizaron para un sistema conocido como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como sustrato en la solución buffer B-R (pH 7,0, 0,04 M). Además, se evaluó el comportamiento de detección anódica de los CPE modificados NPs metálicas, utilizando TMP (300 μM) como compuesto diana, utilizando técnicas como CV y DPV, se trabajó en una ventana de potencial de 0.6 a 1.3 V, el electrolito utilizado fue una solución buffer de B-R (pH 7,0, 0,2 M). De igual forma, exploramos el comportamiento de detección anódica de los electrodos modificados con ZnO-CQDs para DO y AU (50 y 500 μM , respectivamente), utilizando las técnicas CV y SWV en una ventana de potencial de 0 a 0.65 V, utilizando como electrolito una solución buffer de B-R (pH 3.0, 5.0 y 7.0 0.04 M).

5.1.8 Detección de TMP en muestras reales utilizando CPE modificado con NPs metálicas

Se realizó un muestreo de agua de grifo de la Facultad de Química en la UNAM, a la que se les agregó una concentración conocida de TMP, luego se realizaron estudios de detección y recuperación sin ningún pretratamiento previo. Se utilizó una solución buffer de B-R (pH 7,0, 0,2 M) que se mezcló con el agua de grifo (50:50 v/v), después se añadió una solución TMP para obtener una concentración de 20 μM del contaminante, posteriormente se determinó esta concentración mediante DPV utilizando CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs. Se utilizó el método de adición estándar, para evaluar la reproducibilidad de los experimentos y se realizaron tres adiciones sucesivas del analito (solución estándar madre, n=3). De manera similar, la técnica desarrollada se empleó en muestras de orina humana recolectadas de diferentes personas que fue analizada en presencia de TMP, utilizando todos los electrodos (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs). Las muestras de orina fueron previamente centrifugadas y luego se realizó el análisis cuantitativo. Las muestras de orina se enriquecieron con cantidades conocidas de TMP (5.0 μM) y se estudió la eficacia de recuperación.

5.1.9 Detección de DA y AU en muestras reales utilizando CPE modificado con ZnO-CQDs

La técnica desarrollada se empleó en muestras de orina humana recolectadas de diferentes personas y se analizó la presencia de DA y AU, usando el electrodo CPE/ZnO-CQDs (8:2). Las muestras de orina fueron previamente centrifugadas y luego se realizó el análisis cuantitativo. La solución buffer de B-R (pH 7.0, 0.04 M) se mezcló con la orina humana (50:50 v/v), posteriormente, se añadió la solución de DA y AU hasta obtener una concentración de 10 y 20 μM , posteriormente, se determinó la concentración de los compuestos utilizando SWV; el método de adición estándar fue utilizado para evaluar los experimentos, se realizaron tres adiciones sucesivas para evaluar la reproducibilidad de los datos (solución madre estándar, $n=3$).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Estudios electroquímicos de corrosión por polarización para Cy, Cy-D, IMD, BMD y LI

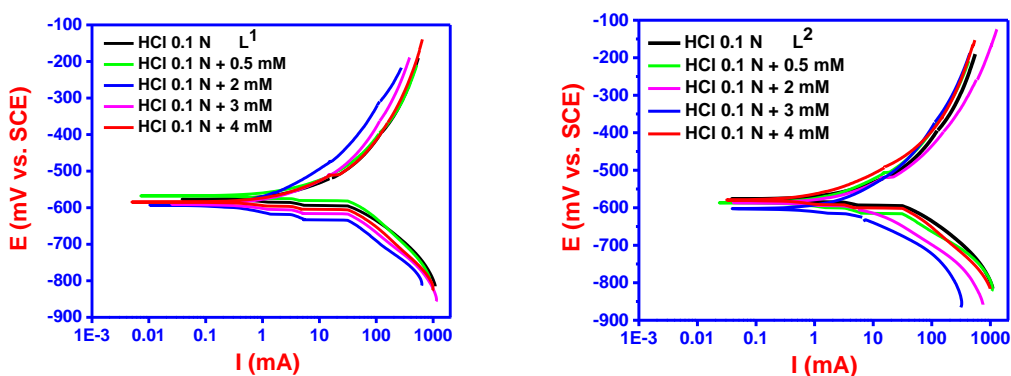
Se analizó la efectividad de dos sistemas de inhibidores de corrosión mediante estudios de polarización de un electrodo de acero al carbono sumergido en HCl (0,1 M), para el primer sistema se utilizaron **Cy** y **Cy-D** después de 380 minutos de tratamiento y para el segundo sistema se utilizó **IMD**, **BMD** y **LI** después de 180 minutos de tratamiento. Las corrientes de polarización se graficaron contra el potencial a través de la extrapolación de Tafel para obtener las pendientes catódica y anódica de Tafel (β_a , β_c (mV/dec), y se determinaron los valores de E_{corr} (mV), I_{corr} (A/cm²) y θ . Una vez que se analizó la corriente de corrosión que se generaba en el electrodo de acero al carbono, se calculó la eficiencia de inhibición de la corrosión (η) de todos los compuestos orgánicos (inhibidores de corrosión) en HCl usando la Ec. 18 (**Figura 53, Anexo 1**). Para todos los inhibidores, se observó una disminución significativa en la corriente de polarización debido a reacciones tanto anódicas como catódicas causadas por la existencia del inhibidor. Esto significa que si los compuestos orgánicos están presentes en el medio ácido, el proceso de corrosión en la superficie del electrodo, se inhibe considerablemente, comportándose como un inhibidor mixto, y la inhibición de corrosión se incrementa significativamente cuando se aumenta la concentración de los compuestos orgánicos, siendo consistente con algunos estudios reportados¹⁶⁷⁻¹⁶⁹.

$$\eta = \frac{i_{corro} - i_{corr}}{i_{corro}} \times 100 \% \quad \text{Ec. 18}$$

η = inhibición de corrosión, i_{corro} = intensidad de corriente sin inhibidor; i_{corr} = intensidad de corriente con inhibidor.

De esta manera, el proceso de corrosión en la superficie del electrodo fue inhibido considerablemente por la presencia de los inhibidores utilizados en esta investigación, correlacionando significativamente la inhibición de la corrosión con la concentración de los compuestos. La pendiente de las líneas de Tafel fue casi constante, como se observa en los datos de E_{corr} , lo que sugiere la generación de moléculas de H₂ en el electrodo como se esperaba ($M + HCl \rightarrow M^{n+} + H_2 + Cl^-$, proceso de corrosión) debido a la corrosión; sin embargo, los inhibidores han impedido eficazmente la reducción de iones H⁺ porque los

átomos de nitrógeno cuyos electrones libres pueden donarse al hierro formando un enlace (metal-ligando) y forman una capa orgánica en la superficie, como resultado, se observa una disminución de la disolución de las partículas de hierro; concordando con estudios reportados previamente^{170, 171}. En este sentido, los inhibidores **Cy** y **Cy-D** son aminas primarias cuyos electrones libres se pueden donar a la superficie del electrodo para formar un enlace metal-ligando, que conduce a una disminución de la disolución de las partículas de hierro en el electrodo en un medio corrosivo. De esta forma, la densidad de corriente del blanco ($7.30 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) se redujo a $1,00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ y $1,20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ en presencia de **Cy** y **Cy-D**, respectivamente, a una concentración de 4.0 mM, después de lo cual se observó una disminución en la inhibición de la corrosión, debido a la sobredeposición de inhibidor que provoca una disolución parcial del inhibidor. Por otra parte cuando se probó el **LI** como inhibidor, la densidad de corriente resultante del blanco ($3,875 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) se redujo a $1,95 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ en una concentración 5,0 mM. Después de analizar los datos de polarización, se determinó que el **LI** exhibió una eficaz inhibición de la corrosión en comparación con los otros compuestos analizados, dando como resultado valores de **IMD** ($\sim 50 \%$) < **BMD** ($\sim 80 \%$) < **Cy-D** ($\sim 84 \%$) < **Cy** ($\sim 87 \%$) < **LI** ($\sim 95 \%$). Con base en estos resultados, se demuestra la capacidad de estos compuestos como potenciales inhibidores de la corrosión de la superficie de electrodos de acero al carbono, resultado en electrodos más estables y prolongado su vida útil.



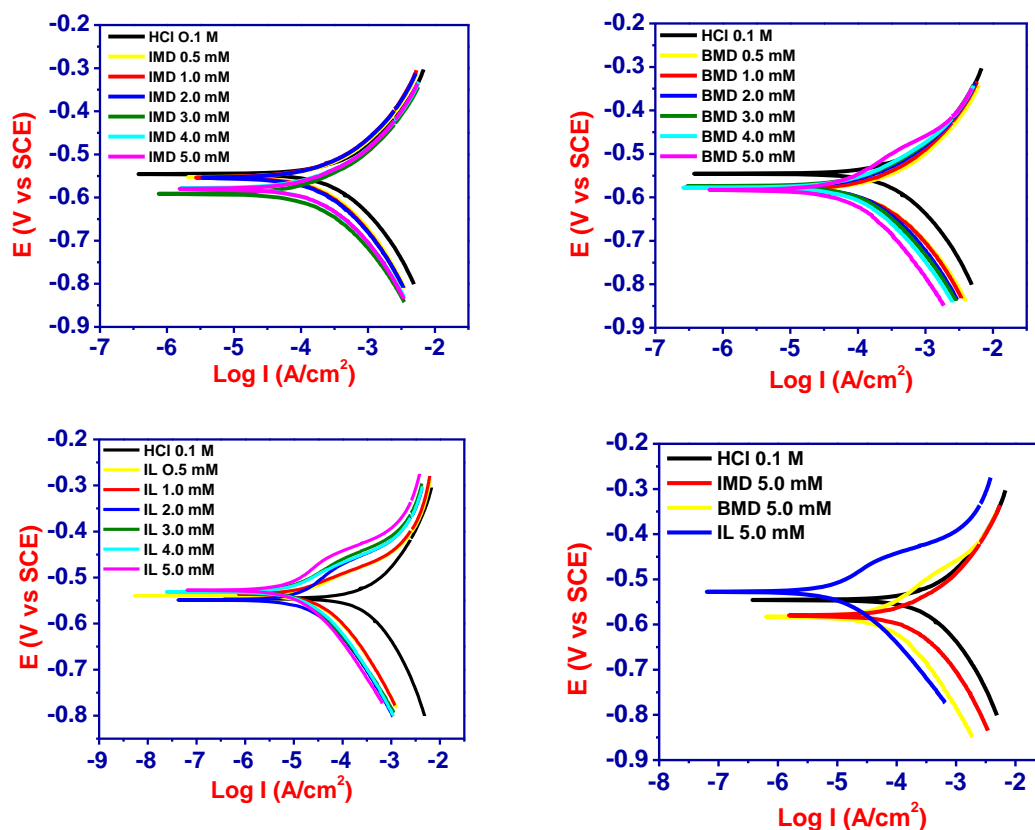


Figura 53. Curvas de polarización de Tafel de acero al carbono inmerso en HCl (0.1 M) a diferentes concentraciones de Cy, Cy-D, IMD, BMD y LI.

6.1.1 Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de Cy, Cy-D, IMD, BMD y LI

Las mediciones de EIS se realizaron de manera sistemática para evaluar la inhibición de corrosión de un electrodo de acero al carbono sumergido en HCl (0,1 M), en presencia de dos sistemas de inhibidores de corrosión: **Cy** y **Cy-D** en concentraciones de 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0 mM durante diferentes tiempos de reacción (20, 80, 140, 200, 260, 320 y 380 minutos) y un sistema en el que se evaluó un líquido iónico (**LI**) y sus precursores **IMD** y **BMD** a diferentes concentraciones (0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 y 5,0 mM) y diferentes tiempos de reacción (20, 60, 100, 140 y 180 minutos). Los datos obtenidos fueron utilizados para dibujar los diagramas de Nyquist, donde se observó un bucle de semicírculo muy pequeño para el electrodo sin presencia de inhibidores; sin embargo, el radio del bucle del semicírculo aumento con la presencia de **Cy**, **Cy-D**, **IMD** y **BMD**; por otra parte, el diámetro del bucle se incrementó de manera significativa con la presencia de **LI** en comparación con otros compuestos, lo que demuestra que hay una considerable inhibición de la corrosión por parte de **LI**. La depresión del semicírculo en impedancia

describe la heterogeneidad de la superficie (unión metal-orgánica) a un nivel micro causado por la presencia de estos compuestos en el medio. Es importante mencionar que mediante los estudios de EIS (corriente alterna de una frecuencia específica) se determinó la siguiente información: (1) La resistencia del circuito para el flujo de corriente eléctrica que se genera durante la inhibición de la corrosión por **Cy**, **Cy-D**, **IMD**, **BMD** y **LI**; (2) el tipo de reacción electroquímica que ocurre en el electrodo durante la adsorción del inhibidor; (3) el comportamiento de la capacitancia de la doble capa generada a partir del electrolito iónico y la superficie del electrodo; (4) la medición de la reacción de transferencia de electrones entre el ligando y el metal.

Entonces, la impedancia del sistema electroquímico se puede medir en términos de una magnitud Z_o y un cambio de fase Φ como un diagrama de Nyquist (**Figura 54**). El comportamiento de impedancia de un inhibidor particular, explica cómo el proceso de transferencia de carga que ocurre entre el ligando y la superficie metálica está implicada por la resistencia transitoria de carga con la capacitancia de doble capa del electrodo. Por ejemplo, cuando estos inhibidores se encuentran presentes en un medio corrosivo para preservar la superficie metálica de la corrosión, el sistema produce una constante de tiempo correspondiente a un bucle capacitivo deprimido, sin ningún otro rastro de bucle inductivo (**Figura 55**). Esto indica que la tasa de corrosión del electrodo está siendo controlada por el inhibidor a través de la adsorción en el metal al donar sus pares de electrones solitarios. Por tanto, el proceso de transferencia de carga del ligando al metal aumenta el diámetro del bucle de impedancia. En este sentido, si la concentración de los inhibidores aumenta en el medio, la naturaleza y el carácter del semicírculo se alteran y aumenta la homogeneidad de la superficie del metal al formar una capa delgada de inhibidor orgánico en la superficie que causa una dispersión de frecuencia asociada con resistente al transporte de masas¹⁷²⁻¹⁷⁴. Dado que la transferencia de carga está relacionada con la resistencia transitoria de carga de los inhibidores en el medio, esta se asocia con la capacitancia de la doble capa eléctrica para preservar la superficie del electrodo de la corrosión. Por lo tanto, en el sistema electroquímico se produce una constante de tiempo correspondiente a un semicírculo de bucle capacitivo deprimido (**Figura 55**). Esto sugiere que la tasa de corrosión en el electrodo ha sido controlada efectivamente por la adsorción del inhibidor y los átomos de nitrógeno presentes en los compuestos donan los electrones del par solitario a la superficie del metal, como resultado, el proceso de transferencia de carga se ve mejorado, aumentando el diámetro del bucle de impedancia.

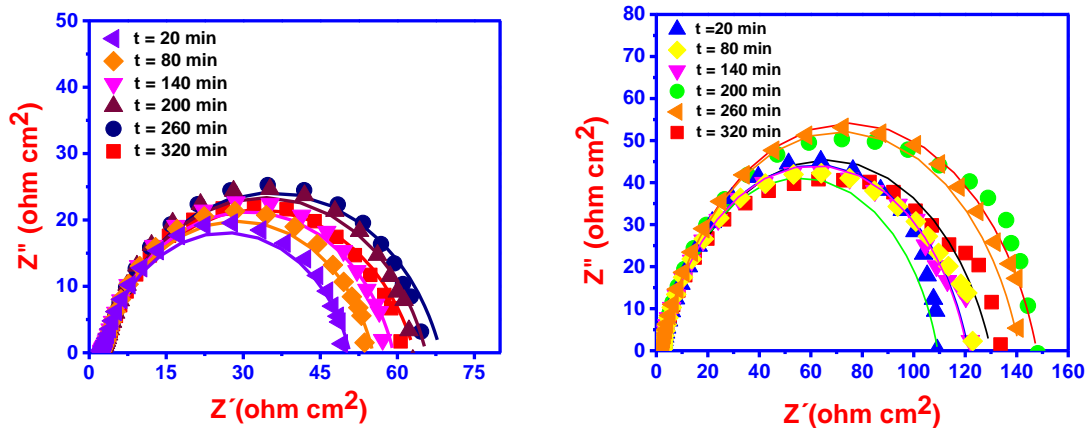
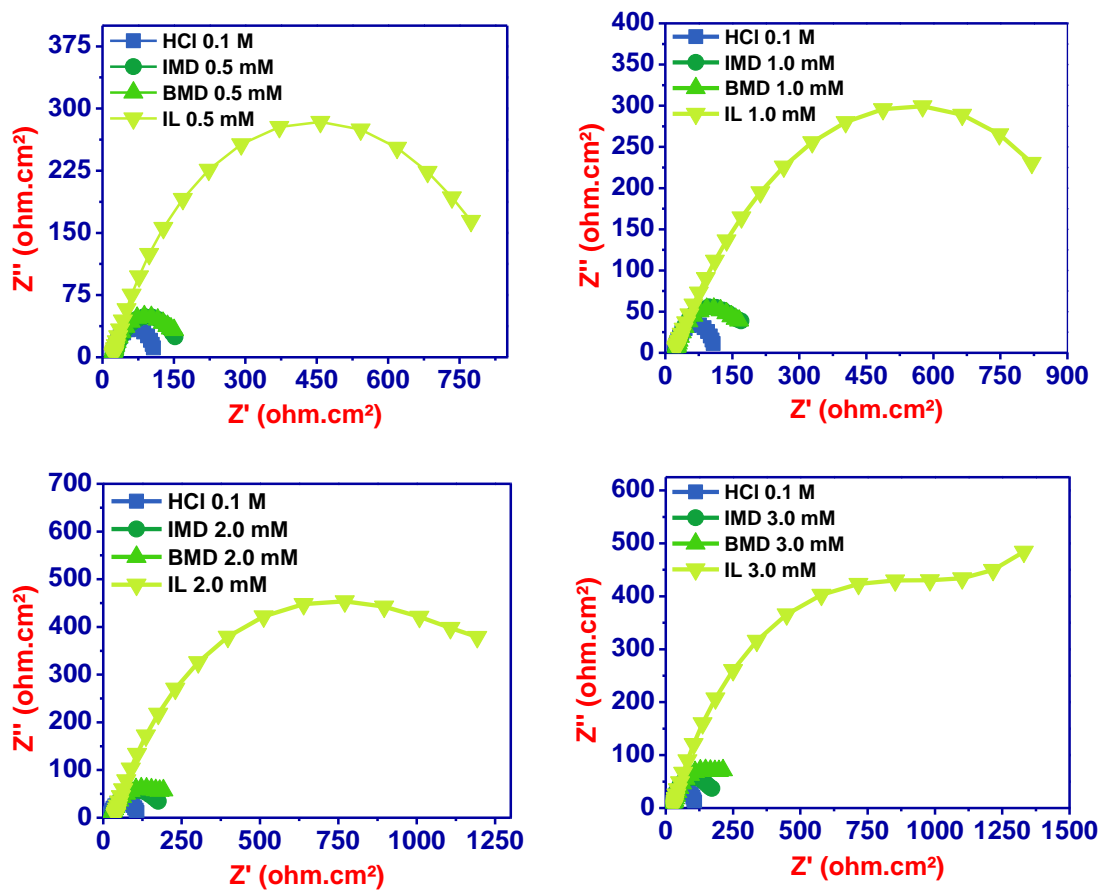


Figura 54. Rendimiento de la impedancia de Cy y Cy-D a 4,0 mM en un electrodo de acero al carbono sumergido en HCl (0.1 M) a diferentes tiempos.



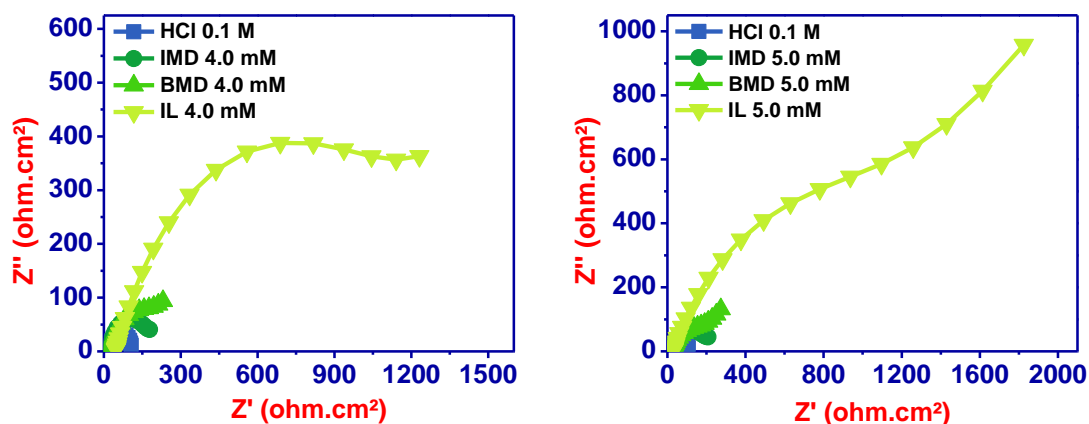


Figura 55. Rendimiento de la impedancia de IMD, BMD y LI en un electrodo de acero al carbono sumergido en HCl (0.1 M) durante 180 min.

Por otra parte, se trazó un circuito equivalente para entender el comportamiento de la impedancia (**Figura 56**) en ambos sistemas de inhibidores, estableciendo una resistencia de la solución (R_{sol}) que se puede medir en la intersección de la semicircunferencia en el plano real Z' a altas frecuencias. Se utilizó el software EC-Lab (V10.44) para determinar el valor de R_{ct} , simulando el sistema de circuito equivalente. Como se esperaba, se obtuvo un valor de R_{ct} mayor para **LI** en comparación con los otros compuestos, ya que está asociado con la disminución de CPE. Porque la constante dieléctrica local se basa en el espesor de la doble capa eléctrica que se genera entre el electrodo y el inhibidor. La capacitancia de la doble capa varía dependiendo de la adsorción de los compuestos. El comportamiento de difusión de todos los compuestos, incluido el **LI**, se observa claramente como se muestra en los parámetros de impedancia de Warburg (W_o) (**Anexo 2**) que representan el grado de falta de homogeneidad (n).

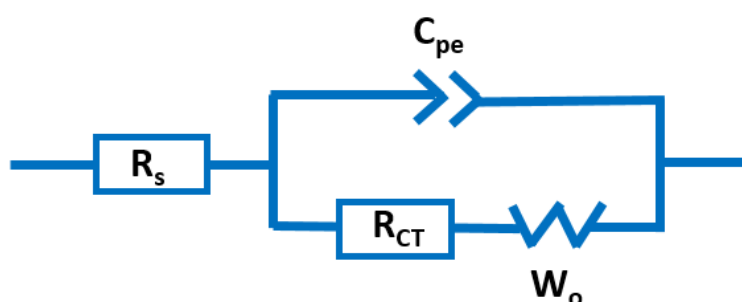


Figura 56. Circuito eléctrico equivalente considerando un elemento de fase constante (CPE) para la inhibición de corrosión.

El circuito eléctrico equivalente se dibujó para evaluar el desempeño de los inhibidores, exhibiendo un solo semicírculo capacitivo que representa una constante de tiempo (τ)

equivalente al circuito de Randles (**Figura 56**). El circuito se compone de dos resistencias (R_s = resistencia de la solución electrolítica y R_{ct} = resistencia de transferencia de carga), un elemento de fase constante (CPE) y una impedancia de Warburg (W_o) que se originaron a partir de la doble capa eléctrica (**Figura 7**). El CPE está asociado con las características de la interfaz electroquímica del metal correspondiente a la resistencia de la solución del electrolito (R_s) y la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}). Esto significa que una doble capa eléctrica de la interfaz formada entre el electrodo y el electrolito puede actuar como un capacitor. El valor de capacitancia de la doble capa puede variar dependiendo de muchas variables como el potencial del electrodo, la temperatura, las concentraciones de iones, los tipos de iones, la rugosidad del electrodo y la impureza de adsorción, etc. Este circuito eléctrico propuesto (**Figura 56**) es consistente con los circuitos electroquímicos informados previamente para sistemas similares^{175, 176}.

Se ha informado que la formación de una doble capa eléctrica entre la interfaz del electrodo y su electrolito, actúa como un condensador. El valor de la capacitancia de la doble capa depende de muchas variables, como el potencial del electrodo, la temperatura, las concentraciones iónicas, los tipos de iones, la rugosidad del electrodo, la impureza de adsorción, etc. La relación de la capacitancia con la constante de tiempo se puede derivar usando el CPE que mide la cantidad de ligando que reacciona con la superficie metálica en un tiempo unitario. El valor Q (CPE de la doble capa eléctrica) disminuye cuando la concentración de los inhibidores aumenta en el medio a medida que se reduce la resistencia de transferencia de carga de la capacitancia y, en última instancia, aumenta la constante de tiempo (**Anexo 1 y 2**). Por lo tanto, se utilizó la siguiente ecuación para determinar el CPE^{177, 178}:

$$\frac{1}{Z_{(cpe)}} = Q(j\omega)^n \quad \text{Ec. 19}$$

n = estimación de superficie irregular; ω = frecuencia de ángulo; Q correspondiente al factor de proporcionalidad; $Z_{(cpe)}$ = impedancia de CPE; $j = (-1)^{1/2}$ 178-180.

$$Q = \frac{\tau^n}{R_p} \quad \text{Ec. 20}$$

$$C = (QRp^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 21}$$

τ = constante de tiempo, C = doble capa de capacitancia asociada con un CPE; Rp = Resistencia de polarización.

La irregularidad en la superficial es provocada por la oxidación del metal, debido al proceso corrosivo, pero la cobertura del ligando sobre la superficie metálica genera una homogeneidad superficial. Con el uso de CPE ¹⁸¹, se puede determinar tanto la irregularidad como la homogeneidad y se relaciona con el ángulo de depresión del diagrama de Nyquist ¹⁸². Por ejemplo, si la superficie del electrodo es homogéneamente plana, entonces el valor de la irregularidad de la superficie (n) es igual o alrededor de 1,0, actuando como un condensador para la superficie regular. Entonces, se puede determinar el valor de capacitancia (C) del CPE y la constante de tiempo (τ)^{183, 184}.

En este sentido se observó que la capacitancia disminuyó claramente de $1.88 \times 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ en ausencia de inhibidor a $1.30 \times 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ con la presencia de **Cy-D** (4,0 mM). La capacitancia de doble capa se parece a un capacitor eléctrico que representa un elemento de fase constante (CPE), y se afecta el valor de la capacitancia con la presencia del inhibidor. La doble capa causada por CPE produce una alta capacitancia sin la presencia del inhibidor (**Anexo 3**), pero disminuye en presencia de **Cy-D** incluso a 0,5 mM al aumentar los valores de R_{ct} de $86 \Omega \text{ cm}^2$ a $145 \Omega \text{ cm}^2$. En la gráfica, la constante de tiempo CPE (τ) vs. tiempo, la velocidad de carga y descarga del capacitor disminuyó continuamente cuando se incrementó la concentración de **Cy-D** en el medio. Esto muestra que el valor alto de τ provoca un retraso notable en la transferencia de carga de la reacción de la corrosión electroquímica. Por lo tanto, la corriente de corrosión aumenta con la disminución del valor R_t , lo que conduce a estimar una generación de una película en la superficie metálica en el rango de 0 a 0,5 mM^{185, 186} de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inhi)}}{i_{corr}} \quad \text{Ec. 22}$$

$$\% E = \theta \times 100 \quad \text{Ec. 23}$$

i_{corr} = tasa de corrosión sin inhibidor; $i_{corr(inh)}$ = tasa de corrosión con inhibidor; θ = grado de recubrimiento sobre superficie metálica.

Para el segundo sistema, se observó que si la concentración de **IMD**, **BMD** o **LI** aumentaba en el medio, la naturaleza electroquímica y el carácter del semicírculo cambian drásticamente de tal manera que se obtiene un recubrimiento de alta homogeneidad en la superficie del metal, mediante la formación de una capa delgada de inhibidor orgánico, que muestra que la dispersión de frecuencia está asociada al transporte de masa resistente. Para comprender la interfase electrodo/electrolito, se obtuvo la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), el elemento de fase constante (CPE), el grado de rugosidad (n) y la impedancia de Warburg (W_o) (**Anexo 4**). En los diagramas de Nyquist para este sistema se observó una tendencia lineal entre 0 y 600 (Z' ohm.cm²) y de 0 a 400 (Z'' ohm.cm²) para el **LI**; además, los valores se redujeron ligeramente alrededor de la frecuencia de 800 a 1000 Hz, y luego se aumentaron en 2000 Hz. Esto muestra que hay dos tipos de procesos electroquímicos para el **LI**, lo que indica que la forma y el diámetro del semicírculo aumentan significativamente a medida que la impedancia de Warburg se acerca a altas frecuencias (HF), esto en altas concentraciones de inhibidor. Esto significa que el semicírculo se amplió mucho y dio como resultado una línea recta dando como resultado un semicírculo con una distancia de diámetro mayor. El diámetro de las curvas se amplió aún más con el aumento de la concentración de **LI** con respecto al tiempo de reacción. Por lo tanto, en HF, el semicírculo está altamente asociado con la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia de doble capa. Por el contrario, parece que una línea recta obtenida en el rango de baja frecuencia (LF) está relacionada con la impedancia de Warburg, atribuyéndose a la difusión de oxígeno disuelto en la superficie del metal. Mientras que, para otros compuestos, la linealidad estuvo alrededor de 0 - 50 ohm cm² aunque la forma del semicírculo de impedancia para **IMD** fue casi similar a las curvas en blanco (HCl 0.1 M) (**Figura 55**), lo que indica que la presencia de **IMD** en el medio no cambia las características electroquímicas de impedancia, posiblemente, debido a la disolución de la película molecular **IMD** en la solución (**Figura 55**).

De acuerdo con los datos (**Anexo 4**), la resistencia de la solución (R_{sol} , 20 Ω -cm²) obtenida para el blanco (sin inhibidores) se incrementó a 23,54 Ω -cm² para **IMD**, 23,6 Ω -cm² para **BMD** y 28,43 Ω -cm² para **LI**. Para **LI** el R_{ct} a 0,5 mM fue de 831,1 Ω -cm², alcanzando un máximo de 1347 Ω -cm² para 5 mM después de 180 min de tratamiento, mostrando que estos valores son muy superiores a los observados para **IMD** (134,8 Ω -

cm²) y **BMD** (127,2 Ω-cm²) incluso más altos que para el sistema **Cy** y **Cy-D**. Estos resultados son consistentes con el ancho del semicírculo correspondiente a la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) que se incrementa significativamente en presencia de **LI**, observándose que no hay un cambio corrosivo significativo, debido a la formación de una capa protectora del inhibidor sobre la superficie metálica. Esto indica que el proceso de difusión es fuertemente retardado por la presencia de **LI**, debido a su naturaleza catiónica que tiene largas cadenas carboxílicas de alquilo, lo que influye en la transferencia de carga en el proceso de corrosión.

Después de analizar los resultados, se determinó que existe una buena concordancia entre la capacitancia y la constante de tiempo, ya que la primera disminuye con el aumento de la segunda, determinando la cantidad de sustancia que reaccionó electroquímicamente en una unidad de tiempo. Por lo tanto, la resistencia a la transferencia de carga observada aumentó con el aumento de la concentración de inhibidor (**Anexo 1 y 2**). Por lo tanto, para el segundo sistema (**IMD, BMD y LI**) existe una relación entre la capacitancia y la constante de tiempo y se obtuvo midiendo la cantidad de **IMD, BMD y LI** que reaccionó en la superficie del metal en una unidad de tiempo utilizando el CPE. Esto es consistente con el factor de proporcionalidad (Q) (CPE de doble capa eléctrica) que disminuyó cuando se incrementó la concentración de **IMD, BMD y LI**, reduciendo la capacitancia de la resistencia de transferencia de carga. La capacitancia inicial fue de $3,86 \times 10^{-4}$ F/cm² (0,0 mM, sin inhibidor) y se redujo a $1,21 \times 10^{-4}$ F/cm² en presencia de inhibidor (**LI**, 5,0 mM). La capacitancia de doble capa que es equivalente a un capacitor eléctrico en el sentido de la funcionalidad que representa el elemento de fase constante (CPE), es inversamente proporcional a la constante de tiempo del capacitor (τ). Así, la capacitancia del inhibidor **LI** disminuyó significativamente a $1,21 \times 10^{-4}$ F/cm² con el incremento del valor de τ (0,163 s a 5,0 mM), siendo consistente con el orden de los otros inhibidores analizados: **IMD < BMD < Cy < Cy-D < LI**.

Como se observó en los resultados, la concentración del inhibidor juega un papel importante en la protección de la superficie metálica, observándose un aumento de la eficiencia de la inhibición de corrosión debido a que la corriente de corrosión aumentó con el valor R_{ct} . Ciertamente, hay varios pasos antes de la formación de una película de inhibidor en la superficie del electrodo, debido a que las moléculas de agua pueden interactuar con Fe para formar otros productos como FeOH, FeOOH, FeCl que deben ser reemplazados por el inhibidor. Entonces, para el caso del **LI** o **CY-D**, los sistemas más

eficientes como inhibidores de corrosión, primero deben reemplazar las moléculas de agua o los iones Cl^- u otros productos de la superficie del metal mediante una reacción de sustitución. Esto significa que el **LI** o **Cy-D** deben tener un carácter de ligando más fuerte que el H_2O , OH^- , Cl^- . Las series de efectos espectroquímicos y nefelauxéticos describen una clasificación de ligandos fuertes a débiles, prediciendo que benzimidazol o imidazol como ligando fuerte en comparación con H_2O , OH^- , Cl^- . El **LI** puede donar su nitrógeno o/y su electrón π aromático al metal, lo que implica un enlace posterior para formar un fuerte enlace covalente con el metal. La tasa de adsorción depende de muchos factores, como la electronegatividad de los heteroátomos, los electrones π del anillo aromático y la naturaleza de la superficie del metal, etc.

Dado que la adsorción de la isoterma de Langmuir predice la estabilidad de la película de inhibidor formada sobre la superficie del metal, los datos de cobertura de la superficie (θ) para **Cy** y **Cy-D** se obtuvieron de sus diferentes concentraciones representando C_{inh}/θ frente a C_{inh} ^{185, 187}, y se obtuvo una línea recta con una pendiente de aproximadamente 1.0 (**Figura 56a**). Los resultados muestran que las moléculas de **Cy** y **Cy-D** interactúan de manera efectiva con la superficie metálica para formar una sola capa (película inhibidora)¹⁸⁸.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Ec. 24}$$

Del gráfico de Langmuir, los datos de la energía libre de Gibbs (ΔG^o_{ads}), y K_{ads} fueron obtenidos y se usaron para describir la estabilidad de película adsorbida.

$$\Delta G^o_{ads} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad \text{Ec. 25}$$

R = constante universal de los gases; T = temperatura absoluta; 55.5 es la constante de concentración del agua en mol/dm.

Si K_{ads} produce un valor de ΔG^o_{ads} negativo mayor, la eficacia de inhibición del compuesto es mayor; por ejemplo, del gráfico de las isotermas de Langmuir se obtuvo un valor de $\Delta G^o_{ads} = -11,00$ KJ/mol para **Cy-D**, esto indica que la existencia de un fuerte enlace por fisisorción entre el ligando (**Cy** o **Cy-D**) y el metal. Esto debido a que los datos de ΔG^o_{ads} (-11,00 KJ/mol) se encuentra en el rango de 0 y -20,00 kJ/mol, siendo clasificados como enlaces por fisisorción¹⁸⁹.

Para el segundo sistema (**IMD**, **BMD** y **LI**) también se analizó el proceso de adsorción de los inhibidores en la superficie del electrodo mediante la isoterma de Langmuir utilizando la Ec. 24 y 25 trazando C_{inh}/θ vs. C_{inh} (**Figura 56b**). Esto demuestra que el **LI** se adsorbe de manera efectiva en la superficie metálica como una sola capa (película inhibidora), que cubre la superficie e inhibe la corrosión del mismo. El grosor y la estabilidad de la película también se analizaron utilizando la energía libre de Gibbs (ΔG^o_{ads}), y los datos de K_{ads} obtenidos de la gráfica de Langmuir. Dado que la adsorción del **LI** en el metal es un proceso espontáneo debido a su fuerte carácter de ligando más que OH^- , Cl^- y H_2O , la gráfica de isotermas indica un ΔG^o_{ads} negativo. Dando como resultado valores de ΔG^o_{ads} -9,75 para **IMD** < -9,88 para **BMD** < -18,27 KJ/mol para **LI**, y K_{ads} 1,01 < 1,06 < 33,67 para **IMD**, **BMD** y **LI**, respectivamente. Esto sugiere la existencia de un fuerte enlace de fisiosorción entre el **LI** y el metal, debido a que el valor de ΔG^o_{ads} es mayor a -20.0 kJ/mol.

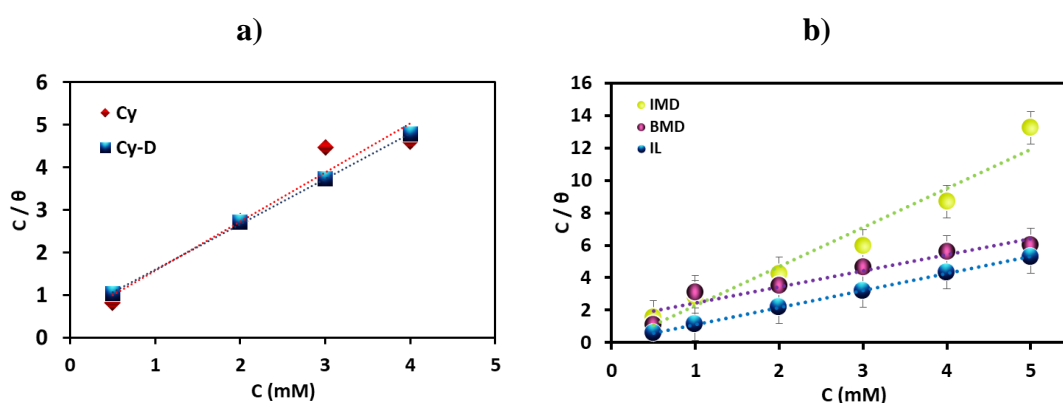


Figura 56. Isotermas de adsorción de Langmuir para: a) **Cy** y **Cy-D**; b) **IMD**, **BMD** y **LI** en HCl (0.1 M).

6.1.2 Estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó en análisis de la superficie del electrodo de trabajo, antes y después del tratamiento para ambos sistemas de inhibidores (**Figura 57** y **Figura 58**), mediante imágenes SEM. Para el sistema **Cy** y **Cy-D** la superficie del metal se vio gravemente afectada por la corrosión del HCl, lo que provocó agujeros densos en la superficie del metal (**Figura 57b**). Sin embargo, en presencia de **Cy** y **Cy-D**, existe una inhibición considerable en el proceso de corrosión sobre la superficie del metal; claramente, en la imagen SEM (**Figura 57c-d**), se observó una superficie más lisa en comparación con la imagen observada en medio HCl (**Figura 57b**). Particularmente, con la adición de **Cy-D** (**Figura 57d**), se obtuvo una superficie más lisa que para **Cy** (**Figura 57c**). Estos

resultados fueron consistentes con el análisis EDS, en el que se determinó que el electrodo de acero al carbono (control) contiene 95,5 % de Fe; sin embargo, después de sumergir el electrodo en HCl 0,1 N, el porcentaje de Fe se reduce al 82,4 % con un contenido de O de 7,0, lo que demuestra que el Fe se oxida a Fe-O. Curiosamente, en presencia de inhibidores, el porcentaje de Fe es superior al 93%, encontrando que no hay existencia de oxígeno en la superficie del electrodo, y se establece que el Fe no se oxida porque la superficie del metal está siendo conservada por los inhibidores **Cy** o **Cy-D**, donde este último es más eficaz que el primero (**Figura 59**).

En el segundo sistema (**IMD**, **BMD** y **LI**) se pudo observar un daño severo en la superficie del metal, cuando el electrodo de acero se expuso a HCl (0,1 M) durante 180 min sin inhibidor (**Figura 58a**). Por otra parte, existe una mejora significativa en la superficie del electrodo después del tratamiento con **IMD**, **BMD** y **LI**, observándose una superficie más lisa (**Figura 58b-d**). Estos resultados son consistentes con los estudios electroquímicos y de XRD, donde la presencia de **LI** en el medio corrosivo cubre suavemente la superficie, mientras que para **BMD** e **IMD**, la cobertura no fue tan efectiva comparada con la del **LI** (**Figura 58d**). Concordando completamente con los datos de EDS, donde se obtuvo que el porcentaje de Fe en la superficie del electrodo después de 180 min inmerso en HCl (0.1 M) mejoró del 60 % al 87,3 % %, después del tratamiento con **LI** (5 mM). El aumento del porcentaje de Fe fue $76 < 80,5 < 87,3\%$ % para **IMD** < **BMD** < **LI**, respectivamente, observándose una disminución significativa en el porcentaje de oxígeno (**Figura 60**).

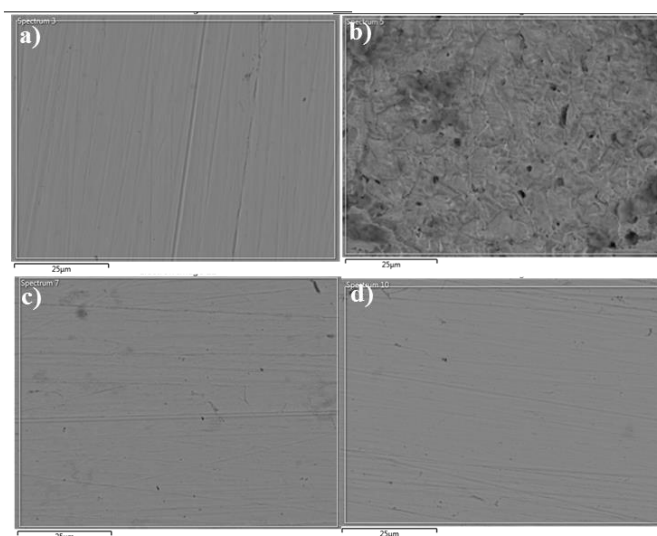


Figura 57. Imágenes SEM de la superficie del metal: a) Metal sin tratamiento (control); b) Metal con tratamiento con HCl (0.1 N); c) Metal + HCl + inhibidor **Cy**; d) Metal + HCl + inhibidor **Cy-D**.

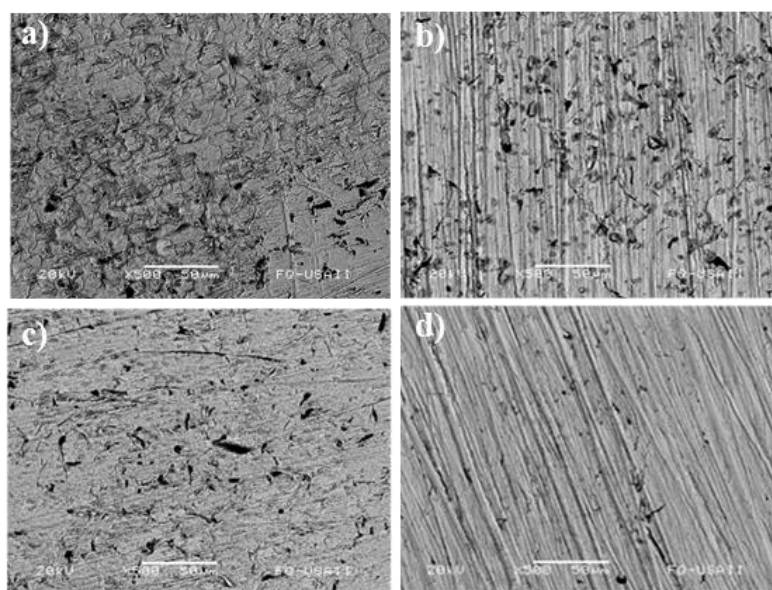


Figura 58. Imágenes SEM de la superficie del electrodo de acero: a) acero tratado con HCl (0.1 M); b) Acero + HCl + **IMD**; c) Acero + HCl + **BMD**; d) Acero + HCl + **LI**.

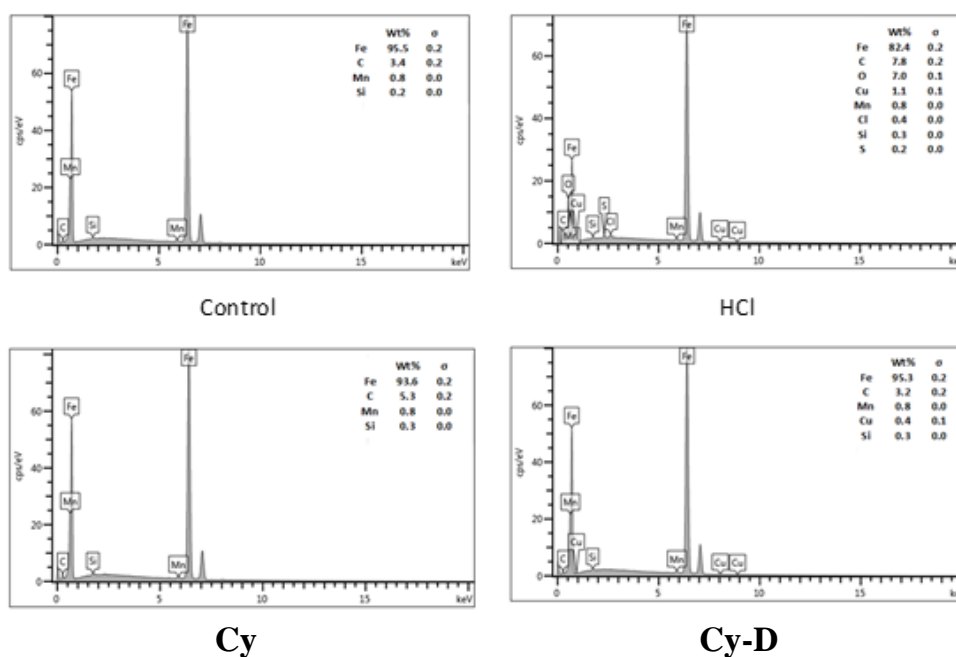


Figura 59. Gráficos de EDS: a) Metal sin tratamiento (control); b) Metal con tratamiento con HCl (0.1 N); c) Metal + HCl + inhibidor **Cy**; d) Metal + HCl + inhibidor **Cy-D**.

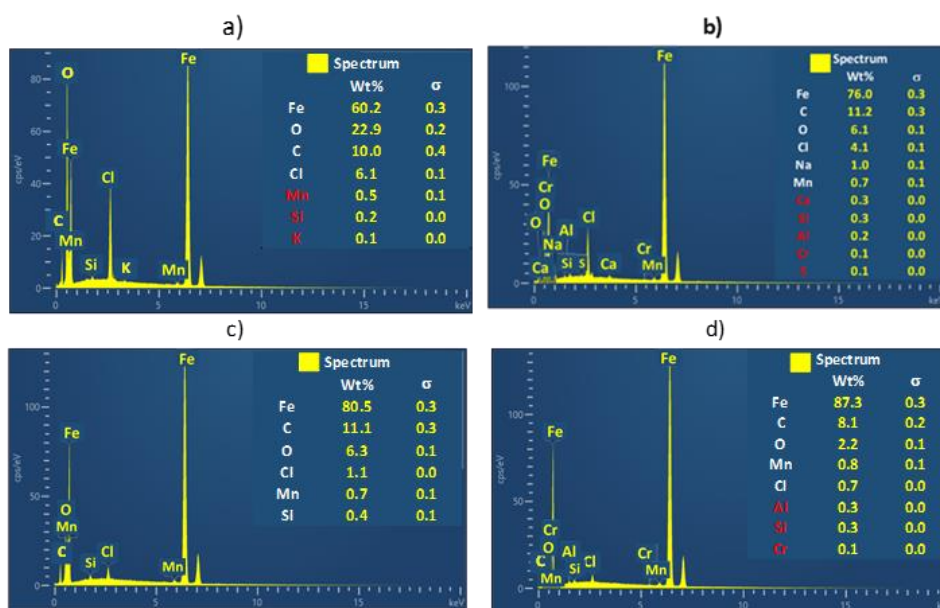


Figura 60. Espectros de EDS: a) acero tratado con HCl (0.1 M); b) Acero + HCl + **IMD**; c) Acero + HCl + **BMD**; d) Acero + HCl + **LI**.

6.1.3 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

Se utilizó análisis de difracción de rayos X para determinar la formación de la película **LI** sobre acero en HCl y se comparó con **IMD** y **BMD** (**Figura 61a**). Los resultados obtenidos, mostraron la generación de óxido de hierro sobre la superficie del acero, debido a la corrosión por HCl, observándose picos a $2\theta = 35,5^\circ$, $59,9^\circ$, $71,7^\circ$ correspondiente a los óxidos de hierro (Fe_2O_3 y FeOOH) (**Figura 61b**). Asimismo, en todas las muestras se puede observar que los picos a $2\theta = 44,6^\circ$ (1 1 0), $64,7^\circ$ (2 0 0) y $82,4^\circ$ (2 1 1) coinciden con los patrones estándar de Fe (JCPDS: 01-1262). Sin embargo, después del tratamiento con **LI** (5,0 mM) sobre el electrodo de acero, se observó la desaparición de los óxidos de hierro (Fe_2O_3 y FeOOH). Lo que indica la formación de una película protectora sobre la superficie metálica en presencia de **LI**, evitando así la corrosión del metal y siendo consistente con los estudios electroquímicos.

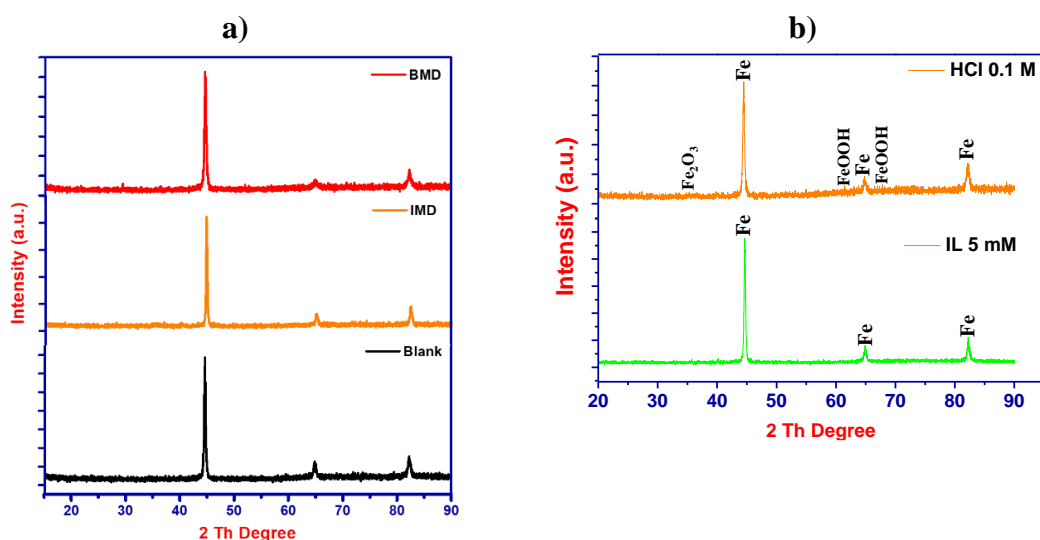


Figura 61. Espectros de XRD de acero al carbono en HCl (0.1 M): a) BMD, IMD y blanco; b) En presencia y ausencia de LI a 5 mM.

6.2 Estudios electroquímicos de CPE modificados con NPs metálicas

6.2.1 Análisis de UV-Vis de Ag NPs, Au NPs y Ag/Au NPs

Después de realizar la síntesis de NPs metálicas como se describió en la metodología de esta investigación, se analizó el pico de resonancia de plasmón superficial (SPR) para las Au NPs coloidales y las Ag NPs se registró en los espectros UV-visibles, midiendo su pico de absorbancia a 520 nm y 400 nm, correspondiente al tamaño de alrededor de 20 nm y 10 nm, respectivamente (**Figura 62a**). Estas observaciones son consistentes con los datos de TEM, coincidiendo con el tamaño promedio de 20 nm para Au NPs y 10 nm para Ag NPs (**Figura 62b-c**).

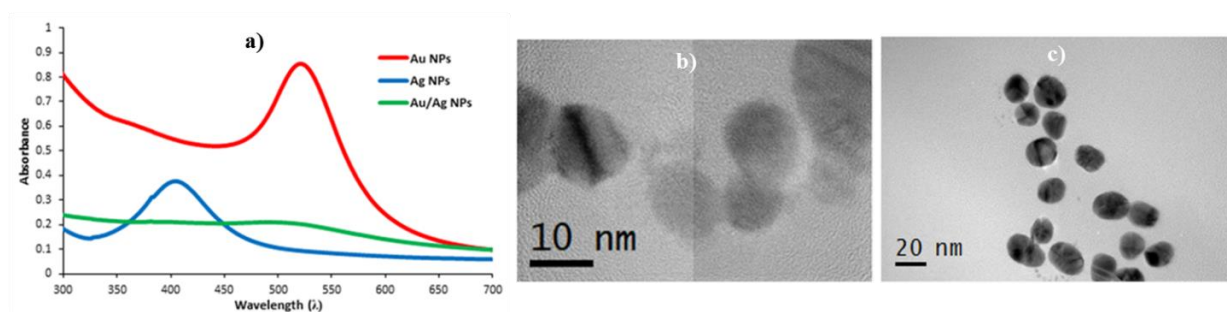


Figura 62. a) Espectros de UV-Visible: Ag NPs ($\lambda = 400$ nm), Au NPs ($\lambda = 520$ nm) y Ag/Au NPs ($\lambda = 510$ nm); Imágenes TEM: b) Ag NPs y c) Au NPs.

6.2.2 Análisis de difracción de rayos X (XRD) de CPE modificados con NPs metálicas

Los CPE fueron analizados por difracción de rayos X (XRD, **Tabla 3** y **Figura 63**) donde se muestran los picos correspondientes al grafito. Para el CPE no modificado, las señales características en 2θ son 26.426 [002] y 54.512 [004], lo que coincide con Joint Committee on Powder Diffraction Standard database (JCPDS 00-008-0415). El tamaño de cristal promedio y los parámetros de red (a y c) de las muestras (**Tabla 3**) sugieren que el grafito (C) se presenta en un sistema de cristal hexagonal que tiene un grupo espacial de P63/mmc (194), resultando $a = 2.4481 \text{ \AA}$ y $c = 6,7225 \text{ \AA}$. Para las muestras modificadas como CPE/Ag NPs o CPE/Au NPs o CPE/Ag/Au NPs, como era de esperar, los picos correspondientes a Ag y Au en el grafito no se observaron claramente debido a la baja impregnación de las partículas metálicas en el grafito. Pero, la existencia de Ag NPs y Au NPs en el grafito fue confirmada por el análisis TEM, notando que los metales están dispersos uniformemente sobre la superficie de carbono. El tamaño de grano del CPE fue determinado mediante la ecuación de Scherrer-Debye (Ec. 26) así mismo, se correlacionó con los picos obtenidos por XRD.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 26}$$

τ = tamaño promedio de grano (nm); λ = Longitud de onda de rayos X ($K\alpha$, átomos de Cu), 1.54 Å; $K = 0.9$; β = mitad del ancho de la intensidad media (en radianes); θ = ángulo Bragg

Tabla 3. Diferentes parámetros de XRD de las CPE.

Electrodo	a (Å)	c (Å)	Fase cristalina (Tamaño promedio, nm)
CPE	2.45	6.72	16.90
CPE/Ag NPs	2.45	6.72	23.68
CPE/Au NPs	2.45	6.72	21.62
CPE/Ag/Au NPs	2.46	6.72	22.44

El tamaño promedio de grano del CPE no modificado fue de 16,90 nm, que es más pequeño que el observado para el CPE modificado con NPs metálicas, lo que indica que la presencia de Ag y Au NPs en la muestra de CPE aumenta ligeramente el tamaño de partícula. De igual manera, se determinó la relación entre la intensidad de los picos de los

índices de Miller (002 y 004) siendo alrededor de 0.056 para el grafito (**Tabla 4**), mostrando que es más significativa que la calculada para las CPE/Ag/Au NPs (0.037), lo que indica una disminución en la intensidad máxima (002) asociada a un cambio considerable en la morfología de la CPE, a diferencia de la CPE no modificada.

Tabla 4. Intensidad y relación de los Índices Miller para las diferentes CPE.

CPE			CPE/Ag NPs			CPE/Au NPs			CPE/Ag/Au NPs		
I.M	Int.	Rel.	I.M	Int.	Rel.	I.M	Int.	Rel.	I.M	Int.	Rel.
002	1.3×10^6		002	9.6×10^5		002	1.8×10^6		002	1.5×10^6	
004	7.3×10^4	0.056	004	3×10^4	0.031	004	6.2×10^4	0.034	004	5.6×10^4	0.037

I.M.: Índices de Miller; Int.: Intensidad (a.u.), y la relación entre I.M.

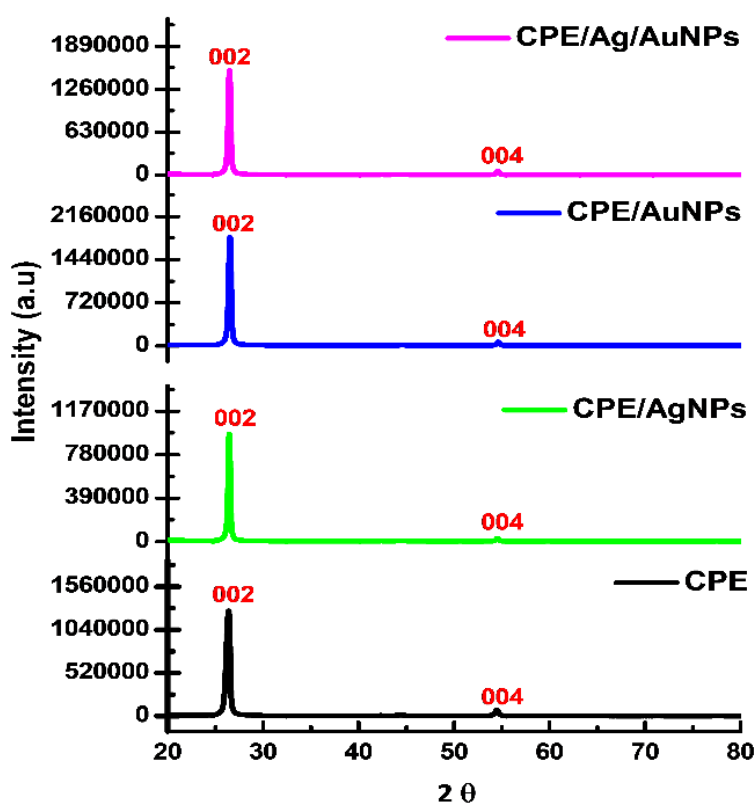


Figura 63. Difractograma de diferentes CPE

6.2.3 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de CPE modificados con NPs metálicas

En el análisis de SEM no se observó un cambio de morfología en las pastas de carbón (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs). Los resultados revelan una agregación de partículas de grafito provocada por el aceite de parafina, viéndose una superficie uniforme pero variando en la forma de CPE (**Figura 64**). Sin embargo, no podemos identificar la presencia de NPs metálicas en los electrodos modificados (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs), como se observó en el análisis de XRD,

debido a su muy baja concentración, la cual no fue suficiente para detectar su presencia mediante SEM. Pero se observa una naturaleza más áspera y quebradiza en la superficie lo que puede aumentar el carácter de transferencia de electrones, mejorando la propiedad conductora de los electrodos a través de los núcleos metálicos.

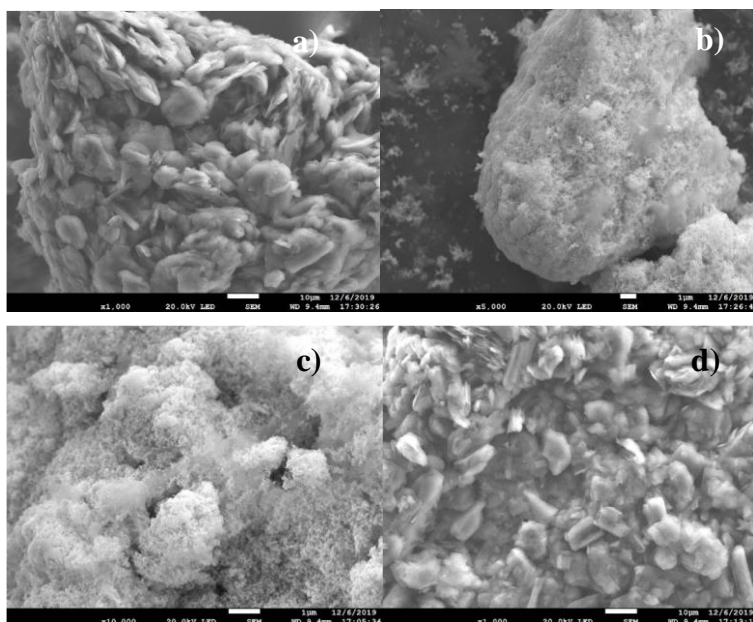


Figura 64. Análisis SEM: a) CPE; b) CPE/Ag NPs; c) CPE/Au NPs; d) CPE/Ag/Au NPs.

6.2.4 Análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y XPS de CPE modificados con NPs metálicas

A diferencia de los estudios anteriores, el análisis TEM estableció la presencia de Ag NPs y Au NPs en las pastas de carbón como CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs (**Figura 65**), donde se lograron observar las Ag NPs y Au NPs de forma esférica y dispersas sobre la superficie de grafito. El tamaño promedio de las partículas se estimó en ~10 nm para Ag NPs, ~20 nm para Au NPs y ~200 nm para grafito en CPE/Ag/Au NPs (**Figura 65a-c**). Estos resultados concuerdan con los espectros UV/visible que exhibieron una resonancia de plasmón superficial a 425 nm para Ag NPs y 526 nm para Au NPs. Esto indica que el área superficial de las pastas (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs) se ha incrementado significativamente por la dispersión de Ag NPs y Au NPs sobre la superficie de CPE, debido a la naturaleza heterogénea, esto resulta útil para mejorar las propiedades electroquímicas y la transferencia de electrones, contribuidas por la naturaleza conductora de las NPs metálicas. El análisis de la transformada de Fourier (FFT) confirmó que las NPs presentes en las muestras de CPE modificadas corresponden a un

sistema cristalino cúbico de Ag y Au con una distancia interplanar de 2.05 Å y 0.939 Å en la orientación preferencial (200) y (420), respectivamente. Esta orientación se encuentra en toda la superficie lo cual sugiere un crecimiento epitaxial, los resultados son consistentes con los obtenidos en los datos de JCPDS con número 01-087-0717 para Ag y 00-004-0784 para el Au, en el cual corresponden a una estructura cristalina FCC.

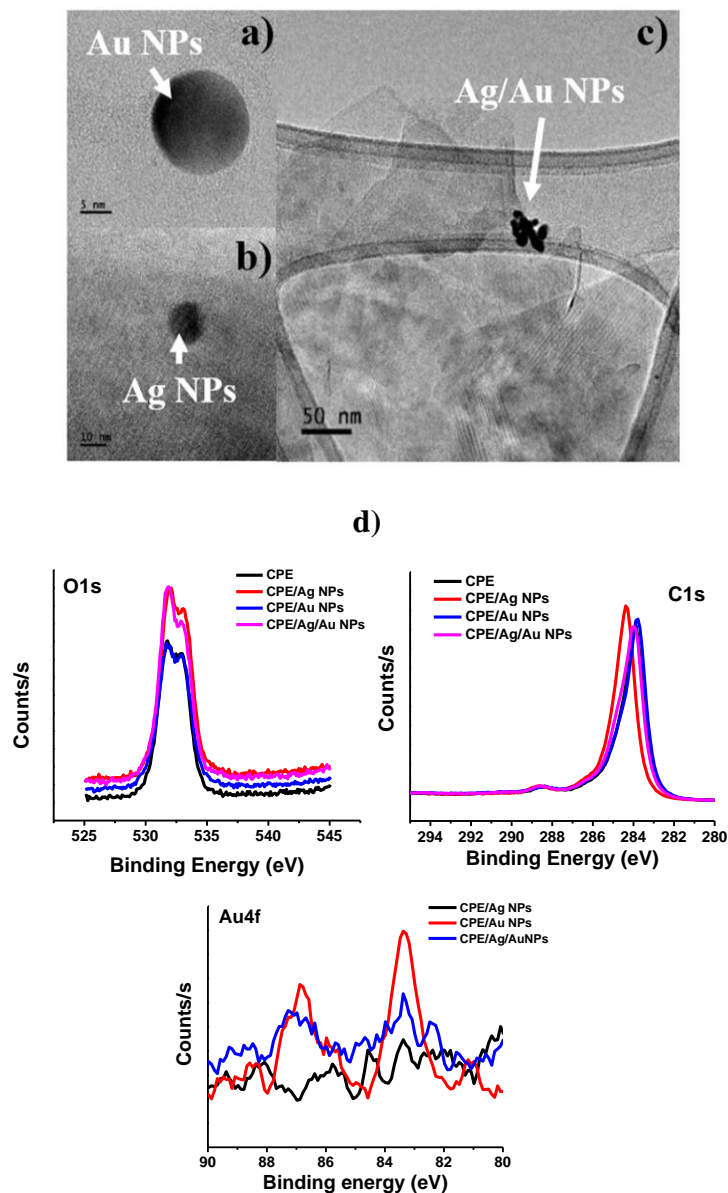


Figura 65. Análisis TEM: a) CPE/Ag NPs; b) CPE/Au NPs; c) CPE/Ag/Au NPs; d) Estudios de XPS.

Los resultados del análisis XPS se muestran en la **Figura 65d** donde se pueden observar dos picos de energía de enlace, correspondientes al carbono y oxígeno, como componentes principales de todas las muestras analizadas (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs), presentándose como señales características a 284 eV (C1s) y 532 eV

(O1s) con base en la literatura ¹⁹⁰. Los picos que se encuentran cercanos a 84 y 87.5 eV indican la presencia de oro metálico, correspondientes al Au4f_{5/2} y Au4f_{7/2}, estas bandas corresponden al estado Au (0) y Au (III), respectivamente (**Figura 65d**). La presencia de componentes de mayor energía de enlace Au4f_{5/2} indica la presencia de iones Au (0) adsorbidos en la superficie de la CPE. Se observa una mayor elevación y anchura de pico para las muestras CPE/Au NPs en comparación con la muestra CPE/Ag/Au NPs, esto aunado a la cantidad de átomos de oro metálico presente en la muestra, debido a que en su preparación se utilizó mayor cantidad de Au NPs. En ambas muestras no se observa desplazamiento en energía de enlaces en las señales, lo que indica que no se encuentra enlazado con otro compuesto, mostrando la gran estabilidad de las NPs metálicas.

No es posible visualizar un pico de energía de enlace definido para Ag3d correspondiente a Ag NPs, en las CPE modificadas (CPE/Ag NPs y CPE/Ag/Au NPs). Sin embargo, al analizar la región correspondiente se observa un incremento en la intensidad de la señal a 384 eV, esto atribuido a la presencia de Ag NPs (**Figura 65d**). Cabe señalar que la técnica XPS arroja información superficial de las muestras, en este sentido, se atribuye a la baja intensidad de energía de enlace de Ag3d, debido a que las Ag NPs no se encuentran completamente adsorbidas en la superficie de la muestra, debido a que no se encontraron señales de reducción u oxidación de Ag en el análisis. Al analizar las energías de enlace, la intensidad y la forma de la fotoemisión de C1s y O1s, se observa cambios en la anchura e intensidad del pico en todas las muestras analizadas (**Figura 65d**). Es por ello que se calculó la relación oxígeno-carbono (Φ) a partir de la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{(I_o/S_o)}{\Sigma(I_j/S_j)} \quad \text{Ec. 27}$$

Donde I₀ y S₀ son la intensidad de pico máxima y el factor de sensibilidad del oxígeno, respectivamente, I_j y S_j son la intensidad de pico máxima y el factor de sensibilidad de un elemento, respectivamente, donde j es oxígeno y carbono. La relación de oxígeno/carbón para la pasta de carbón no modificada resultó ser de 0.068, habiendo un incremento de este valor en las muestras de modificadas con NPs metálicas, obteniendo valores de 0.072, 0.070 y 0.080 para CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs, respectivamente. Este incremento se atribuye a la presencia de NPs metálicas, que fue corroborado mediante TEM y el análisis electroquímico.

6.2.5 Rendimiento electroquímico de CPE modificados con nanopartículas metálicas

La caracterización electroquímica de los electrodos fabricados (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs) se analizó mediante estudios de CV y DPV y se determinó su eficiencia, utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ (2,0 mM) utilizando como estándar una solución B-R (pH 7.0, 0.2 M) en un rango de potencial de -0.2 a 0.75 V. En los experimentos, un potenciostato (modelo PARC 273) se conectó con una celda electroquímica con configuración de tres electrodos, donde los electrodos CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs o CPE/Ag/Au NPs se emplearon como electrodo de trabajo, los demás electrodos y el electrolito fueron los que se indicaron en la sección experimental.

En la **Figura 66**, se muestran las respuestas electroquímicas de corriente (I) con respecto al potencial aplicado (E) a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 125, 150, y 200 mV/s). Los valores de la corriente máxima, anódica y catódica para cada medida fueron representados en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (**Figura 66b-h**). En el estudio, se obtuvieron voltamogramas completamente reversibles, siguiendo una cinética de transferencia de electrones rápida para los nuevos electrodos. Las corrientes anódicas y catódicas medidas se analizaron más a fondo utilizando la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 28) a una velocidad de exploración de 100 mV/s, ya que la pendiente de la gráfica está altamente asociada con el área de superficie de cada electrodo de trabajo (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs) (**Tabla 5**). La ecuación de Randles-Sevcik a 298 K, es la siguiente:

$$I_p = (2.69 \times 10^5)n^{1.5}AC_oD_o^{0.5}v^{0.5} \quad \text{Ec. 28}$$

Donde el área (A) viene expresada en (cm^2), el coeficiente de difusión de la especie oxidada (D_{Ox}) en (cm^2/s), la concentración en el seno de la disolución de la especie oxidada (C^*_{Ox}) en (mol/cm^3), la velocidad de barrido (v) en (V/s) y la corriente de pico (I_p) en (A).

Se consideró un coeficiente de difusión (D_{Ox}) = 2.55×10^{-3} cm^2/s en el proceso de transferencia de un electrón para $K_4[Fe(CN)_6]$ (2.0 mM), el área superficial efectiva (cm^2) de los electrodos se determinó aplicando la ecuación de Randles-Sevcik, donde se obtuvieron áreas de: 4.17×10^{-6} para CPE; 5.05×10^{-6} para CPE/Ag NPs; 5.27×10^{-6} para CPE/Au NPs; 5.12×10^{-6} para CPE/Ag/Au NPs.

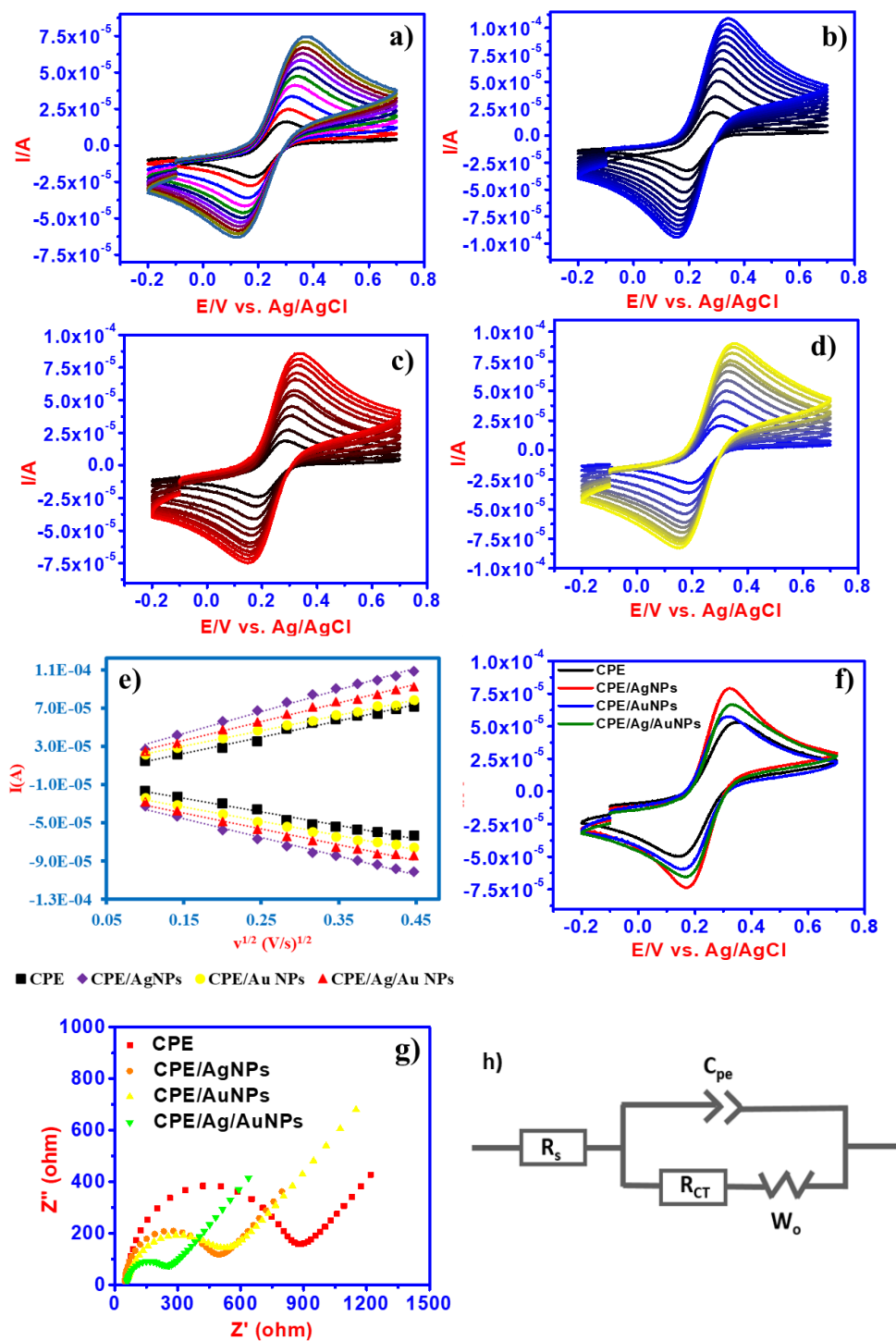


Figura 66. a) CV a diferentes velocidades de barrido para: a) CPE; b) CPE/Ag NPs; c) CPE/Au NPs; d) CPE/Ag/Au NPs; e) Grafica de corrientes anódicas (I_{pa}) o catódicas (I_{pc}) vs. $v^{1/2}$ para todos los electrodos; f) CV a una velocidad de barrido de 0,1 V/s para los electrodos en una solución B-R (pH 7,0); g) EIS para todos los electrodos en solución $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (3.0 mM) de buffer B-R (pH 7.0, 0.2 M) h) Circuito equivalente de Randles para los datos de impedancia.

Como era de esperar, el electrodo CPE/Ag/Au NPs, dado que hay un efecto sinérgico de las NPs metálicas en el CPE, exhibe su electrosensibilidad mejorada, aumentando significativamente la ventana de potencial electroquímico. Esto se debe al aumento de la conductividad eléctrica y la naturaleza de la porosidad de los electrodos. Por lo tanto, la formación del par redox se mejoró decisivamente y se observaron corrientes catódicas y anódicas relativamente altas para el proceso de un electrón; por ejemplo, para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (2.0 mM), se detectó una clara mejora de las corrientes y una ventana de potencial amplificada si el contenido de Au/Ag NPs aumenta en CPE, es decir, para CPE/Ag/AuNP (**Figura 66a-d**).

Se observó una buena reversibilidad para CPE/Au NPs y CPE/Ag NPs (**Tabla 5**) ya que el valor de ΔE_p está mucho más cerca del valor ideal de 0,059 V. Además, en el rango de potencial (-0,20 a 0,75 V), se obtuvo un voltamograma reversible bien definido para el par redox ($\Delta E_p = 0,059$ V, $E_a = 0,35$ V, $E_c = 0,15$ V a 25° C) a diferente velocidad de barrido (5,0 a 200 mV/s), ya que sigue el comportamiento conceptual de Nernst. Este mismo comportamiento se observó para los otros electrodos fabricados a una velocidad de barrido de 0,1 V/s (**Figura 66f**). Las corrientes máximas están relacionadas proporcionalmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, adoptando un proceso típico controlado por difusión (**Figura 66e**). Esto significa que la proporción de picos catódicos y anódicos a varias velocidades de barrido es casi constante. Por otro lado, se observó una respuesta electroquímica pobre para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ cuando usamos el CPE no modificado como electrodo de trabajo, produciendo una alta corriente de fondo capacitiva y la separación del potencial pico a pico (ΔE_p) se amplió considerablemente. La propiedad de transferencia de electrones del par redox se basa en gran medida en la naturaleza de la superficie del electrodo, ya que está asociada con la composición microestructural. Por lo tanto, se espera que la densidad de estados electrónicos esté cerca del nivel de Fermi. Esto es consistente con los datos (**Tabla 5**) donde se obtuvo un área electroactiva ($5,05 \times 10^{-6}$, $5,27 \times 10^{-6}$ y $5,12 \times 10^{-6}$ cm²) para los CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, CPE/Ag/Au NPs, respectivamente. Aunque el electrodo CPE/Ag/Au NPs se desvía ligeramente de la reversibilidad ideal (ΔE_p), los picos anódico y catódico estaban bien definidos. Todas las propiedades electroquímicas de los nuevos electrodos se compararon con las del CPE no modificado (**Figura 66f**), mostrando una excelente respuesta electroquímica para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ para los nuevos electrodos (alta intensidad de corriente para la oxidación y reducción).

La evaluación de los electrodos modificados también se llevó a cabo mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) utilizando $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (3,0 mM) en solución tampón B-R (pH: 7, 0,2 M) (**Figura 66g**). Para cuantificar la eficiencia del electrodo y el rol de las NPs metálicas en el CPE, se estimó la carga equivalente a la oxidación (Q) y la concentración superficial (Γ) de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (3.0 mM). En el cálculo, se asume el proceso de oxidación de un electrón por monómero como se ha reportado previamente ¹⁹¹.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad \text{Ec. 29}$$

Q = cantidad de carga (C), n = número de electrones transferidos, A = área superficial del electrodo (cm^2), and F = constante de Faraday.

Se estimó el área de cobertura superficial promedio (Γ) de los electrodos modificados fue de 72,1, 76,6, 26,8 y 49,7 $\mu\text{M cm}^2$ ¹⁹² para CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs, respectivamente. En el diagrama de Nyquist, a baja frecuencia, resultó una respuesta lineal entre Z' (ohm) y Z'' (ohm), que representa el efecto de transferencia de masa ya que los datos se ajustan adecuadamente para un circuito de equivalencia de Randles simple. Sin embargo, en alta frecuencia, se observó un patrón de semicírculo, atribuyéndose la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) en la interfase electrodo-solución en la oxidación. Esto demuestra que el electrodo presenta naturaleza catalítica debido a un menor R_{CT} , potenciando una eficiente transferencia de electrones en el sistema electroquímico. Se notó una tendencia similar para todos los electrodos modificados, fomentando la transferencia de electrones al mejorar la naturaleza conductora del electrodo. Así, en el estudio (**Figura 66g**), se observó el valor R_{CT} más bajo (ohmios), lo que representa una cinética de reacción más rápida, en contraste con un valor mayor (ohmios) que sigue un proceso cinético lento en el electrodo. Entonces, se ajustaron los datos experimentales en el circuito equivalente de Randles (**Figura 66h**), es decir, en los gráficos de Bode, se mostró si hay un cambio de fase notable en el uso del electrodo modificado para predecir el rendimiento de los electrodos, en especial, el comportamiento electrocatalítico. Como ejemplo, los diagramas de Bode muestran un cambio de fase claro para $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, para el cual, las constantes de velocidad de transferencia de electrones (k_{app}) fueron de CPE ($28,7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$) < CPE/Ag NPs ($42,6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$) < CPE/Au NPs ($41, \times 10^{-3} \text{ cm/s}$) < CPE/Ag/Au NPs ($101,4 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$). Esto es consistente con los estudios de CV de que la presencia de Au/Ag NPs mejora las capacidades de transferencia de

electrones. Como se observa en los valores de R_{CT} : CPE (742 Ω) > CPE/Ag NPs (395 Ω) > CPE/Au NPs (427 Ω) > CPE/Ag/Au NPs (171 Ω). En el modelo de circuito equivalente de Randles (**Figura 66h**), los datos de impedancia se ajustan correctamente, lo que significa que el circuito está comprimiendo la resistencia de la solución (R_s), la capacitancia (Cpe), la transferencia de carga resistencia (R_{CT}) y la impedancia de Warburg (W_o).

$$k_{app} = \frac{RT}{F^2 A R_{CT} C} \quad \text{Ec. 30}$$

$C = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+/4+}$ (3.0 mM), $A =$ área superficial en cm^2 obtenida a partir de la ecuación de Randles Sevcic (Ec. 28), y considerando R , T , y F constantes.

Tabla 5. Datos electroquímicos de los electrodos fabricados con respecto a SHE.

Parámetro	CPE	CPE/Au NPs	CPE/Ag NPs	CPE/Ag/Au NPs
E_{pa}	0.35	0.32	0.31	0.32
E_{pc}	0.14	0.17	0.16	0.17
ΔE_p	0.21	0.15	0.15	0.15
$E_{1/2}$	0.105	0.75	0.75	0.75
Área (cm^2)	4.17×10^{-6}	5.27×10^{-6}	5.05×10^{-6}	5.12×10^{-6}

6.2.6 Detección electroquímica de TMP mediante CV y DPV

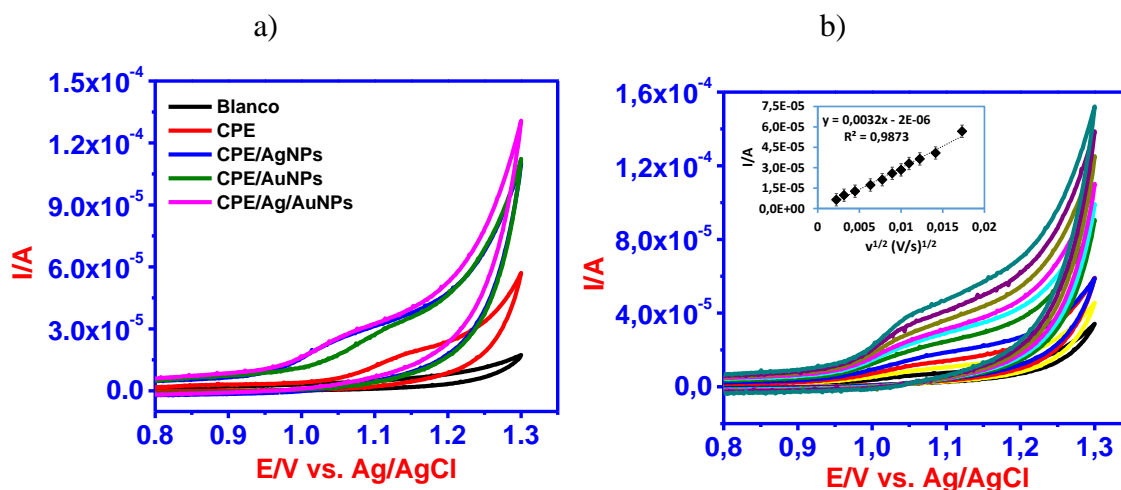
Después de considerar los análisis anteriores, se estudió la detección electroquímica del compuesto farmacéutico TMP (300 μM) empleando los electrodos CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs, se utilizó voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Los resultados muestran (**Figura 67a**) que no se produce una respuesta electroquímica en ausencia de TMP (línea negra), el CPE no ofrece una corriente apreciable para la detección de TMP, registrando un pico de oxidación extremadamente débil a 1,05 V (CPE, línea roja) debido a la débil oxidación de TMP. Para los electrodos modificados, las corrientes de oxidación (I_{pa}) de TMP aumentaron notablemente, como se ve en CPE/Ag NPs (línea morada), CPE/Au NPs (línea rosa) y CPE/Ag/Au NPs (línea verde) en comparación con lo observado para CPE no modificado, lo que indica que tanto Ag como Au NPs impactan masivamente con actividades electrocatalíticas hacia la oxidación de TMP.

Cabe destacar que todos los nuevos electrodos han mejorado significativamente las corrientes de oxidación para TMP como aparecieron en CPE/Ag/AuNP; esto muestra que existe un efecto sinérgico de Ag/Au NPs en el CPE, aumentando la naturaleza cristalina, la resonancia de plasmones superficiales y la naturaleza conductora del metal. Por lo tanto, produce un efecto electrocatalítico mejorado a través de una transferencia de electrones efectiva en la superficie del electrodo. Como se anticipó, el aumento de la corriente anódica es consistente con la velocidad de barrido, observando una oxidación para TMP (100 μM) (**Figura 67b**), es decir, si la velocidad de barrido aumenta de 5,0 mV/s a 300 mV/s, hay un claro aumento en la corriente de oxidación, ofreciendo una línea recta para la corriente de oxidación Vs. velocidad de barrido, y cambiando ligeramente el potencial de oxidación hacia el lado positivo (**Figura 67b**). Esto sugiere que la transferencia de masa a través del electrodo está altamente asociada con la corriente anódica (I_{pa}), que es proporcional a la velocidad de exploración (v), es decir, I_{pa} versus $v^{1/2}$. Entonces, TMP involucró la actividad redox obedeciendo a la transferencia de un electrón y se observó una caída óhmica uniforme debido a una buena transferencia de electrones en los electrodos. La adsorción de TMP sobre el electrodo es inversamente proporcional a su difusión en el medio solvente, pero depende de la superficie del electrodo ya que la oxidación está controlada por procesos de adsorción y difusión. Tras ver la detección de TMP por los electrodos, se comprobó la evolución de las corrientes de oxidación a diferentes concentraciones utilizando la técnica CV (**Figura 68**), y se obtuvo una relación lineal entre las corrientes pico y la concentración (0,005–0,05 μM). Lo que revela una buena sensibilidad hacia TMP por una transferencia de electrones eficiente desde el electrodo, exhibiendo un buen efecto catalítico debido a una baja resistencia de transferencia de carga. Por lo tanto, el límite de detección (LOD) se determinó después de considerar las curvas de calibración lineales como se indica en la Ec. 31. Las curvas de calibración (**Figura 68b, 68d y 68e**) se dibujó para TMP en un rango de concentración de 0.005–0.05 μM , que luego se trazó contra las corrientes, determinando el LOD como: 0,023 μM para CPE/Ag NPs, 0,018 μM para CPE/Au NPs y 0,015 μM para CPE/Ag/Au NPs.

$$LOD = \frac{3\sigma}{m} \quad \text{Ec. 31}$$

σ = Desviación estandar (SD) de los picos de corriente (número de repeticiones); m = pendiente de la curva de calibración (sensibilidad).

También se realizó la detección de TMP por los electrodos CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs mediante la técnica DPV, y se evaluó el funcionamiento del electrodo como sensor (**Figura 69**). Las curvas de calibración trazada para TMP (**Figura 69b, 69d y 69e**) dio como resultado una dependencia lineal de la corriente con la concentración (0,005–0,05 μM), calculando un LOD de 0,026 μM para CPE/Ag NPs, 0,032 μM para CPE/Au NPs y 0,026 μM para CPE/Ag/Au NPs. Con el electrodo CPE no modificado, no se pudo detectar la presencia de TMP en ninguna de las dos técnicas debido a la falta de propiedades conductoras de las NPs metálicas. En el rango de potencial de barrido de 0,90 a 1,25 V, el potencial máximo de detección fue de 1,12 V para CPE/Ag NPs (**Figura 69a y 69c**) y CPE/Ag/Au NPs, mientras que para CPE/Au NPs fue de 1,08 V (**Figura 69b**) Dado que, a diferencia del CPE no modificado, los electrodos modificados muestran una capacidad de transferencia de electrones eficiente, en su mayoría, una menor separación de potencial pico a pico (ΔE) en el CV, y un R_{CT} mucho más bajo en la impedancia. Se esperaba que la incorporación de NPs metálicas en la pasta de carbón produjera corrientes redox más altas que pueden fomentar la transferencia de electrones debido a su conductividad, estabilidad y cristalinidad mejoradas, como se reportó previamente^{193 194}. Dado que los electrodos (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs) funcionan eficientemente para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ así como para TMP, también los hemos empleado para la detección y cuantificación de TMP en muestras reales.



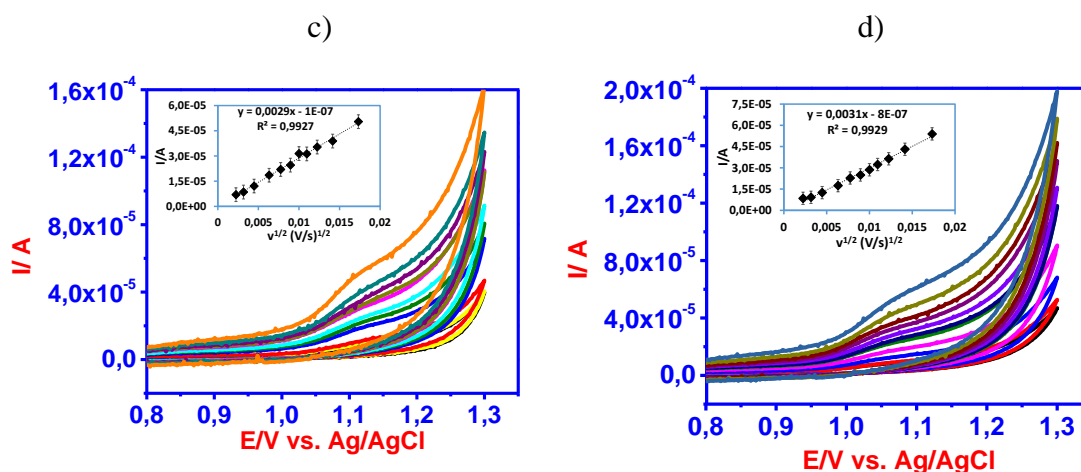
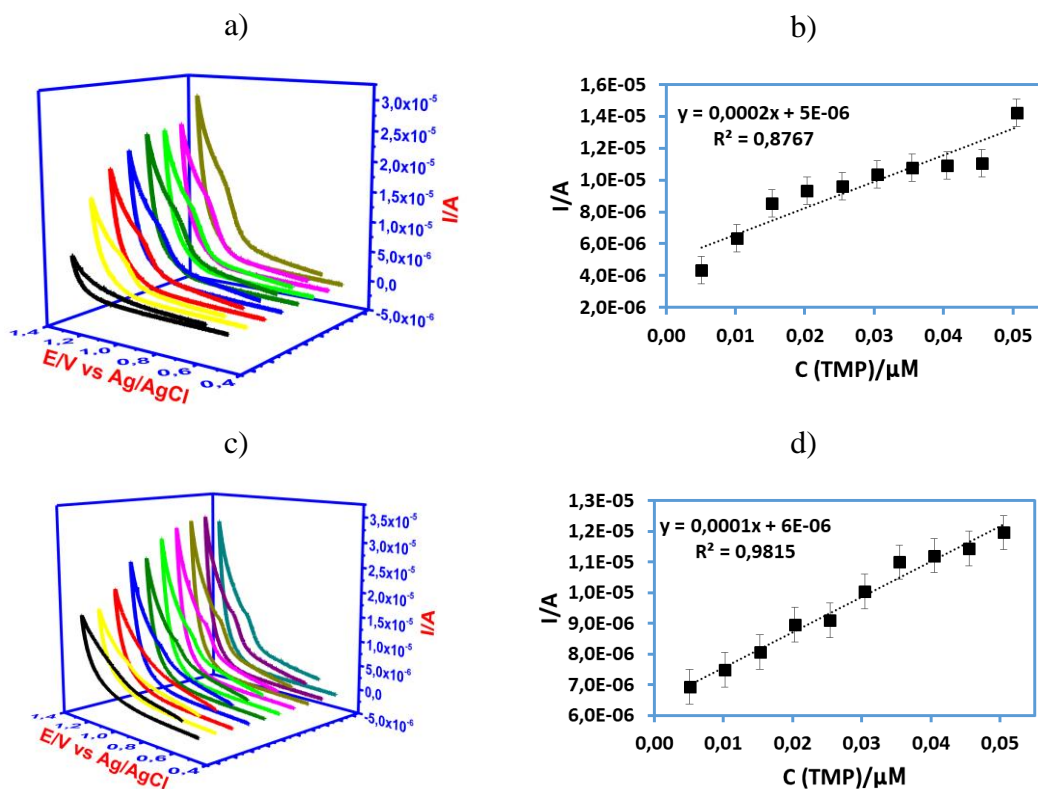


Figura 67. a) Respuesta electroquímica al TMP de los electrodos modificados mediante CV; b) Respuesta electroquímica del TMP a diferentes velocidades de barrido mediante CV utilizando CPE/Ag NPs; c) Respuesta electroquímica del TMP a diferentes velocidades de barrido mediante CV utilizando CPE/Au NPs; d) Respuesta electroquímica del TMP a diferentes velocidades de barrido mediante CV utilizando CPE/Ag/Au NPs.

El tamaño de las Ag NPs (~10 nm), que es relativamente más pequeño que el de las Au NPs (~ 20 nm), proporciona una mayor superficie electroactiva y por ende se mejoran propiedades electrocatalítica. Por lo tanto, la oxidación de TMP en CPE/Ag NPs es mucho más factible que en CPE/Au NPs. Además, la oxidación de Ag a Ag^+ ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$, 0,80 V) es mucho más fácil que la de Au/Au⁺ ($E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$, 1,50 V) ya que la primera tiene un potencial de reducción relativamente menor que la segunda; esto sugiere que la liberación del electrón de Ag NPs en CPE aumenta el rendimiento electrocatalítico. Se espera que la presencia de iones Ag^+ en la pasta de carbón influya en el funcionamiento del electrodo considerablemente. Además, aunque tanto las Au y Ag NPs se han caracterizado principalmente como átomos blandos, las Ag NPs son relativamente más duras que las Au NPs; esta es la razón por la cual los primeros átomos pueden unirse de manera efectiva con el nitrógeno de la amina primaria que con los últimos. La **Tabla 6** ilustra algunos de los CPE modificados que se han empleado para la detección y oxidación de TMP en diferentes medios, particularmente, en el presente trabajo, los electrodos fabricados pueden detectar TMP en concentraciones muy bajas en comparación con los trabajos reportados, prediciendo que el CPE que tiene Ag o Au NPs exhibe una prometedora detección electroquímica de contaminantes.

El rendimiento electroquímico de CPE/Ag/Au NPs resulta mejor que el de CPE/Ag NPs debido a un mejor efecto sinérgico, originado por la presencia de Au y Ag NPs en la superficie del electrodo, favoreciendo la transferencia de electrones. Aunque el LOD de todos los electrodos es muy bajo, el valor de CPE/Ag/Au NPs es aún más bajo en comparación con CPE/Ag NPs o CPE/Au NPs (**Tabla 6**). Se sabe, que el tamaño y la forma de las Ag/Au NPs bimetalicas son más importantes en el rendimiento electroquímico que las Au y Ag NPs individuales, lo que da como resultado que las Ag/Au NPs sean más electroactivas que los otros electrodos. Esto significa que las Ag/Au NPs han mostrado propiedades mejoradas en comparación con las NPs individuales debido a las características físicas y químicas de las nuevas superficies, que surgen de las interacciones de los dos metales ^{195, 196}. Es decir, la forma, el tamaño y la morfología de la aleación de NPs son bastante diferentes de los de los metales constituyentes individuales que ofrecen un mejor rendimiento, ya que el Au/Ag bimetalico tiene un área de superficie activa más grande que el metal único como Au y Ag, y proporciona más sitios activos electrocatalíticos ^{197, 198}. Ag/Au NPs [radio atómico, Ag (1,79 Å); Au (1,75 Å)] es aproximadamente homogéneo y se puede mezclar fácilmente entre los átomos de Ag y Au, mostrando diferentes dominios que las Ag y Au NPs.



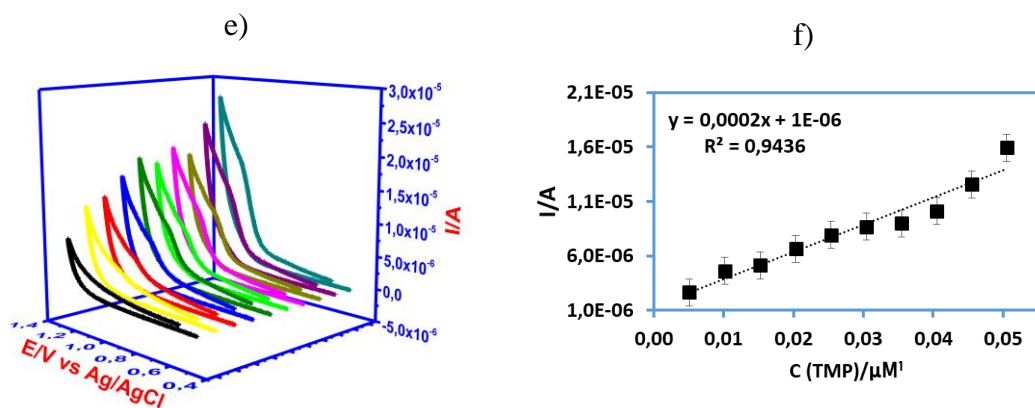
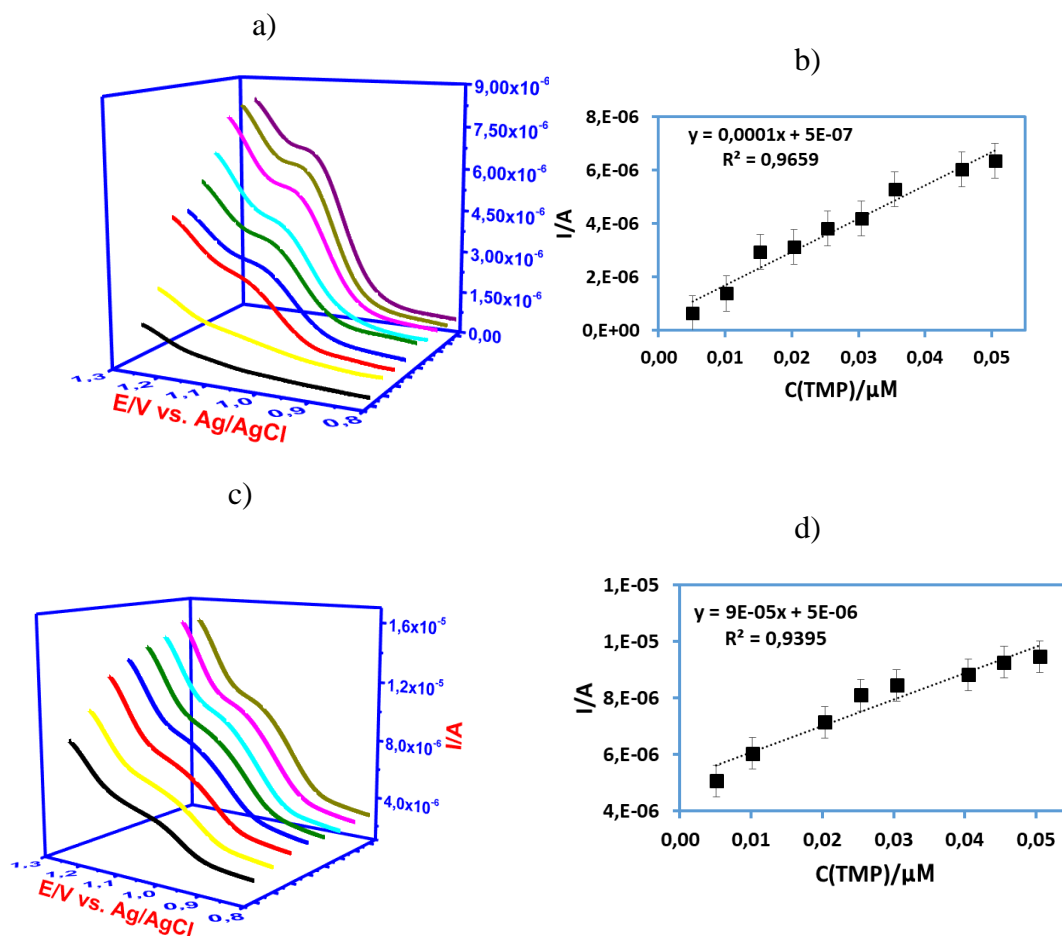


Figura 68. a) CV de TMP a diferentes concentraciones utilizando CPE/Ag NPs; b) Respuesta electroquímica de CPE/Ag NPs a diferentes concentraciones de TMP; c) CV de TMP a diferentes concentraciones utilizando CPE/Au NPs; d) Respuesta electroquímica de CPE/Au NPs a diferentes concentraciones de TMP e) CV de TMP a diferentes concentraciones utilizando CPE/Ag/Au NPs; f) Respuesta electroquímica de CPE/Ag/Au NPs a diferentes concentraciones de TMP.



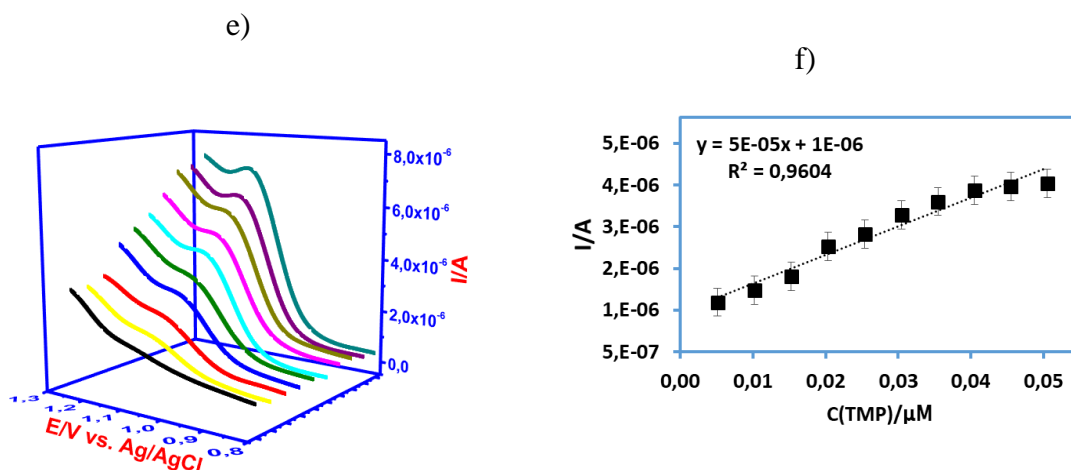


Figura 69. a) DPV de TMP a diferentes concentraciones utilizando CPE/Ag NPs; b) Respuesta electroquímica de CPE/Ag NPs a diferentes concentraciones de TMP; c) DPV de TMP a diferentes concentraciones utilizando CPE/Au NPs; d) Respuesta electroquímica de CPE/Au NPs a diferentes concentraciones de TMP e) DPV de TMP a diferentes concentraciones utilizando CPE/Ag/Au NPs; f) Respuesta electroquímica de CPE/Ag/Au NPs a diferentes concentraciones de TMP.

Tabla 6. Reportes de electrodos modificados para la detección de TMP.

Electrodo	Técnica	E_{pa} (V)	Rango (μ M)	Medio	LOD (μ mol/L)	Ref.
MIP/Graphene/GCE	SWV	1.157	1-100	Solución H ₂ SO ₄ 0.01 M con 0.1 M KCl	0.13	146
MWCNT/PBnc/SPE	DPV	0.74	0.1-10	Buffer B-R 0.04 M (pH 7.0)	0.06	147
rGNR-SPCE	DPV	0.9	1-10	Buffer de fosfatos (pH 7.0)	0.04	148
CuPh/PC/GC	SWV	1.1	0.4-1.1	Buffer de fosfatos (pH 7.0)	0.67	149
			1.5-6.0		4.93	150
MWCNT-SbNPs	DPV	1.11	0.1–0.7	Buffer B-R 0.04 M (pH 7.0)	0.031	151
GR-ZnO/GCE	DPV	1.06	1-180	Buffer de fosfatos (pH 7.0)	0.3	152
CPE/Ag NPs	DPV	1,11	0.005-0.5		0.026	

	CV	1.14		Buffer B-R 0.04 M (pH 7.0)	0.023	
CPE/Au NPs	DPV	1.08	0.005-0.5		0.032	Este trabajo
	CV	1.10		0.018		
CPE/Ag/Au NPs	DPV	1.11	0.005-0.5		0.026	
	CV	1.14		0.015		

6.2.7 Detección de TMP en muestras reales

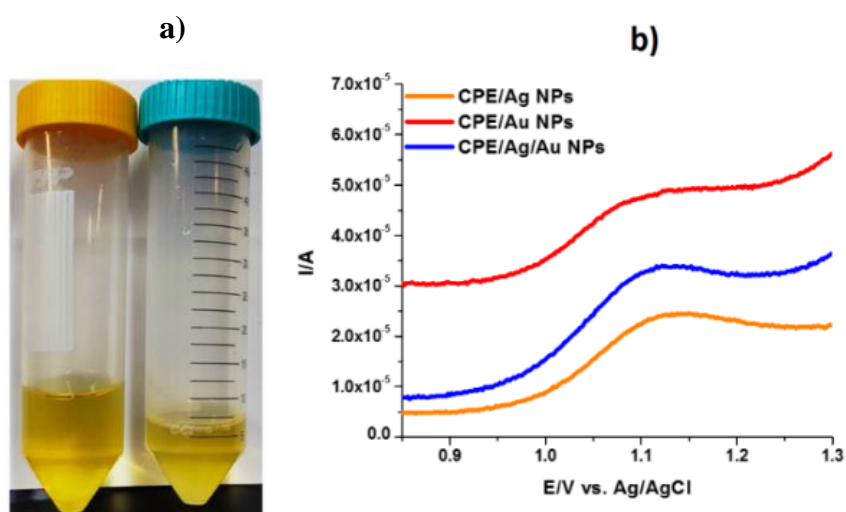
Se realizó un estudio para evaluar el funcionamiento de los CPE modificados en la detección de TMP en muestras reales de agua de grifo y orina humana, mediante la técnica DPV. La concentración de TMP en muestras de agua de grifo fue de 20 μM , mostrando un excelente porcentaje de recuperación de 92,3 y 97,1% para los electrodos CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs, respectivamente (**Tabla 7**). Por tanto, estos electrodos son fiables en la detección de TMP, incluso en presencia de una matriz compleja. Por lo tanto, se ha demostrado la potencial aplicación de estos electrodos en el monitoreo ambiental. La técnica desarrollada también se empleó en muestras de orina humana, recolectadas de diferentes personas y se analizó la presencia de TMP, usando todos los electrodos (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs). Las muestras de orina se enriquecieron con cantidades conocidas de TMP (5,0 μM) y se estudió la eficacia de detección, observando un pico claro de aproximadamente 1,12 V correspondiente a TMP (**Figura 70b**). Además, se realizaron análisis mediante DPV para muestras de orina humana con presencia de TMP y SMX y se observaron picos característicos de $\sim 0,88$ V y $\sim 1,1$, respectivamente (**Figura 70c-d**). Esto demuestra que estos electrodos se pueden aplicar en la detección simultánea de TMP y SMX incluso en muestras complejas. El potencial de oxidación para TMP fue $\sim 1,1$ V con los electrodos fabricados en esta investigación, y los valores son consistentes con muchos sistemas de electrodos reportados (**Tabla 6**), excepto los reportados en la Ref. ^{199, 200}.

Los electrodos CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs exhiben un LOD más bajo que el informado en artículos publicados previamente, mostrando una alta eficiencia y selectividad para detectar TMP incluso a bajas concentraciones. En estudios previos²⁰¹, un electrodo de diamante dopado con boro, exhibió un pico de potencial (E_p) a 0.923 V y a 1.100 V para SMX y TMP, respectivamente, y también es consistente con otro estudio²⁰²

(E_p , 0,86 V para SMX y E_p , 1,11 V para TMP). El porcentaje de recuperación fue superior al 90,0%, aunque la muestra de orina contiene urea, cloruro de sodio, ácido ascórbico, ácido cítrico, creatinina y glucosa (**Tabla 7**), se muestra la selectividad de los electrodos para TMP (**Figura 70b**) debido a la ausencia de otros picos correspondientes a urea, cloruro de sodio, ácido ascórbico, ácido cítrico, creatinina y glucosa.

Tabla 7. Detección y determinación de TMP en muestras de agua y orina humana por DPV.

Electrodo	Concentración agregada (μM)	Concentración encontrada (μM)	Recuperación (%)	RS D (%)
Muestra de agua				
CPE/Ag NPs	20	15.39	77.0	4.3
CPE/Au NPs	20	18.45	92.3	3.1
CPE/Ag/Au NPs	20	19.42	97.1	2.2
Muestra de orina humana				
CPE/Ag NPs	5.0	4.51	90.2	3.8
CPE/Au NPs	5.0	4.66	93.3	2.6
CPE/Ag/Au NPs	5.0	4.57	91.5	3.1



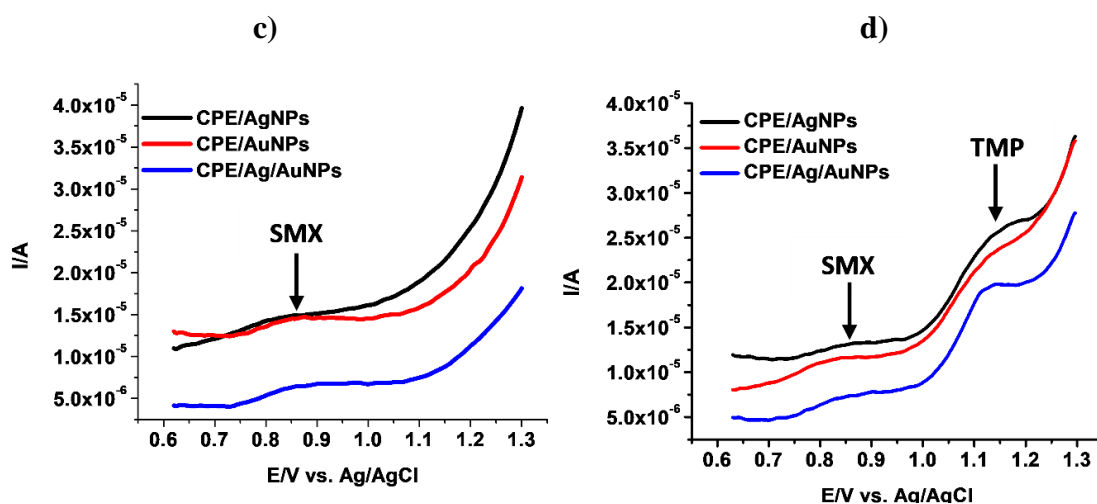


Figura 70. a) Muestras de orina humana; b) Determinación de TMP en muestras de orina humana mediante DPV utilizando electrodos modificados: CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs; Perfiles de DPV obtenidos de: c) SMX 100 μ M b) SMX y TMP 100 μ M.

6.3 Estudios electroquímicos de CPE modificados con ZnO-CQDs

6.3.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD) de CPE modificados con ZnO-CQDs

Las muestras de CQDs, ZnO-CQDs y CPE/ZnO-CQDs se analizaron mediante XRD (**Figura 71, Tabla 8**), los datos recopilados se compararon con los informados en el Joint Committee on Powder Diffraction Standard Database (JCPDS). Para los CQDs, la baja intensidad de los picos correspondientes al plano cristalino de (002), (101) se observó en 20° y 40° (**Figura 71a**) como lo reporta²⁰³. Para las NPs de ZnO (**Figura 71b**), el patrón de difracción XRD típico asignado a la fase cristalina hexagonal (grupo espacial P63mc) se observó en $2\theta = 31,75$ (100), $34,44$ (002), $36,26$ (101), $47,57$ (102), $56,55$ (110), $62,84$ (103), $66,30$ (200), $67,92$ (112), 69 (201), $72,45$ (004) y $77,04$ (202), correspondiente a JCPDS 36-1451. Para los ZnO-CQDs, hubo un ligero cambio en las señales, observándose picos más altos en los ángulos correspondientes a ZnO, lo que confirma la integración de los CQDs con la matriz de ZnO. Asimismo, se ha visto un desplazamiento en el plano (101). Sin embargo, la integración de CQDs con ZnO no afecta la estructura cristalina del óxido metálico debido al bajo contenido de CQDs. La ausencia de los picos característicos de los CQDs a $2\theta = 20^\circ$ y 40° , confirma que su concentración en la mezcla es relativamente menor en comparación con la del ZnO. También se calculó el tamaño de

crystal de cada nanomaterial utilizando la fórmula de Scherer el cual fue de 26.045 nm para ZnO y 26.196 nm para ZnO-CQDs.

Del mismo modo, para CPE, CPE/ZnO-CQDs (9:1) y CPE/ZnO-CQDs (8:2) (**Figura 71c**), los picos XRD correspondientes al grafito a 2θ se detectaron a 26,426 [002] y 54,512 [004], que coinciden con JCPDS 00-008-0415. Los parámetros de la red cristalina (a y c) para el grafito (C) son $a = 2,4481 \text{ \AA}$ y $c = 6,7225 \text{ \AA}$, lo que indica que el grafito se presenta en un sistema de cristalino hexagonal que tiene un grupo espacial de P63/mc. En particular, para CPE/ZnO-CQD (9:1) los picos correspondientes del ZnO en el grafito no se observaron claramente, debido a la baja impregnación de las nanopartículas de óxido metálico en el grafito; mientras que para CPE/ZnO-CQDs (8:2), los picos característicos del ZnO se detectaron en $2\theta = 31.77$ (100), 34.422 (002), 36.253 (101), 47.539 (102), 56.603 (110), 62.864 (103), 67.92 (112) en el grupo espacial P63mc, confirmando la presencia de nanopartículas de óxidos metálicos en la muestra.

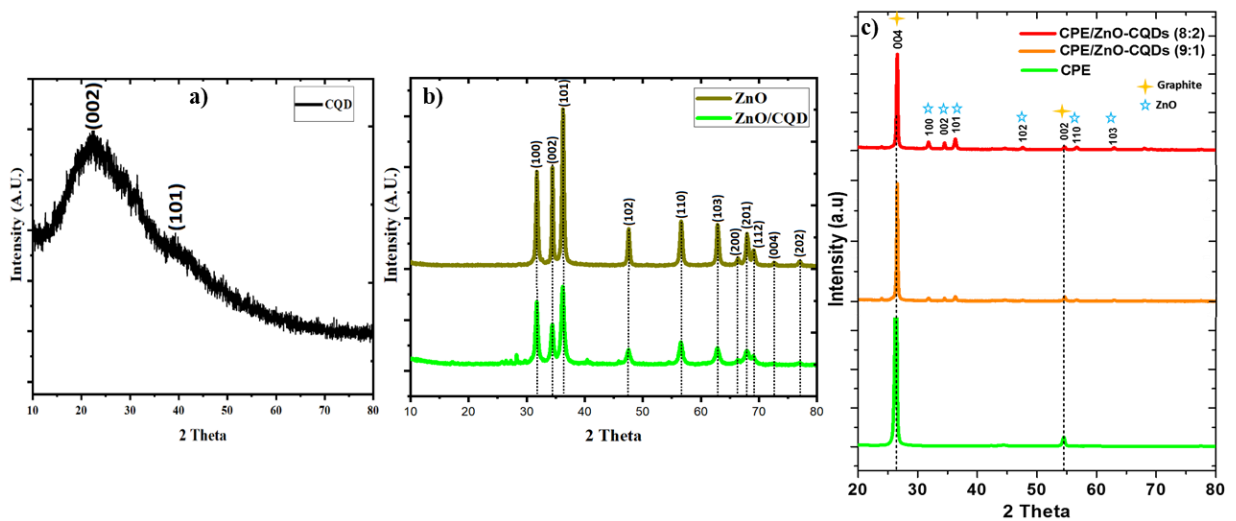


Figura 71. Patrón de XRD: a) CQDs, b) ZnO NPs y c) diferentes pastas de carbono modificadas.

Tabla 8. Datos de XRD de diferentes muestras.

Plano cristalino	Picos de Difracción 2θ [°]			
	ZnO	ZnO-CQDs	JCPDS 36-1451	$\Delta 2\theta$
(100)	31.78	31.78	31.77	0.01
(002)	34.43	34.43	34.44	-0.01
(101)	36.25	36.27	36.25	0

(102)	47.58	47.48	47.53	0.05
(110)	56.6	56.62	56.6	0
(113)	62.87	62.85	62.6	0.27
(200)	66.45	66.39	66.38	0.07
(112)	67.95	67.95	67.96	-0.01
(201)	69.08	69.08	69.1	-0.02
(004)	72.66	72.52	72.56	0.1
(202)	76.99	76.89	76.95	0.04

6.3.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de CPE modificados con ZnO-CQDs

Se analizaron las características morfológicas de los nanomateriales por SEM (**Figura 72**), los resultados muestran que los CQDs (tamaño, 28 ± 1 nm) se distribuyeron uniformemente en las ZnO NPs (tamaño, 60-100 nm) (**Figura 72b**), también se puede observar que las ZnO NPs están aglomerados (**Figura 72c**). La composición elemental de las muestras se determinó mediante EDS (espectroscopía de rayos X de dispersión de energía) después de tomar 15 mapeos, los resultados revelan la presencia de átomos de Zn, C y O, obteniéndose valores cerca de los esperados. Se tomó el valor promedio de los datos después de 15 mapeos (**Tabla 9**). Los resultados muestran a ZnO como material central debido a una alta composición elemental en la muestra de ZnO-CQDs.

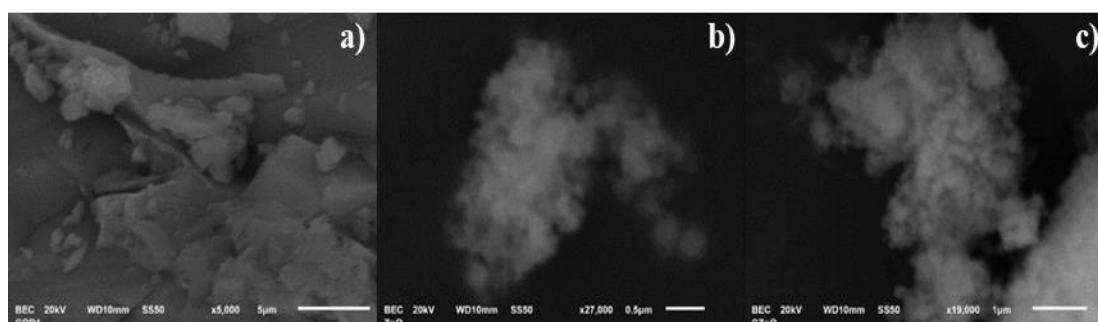


Figura 72. Análisis SEM: a) CQDs; b) ZnO; c) ZnO-CQDs.

Tabla 9. Composición elemental de las muestras.

Elemento	CQDs		ZnO		ZnO/CQDs	
	%W	%T	%W	%T	%W	%T
Zn	-	-	66.96	33.16	59.57	21.89
C	56.84	63.4	-	-	34.85	69.72
O	36.39	30.47	33.04	66.84	5.58	8.38
N	6.18	5.92	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100

6.3.3 Estudios electroquímicos de CPE modificados con ZnO-CQDs

Se realizó la caracterización electroquímica de los electrodos mediante técnicas de CV y SWV, evaluando la eficiencia de los electrodos midiendo las corrientes anódicas y catódicas en un estándar conocido. Los CPE o CPE/ZnO-CQDs (9:1) o CPE/ZnO-CQDs (8:2) se conectaron al potenciostato (modelo PARC 273) como electrodo de trabajo y se estudiaron las propiedades redox del estándar $K_4[Fe(CN)_6]$ (10,0 mM) en un rango de potencial de -0,3 a 0,7 V, utilizando una solución Britton-Robinson (B-R) (pH 7,0, 0,04 M) como electrolito. Se estudiaron las respuestas de la corriente electroquímica (I) con respecto al potencial aplicado (E) a diferentes velocidades de barrido (30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 y 130 mV/s), observándose una cinética de transferencia de electrones rápida para los nuevos electrodos, mostrando voltamogramas reversibles. Con los resultados obtenidos se trazaron gráficas de las corrientes anódicas y catódicas contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (**Figura 73a-d**), para posteriormente aplicar la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 28) a una velocidad de barrido de 100 mV/s y determinar el área electroactiva de los electrodos de trabajo (CPE, CPE/ZnO-CQD (9:1) o CPE/ZnO-CQD (8:2)) (**Tabla 10**). Considerando el coeficiente de difusión (D) = $3,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el proceso de transferencia de un electrón de $K_4[Fe(CN)_6]$ (10,0 mM), aplicando la Ec. 28, se calculó un área superficial efectiva (cm^2) de: $1,53 \times 10^{-6}$ para CPE; $8,94 \times 10^{-7}$ para CPE/ZnO-CQD (9:1); $1,11 \times 10^{-6}$ para CPE/ZnO-CQD (8:2).

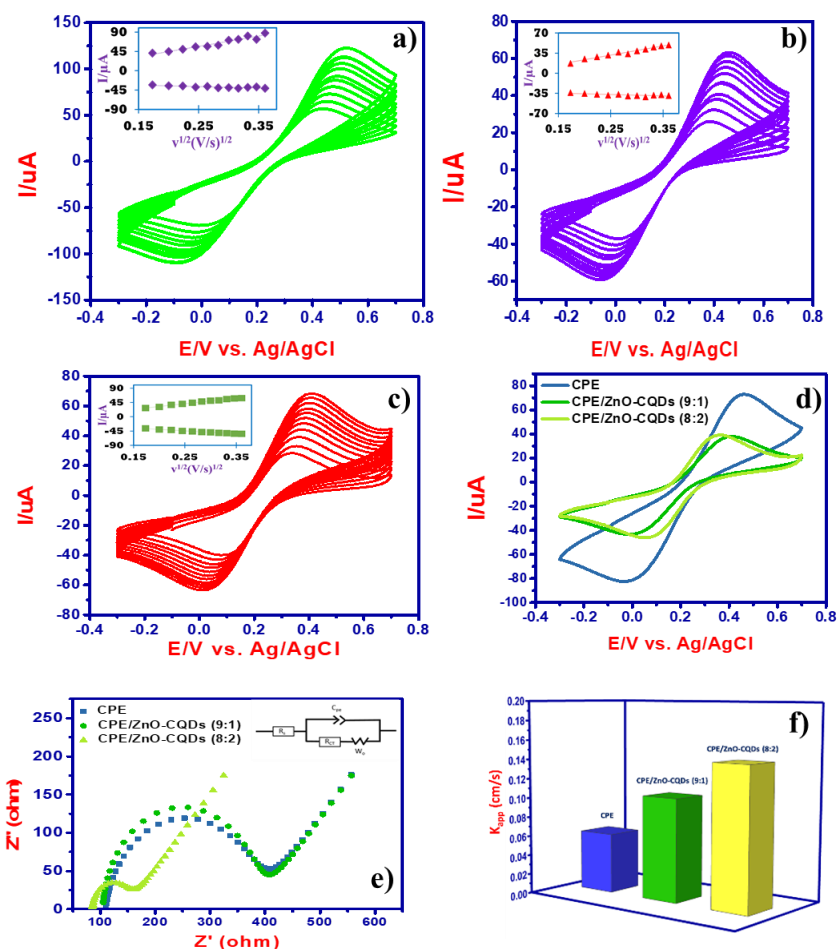


Figura 73. a) CV a diferentes velocidades de barrido (v) para CPE; b) CV a diferentes velocidades de barrido (v) para CPE/Zn-CQDs (9:1); c) CV a diferentes velocidades de barrido (v) para CPE/Zn-CQDs (8:2); d) CVs a 50 mV/s para los electrodos: CPE, CPE/Zn-CQDs (9:1) y CPE/Zn-CQDs (8:2); e) EIS para CPE, CPE/Zn-CQDs (9:1) y CPE/Zn-CQDs (8:2) con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (5.0 mM); f) k_{app} de los electrodos: CPE, CPE/Zn-CQDs (9:1) or CPE/Zn-CQDs (8:2).

Tabla 10. Datos electroquímicos de los electrodos con respecto a SHE

Parámetro	CPE	CPE/ZnO-CQDs (9:1)	CPE/ZnO-CQDs (8:2)
E_{pa}	0.51	0.44	0.40
E_{pc}	-0.07	-0.04	0.03
ΔE_{p}	0.57	0.48	0.37
$E_{1/2}$	0.29	0.24	0.175
Área (cm^2)	1.53×10^{-6}	8.94×10^{-7}	1.11×10^{-6}

Para el electrodo CPE/ZnO-CQDs (8:2) se esperaba un efecto sinérgico de ZnO-CQDs en la superficie del CPE, lo cual se vio reflejado en un aumento significativo de la ventana de potencial electroquímico, mejorando la electrosensibilidad, esto significa un aumento de la conductividad eléctrica y la porosidad del CPE/ZnO-CQDs (8:2), así mismo, la formación del par redox se potenció significativamente, observándose corrientes catódicas y anódicas relativamente altas para el proceso de un electrón de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (10,0 mM) (**Figura 73a-d**) en comparación con CPE. Además, se observó una buena reversibilidad (**Tabla 10**) ya que el valor de ΔE_p ($\Delta E_p = 0,37$ V, $E_a = 0,40$ V, $E_c = 0,030$ V a 25 °C) está mucho más cerca del valor ideal de 0,059 V, y sigue la ecuación de Nernst a diferentes velocidades de barrido (30,0 a 130 mV/s). Por otra parte, la corriente máxima de oxidación y reducción son proporcionales a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, adoptando un proceso típico controlado por difusión, así como un proceso redox confinado en la superficie. Este mismo comportamiento se observó para los otros electrodos a una velocidad de barrido de 0,1 V/s (**Figura 73a-c**).

Se sabe que en el par redox, la propiedad de transferencia de electrones depende en gran medida de la naturaleza de la superficie del electrodo, ya que se asocia con la composición microestructural, esto es coherente con los datos obtenidos (**Tabla 10**), donde se puede observar un área electroactiva superficial más alta ($1,11 \times 10^{-6}$ cm²) para CPE/ZnO-CQDs (8:2). Por otro lado, para CPE no modificado, se produce una alta corriente de fondo capacitiva, ampliando considerablemente la separación de potencial pico a pico (ΔE_p). La observación anterior es consistente con la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (5,0 mM) en solución buffer de B-R (pH 7,0, 0,04 M) (**Figura 73e**), donde se calculó la carga equivalente a oxidación (Q) y la concentración superficial (Γ) para determinar la eficiencia del electrodo CPE/ZnO-CQDs (8:2) y se analizó el papel de ZnO-CQDs en el CPE. Asumiendo un proceso de oxidación de un electrón por monómero para el cálculo, como se indica en la Ec. 14. El área de cobertura superficial promedio (Γ) fue de 109,3, 99,7 y 76,6 $\mu\text{M cm}^2$ para CPE, CPE/ZnO-CQD (9:1) y CPE/ZnO-CQD (8:2), respectivamente.

Después de ajustar los datos del gráfico de Nyquist, se trazó un circuito equivalente de Randles simple, y se observó un efecto de transferencia de masa a baja frecuencia, debido a una relación lineal entre Z' (ohm) y Z'' (ohm). Sin embargo, para altas frecuencias, se observó un patrón de semicírculo atribuido a la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) en la interfaz electrodo-solución. Para CPE/ZnO-CQDs (8:2), se obtuvo un R_{CT} menor,

ocasionado por la naturaleza catalítica del electrodo, mostrando una eficiente transferencia de electrones en las reacciones electroquímicas. Por lo tanto, en el estudio (**Figura 73e**) un valor R_{CT} más bajo (ohmios) representa una cinética de reacción más rápida mientras que valores mayores (ohmios) indican un proceso cinético lento. Por otra parte, los datos experimentales se ajustaron a los diagramas de Bode, correspondientes al circuito equivalente de Randles (insertado en la **Figura 73e**) para mostrar si hay un cambio de fase en los electrodos modificados. Los diagramas de Bode muestran un cambio de fase claro y se determinaron las constantes de velocidad de transferencia de electrones (k_{app}) (**Figura 73f**) como CPE (6.133×10^{-2} cm/s) < CPE/ZnO-CQDs (9:1) (1.051×10^{-1} cm/s) < CPE/ZnO-CQDs (8:2) (1.433×10^{-1} cm/s). Esta observación está de acuerdo con los estudios CV de que la presencia de ZnO-CQD mejora las capacidades de transferencia de electrones, lo que resulta en un R_{CT} relativamente más bajo: CPE (276 Ω) > CPE/ZnO-CQDs (9:1) (279 Ω) > CPE/ZnO-CQDs (8:2) (165 Ω). Los datos de impedancia se ajustan claramente a un circuito de Randles correspondiente a un modelo de circuito equivalente y sugiere que el circuito está compuesto por la resistencia de la solución (R_s), la capacitancia (C_{pe}), la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) y la impedancia de Warburg (W_o). Se presentó una tendencia similar para todos los electrodos modificados, fomentando la transferencia de electrones debido a la naturaleza conductora mejorada por la presencia de ZnO-CQDs.

6.3.4 Detección electroquímica de DA y AU mediante CV y SWV

Se evaluó la detección electroquímica de DA y AU (50 μ M y 500 μ M, respectivamente), con el uso de CPE, CPE/ZnO-CQDs (9:1) o CPE/ZnO-CQDs (8:2) como electrodos de trabajo, utilizando las técnicas de CV y SWV. Para CV, se observó un pico de oxidación débil a 0,42 V para CPE (línea roja) (**Figura 74a**) correspondiente a la oxidación de AU, no se detectaron picos de oxidación/reducción de DA. Para CPE/ZnO-CQDs (9:1) (línea verde), y CPE/ZnO-CQDs (8:2) (línea azul) las corrientes de oxidación (I_{pa}) se incrementaron notablemente por la presencia de DA y AU, en comparación con la observada para el CPE no modificado. Esto indica que la presencia de ZnO-CQD impacta en la actividad electrocatalítica para la oxidación de DA y AU.

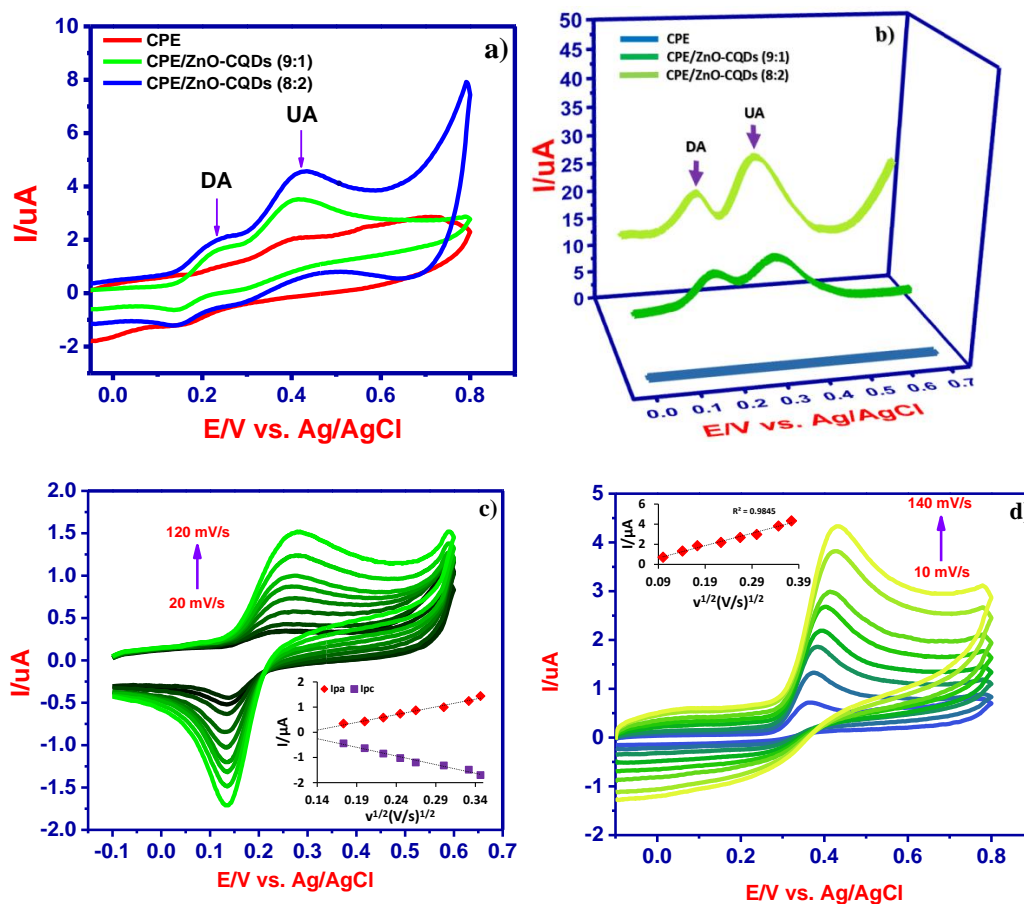


Figura 74. a) CV de detección de DA y AU (50 y 500 μM , respectivamente) usando CPE, CPE/Zn-CQDs (9:1) y CPE/Zn-CQDs (8:2); velocidad de barrido: 50 mV/s; b) SWV de detección de DA y AU (50 y 500 μM , respectivamente) usando CPE, CPE/Zn-CQDs (9:1) y CPE/Zn-CQDs (8:2); velocidad de barrido: 50 mV/s; c) CV respuesta de DA (50 μM para CPE/Zn-CQDs (8:2). Velocidad de barrido: 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 mV/s, d) CV respuesta de AU (200 μM para CPE/Zn-CQDs (8:2). Velocidad de barrido: 10, 30, 40, 60, 80, 100, 120 y 140 mV/s.

El análisis SWV muestra que el electrodo CPE/ZnO-CQD (8:2) funciona mejor en la detección de DA y AU que CPE/ZnO-CQD (9:1) (**Figura 74b**), lo que produce un efecto electrocatalítico mejorado, a través de una transferencia de electrones efectiva. Cabe destacar que existe un efecto sinérgico de ZnO-CQD en el CPE, lo que aumenta la naturaleza cristalina, el área superficial y la naturaleza conductora del metal. Como se esperaba, la corriente anódica aumenta con la velocidad de exploración (20 mV/s a 120 mV/s y 10 mV/s a 140 mV/s) para DA (50 μM) y UA (200 μM), respectivamente (**Figura 74c y 74d**); lo que significa que existe una relación lineal entre la corriente de oxidación y la velocidad de barrido, aunque existe un ligero cambio en el potencial de oxidación

hacia el lado positivo (insertada en la **Figura 74c y 74d**). Esto indica que la transferencia de masa a través del electrodo está altamente asociada con la corriente anódica (I_{pa}), y es proporcional a la velocidad de barrido (v) [I_{pa} versus $v^{1/2}$] como resultado de la regresión lineal obtenida para $I_{pa}(\mu A) = 6.1448v^{1/2}(V/s)^{1/2} - 0.7731$ con $R^2 = 0.9828$ e $I_{pc}(\mu A) = -6.8649v^{1/2}(V/s)^{1/2} - 0.706$ con $R^2 = 0.9821$ para DA e $I_{pa}(\mu A) = 12.325v^{1/2}(V/s)^{1/2} - 0.4737$ con $R^2 = 0.9845$ para AU. La detección de DA y AU con CPE/ZnO-CQDs (8:2) se define como un proceso controlado por difusión, obedeciendo una transferencia de un electrón con caída óhmica uniforme debido a una buena transferencia de electrones en la superficie del electrodo.

6.3.5 Optimización de experimentos electroquímicos

Se optimizaron las condiciones experimentales de SWV para la detección de DA y AU, utilizando el electrodo de CPE/ZnO-CQD (8:2), considerando una amplitud de pulso (50 mV), ancho del pulso (0.01 s), altura del paso (2 mV) y una velocidad de exploración (100 mV/s). Como se muestra en la **Figura 75b**, se obtuvieron picos de corriente más grandes y definidos, con respecto a los analitos diana, obteniendo una mejor respuesta electroquímica para DA y AU. Así mismo, en una solución buffer de B-R con 50 μM DA y 500 μM AU, se analizó la influencia del pH (3 a 7) para los electrodos modificados con ZnO-CQDs, donde se observó un aumento de la corriente anódica de DA y UA para CPE/ZnO-CQDs (8:2) (**Figura 75a**).

Para AU se observó una disminución de la corriente al aumentar el pH de 3 a 5, posteriormente la intensidad de corriente aumentó a medida que se incrementaba el pH de 5 a 7, alcanzando una corriente anódica máxima para AU (27.04 μA) (**Figura 75b y 75c**). Para DA el comportamiento observado fue que a medida que se incrementaba el pH, la intensidad y pico de oxidación eran más grandes obteniendo un pico de anódico de 20.94 μA a pH 7. Así mismo, se observó un desplazamiento del potencial máximo hacia el lado negativo de la gráfica, lo que indica que los protones participan en las reacciones de oxidación de DA y AU en el electrodo modificado. Las ecuaciones lineales obtenidas para DA y AU fueron $E_{pa}(DA) = -0.0492 \text{ pH} + 0.5335$ ($R^2 = 0.9942$) y $E_{pa}(AU) = -0.0534 \text{ pH} + 0.7086$ ($R^2 = 0.9992$). La pendiente fue de 49.2 mV/pH(DA) y 53.4 mV/pH (AU), muy cerca del valor teórico de 59 mV/pH, demostrando que la oxidación electroquímica de DA y AU en el electrodo modificado fue un proceso en el que se transfirió el mismo número de electrones y protones.

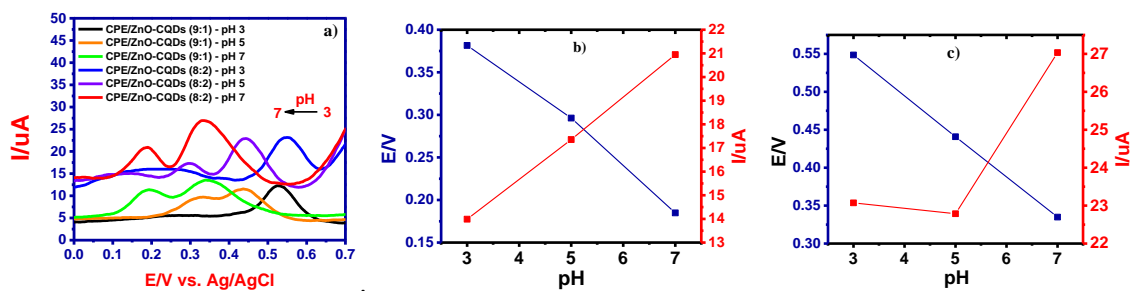


Figura 75. a) SWV para 50 μM DA y 500 μM AU utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2) a pH de 3 a 7 en buffer B-R (0.04 M); b) Gráfico de pH vs corriente y potencial en buffer B-R (pH 7.0, 0.04 M) con solución 50 μM de DA utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2) y c) Gráfico de pH vs corriente y potencial en buffer B-R (pH 7.0, 0.04 M) con solución 500 μM de AU utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2).

6.3.6 Detección selectiva de DA y AU mediante CV y SWV

Para la detección de DA y UA se analizó la respuesta de la corriente anódica usando CPE/Zn-CQDs (8:2) a diferentes concentraciones, empleando SWV (**Figura 76a y 76b**), los resultados muestran que existe una relación lineal entre pico de corriente y la concentración (0.12-142 μM y 0.5-222 μM para DA y AU, respectivamente), mostrando una buena sensibilidad hacia DA y AU, exhibiendo un buen efecto catalítico causado por una baja resistencia de la transferencia de carga. El límite de detección (LOD) se determinó después de considerar las curvas de calibración lineales como se indica en la Ec. 31, usando 0.12-142 μM para DA y 0.5-222 μM para AU como rango de concentración (**Figura 76c y 76d**). Obteniendo la ecuación de la regresión lineal de $I_{pa}(\mu\text{A}) = 0.2384422C_{DA}(\mu\text{M}) + 14.467$ con $R^2 = 0.99$ y un LOD de 0.40 μM para DA e $I_{pa}(\mu\text{A}) = 0.16952384422C_{AU}(\mu\text{M}) + 7.0784$ con $R^2 = 0.9695$ y un LOD de 0.53 μM para AU. Se obtuvo una actividad electroquímica mejorada para CPE/Zn-CQD (8:2), debido a que la presencia de Zn-CQDs en la pasta de carbón mejora el área superficial y los sitios activos del electrodo, acelerando la difusión de electrones e iones en la muestra y promoviendo la oxidación de DA y AU²⁰⁴. La estructura de grafito utilizada como material de soporte aumenta la conductividad, dando un transporte de electrones rápido y eficiente como se ha reportado²⁰⁵. Primero, la oxidación de dos electrones está involucrada para que DA se convierta en dopaminaquinona (DAQ), y puede sufrir una reacción que conduce a leucodopaminacromo (LDAC) que se oxida a dopaminacromo. DAC puede reorganizarse a 5,6-dihidroxiindol (DHI), que sufre una mayor oxidación a indol-5,6-quinona (IQ).

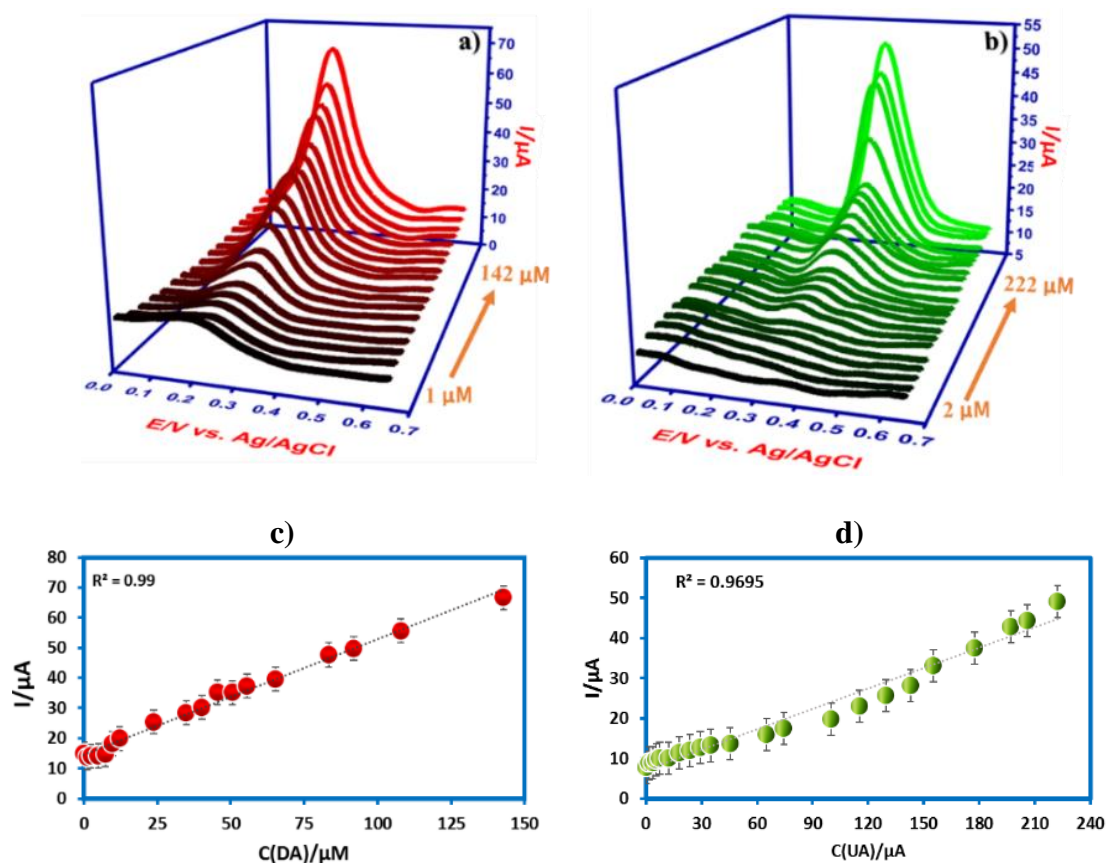


Figura 76. a) SWV de la detección de DA a diferentes concentraciones (0.12-142 μM) utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2); b) SWV de la detección de AU a diferentes concentraciones (0.5-222 μM) utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2); c) Corrientes anódicas a diferentes concentraciones de DA (0.12-142 μM); d) Corrientes anódicas a diferentes concentraciones de AU (0.5-222 μM).

Además, se evaluó la detección simultánea de DA y AU utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2) mediante SWV en una solución buffer de B-R (pH 7,0, 0,04 M). En una solución se mezcló DA y AU, donde la concentración de una especie variaba mientras que la otra permanecía constante (**Figura 77a**). Primeramente, a medida que se aumentaba la concentración de DA (0,5 a 104 μM), la corriente de oxidación aumenta a 0,18 V, mientras el pico de oxidación de AU permanecía constante (50 μM a 0,27 V), lo que dio como resultado una regresión lineal de $I_{pa}(\mu\text{A}) = 0,2522c(\mu\text{M}) + 30,62$ ($R^2 = 0,9819$). Se observó el mismo comportamiento para AU cuando la concentración de DA se mantenía constante (50 μM a 0,27 V), como se indica en la **Figura 77c**, lo que revela que la corriente anódica aumenta a medida que se incrementa la concentración AU (0,5 a 200 μM). Resultando en una regresión lineal de $I_{pa}(\mu\text{A}) = 0,1551c(\mu\text{M}) + 9,6095$ ($R^2 = 0,9763$). Estos resultados muestran que no hay interferencia entre la detección de DA y

AU, mostrando que ambos compuestos pueden ser detectados simultáneamente utilizando el nuevo electrodo CPE/Zn-CQD (8:2). Comparando estos resultados con estudios reportados previamente en literatura logramos observar que nuestros electrodos muestran buena selectividad y sensibilidad hacia la detección simultanea de DA y AU, obteniéndose LOD incluso más bajos que los reportados (**Tabla 11**).

Tabla 11. Comparación de electrodos reportados en literatura para la detección simultanea de DA y AU.

Electrodo	Técnica	E_{pa} (mV)		Rango lineal (μ M)		LOD (μ M)		Ref.
		DA	AU	DA	AU	DA	AU	
Pd/CNFs	DPV	402	550	0.5-160	2-200	0.7	4.5	206
GCE/ZnO/RM	CV	184	313	6-960	50-800	0.7	4.5	207
P-4-ABA/GCE	DPV	232	576	5-100	1-80	1.0	0.5	208
β -CD/CQDs/GCE	DPV	160	310	4-220	0.3-200	0.14	0.01	209
GCE modificado con CQDs	LSV	600	400	0.19-11.81	0.21-13.39	2.7	1.3	210
NCQDs-nafion/GCE	DPV	200	-560	0.0-1000	-	0.001	-	211
GCE/C-dots	DPV	150	-	0.5-2	-	0.004 6	-	212
CQD-SPCE	CV	220	-	1-7	-	0.099	-	213
CQDs-CS/GCE	DPV	280	-	0.1-30	-	0.011 2	-	214
IL-grafeno/CQDs/GCE	DPV	-	-	0.1-600	-	0.03	-	215
CQDs/GCE	DPV	213	-	0.15-150	-	0.026	-	216
CPE/ZnO-CQDs (8:2)	SWV	184	334	0.12-142	0.5-222	0.40	0.53	Este trabajo

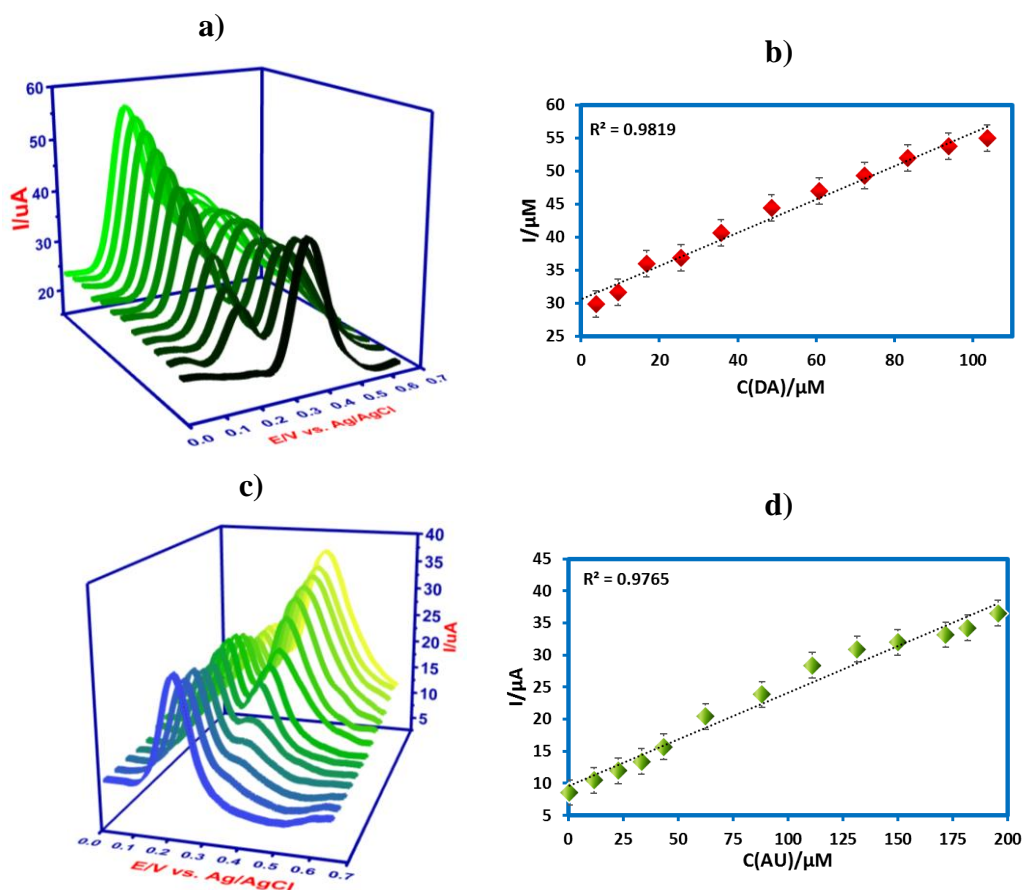


Figura 77. SWV: a) Detección de DA a diferentes concentraciones (0.5-104 μM) en presencia de AU (500 μM) utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2); b) Corrientes anódicas de DA a diferentes concentraciones (0.5-104 μM); c) Detección de AU a diferentes concentraciones (0.5-200 μM) en presencia de DA (50 μM) utilizando CPE/Zn-CQDs (8:2); d) Corrientes anódicas de AU a diferentes concentraciones (0.5-200 μM).

6.3.7 Detección de DA y AU en muestras de orina humana

Se analizó la detección selectiva de DA y AU utilizando el electrodo CPE/Zn-CQDs (8:2) en muestras de orina humana de diferentes personas. Las muestras de orina se enriquecieron con cantidades conocidas de los analitos (10 y 20 μM) y se estudió la eficacia de detección. Se obtuvo un pico claro a 0,18 V para DA y 0,33 V para AU (**Figura 78**), lo que demuestra que estos electrodos se pueden aplicar a la detección simultánea de DA y AU incluso en muestras complejas. Obteniéndose porcentajes de recuperación mayores al 95% para los analitos diana (**Tabla 16**). Se estableció un LOD más bajo en comparación con otros valores reportados, mostrando una alta eficiencia de detección y selectividad incluso a bajas concentraciones.

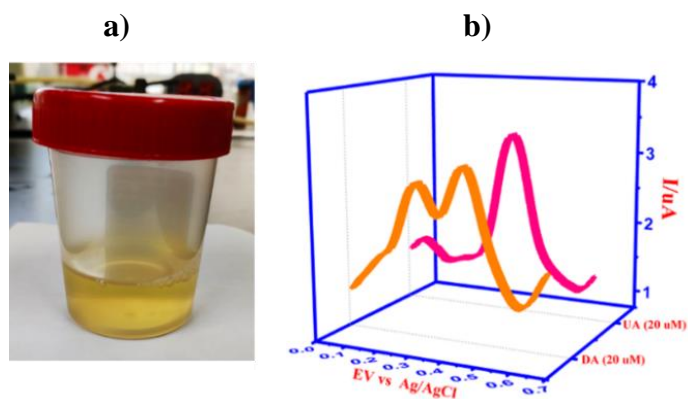


Figura 78. a) Muestras de orina humana; b) SWV de la determinación de DA y AU en muestras de orina humana utilizando el electrodo CPE/ZnO-CQDs (8:2) con concentraciones de DA y AU de 20 μM .

Tabla 12. Reconocimiento y detección de DA y AU en muestras de orina humana por SWV.

Muestra	Adicionado (μM)		Encontrado (μM)		Recuperación (%)		R.S.D. (%)	
	DA	AU	DA	AU	DA	AU	DA	AU
Orina	10	10	10.05	9.99	100.52	99.93	2.3	1.2
humana	20	20	19.32	21.76	96.58	108.79	1.8	3.3

7. CONCLUSIONES

La estabilidad de electrodos de acero al carbono analizada mediante técnicas de polarización e impedancia, utilizando 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (**Cy**) y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-5,7-diona (**Cy-D**) como inhibidores de la corrosión, muestra que ambas moléculas funcionan de manera eficiente en la inhibición de la corrosión. **Cy-D** tiene un mejor rendimiento que **Cy** debido al grupo ceto en el ligando cíclico. Esto es consistente con el bucle de impedancia cuyo diámetro para **Cy-D** es mayor que el resultante para **Cy**. Además, las imágenes SEM coinciden con los resultados electroquímicos, es decir, la superficie metálica está recubierta uniformemente por el inhibidor, observándose que no hay ninguna especie oxidada en la superficie, lo cual ha sido confirmado por EDS.

Se evaluó el rendimiento de un **LI** a base de benzimidazol como inhibidor de la corrosión mediante las líneas de pendiente de polarización de Tafel y estudios de impedancia. La densidad de corriente de polarización ($3,875 \times 10^{-3}$ A/cm²) observada para la solución sin presencia de inhibidor se redujo significativamente a $1,95 \times 10^{-5}$ A/cm² en presencia de **LI** (5,0 mM). La reacción del electrodo ($M + HCl \rightarrow Mn^+ + H_2 + Cl^-$) es inhibida en gran medida por **IMD** (~50 %) < **BMD** (~80 %) < **LI** (~95 %). La superficie del electrodo recubierta por **LI** se analizó mediante XRD, SEM y EDS mostrando que los agujeros profundos causados por el HCl están cubiertos perfectamente por el **LI**. Esto es consistente con la composición elemental de que el porcentaje de Fe ha mejorado a 87,3 % después del tratamiento con **LI**.

Se realizó la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrodos fabricados (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs) mediante técnicas analíticas (XRD, SEM, TEM y XPS) y electroanalíticas (CV y DPV). Se determinó el área superficial (cm²) de los electrodos, obteniendo $4,17 \times 10^{-6}$, $5,05 \times 10^{-6}$, $5,27 \times 10^{-6}$ y $5,12 \times 10^{-6}$ para CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs, respectivamente. Se demostró que estos electrodos realizan un proceso completamente reversible para $K_4[Fe(CN)_6]$, produciendo altas corrientes anódicas en comparación con el electrodo no modificado.

Los electrodos muestran una alta sensibilidad a la electro-oxidación del trimetoprim (TMP) por el efecto sinérgico generado por las Ag y Au NPs en la pasta de carbono. Esto indica que la presencia de Au y Ag NPs en el CPE mejora las capacidades de transferencia de electrones y, por lo tanto, se obtuvo un valor R_{CT} más bajo (171 Ω para CPE/Ag/Au

NPs, $<395 \Omega$ para CPE/Ag NPs, $< 427 \Omega$ para CPE/Au NPs $<742 \Omega$ para CPE). Finalmente, mediante técnicas de CV y DPV, se realizó la detección de TMP en una muestra real de agua, obteniendo los LOD de 0.026, 0.032 y 0.026 $\mu\text{mol/L}$ para CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs y CPE/Ag/Au NPs, respectivamente. Por el contrario, con el CPE no modificado, no fue posible detectar TMP por la ausencia de propiedades metálicas.

Los electrodos CPE/ZnO-CQDs (9:1) y CPE/ZnO-CQDs (8:2) se emplearon en estudios electroquímicos, resultando en un área superficial (cm^2) de 8.94×10^{-7} y 1.11×10^{-6} , respectivamente. Los estudios muestran que los electrodos son sensibles a la detección de DA y AU debido al efecto sinérgico generado por ZnO y CQDs en la pasta de carbono. Esto sugiere que la presencia de ZnO-CQDs en CPE mejora las capacidades de transferencia de electrones, lo que conduce a un valor de R_{CT} más bajo (CPE (276Ω) $<$ CPE/ ZnO-CQD (9:1) (279Ω) $<$ CPE/ ZnO-CQD (8 :2) (165Ω)). Por otra parte, el electrodo CPE/ZnO-CQDs (8:2) mediante la técnica SWV mostró una mayor sensibilidad a la detección de DA y AU en muestra de orina humana, obteniendo un LOD de 0,40 y 0,53 μM , respectivamente. En contraste, con el CPE no modificado, no pudo detectar el DA y UA por la ausencia de los componentes ZnO-CQDs

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Gutierrez Acevedo, E., Educar en el cuidado del medio ambiente hoy para vivir mañana.
2. Fraume Restrepo, N. J., Diccionario ambiental. In ECOE ediciones: 2006.
3. Domínguez Gual, M. C., La contaminación ambiental, un tema con compromiso social. *Producción+ limpia* **2015**, *10*, (1), 9-21.
4. GOBIERNO, D. M., Plan Nacional de Desarrollo 2019-2024. In México: 2019.
5. de la Torre, F. B., Los recursos hídricos en el mundo: cuantificación y distribución. *Cuadernos de estrategia* **2017**, (186), 21-70.
6. Campoverde Niño, O. J., Tratamiento de aguas residuales de una empresa industrial de congelados. **2020**.
7. Majumder, A.; Gupta, B.; Gupta, A. K., Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environmental research* **2019**, *176*, 108542.
8. Halden, R. U., Epistemology of contaminants of emerging concern and literature meta-analysis. *Journal of hazardous materials* **2015**, *282*, 2-9.
9. Yan, S.; Song, W., Photo-transformation of pharmaceutically active compounds in the aqueous environment: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts* **2014**, *16*, (4), 697-720.
10. Cai, Z.; Dwivedi, A. D.; Lee, W.-N.; Zhao, X.; Liu, W.; Sillanpää, M.; Zhao, D.; Huang, C.-H.; Fu, J., Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds from water: development and future trends. *Environmental Science: Nano* **2018**, *5*, (1), 27-47.
11. Saha, S., Honey-The natural sweetener become a promising alternative therapeutic: a review. *South Ind. J. Biol. Sci* **2015**, *1*, 103-114.
12. Zhu, Y. S.; Qiu, S.; Deng, F. X.; Zheng, Y. S.; Li, K. H.; Ma, F.; Liang, D. D., Enhanced degradation of sulfathiazole by electro-Fenton process using a novel carbon nitride modified electrode. *Carbon* **2019**, *145*, 321-332.
13. Pormohammad, A.; Nasiri, M. J.; Azimi, T., Prevalence of antibiotic resistance in *Escherichia coli* strains simultaneously isolated from humans, animals, food, and the environment: a systematic review and meta-analysis. *Infection and Drug Resistance* **2019**, *12*, 1181-1197.
14. Carvalho, I. T.; Santos, L., Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environment International* **2016**, *94*, 736-757.
15. Liu, X. H.; Lu, S. Y.; Guo, W.; Xi, B. D.; Wang, W. L., Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China. *Science of the Total Environment* **2018**, *627*, 1195-1208.
16. Pazda, M.; Kumirska, J.; Stepnowski, P.; Mulkiewicz, E., Antibiotic resistance genes identified in wastewater treatment plant systems - A review. *Science of the Total Environment* **2019**, *697*.
17. Ferreira, M.; Kuzniarska-Biernacka, I.; Fonseca, A. M.; Neves, I. C.; Soares, O.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; Parpot, P., Electrochemical oxidation of amoxicillin on carbon nanotubes and carbon nanotube supported metal modified electrodes. *Catalysis Today* **2020**, *357*, 322-331.
18. Sousa, J. C. G.; Ribeiro, A. R.; Barbosa, M. O.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T., A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of hazardous materials* **2018**, *344*, 146-162.
19. Giwa, A.; Nkeonye, P.; Bello, K.; Kolawole, K., Photocatalytic decolorization and degradation of C.I. basic blue using TiO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Protection* **2012**, *3*, (1), 1205-1212.
20. Wong, A. S.; Crosby, D. G., *Photolysis of pentachlorophenol in water, pentachlorophenol chemistry, pharmacology and environmental toxicology*. Plenum Press: New York, 2008.
21. Fu, J.; Lee, W. N.; Coleman, C.; Nowack, K.; Carter, J.; Huang, C. H., Removal of pharmaceuticals and personal care products by two-stage biofiltration for drinking water treatment. *Science of the Total Environment* **2019**, *664*, 240-248.

22. Mora-Gomez, J.; Ortega, E.; Mestre, S.; Perez-Herranz, V.; Garcia-Gabaldon, M., Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane. *Separation and Purification Technology* **2019**, *208*, 68-75.
23. Escher, B. I.; Baumgartner, R.; Koller, M.; Treyer, K.; Lienert, J.; McArdell, C. S., Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Research* **2011**, *45*, (1), 75-92.
24. Boukhchina, S.; Akrou, H.; Berling, D.; Bousselmi, L., Highly efficient modified lead oxide electrode using a spin coating/electrodeposition mode on titanium for electrochemical treatment of pharmaceutical pollutant. *Chemosphere* **2019**, *221*, 356-365.
25. Luo, Y. L.; Guo, W. S.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, X. C. C., A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* **2014**, *473*, 619-641.
26. Coledam, D. A. C.; Aquino, J. M.; Silva, B. F.; Silva, A. J.; Rocha, R. C., Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products. *Electrochimica Acta* **2016**, *213*, 856-864.
27. Kanakaraju, D.; Glass, B. D.; Oelgemöller, M., Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management* **2018**, *219*, 189-207.
28. Jojoa-Sierra, S. D.; Silva-Agredo, J.; Herrera-Calderon, E.; Torres-Palma, R. A., Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO₂ anodes. *Science of the Total Environment* **2017**, *575*, 1228-1238.
29. Diaz, E.; Stozak, S.; Patino, Y.; Ordonez, S., Electrochemical degradation of naproxen from water by anodic oxidation with multiwall carbon nanotubes glassy carbon electrode. *Water Science and Technology* **2019**, *79*, (3), 480-488.
30. Moradi, M.; Vasseghian, Y.; Khataee, A.; Kobya, M.; Arabzade, H.; Dragoi, E.-N., Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: a comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *87*, 18-39.
31. Jörissen, J., Practical aspects of preparative scale electrochemistry, encyclopedia of electrochemistry. *Organic electrochemistry. Wiley-VCH, Weinheim* **2004**.
32. Couper, A. M.; Pletcher, D.; Walsh, F. C., Electrode materials for electrosynthesis. *Chemical reviews* **1990**, *90*, (5), 837-865.
33. Heard, D. M.; Lennox, A. J., Electrode materials in modern organic electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, (43), 18866-18884.
34. Daoud, D.; Douadi, T.; Hamani, H.; Chafaa, S.; Al-Noaimi, M., Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study. *Corrosion Science* **2015**, *94*, 21-37.
35. Musa, A. Y.; Kadhum, A. A. H.; Mohamad, A. B.; Takriff, M. S.; Daud, A. R.; Kamarudin, S. K., On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol. *Corrosion Science* **2010**, *52*, (2), 526-533.
36. Kannan, P.; Varghese, A.; Palanisamy, K.; Abousalem, A. S., Evaluating prolonged corrosion inhibition performance of benzyltributylammonium tetrachloroaluminate ionic liquid using electrochemical analysis and Monte Carlo simulation. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *297*, 111855.
37. Kannan, P.; Karthikeyan, J.; Murugan, P.; Rao, T. S.; Rajendran, N., Corrosion inhibition effect of novel methyl benzimidazolium ionic liquid for carbon steel in HCl medium. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *221*, 368-380.
38. Qiang, Y.; Zhang, S.; Guo, L.; Zheng, X.; Xiang, B.; Chen, S., Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid. *Corrosion Science* **2017**, *119*, 68-78.
39. Garcia-Ochoa, E.; Guzmán-Jiménez, S.; Hernández, J. G.; Pandiyan, T.; Vásquez-Pérez, J. M.; Cruz-Borbolla, J., Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid

- medium: DFT study of its interaction on Fe₃₀ surface. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1119*, 314-324.
40. Yang, D.; Zhang, M.; Zheng, J.; Castaneda, H., Corrosion inhibition of mild steel by an imidazolium ionic liquid compound: the effect of pH and surface pre-corrosion. *RSC advances* **2015**, *5*, (115), 95160-95170.
 41. Golestani, G.; Shahidi, M.; Ghazanfari, D., Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution. *Applied surface science* **2014**, *308*, 347-362.
 42. Garcia-Ochoa, E.; Guzman-Jimenez, S. J.; Hernandez, J. G.; Pandiyan, T.; Vasquez-Perez, J. M.; Cruz-Borbolla, J., Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe-30 surface. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1119*, 314-324.
 43. Camacho-Mendoza, R. L.; Aquino-Torres, E.; Cruz-Borbolla, J.; Alvarado-Rodriguez, J. G.; Olvera-Neria, O.; Narayanan, J.; Pandiyan, T., DFT analysis: Fe-4 cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules. *Structural Chemistry* **2014**, *25*, (1), 115-126.
 44. Alengebawy, A.; Abdelkhalek, S. T.; Qureshi, S. R.; Wang, M.-Q., Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications. *Toxics* **2021**, *9*, (3), 42.
 45. Buledi, J. A.; Shah, Z.-u.-H.; Mallah, A.; Solangi, A. R., Current perspective and developments in electrochemical sensors modified with nanomaterials for environmental and pharmaceutical analysis. *Current Analytical Chemistry* **2022**, *18*, (1), 102-115.
 46. Mostafiz, B.; Bigdeli, S. A.; Banan, K.; Afsharara, H.; Hatamabadi, D.; Mousavi, P.; Hussain, C. M.; Keçili, R.; Ghorbani-Bidkorbeh, F., Molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode (MIP-CPE)-based sensors for the sensitive detection of organic and inorganic environmental pollutants: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2021**, *32*, e00144.
 47. Khanmohammadi, A.; Jalili Ghazizadeh, A.; Hashemi, P.; Afkhami, A.; Arduini, F.; Bagheri, H., An overview to electrochemical biosensors and sensors for the detection of environmental contaminants. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2020**, *17*, (10), 2429-2447.
 48. Rana, A.; Baig, N.; Saleh, T. A., Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications—a review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *833*, 313-332.
 49. Baig, N.; Sajid, M., Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: a review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2017**, *16*, 1-15.
 50. Chen, K.; Chou, W.; Liu, L.; Cui, Y.; Xue, P.; Jia, M., Electrochemical sensors fabricated by electrospinning technology: An overview. *Sensors* **2019**, *19*, (17), 3676.
 51. Curulli, A., Nanomaterials in electrochemical sensing area: Applications and challenges in food analysis. *Molecules* **2020**, *25*, (23), 5759.
 52. Perez, S.; Eichhorn, P.; Aga, D. S., Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2005**, *24*, (6), 1361-1367.
 53. Le-Minh, N.; Stuetz, R. M.; Khan, S. J., Determination of six sulfonamide antibiotics, two metabolites and trimethoprim in wastewater by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Talanta* **2012**, *89*, 407-416.
 54. Lopez-Serna, R.; Jurado, A.; Vazquez-Sune, E.; Carrera, J.; Petrovic, M.; Barcelo, D., Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution* **2013**, *174*, 305-315.
 55. Fick, J.; Soderstrom, H.; Lindberg, R. H.; Phan, C.; Tysklind, M.; Larsson, D. G. J., Contamination surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2009**, *28*, (12), 2522-2527.
 56. Halling-Sorensen, B.; Lutzhoft, H. C. H.; Andersen, H. R.; Ingerslev, F., Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **2000**, *46*, 53-58.

57. Kraupner, N.; Ebmeyer, S.; Hutinel, M.; Fick, J.; Flach, C. F.; Larsson, D. G. J., Selective concentrations for trimethoprim resistance in aquatic environments. *Environ. Int.* **2020**, *144*.
58. Shivashankar, S.; Kalman, S. M., Identification of Biosimilar for Trimethoprim - *Andrographis paniculata* Phytochemicals Inhibits Dihydrofolate Reductase (DHFR). *Biointerface Research in Applied Chemistry* **2021**, *11*, (6), 14142-14154.
59. Nibamureke, U. M. C.; Wagenaar, G. M., Histopathological changes in *Oreochromis mossambicus* (Peters, 1852) ovaries after a chronic exposure to a mixture of the HIV drug nevirapine and the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim. *Chemosphere* **2021**, *274*.
60. Ma, Y.; Yuan, P. K.; Wu, Y.; Cheng, X. Y.; Meng, H.; He, H.; Wang, G. X.; Chen, X. M.; Xie, W. M.; Zhang, L. M., The inhibitory effect of in situ extracellular polymeric substances on trimethoprim adsorption by activated sludge. *Chemosphere* **2021**, *274*.
61. Ikediobi, O.; Schneider, J. A., Pharmacogenomics of Allopurinol and Sulfamethoxazole/Trimethoprim: Case Series and Review of the Literature. *Journal of Personalized Medicine* **2021**, *11*, (2).
62. Pereira, A. V.; Cass, Q. B., High-performance liquid chromatography method for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk using an on-line clean-up column. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2005**, *826*, (1-2), 139-146.
63. Sayar, E.; Sahin, S.; Cevheroglu, S.; Hincal, A. A., Development and validation of an HPLC method for simultaneous determination of trimethoprim and sulfamethoxazole in human plasma. *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.* **2010**, *35*, (1-2), 41-46.
64. Qin, J.; Di, X.; Wang, X.; Liu, Y. P., Development and validation of an LC-MS/MS method for the determination of mesalazine in beagle dog plasma and its application to a pharmacokinetic study. *Biomed. Chromatogr.* **2015**, *29*, (2), 261-267.
65. Garmonov, S. Y.; Nguyen, Z. C.; Mingazetdinov, I. F.; Yusupova, L. M.; Shitova, N. S.; Ismailova, R. N.; Sopin, V. F., Spectrophotometric determination of mesalazine in urine for assessing the acetylation phenotype in vivo in humans. *Pharm. Chem. J.* **2012**, *45*, (12), 757-760.
66. Sane, R. T.; Nayak, V. G.; Malkar, V. B., A simple spectrophotometric method for the determination of nylidrin hydrochloride, isoxsuprine hydrochloride and salbutamol sulfate in pharmaceutical preparations. *Talanta* **1985**, *32*, (1), 31-33.
67. Hansen, S. H., Simple and rapid method for the simultaneous determination of the 8 main metabolites and conjugates of sulphasalazine in human-plasma, urine and feces using dynamically modified silica. *Journal of Chromatography-Biomedical Applications* **1989**, *491*, (1), 175-185.
68. Gotti, R.; Pomponio, R.; Bertucci, C.; Cavrini, V., Determination of 5-aminosalicylic acid related impurities by micellar electrokinetic chromatography with an ion-pair reagent. *Journal of Chromatography A* **2001**, *916*, (1-2), 175-183.
69. Dsugi, N. F. A.; Elbashir, A. A.; Suliman, F. E. O., Supramolecular interaction of gemifloxacin and hydroxyl propyl beta-cyclodextrin spectroscopic characterization, molecular modeling and analytical application. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *151*, 360-367.
70. El-Sherbiny, D. T.; El-Wasseef, D. R.; El-Ghaffar, M. E. A.; El-Ashry, S. M., Simultaneous Determination of Ritodrine and Isoxsuprine Using Coupling Technique of Synchronous Fluorimetry and H-Point Standard Addition Method. *J. Fluorescen.* **2010**, *20*, (1), 251-260.
71. Tomsu, D.; Icardo, M. C.; Calatayud, J. M., Automated simultaneous triple dissolution profiles of two drugs, sulphamethoxazole-trimethoprim and hydrochlorothiazide-captopril in solid oral dosage forms by a multicommutation flow-assembly and derivative spectrophotometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2004**, *36*, (3), 549-557.
72. Gibbons, S. E.; Wang, C.; Ma, Y. F., Determination of pharmaceutical and personal care products in wastewater by capillary electrophoresis with UV detection. *Talanta* **2011**, *84*, (4), 1163-1168.
73. Rossmann, J.; Schubert, S.; Gurke, R.; Oertel, R.; Kirch, W., Simultaneous determination of most prescribed antibiotics in multiple urban wastewater by SPE-LC-MS/MS. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2014**, *969*, 162-170.

74. Tuerk, J.; Reinders, M.; Dreyer, D.; Kiffmeyer, T. K.; Schmidt, K. G.; Kuss, H. M., Analysis of antibiotics in urine and wipe samples from environmental and biological monitoring - Comparison of HPLC with UV-, single MS- and tandem MS-detection. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2006**, *831*, (1-2), 72-80.
75. Panditi, V. R.; Batchu, S. R.; Gardinali, P. R., Online solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry determination of multiple classes of antibiotics in environmental and treated waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2013**, *405*, (18), 5953-5964.
76. Gorwood, P.; Le Strat, Y.; Ramoz, N.; Dubertret, C.; Moalic, J.-M.; Simonneau, M., Genetics of dopamine receptors and drug addiction. *Human genetics* **2012**, *131*, (6), 803-822.
77. Dimić, D.; Milenković, D.; Marković, J. D.; Marković, Z., Antiradical activity of catecholamines and metabolites of dopamine: Theoretical and experimental study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, (20), 12970-12980.
78. Roychoudhury, A.; Basu, S.; Jha, S. K., Dopamine biosensor based on surface functionalized nanostructured nickel oxide platform. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *84*, 72-81.
79. Zoppini, G.; Targher, G.; Bonora, E., The role of serum uric acid in cardiovascular disease in Type 2 diabetic and non-diabetic subjects: A narrative review. *Journal of Endocrinological Investigation* **2011**, *34*, (11), 881-886.
80. Zheng, B.; Xu, H.; Guo, L.; Yu, X.; Ji, J.; Ying, C.; Chen, Y.; Shen, P.; Han, H.; Huang, C., Genomic and phenotypic diversity of carbapenemase-producing enterobacteriaceae isolates from bacteremia in china: A multicenter epidemiological, microbiological, and genetic study. *Engineering* **2020**.
81. Arumugasamy, S. K.; Govindaraju, S.; Yun, K., Electrochemical sensor for detecting dopamine using graphene quantum dots incorporated with multiwall carbon nanotubes. *Applied Surface Science* **2020**, *508*, 145294.
82. Hage, D. S. In *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering*, Elsevier Inc., 2013; 2013.
83. Pozo-Ayuso, D. F.; Castaño-Álvarez, M.; Fernández-la-Villa, A., Enhancing electrochemical performance by using redox cycling with interdigitated electrodes. In *Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis*, Elsevier: 2020; pp 57-65.
84. Sharma, B., *Analytical Chemistry: (Comprehensively Covering the UGC Syllabus)*. Krishna Prakashan Media: 2006.
85. Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, J.-C., *Electrochemistry: the basics, with examples*. Springer Science & Business Media: 2012.
86. Edison, T. N. J. I.; Atchudan, R.; Pugazhendhi, A.; Lee, Y. R.; Sethuraman, M. G., Corrosion inhibition performance of spermidine on mild steel in acid media. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *264*, 483-489.
87. Chen, Y.; Liu, Y.; Xie, Y.; Zhang, H.; Du, X.; Zhang, Z., Preparation of hydrophobic silane/graphene oxide composite coating implanted with benzotriazole to improve the anti-corrosion performance of copper. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *893*, 162305.
88. Taghavikish, M.; Dutta, N. K.; Roy Choudhury, N., Emerging corrosion inhibitors for interfacial coating. *Coatings* **2017**, *7*, (12), 217.
89. Tecuapa-Flores, E. D.; Turcio-Ortega, D.; Hernandez, J. G.; Huerta-Aguilar, C. A.; Thangarasu, P., The role of keto group in cyclic ligand 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane-5, 7-dione as strong corrosion inhibitor for carbon steel surface: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure* **2019**, *1189*, 131-145.
90. Batah, A.; Chaouiki, A.; El Mouden, O. I.; Belkhaouda, M. h.; Bammou, L.; Salghi, R., Almond waste extract as an efficient organic compound for corrosion inhibition of carbon steel (C38) in HCl solution. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2022**, *27*, 100677.
91. Fouda, A.; Ismail, M.; Abousalem, A. S.; Elewady, G., Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition of 4-amidinophenyl-2, 2'-bifuran and its analogues in acidic media. *Rsc Advances* **2017**, *7*, (73), 46414-46430.

92. Ardakani, E. K.; Kowsari, E.; Ehsani, A., Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, 586, 124195.
93. Cruz-Borbolla, J.; Garcia-Ochoa, E.; Narayanan, J.; Maldonado-Rivas, P.; Pandiyan, T.; Vasquez-Perez, J. M., Electrochemical and theoretical studies of the interactions of a pyridyl-based corrosion inhibitor with iron clusters (Fe-15, Fe-30, Fe-45, and Fe-60). *Journal of Molecular Modeling* **2017**, 23, (12).
94. Nawaz, M.; Shakoor, R.; Kahraman, R.; Montemor, M., Cerium oxide loaded with Gum Arabic as environmentally friendly anti-corrosion additive for protection of coated steel. *Materials & Design* **2021**, 198, 109361.
95. Yoo, C. G.; Pu, Y. Q.; Ragauskas, A. J., Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2017**, 5, 5-11.
96. Dai, C. N.; Zhang, J.; Huang, C. P.; Lei, Z. G., Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents. *Chemical Reviews* **2017**, 117, (10), 6929-6983.
97. Guo, H. X.; Qi, X. H.; Hiraga, Y.; Aida, T. M.; Smith, R. L., Efficient conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural with hydrogen sulfate ionic liquids as co-solvent and catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 314, 508-514.
98. Miraki, M.; Karimi-Maleh, H.; Taher, M. A.; Cheraghi, S.; Karimi, F.; Agarwal, S.; Gupta, V. K., Voltammetric amplified platform based on ionic liquid/NiO nanocomposite for determination of benserazide and levodopa. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, 278, 672-676.
99. Karimi-Maleh, H.; Sheikhshoaie, M.; Sheikhshoaie, I.; Ranjbar, M.; Alizadeh, J.; Maxakato, N. W.; Abbaspourrad, A., A novel electrochemical epinine sensor using amplified CuO nanoparticles and a n-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate electrode. *New Journal of Chemistry* **2019**, 43, (5), 2362-2367.
100. Shamsadin-Azad, Z.; Taher, M. A.; Cheraghi, S.; Karimi-Maleh, H., A nanostructure voltammetric platform amplified with ionic liquid for determination of tert-butylhydroxyanisole in the presence kojic acid. *Journal of Food Measurement and Characterization* **2019**, 13, (3), 1781-1787.
101. Montalban, M. G.; Hidalgo, J. M.; Collado-Gonzalez, M.; Banos, F. G. D.; Villora, G., Assessing chemical toxicity of ionic liquids on *Vibrio fischeri*: Correlation with structure and composition. *Chemosphere* **2016**, 155, 405-414.
102. Pham, T. P. T.; Cho, C. W.; Yun, Y. S., Structural effects of ionic liquids on microalgal growth inhibition and microbial degradation. *Environmental Science and Pollution Research* **2016**, 23, (5), 4294-4300.
103. Jin, M. K.; Wang, H.; Li, Z.; Fu, L. Y.; Chu, L. L.; Wu, J.; Du, S. T.; Liu, H. J., Physiological responses of *Chlorella pyrenoidosa* to 1-hexyl-3-methyl chloride ionic liquids with different cations. *Science of the Total Environment* **2019**, 685, 315-323.
104. Burate, P. A.; Javle, B. R.; Desale, P. H.; Kinage, A. K., Amino Acid Amide based Ionic Liquid as an Efficient Organo-Catalyst for Solvent-free Knoevenagel Condensation at Room Temperature. *Catalysis Letters* **2019**, 149, (9), 2368-2375.
105. Rojas, L. M. G.; Huerta-Aguilar, C. A.; Tecuapa-Flores, E. D.; Huerta-José, D. S.; Thangarasu, P.; Sidhu, J. S.; Singh, N.; Téllez, M. d. I. L. C., Why ionic liquids coated ZnO nanocomposites emerging as environmental remediates: Enhanced photo-oxidation of 4-nitroaniline and encouraged antibacterial behavior. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, 319, 114107.
106. Singh, R.; Gupta, S., Introduction to nanotechnology. In OXFORD University Press, India: 2016.
107. Kleijn, S. E.; Lai, S. C.; Koper, M. T.; Unwin, P. R., Electrochemistry of nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, (14), 3558-3586.
108. Goldstein, A.; Echer, C.; Alivisatos, A., Melting in semiconductor nanocrystals. *Science* **1992**, 256, (5062), 1425-1427.
109. Govindhan, M.; Adhikari, B.-R.; Chen, A., Nanomaterials-based electrochemical detection of chemical contaminants. *RSC Advances* **2014**, 4, (109), 63741-63760.

110. Shin, W.-K.; Cho, J.; Kannan, A. G.; Lee, Y.-S.; Kim, D.-W., Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries. *Scientific reports* **2016**, *6*, (1), 1-10.
111. Kolahalam, L. A.; Viswanath, I. K.; Diwakar, B. S.; Govindh, B.; Reddy, V.; Murthy, Y., Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings* **2019**, *18*, 2182-2190.
112. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I., Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arab J Chem* **12**: 908. In 2017.
113. Chen, A.; Chatterjee, S., Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, (12), 5425-5438.
114. Cruz, D. A.; Rodríguez, M. C.; López, J. M.; Herrera, V. M.; Orive, A. G.; Creus, A. H., Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería* **2012**, *3*, (2), 67-78.
115. Mazloum-Ardakani, M.; Beitollahi, H.; Amini, M. K.; Mirkhalaf, F.; Abdollahi-Alibeik, M., New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *151*, (1), 243-249.
116. Zheng, W.; Lee, L. Y. S.; Wong, K.-Y., Improving the performance stability of direct seawater electrolysis: from catalyst design to electrode engineering. *Nanoscale* **2021**, *13*, (36), 15177-15187.
117. Kumar, A. A.; Swamy, B. E. K.; Rani, T. S.; Ganesh, P. S.; Raj, Y. P., Voltammetric determination of catechol and hydroquinone at poly (murexide) modified glassy carbon electrode. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* **2019**, *98*, 746-752.
118. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, *306*, (5696), 666-669.
119. Zhuang, X. M.; Chen, D. D.; Wang, S. N.; Liu, H. T.; Chen, L. X., Manganese dioxide nanosheet-decorated ionic liquid-functionalized graphene for electrochemical theophylline biosensing. *Sensors Actuators B: Chem.* **2017**, *251*, 185-191.
120. AlAqad, K. M.; Suleiman, R.; Al Hamouz, O. C. S.; Saleh, T. A., Novel graphene modified carbon-paste electrode for promazine detection by square wave voltammetry. *J. Mol. Liq.* **2018**, *252*, 75-82.
121. Šljukić, B.; Banks, C.; Compton, R., An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2005**, *2*, (1), 1-25.
122. Higginbotham, A. L.; Kosynkin, D. V.; Sinitskii, A.; Sun, Z. Z.; Tour, J. M., Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes. *Acs Nano* **2010**, *4*, (4), 2059-2069.
123. Apetrei, C.; Rodriguez-Mendez, M. L.; Parra, V.; Gutierrez, F.; de Saja, J. A., Array of voltammetric sensors for the discrimination of bitter solutions. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2004**, *103*, (1-2), 145-152.
124. Saleh, T. A.; Al-Absi, A. A., Kinetics, isotherms and thermodynamic evaluation of amine functionalized magnetic carbon for methyl red removal from aqueous solutions. *Journal Molecular Liquid* **2017**, *248*, 577-585.
125. Song, Q. Q.; Hu, Z. F.; Chen, K. X., Tunable delay line based on high-performance three-dimensional switches using graphene heaters. *Applied Optics* **2021**, *60*, (9), 2616-2623.
126. Zhang, Y. L.; Tang, Z. S., Waste Xylose Mother Liquor Derived 3 D Graphene-Like Porous Carbon with Ultrahigh Specific Capacitance and Energy Density for Supercapacitors. *Chemistryselect* **2019**, *4*, (43), 12435-12444.
127. Patra, S.; Roy, E.; Tiwari, A.; Madhuri, R.; Sharma, P. K., 2-Dimensional graphene as a route for emergence of additional dimension nanomaterials. *Biosensors Bioelectronic* **2017**, *89*, 8-27.
128. Zhao, T. K.; Ji, X. L.; Bi, P.; Jin, W. B.; Xiong, C. Y.; Dang, A. E.; Li, H.; Li, T. H.; Shang, S. M.; Zhou, Z. F., In situ synthesis of interlinked three-dimensional graphene foam/polyaniline nanorod supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2017**, *230*, 342-349.

129. Parvin, M. H., Graphene paste electrode for detection of chlorpromazine. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, (4), 366-369.
130. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L., Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29*, (9), 954-965.
131. Sridhar, V.; Park, H., Carbon encapsulated cobalt sulfide nano-particles anchored on reduced graphene oxide as high capacity anodes for sodium-ion batteries and glucose sensor. *J. Alloys Compounds* **2018**, *764*, 490-497.
132. Adam, A. M. A.; Hegab, M. S.; Refat, M. S.; Eldaroti, H. H., Proton-transfer and charge-transfer interactions between the antibiotic trimethoprim and several sigma- and pi-acceptors: A spectroscopic study. *Journal Molecular Structure* **2021**, *1231*.
133. Zheng, X. J.; Liang, R. P.; Li, Z. J.; Zhang, L.; Qiu, J. D., One-step, stabilizer-free and green synthesis of Cu nanoclusters as fluorescent probes for sensitive and selective detection of nitrite ions. *Sensors Actuators B: Chemistry* **2016**, *230*, 314-319.
134. Shiri, S.; Pajouheshpoor, N.; Khoshshafar, H.; Amidi, S.; Bagheri, H., An electrochemical sensor for the simultaneous determination of rifampicin and isoniazid using a C-dots@CuFe₂O₄ nanocomposite modified carbon paste electrode. *New J. Chem.* **2017**, *41*, (24), 15564-15573.
135. Goel, S., Antibiotics in the Environment: A Review. In *Emerging Micro-Pollutants in the Environment: Occurrence, Fate, and Distribution*, Kurwadkar, S.; Zhang, X. J.; Ramirez, D.; Mitchell, F. L., **2015**; 1198, 19-42.
136. Pei, L.; Qiu, F.; Ma, Y.; Lin, F.; Fan, C.; Ling, X., Polyaniline/al bismuthate composite nanorods modified glassy carbon electrode for the detection of benzoic acid. *Current Pharmaceutical Analysis* **2020**, *16*, (2), 153-158.
137. Saad, A. S.; Abou Al-Alamein, A. M.; Galal, M. M.; Zaazaa, H. E., Voltammetric determination of lidocaine and its toxic metabolite in pharmaceutical formulation and milk using carbon paste electrode modified with c18 silica. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, (2), B103.
138. Tajik, S.; Beitollahi, H.; Nejad, F. G.; Safaei, M.; Zhang, K.; Van Le, Q.; Varma, R. S.; Jang, H. W.; Shokouhimehr, M., Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. *RSC advances* **2020**, *10*, (36), 21561-21581.
139. Düzgün, A.; Zelada-Guillén, G. A.; Crespo, G. A.; Macho, S.; Riu, J.; Rius, F. X., Nanostructured materials in potentiometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2011**, *399*, (1), 171-181.
140. Hassanzadeh, P., New perspectives in biosensor technology. *Gastroenterology and Hepatology from Bed to Bench* **2010**, *3*, (3).
141. Ran, X.; Qu, Q.; Qian, X.; Xie, W.; Li, S.; Li, L.; Yang, L., Water-soluble pillar [6] arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots with excellent supramolecular recognition capability and superior electrochemical sensing performance towards TNT. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *257*, 362-371.
142. Amini, N.; Shamsipur, M.; Gholivand, M. B.; Barati, A., A glassy carbon electrode modified with carbon quantum dots and polyalizarin yellow R dyes for enhanced electrocatalytic oxidation and nanomolar detection of L-cysteine. *Microchemical Journal* **2017**, *131*, 9-14.
143. Shereema, R. M.; Rao, T. P.; Kumar, V. S.; Sruthi, T.; Vishnu, R.; Prabhu, G.; Shankar, S. S., Individual and simultaneous electrochemical determination of metanil yellow and curcumin on carbon quantum dots based glassy carbon electrode. *Materials Science and Engineering: C* **2018**, *93*, 21-27.
144. Hua, S.; Huang, Q.; Lin, Y.; Wei, C.; Ha, Z.; Zhang, W.; Guo, Z.; Bao, X.; Shi, J.; Hao, A., Reduced graphene oxide-carbon dots composite as an enhanced material for electrochemical determination of dopamine dopamine. *Electrochim Acta* **2014**, *130*, 805-809.
145. Saleh, T. A.; AlAqad, K. M.; Rahim, A., Electrochemical sensor for the determination of ketoconazole based on gold nanoparticles modified carbon paste electrode. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *256*, 39-48.
146. Ghapanvari, M.; Madrakian, T.; Afkhami, A.; Ghoorchian, A., A modified carbon paste electrode based on Fe₃O₄@ multi-walled carbon nanotubes@ polyacrylonitrile nanofibers for determination of imatinib anticancer drug. *Journal Applied Electrochemistry* **2020**, 1-14.

147. Siddegowda, K.; Mahesh, B., Fabrication of copper oxide nanoparticles modified carbon paste electrode and its application in simultaneous electroanalysis of guanine, adenine and thymine. *Sensors and Actuators A: Physical* **2018**, *280*, 277-286.
148. Ashoka, N.; Swamy, B. K.; Jayadevappa, H.; Sharma, S., Simultaneous electroanalysis of dopamine, paracetamol and folic acid using TiO₂-WO₃ nanoparticle modified carbon paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, 113819.
149. Tamiji, T.; Nezamzadeh-Ejhieh, A., Electrocatalytic behavior of AgBr NPs as modifier of carbon paste electrode in the presence of methanol and ethanol in aqueous solution: A kinetic study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, *104*, 130-138.
150. Wang, C. Y.; Hu, X. Y., Determination of benorilate in pharmaceutical formulations and its metabolite in urine at carbon paste electrode modified by silver nanoparticles. *Talanta* **2005**, *67*, (3), 625-633.
151. Benvidi, A.; Jahanbani, S., Self-assembled monolayer of SH-DNA strand on a magnetic bar carbon paste electrode modified with Fe₃O₄@ Ag nanoparticles for detection of breast cancer mutation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *768*, 47-54.
152. Mullaugh, K. M.; Pearce, O. M., Use of carbon paste electrodes for the voltammetric detection of silver leached from the oxidative dissolution of silver nanoparticles. *Journal Nanoparticles Research* **2017**, *19*, (4), 134.
153. Ianesco, F.; Alves de Lima, C.; Antoniazzi, C.; Santana, E. R.; Piovesan, J. V.; Spinelli, A.; Galli, A.; Guimarães de Castro, E., Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone and bisphenol A using a carbon paste electrode modified with silver nanoparticles. *Electroanalysis* **2018**, *30*, (9), 1946-1955.
154. Afzali, M.; Mostafavi, A.; Shamspur, T., Designing an Au/reduced graphene oxide modified carbon paste electrode for the electrochemical quantification of agnuside. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *290*, 188-194.
155. Shahamirifard, S. A.; Ghaedi, M.; Razmi, Z.; Hajati, S., A simple ultrasensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of gallic acid and uric acid in human urine and fruit juices based on zirconia-choline chloride-gold nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *114*, 30-36.
156. Tashkhourian, J.; Daneshi, M.; Nami-Ana, F.; Behbahani, M.; Bagheri, A., Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at gold nanoparticles mesoporous silica modified carbon paste electrode. *Journal of hazardous materials* **2016**, *318*, 117-124.
157. Ghalehno, M. H.; Mirzaei, M.; Torkzadeh-Mahani, M., Electrochemical aptasensor for activated protein C using a gold nanoparticle-Chitosan/graphene paste modified carbon paste electrode. *Bioelectrochemistry* **2019**, *130*, 107322.
158. Lima, D.; Calaça, G. N.; Viana, A. G.; Pessôa, C. A., Porphyrin-capped gold nanoparticles modified carbon paste electrode: a simple and efficient electrochemical sensor for the sensitive determination of 5-fluorouracil. *Applied Surface Science* **2018**, *427*, 742-753.
159. Ibrahim, M.; Ibrahim, H.; Almandil, N.; Kawde, A.-N., Gold nanoparticles/f-MWCNT nanocomposites modified glassy carbon paste electrode as a novel voltammetric sensor for the determination of cyproterone acetate in pharmaceutical and human body fluids. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *274*, 123-132.
160. Abbas, A.; Amin, H. M., Silver Nanoparticles Modified Electrodes for Electroanalysis: An Updated Review and a Perspective. *Microchemical Journal* **2022**, 107166.
161. Zhou, X.; Qu, Q.; Wang, L.; Li, L.; Li, S.; Xia, K., Nitrogen doped carbon quantum dots as one dual function sensing platform for electrochemical and fluorescent detecting ascorbic acid. *Journal of Nanoparticle Research* **2020**, *22*, (1), 1-13.
162. Ding, X.; Niu, Y.; Zhang, G.; Xu, Y.; Li, J., Electrochemistry in carbon-based quantum dots. *Chemistry—An Asian Journal* **2020**, *15*, (8), 1214-1224.
163. Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z., Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, (1), 362-381.
164. Yang, S.; Sun, J.; Li, X.; Zhou, W.; Wang, Z.; He, P.; Ding, G.; Xie, X.; Kang, Z.; Jiang, M., Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, (23), 8660-8667.

165. Bottini, M.; Balasubramanian, C.; Dawson, M. I.; Bergamaschi, A.; Bellucci, S.; Mustelin, T., Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, (2), 831-836.
166. Wang, X.; Feng, Y.; Dong, P.; Huang, J., A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, 671.
167. Cabrera-Vivas, B.; Gonzalez, C.; Melendrez, R.; Martínez-Aguilera, L.; Ramírez, J. C., Theoretical study of the 4 α -demethylation mechanism involved in the biosynthesis of cholesterol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2003**, *625*, (1-3), 149-159.
168. Bentiss, F.; Lagrenee, M., A new synthesis of symmetrical 2, 5-disubstituted 1, 3, 4-oxadiazoles. *Journal of heterocyclic chemistry* **1999**, *36*, (4), 1029-1032.
169. Blajiev, O. L.; Breugelmans, T.; Pintelon, R.; Terryn, H.; Hubin, A., Potentiodynamic EIS investigation of the 2-methyl-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole adsorption on copper. *Electrochimica acta* **2008**, *53*, (25), 7451-7459.
170. Zhang, F.; Tang, Y. M.; Cao, Z. Y.; Jing, W. H.; Wu, Z. L.; Chen, Y. Z., Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science* **2012**, *61*, 1-9.
171. Hegazy, M. A.; Badawi, A. M.; Abd El Rehim, S. S.; Kamel, W. M., Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling. *Corrosion Science* **2013**, *69*, 110-122.
172. Ehteshamzadeh, M.; Jafari, A. H.; Naderi, E.; Hosseini, M. G., Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *113*, (2-3), 986-993.
173. Ahamad, I.; Quraishi, M. A., Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media. *Corrosion Science* **2009**, *51*, (9), 2006-2013.
174. Deyab, M. A.; Abd El-Rehim, S. S.; Keera, S. T., "Study of the effect of association between anionic surfactant and neutral copolymer on the corrosion behaviour of carbon steel in cyclohexane propionic acid". *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *348*, (1-3), 170-176.
175. Khaled, K. F., The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, (17), 2493-2503.
176. Morad, M. S., An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions. *Corrosion Science* **2000**, *42*, (8), 1307-1326.
177. Zoltowski, P., On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal Electroanalytical Chemistry* **1998**, *443*, (1), 149-154.
178. Lopez, D. A.; Simison, S. N.; de Sanchez, S. R., The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, (7), 845-854.
179. El Azhar, M.; Mernari, B.; Traisnel, M.; Bentiss, F.; Lagrenee, M., Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles in acidic media. *Corros. Sci.* **2001**, *43*, (12), 2229-2238.
180. Popova, A.; Raicheva, S.; Sokolova, E.; Christov, M., Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Langmuir* **1996**, *12*, (8), 2083-2089.
181. De Levie, R., On the impedance of electrodes with rough interfaces *Journal Electroanalytical Chemistry* **1989**, *261*, 1-9.
182. Mernari, B.; El Attari, H.; Traisnel, M.; Bentiss, F.; Lagrenee, M., Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion for mild steel in 1M HCl medium. *Corrosion Science* **1998**, *40*, (2-3), 391-399.
183. Wu, X. J.; Ma, H. Y.; Chen, S. H.; Xu, Z. Y.; Sui, A. F., General equivalent circuits for faradaic electrode processes under electrochemical reaction control. *Journal Electrochemical Society* **1999**, *146*, (5), 1847-1853.

184. Ma, H. Y.; Cheng, X. L.; Li, G. Q.; Chen, S. H.; Quan, Z. L.; Zhao, S. Y.; Niu, L., The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. *Corrosion Science* **2000**, *42*, (10), 1669-1683.
185. Musa, A. Y.; Kadhum, A. A. H.; Mohamad, A. B.; Rahoma, A. A. B.; Mesmari, H., Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Journal Molecular Structure* **2010**, *969*, (1-3), 233-237.
186. Emregul, K. C.; Duzgun, E.; Atakol, O., The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion Science* **2006**, *48*, (10), 3243-3260.
187. Singh, A. K.; Quraishi, M. A., Inhibitive effect of diethylcarbamazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science* **2010**, *52*, (4), 1529-1535.
188. Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrenee, M., Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corrosion Science* **2005**, *47*, (12), 2915-2931.
189. Li, W. H.; He, Q.; Pei, C. L.; Hou, B. R., Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, (22), 6386-6394.
190. Blyth, R.; Buqa, H.; Netzer, F.; Ramsey, M.; Besenhard, J.; Golob, P.; Winter, M., XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries. *Applied Surface Science* **2000**, *167*, (1-2), 99-106.
191. Devendiran, M.; Kumar, K. K.; Narayanan, S. S., Fabrication of a novel Ferrocene/Thionin bimediator modified electrode for the electrochemical determination of dopamine and hydrogen peroxide. *Journal Electroanalytical Chemistry* **2017**, *802*, 78-88.
192. Kul, D.; Pauliukaite, R.; Brett, C. M. A., Electrosynthesis and characterisation of poly(Nile blue) films. *Jorunal Electroanalytical Chemistry* **2011**, *662*, (2), 328-333.
193. Dondo, N.; Shumba, M.; Moyo, M.; Nyoni, S., Simultaneous non-steroidal anti-inflammatory drug electro detection on nitrogen doped carbon nanodots and nanosized cobalt phthalocyanine conjugate modified glassy carbon electrode. *Arabian Journal of Chemistry* **2020**, *13*, (11), 7809-7819.
194. Wu, Y. Y.; Deng, P. H.; Tian, Y. L.; Ding, Z. Y.; Li, G. L.; Liu, J.; Zuberi, Z.; He, Q. G., Rapid recognition and determination of tryptophan by carbon nanotubes and molecularly imprinted polymer-modified glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry* **2020**, *131*.
195. Latif ur, R.; Shah, A.; Khan, S. B.; Asiri, A. M.; Hussain, H.; Han, C.; Qureshi, R.; Ashiq, M. N.; Zia, M. A.; Ishaq, M.; Kraatz, H. B., Synthesis, characterization, and application of Au-Ag alloy nanoparticles for the sensing of an environmental toxin, pyrene. *Journal Applied Electrochemistry* **2015**, *45*, (5), 463-472.
196. Elemike, E. E.; Onwudiwe, D. C.; Fayemi, O. E.; Botha, T. L., Green synthesis and electrochemistry of Ag, Au, and Ag-Au bimetallic nanoparticles using golden rod (*Solidago canadensis*) leaf extract. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2019**, *125*, (1).
197. Li, H.; Zhao, H. L.; He, H. Y.; Shi, L. B.; Cai, X.; Lan, M. B., Pt-Pd bimetallic nanocoral modified carbon fiber microelectrode as a sensitive hydrogen peroxide sensor for cellular detection. *Sensors Actuators B: Chemistry* **2018**, *260*, 174-182.
198. Zhang, Y.; Wang, Z. Y.; Liu, S.; Zhang, T., In situ growth of Ag-reduced graphene oxide-carbon nanotube on indium tin oxide and its application for electrochemical sensing. *Material. Research Bulletin* **2016**, *84*, 355-362.
199. Sgobbi, L. F.; Razzino, C. A.; Machado, S. A. S., A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multiwalled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode. *Electrochimica Acta* **2016**, *191*, 1010-1017.
200. Martins, T. S.; Bott-Neto, J. L.; Oliveira, O. N.; Machado, S. A. S., Paper-based electrochemical sensors with reduced graphene nanoribbons for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim in water samples. *Journal Electroanalytical Chemistry* **2021**, *882*.

201. Andrade, L. S.; Rocha-Filho, R. C.; Cass, Q. B.; Fatibello-Filho, O., Simultaneous Differential Pulse Voltammetric Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on a Boron-Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis* **2009**, *21*, (13), 1475-1480.
202. Cesarino, I.; Cesarino, V.; Lanza, M. R. V., Carbon nanotubes modified with antimony nanoparticles in a paraffin composite electrode: Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Sensors Actuators B: Chem.* **2013**, *188*, 1293-1299.
203. Safardoust-Hojaghan, H.; Amiri, O.; Salavati-Niasari, M.; Hassanpour, M.; Khojasteh, H.; Foong, L. K., Performance improvement of dye sensitized solar cells based on cadmium sulfide/S, N co doped carbon dots nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *301*, 112413.
204. Eryiğit, M.; Urhan, B. K.; Doğan, H. Ö.; Özer, T. Ö.; Demir, Ü., ZnO Nanosheets-Decorated ERGO Layers: An Efficient Electrochemical Sensor for Non-Enzymatic Uric Acid Detection. *IEEE Sensors Journal* **2022**, *22*, (6), 5555-5561.
205. Tecuapa-Flores, E. D.; Hernández, J. G.; Roquero-Tejeda, P.; Arenas-Alatorre, J. A.; Thangarasu, P., Rapid electrochemical recognition of trimethoprim in human urine samples using new modified electrodes (CPE/Ag/Au NPs) analysing tunable electrode properties: experimental and theoretical studies. *Analyst* **2021**, *146*, (24), 7653-7669.
206. Huang, J.; Liu, Y.; Hou, H.; You, T., Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode. *Biosensors and Bioelectronics* **2008**, *24*, (4), 632-637.
207. Tang, C.-F.; Kumar, S. A.; Chen, S.-M., Zinc oxide/redox mediator composite films-based sensor for electrochemical detection of important biomolecules. *Analytical Biochemistry* **2008**, *380*, (2), 174-183.
208. Zheng, X.; Zhou, X.; Ji, X.; Lin, R.; Lin, W., Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly (4-aminobutyric acid) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *178*, 359-365.
209. Chen, J.; He, P.; Bai, H.; He, S.; Zhang, T.; Zhang, X.; Dong, F., Poly (β -cyclodextrin)/carbon quantum dots modified glassy carbon electrode: preparation, characterization and simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and tryptophan. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *252*, 9-16.
210. Algarra, M.; González-Calabuig, A.; Radotić, K.; Mutavdzic, D.; Ania, C.; Lázaro-Martínez, J. M.; Jimenez-Jimenez, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Del Valle, M., Enhanced electrochemical response of carbon quantum dot modified electrodes. *Talanta* **2018**, *178*, 679-685.
211. Jiang, G.; Jiang, T.; Zhou, H.; Yao, J.; Kong, X., Preparation of N-doped carbon quantum dots for highly sensitive detection of dopamine by an electrochemical method. *RSC Advances* **2015**, *5*, (12), 9064-9068.
212. Canevari, T. C.; Nakamura, M.; Cincotto, F. H.; de Melo, F. M.; Toma, H. E., High performance electrochemical sensors for dopamine and epinephrine using nanocrystalline carbon quantum dots obtained under controlled chronoamperometric conditions. *Electrochimica Acta* **2016**, *209*, 464-470.
213. Devi, N. R.; Kumar, T. V.; Sundramoorthy, A. K., Electrochemically exfoliated carbon quantum dots modified electrodes for detection of dopamine neurotransmitter. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, (12), G3112.
214. Huang, Q.; Hu, S.; Zhang, H.; Chen, J.; He, Y.; Li, F.; Weng, W.; Ni, J.; Bao, X.; Lin, Y., Carbon dots and chitosan composite film based biosensor for the sensitive and selective determination of dopamine. *Analyst* **2013**, *138*, (18), 5417-5423.
215. Zhuang, X.; Wang, H.; He, T.; Chen, L., Enhanced voltammetric determination of dopamine using a glassy carbon electrode modified with ionic liquid-functionalized graphene and carbon dots. *Microchimica Acta* **2016**, *183*, (12), 3177-3182.
216. Li, Q.; Xu, Z.; Tang, W.; Wu, Y., Determination of dopamine with a modified carbon dot electrode. *Analytical Letters* **2015**, *48*, (13), 2040-2050.

PUBLICACIONES

- **Tecuapa-Flores, E. D.**, Reyes-Dominguez, I. A., Cruz-Borbolla J. & Thangarasu P. (2022). Understanding of benzimidazole based ionic liquid as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 358, 119204.
- **Tecuapa-Flores, E. D.**, Hernández, J. G., Roquero-Tejeda, P., Arenas-Alatorre, J. A., & Thangarasu, P. (2021). Rapid electrochemical recognition of trimethoprim in human urine samples using new modified electrodes (CPE/Ag/Au NPs) analysing tunable electrode properties: experimental and theoretical studies. *Analyst*, 146(24), 7653-7669.
- **Tecuapa-Flores, E. D.**, Turcio-Ortega, D., Hernandez, J. G., Huerta-Aguilar, C. A., & Thangarasu, P. (2019). The role of keto group in cyclic ligand 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane-5, 7-dione as strong corrosion inhibitor for carbon steel surface: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1189, 131-145.

ANEXOS

Anexo 1. Datos electroquímicos de polarización de **Cy** y **Cy-D** en HCl (0.1N)

Sistema	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ω)	η (%)
HCl 0.1N	-0.56	0.0073	105.29	68.19	15.43	-
Cy						
0.5 mM	-0.56	0.0028	103	49.66	32.58	61.65
2.0 mM	-0.59	0.0020	107.04	45.24	43.79	72.92
3.0 mM	-0.59	0.0024	125.62	61.31	46.71	67.11
4.0 mM	-0.59	0.0010	115.04	60.05	111.62	86.82
Cy-D						
0.5 mM	-0.60	0.0028	135.19	74.27	34.46	48.13
2.0 mM	-0.60	0.0019	114.86	68.70	60.83	73.65
3.0 mM	-0.62	0.0014	100.96	38.93	53.21	80.31
4.0 mM	-0.62	0.0012	82.32	-29.70	49.36	83.51

Anexo 2. Datos de Impedancia electroquímica de **Cy** y **Cy-D** en HCl (0.1 N)

	Tiempo (t, min)	R_s (Ωcm^2)	CPE (F/cm ²)	η	R_{ct} (Ωcm^2)	τ (s)
HCl 0.1N	20	2.546	1.88×10^{-3}	0.8022	77.48	0.15
	80	2.533	1.58×10^{-3}	0.8279	86.65	0.14
	140	2.522	1.51×10^{-3}	0.8323	78.73	0.12
	200	2.495	1.51×10^{-3}	0.8311	71.5	0.11
	260	2.471	1.54×10^{-3}	0.8264	65.84	0.10
	320	2.45	1.52×10^{-3}	0.8272	63.33	0.10
Cy						
0.5 mM	20	2.508	2.40×10^{-3}	0.7849	60.85	0.15
	80	2.518	2.57×10^{-3}	0.8042	65.93	0.17
	140	2.535	2.42×10^{-3}	0.8123	63.03	0.15
	200	2.544	2.30×10^{-3}	0.8206	56.68	0.13
	260	2.472	2.26×10^{-3}	0.8212	52.76	0.12

	320	2.484	2.26×10^{-3}	0.8188	48.25	0.11
2.0 mM	20	2.596	3.19×10^{-3}	0.7723	60.74	0.19
	80	2.576	3.29×10^{-3}	0.7904	66.8	0.22
	140	2.605	2.76×10^{-3}	0.82	78.08	0.22
	200	2.634	2.61×10^{-3}	0.784	75.87	0.20
	260	2.626	2.44×10^{-3}	0.7912	68.52	0.17
3.0 mM	320	2.592	2.47×10^{-3}	0.8205	76.1	0.19
	20	2.564	1.75×10^{-3}	0.7472	95.53	0.17
	80	2.49	1.65×10^{-3}	0.73	90.28	0.15
	140	2.601	1.95×10^{-3}	0.7603	76.71	0.15
	200	2.541	1.85×10^{-3}	0.7406	99.48	0.18
4.0 mM	260	2.616	2.05×10^{-3}	0.765	80.25	0.16
	20	2.759	6.77×10^{-4}	0.8616	56.8	0.04
	80	2.737	9.02×10^{-4}	0.8188	105.7	0.10
	140	2.672	8.77×10^{-4}	0.7965	118.1	0.10
	200	2.711	8.22×10^{-4}	0.8276	103.2	0.08
	260	2.712	1.66×10^{-3}	0.8019	93.05	0.15
	320	2.597	1.24×10^{-3}	0.8403	89.44	0.11
Cy-D						
0.5 mM	20	2.187	9.98×10^{-4}	0.7864	127.8	0.13
	80	2.225	8.12×10^{-4}	0.8143	145.5	0.12
	140	2.237	8.47×10^{-4}	0.8354	107	0.09
	200	2.149	6.83×10^{-4}	0.8145	119.1	0.08
	260	2.141	6.80×10^{-4}	0.8133	118.7	0.08
	320	2.222	8.01×10^{-4}	0.8198	138.9	0.11
2.0 mM	20	2.185	1.01×10^{-3}	0.7804	117.4	0.12
	80	2.175	8.40×10^{-4}	0.7894	145	0.12
	140	2.192	7.69×10^{-4}	0.7994	144.2	0.11
	200	2.205	7.25×10^{-4}	0.8062	137.4	0.10
	260	2.192	7.17×10^{-4}	0.8062	131.9	0.09

3.0 mM	20	2.357	1.73×10^{-3}	0.7588	102.1	0.18
	80	2.371	1.68×10^{-3}	0.7635	115.2	0.19
	140	2.37	1.63×10^{-3}	0.7672	116.9	0.19
	200	2.362	1.57×10^{-3}	0.773	113.9	0.18
	260	2.364	1.63×10^{-3}	0.7893	116.5	0.19
	320	2.374	1.66×10^{-3}	0.7928	107.6	0.18
4.0 mM	20	2.291	1.30×10^{-3}	0.7397	111.4	0.14
	80	2.327	1.28×10^{-3}	0.7591	110.1	0.14
	140	2.297	1.40×10^{-3}	0.7568	102.8	0.14
	200	2.208	1.37×10^{-3}	0.7278	109.3	0.15
	260	2.185	1.33×10^{-3}	0.7226	111.4	0.15

Anexo 3. Datos de la impedancia electroquímica para **IMD**, **BMD** y **LI** en HCl (0.1 M)

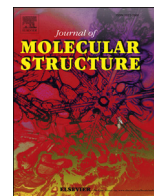
Sistema	Conc.	R_s (Ω cm ²)	CPE (F/cm ²)	H	R_{ct} (Ω cm ²)	τ (s)	η (%)
	(mM)						
HCl	0.1 M	20.54	3.86×10^{-4}	0.8191	93.77	0.036	-
	0.5	25.04	3.01×10^{-4}	0.7925	134.8	0.041	30.44
	1.0	23.15	2.27×10^{-4}	0.811	142.4	0.032	34.15
	2.0	28.37	2.45×10^{-4}	0.8091	150.0	0.037	37.49
	3.0	22.43	2.21×10^{-4}	0.8206	147.2	0.033	36.30
	4.0	21.92	1.98×10^{-4}	0.8287	151.3	0.030	38.02
	5.0	23.54	1.71×10^{-4}	0.7819	178.5	0.031	47.47
IMD	0.5	20.63	2.53×10^{-4}	0.8089	127.2	0.032	26.28
	1.0	23.03	2.72×10^{-4}	0.7895	142.2	0.039	34.06
	2.0	24.5	2.68×10^{-4}	0.7573	163.3	0.044	42.58
	3.0	25.82	2.37×10^{-4}	0.7791	177.9	0.042	47.29
BMD	0.5	20.63	2.53×10^{-4}	0.8089	127.2	0.032	26.28
	1.0	23.03	2.72×10^{-4}	0.7895	142.2	0.039	34.06
	2.0	24.5	2.68×10^{-4}	0.7573	163.3	0.044	42.58
	3.0	25.82	2.37×10^{-4}	0.7791	177.9	0.042	47.29

	4.0	24.74	2.12×10^{-4}	0.7694	182.1	0.039	48.51
	5.0	23.6	1.41×10^{-4}	0.7269	178.2	0.025	47.38
LI	0.5	22.01	6.63×10^{-4}	0.7546	831.1	0.551	88.72
	1.0	21.12	1.38×10^{-4}	0.6387	1140	0.157	91.77
	2.0	37.12	4.70×10^{-5}	0.7618	1236	0.058	92.41
	3.0	26.39	1.75×10^{-4}	0.7043	1200	0.210	92.19
	4.0	26.26	1.92×10^{-4}	0.6603	1539	0.296	93.91
	5.0	28.43	1.21×10^{-4}	0.6858	1347	0.163	93.04

Anexo 4. Datos electroquímicos de polarización para **IMD**, **BMD** y **LI** en HCl (0.1 M).

Sistema	Conc. (mM)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ω)	η (%)
HCl	0.1M	-0.55	3.87×10^{-4}	160.90	211.00	61.09	-
IMD	0.5	-0.55	2.64×10^{-4}	146.60	206.70	44.33	31.82
	1.0	-0.55	2.50×10^{-4}	150.70	208.10	41.16	35.49
	2.0	-0.55	2.06×10^{-4}	135.40	183.90	37.94	46.95
	3.0	-0.59	1.93×10^{-4}	140.70	177.50	35.39	50.19
	4.0	-0.58	2.09×10^{-4}	141.80	188.00	37.29	45.95
	5.0	-0.58	2.41×10^{-4}	156.70	201.70	39.35	37.77
	BMD	0.5	-0.58	2.15×10^{-4}	128.20	177.60	41.63
1.0		-0.58	2.63×10^{-4}	160.50	207.40	41.87	32.08
2.0		-0.58	1.69×10^{-4}	127.80	188.40	31.88	56.47
3.0		-0.57	1.38×10^{-4}	117.40	184.20	27.71	64.37
4.0		-0.58	1.11×10^{-4}	111.80	176.10	23.43	71.28
5.0		-0.58	6.61×10^{-5}	105.80	151.60	15.27	82.94
LI	0.5	-0.54	4.74×10^{-5}	76.00	160.80	13.21	87.78
	1.0	-0.54	4.72×10^{-5}	73.10	162.50	13.48	87.81
	2.0	-0.55	2.96×10^{-5}	91.50	151.70	7.47	92.36

3.0	-0.53	2.06×10^{-5}	79.60	143.60	5.80	94.68
4.0	-0.53	3.00×10^{-5}	85.00	163.70	7.73	92.25
5.0	-0.53	1.95×10^{-5}	85.90	157.00	5.06	94.97



The role of keto group in cyclic ligand 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione as strong corrosion inhibitor for carbon steel surface: Experimental and theoretical studies

Eduardo Daniel Tecuapa-Flores^a, David Turcio-Ortega^a, José Guadalupe Hernandez^b, Carlos Alberto Huerta-Aguilar^c, Pandiyan Thangarasu^{a,*}

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, Mexico

^b Centro Tecnológico, Facultad de Estudios Superiores (FES-Aragón), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Estado de México, CP 57130, Mexico

^c División de Ingeniería en Nanotecnología, Universidad Politécnica del Valle de México, Av. Mexiquense, Tultitlan, Estado de México, C.P. 54910, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 February 2019

Received in revised form

30 March 2019

Accepted 1 April 2019

Available online 4 April 2019

Keywords:

Corrosion inhibition

DFT

Electrochemical studies

Surface analysis by SEM

AFM

Iron cluster

ABSTRACT

The performance of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L^1) and 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione (L^2) as corrosion inhibitors was investigated electrochemically, showing that inhibitor L^2 acts effectively as it yields low polarization currents with high impedance loop diameter. The metal surface analyzed by SEM, EDS and AFM reveals that deep holes observed in HCl alone were not seen in the presence of inhibitors, maintaining the content of Fe in the steel about 95% without detecting oxygen in EDS. The adsorption of inhibitor with the metal (186 Fe atoms) was studied theoretically, observing there is a strong interaction between L^2 and metal than for L^1 .

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mild steel is a suitable material for several industries (petroleum, chemical and oil refinery) because of its good mechanical and structural properties in addition to its relatively low cost [1–3]. Corrosion ($Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{3+}$) causes a serious issue for stainless steel through chloride-induced reaction ($Fe + 2HCl \rightarrow Cl_2 + H_2$). In the acid pickling and cleaning processes, it produces large volumes of corrosive products although generation of hydrogen gas somewhat inhibits the corrosion reaction; Corrosion induces obviously cracking in the steel and it causes structural failure rupturing of pipelines [4,5], as a consequence, the storage and transportation of oil and gas becomes complicated [6,7]. Researching of a suitable compound for corrosion inhibition is highly worthy to address this issue.

This corrosion process can be evaluated through electrochemical process considering as an anodic oxidation, cathodic hydrogen evolution [8]. The efficiency of corrosion inhibitor has been evaluated by using the following methods: weight loss technique, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and electrochemical frequency modulation. It means, if any corrosion inhibitor is added to corrosive medium, certainly, it is expected to decrease the polarization currents reducing the corrosion rate through the anodic or cathodic electrochemical processes [9]. In the impedance study, the capacitance value plays a crucial role if inhibitor adsorbs strongly on the surface of the metal. In addition, the techniques such as scanning electron microscopy, FTIR analysis, energy dispersive spectroscopy, and XRD have been employed to determine the composition of elements, uniformity of protective inhibitor layer and ligand interaction with metal surface. Nevertheless, a complete understanding of inhibitor-metal surface bonding is still an issue. A complementary support to corroborate the experimental results through Density functional theory (DFT) is interesting [10–12].

* Corresponding author.

E-mail address: pandiyan@unam.mx (P. Thangarasu).

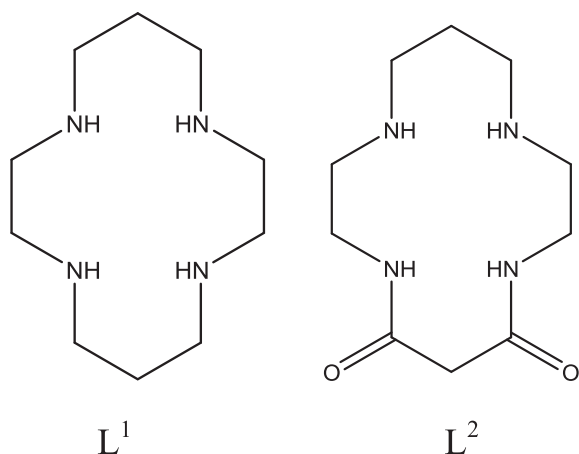
It is known that the coating of metal surface by organic compounds containing hetero atoms such as P, S, N and O is one of the most effective and economically viable methods [13–15]. Heteroatoms have a general tendency to donate their lone pair electrons to the metal whose empty orbitals are involved to form M-L bonds that eventually lead to protect the metal surface from the corrosion. However, the effectiveness of metal coating by organic inhibitors depends on the chemical structure of inhibitor [16]. There are several proposed models to predict the capability of corrosion inhibitors [17–20]. The performance of each inhibitor depends on several factors: (i) type of corrosive medium/electrolyte; (ii) inhibitor structural feature, facilitating the metal-adsorption (at least one functional group is required for metal adsorption); (iii) hydrophobicity character of inhibitor (long chain organic compound is believed to be stronger corrosion inhibitor); and (iv) the nature of metal surface.

After reviewing literature, it has been found that several organic molecules such as quinazoline, quinoxalines, indole, triazoles, Schiff bases, pyrimidine, pyridine, benzonitriles, imidazolines, imidazole/benimidazole [21–24] or pyridines containing ligands [25–28] act as corrosion inhibitors; similarly, acetylenic alcohol (propargyl alcohol), alkenyl phenones, aromatic aldehydes have also been tested as corrosion inhibitors [29–33]. But cyclic ligand considered as corrosion inhibitor is limited in literature. Although ligand 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam, L^1) has been vastly employed for the formation of complexes with several metal ions, the use of this ligand as corrosion inhibitor have not been seen in the literature at the best of our knowledge. It is known that ligand containing amine groups have been shown as efficient coordinating agent. In the present work, the corrosion inhibition of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L^1) is studied and then compared with another cyclic ligand 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione (L^2) (Scheme 1). The influence of keto group in the corrosion inhibition is being evaluated. Finally, the performance of corrosion inhibition has been theoretically analyzed through the interaction of L^1 or L^2 with iron clusters (Fe 186).

2. Experimental

2.1. Electrochemical details

For corrosion inhibition studies, an electrochemical cell (1.0 L)



Scheme 1. Structure of inhibitors: 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam, L^1) 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione (cyclamdione, L^2).

has been constituted using a flat carbon steel as working electrode (WE, AISI 1018 with exposure area of 0.16 cm²), embedded into a cylindrical bar made of epoxic resin, polished with 600-grit SiC sand paper, and then washed with distilled water and ethanol before employing it in the experiment. In the cell, the remaining two-graphite rods were counter electrodes (CE), with calomel electrode (SCE) as a reference one. The whole electrochemical cell was connected to a potentiostat/galvanostat (ACM Gill AC), and it was controlled by computer software supplied by ACM. The data were acquired from EC-Lab V10.44 for potentiodynamic polarization while for electrochemical impedance spectroscopy (EIS), ACM analysis v4 software was used. In the cell, L^1 or L^2 was considered as corrosion inhibitor in corrosive medium (HCl, 0.1N). All the experiments were performed at room temperature under static conditions. The corrosive medium was first purged with nitrogen with or without having the inhibitor before performing the electrochemical polarization or impedance spectroscopy studies. This process was required to avoid the involvement of dissolved oxygen in the electrochemical process. The efficiency of corrosion inhibition was calculated after considering the electrochemical behavior at different concentrations and determined a specific concentration at which the corrosion inhibition was being maximized. The data were collected at the open-circuit potential (E_{corr}) with respect to a reference electrode (SCE) at static conditions in at room temperature. After having performed three independent experiments, standard deviation of errors and the consistency of the data were analyzed. Potentiodynamic polarization curves were drawn with the scanning range from E_{corr} to -0.25 V (SCE) for cathodic curves and from E_{corr} to 0.45 V (SCE) for anodic ones at a sweep rate of 10⁻³ Vs⁻¹. The polarization curves were used to draw the Tafel extrapolation which was then used to analyze the electrochemical performance of inhibitors. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was measured at E_{corr} using the peak-to-peak perturbation frequency from 0.01 Hz to 10,000 Hz with an applied potential of ± 0.01 V.

The morphology of electrode was analyzed by Scanning electron microscopy (SEM) on a JEOL-GSM 5900LV equipped with an Energy Dispersive X-ray spectrometer, and obtained the surface images. Finally, the metal surface covered by the inhibitor was also studied by Atomic Force Microscopy (AFM) in order to see how the ligand was played a role in the metal coating process. The elemental composition of the working electrode was estimated using Energy Dispersive spectroscopy (EDS) before and after corrosion inhibition, and micro analyzer (resolution 61.0 eV) containing Cliff-Lorimer Ratio Thin Section was employed after considering Silicon (K series) as standard.

Note: Electrode elemental composition: Iron content was major percentage in the elemental composition for carbon steel electrode as follows: w%: 0.18 C, 0.35 Mn, 0.17 Si, 0.025 S, 0.03 P and the rest of other composition was Fe.

2.2. Computational details

With Gaussian-09 [34], DFT calculations were performed for 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam, L^1) 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione (cyclamdione, L^2), using B3PW91 as exchange correlation functional [35,36] and DGDZVP as basis set for C, N, O and H atoms. The charge distribution in the structure was analyzed by Natural Population Analysis (NPA) at 6-31G**, and Hirshfeld charges at DGDZVP [37–39]. The reactive sites of the ligand were determined by using the condensed-to-atom Fukui indexes (CAFI) $f(r)$, as indicated in the literature [40–42], and Hirshfeld charges were used to determine the reactive sites of the ligands [40,43–48]. The Fukui function $f(r)$, which is a derivative of the electronic density $\rho(r)$ with respect to the number of

electrons N at a constant external potential $v(r)$, was used to identify the most active sites of the ligand:

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]$$

$$f^+(r) \approx \rho_{LUMO}(r); f^-(r) \approx \rho_{HOMO}(r); f^0(r) \approx \frac{1}{2} [\rho_{HOMO}(r) + \rho_{LUMO}(r)] \quad (1)$$

Generally, the nature of ligands (hardness, softness, steric hindrance) is expected to influence the global electronic properties. So, the hardness (η) and softness (σ) were used to explain the overall understanding of electron density distribution in the system. The global hardness (η) is usually determined by $(LUMO-HOMO)/2$ and used to predict the reactivity.

3. Results and discussion

The performance of L^1 or L^2 as corrosion inhibitor in HCl medium was evaluated using Tafel Polarization curves and Faradaic impedance spectroscopy. The surface coverage of electrode caused by the adsorption of the inhibitor was analyzed by SEM and AFM techniques. The mode of interaction of the ligand such as L^1 or L^2 with iron structure was analyzed by DFT using B3LYP/6-31G** in order to show the molecular orbital overlapping of ligands HOMO to those of metal LUMO as to understand the nature of ligand interaction with metal.

3.1. Corrosion inhibition determined by polarization

The polarization currents were plotted against potential through the Tafel extrapolation to obtain cathodic and anodic Tafel slopes (β_a , β_c (mV dec⁻¹), and determined E_{corr} (mV), i_{corr} (A/cm²) and θ values. After having analyzed the corrosion current that generated from the carbon steel electrode, the efficiency of corrosion inhibition (η) of L^1 or L^2 in HCl was calculated by using Equation (2) (Fig. 1, Table 1). For both inhibitors, a significant decrease in polarization current was seen owing to both anodic and cathodic reactions caused by their existence in the corrosive medium.

$$\eta = \frac{i_{corr0} - i_{corr}}{i_{corr0}} \times 100\% \quad (2)$$

i_{corr0} = current intensities without inhibitor; i_{corr} = current intensities with inhibitor.

This means, if L^1 or L^2 is presented in acid medium, the corrosion process on the surface of steel electrode is being considerably inhibited, behaving as a mixed inhibitor; the corrosion inhibition has been enhanced significantly when the concentration of the inhibitor is increased, and it is consistent with the reported studies [49–53]. The slope of the Tafel line is nearly a constant with a small change, agreeing with the E_{corr} data. This suggests that the evolution of H_2 electrode that generated by the reduction of H^+ ion is greatly prevented by L^1 or L^2 ; this observation is also agreed with the published works [25,54]. The inhibitors (L^1 and L^2) are primary amines whose free electrons can be donated to iron steel to form a bond (metal–ligand) which leads a decrease in the dissolution of

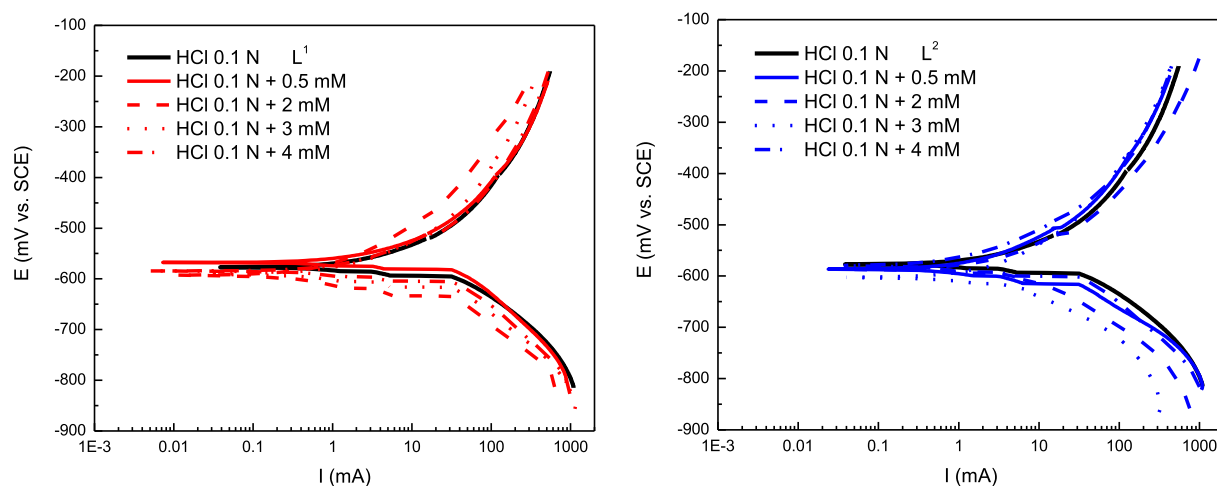


Fig. 1. Tafel Polarization curves of carbon steel immersed in HCl (0.1 N) at different concentrations of L^1 or L^2 .

Table 1

Electrochemical polarization data of L^1 or L^2 in HCl (0.1 N).

	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ω)	Efficiency corr (%)
HCl 0.1 N	-0.56	0.0073	105.29	68.19	15.43	–
L^1						
0.5 mM	-0.56	0.0028	103	49.66	32.58	61.65
2.0 mM	-0.59	0.0020	107.04	45.24	43.79	72.92
3.0 mM	-0.59	0.0024	125.62	61.31	46.71	67.11
4.0 mM	-0.59	0.0010	115.04	60.05	111.62	86.82
L^2						
0.5 mM	-0.60	0.0028	135.19	74.27	34.46	48.13
2.0 mM	-0.60	0.0019	114.86	68.70	60.83	73.65
3.0 mM	-0.62	0.0014	100.96	38.93	53.21	80.31
4.0 mM	-0.62	0.0012	82.32	-29.70	49.36	83.51

iron particle from the electrode into corrosion medium. Thus, the current density ($7.30 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) resulted for blank has been very much decreased to $2.80 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ in the existence of L^1 or L^2 up to the concentration of 0.5 mM, after which a decrease in the corrosion inhibition was observed, probably, due to over-deposition of inhibitor that causes a partial dissolution of inhibitor.

In our previous paper, we showed graphically that how corrosion efficiency of primary amines differs from pyridyl or benzimidazole groups [55]. In the present work, we intend to correlate the corrosion efficiency of different ligands with L^1 and L^2 , showing that cyclic amine inhibits competently the corrosion inhibition (Table 2).

3.2. Corrosion inhibition by impedance study

Electrochemical impedance spectroscopy (alternative current of a specific frequency) was used to determine the following information: (1) circuit resistance for the flow of electrical current that generated during the corrosion inhibition by L^1 or L^2 ; (2) type of electrochemical reaction that occurs on the electrode during the inhibitor adsorption; (3) capacitance behavior of double layer that generated from ionic electrolyte and electrode surface; (4) measurement of electron transfer reaction between ligand and metal. Therefore, the impedance of the electrochemical system can be measured in terms of a magnitude Z_0 , and a phase shift Φ as a

Table 2
Efficiency of corrosion inhibition of different organic compounds (0.5–5.0 mM) reported in the literature.

Compound	Concentration (mM)	Icorr (Ωcm^2)	Rp (Ωcm^2)	% η	Ref.
Amines					
4-Chloro-benzylidene-pyridine-2-yl-amine	0.5	1.35×10^{-4}	60	95.99	[56]
N-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide	0.5	0.543×10^{-4}	330.3	91.8	[57]
Mono-4-((2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl)methyl derivatives of quercetin	0.5	1.55×10^{-4}	90	91.3	[58]
Mono-4-((2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl)methyl derivatives of a flavonoid	0.5	1.42×10^{-4}	99.1	91.4	[58]
Decylamine ethoxylate (DAE10)	0.5	0.271×10^{-4}	1279	86.3	[59]
N-benzyl-N,N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]amine	0.5	0.49×10^{-4}	394	84	[60]
12-aminododecanoic acid	0.5	2.76×10^{-4}	91	45	[61]
Decylamine ethoxylate (DAE10)	0.7	0.212×10^{-4}	1636	89.3	[59]
Decylamine ethoxylate (DAE 2)	0.8	0.4196×10^{-4}	800	78.8	[59]
N-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide	1.0	4.58×10^{-4}	535.1	93.1	[57]
2-[2-[bis-(2-hydroxyethyl) amino]ethyl(2-hydroxyethyl)amino]ethanol	1.0	1.86×10^{-4}	—	91.7	[62]
4-amino piperidine	1.0	0.7123×10^{-4}	1454	63.54	[63]
mono-4-((2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl)methyl derivatives of quercetin	1.0	1.19×10^{-4}	118	93.4	[58]
Mono-4-((2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl)methyl derivatives of a flavonoid	1.0	1×10^{-4}	129	93.4	[58]
4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidene-4-chlorobenzene-2-yl-amine	1.0	0.22×10^{-4}	955	90.8	[64]
N-[(Z)-1-phenylethylidene]-N-{2-[(Z)-1-phenyl methylidene]amino}phenyl]disulfanyl phenyl amine	1.0	0.193×10^{-4}	606.8	95.9	[65]
(E,E)-N,N'-dibenzo[b,d]thiène-2,8-diylobis[1-(thiophen-2-yl)methanimine]	1.0	0.503×10^{-4}	997.3	93.05	[66]
1,3-di-morpholin-4-ylpropan-2-ol	1.0	0.137×10^{-4}	347	55.3	[67]
1,3-bis-diethylamino-propan-2-ol	1.0	0.225×10^{-4}	966	84.0	[67]
12-aminododecanoic acid	1.0	2.73×10^{-4}	97	49	[61]
1-diethylamino-propan-2-ol	1.0	0.180×10^{-4}	36.7	82.8	[68]
1,3-bis-diethylamino-propan-2-ol	1.0	0.10×10^{-4}	50.4	87.5	[68]
N,N'-((oxalylbis(oxy))bis(ethane-2,1-diylobis(N,N-dimethyldodecan-1-aminium bromide)	1.0	0.55×10^{-4}	501.7	93.09	[69]
1-dodecyl-2-(phenethylimino)-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide	1.0	0.309×10^{-4}	654	94	[70]
1-dodecyl-2-((2-hydroxyethyl)imino)-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide	1.0	0.310×10^{-4}	320	88	[70]
1-dodecyl-2-((4-hydroxyphenyl)imino)-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide	1.0	0.276×10^{-4}	797	95	[70]
N1,N1,N1,N2,N2,N2-hexadodecylethane-1,2-diaminium bromide	1.0	5.81×10^{-4}	202.2	86.55	[71]
N1,N1, N1,N2, N2,N2 -hexadodecylpropane-1,3-diaminium bromide	1.0	4.87×10^{-4}	252.9	89.24	[71]
N1,N1,N1,N2,N2,N2 - hexadodecylhexane-1,6-diaminium bromide	1.0	3.65×10^{-4}	287.7	90.55	[71]
Decylamine ethoxylate (DAE 2)	1.2	0.3345×10^{-4}	996	83.1	[59]
12-aminododecanoic acid	1.5	2.46×10^{-4}	100	50	[61]
12-aminododecanoic acid	2.0	1.50×10^{-4}	130	62	[61]
Polyethyleneimine	2.0	0.0109×10^{-4}	37.05	75.4	[72]
12-aminododecanoic acid	2.5	1.41×10^{-4}	136	63	[61]
1-diethylamino-propan-2-ol	2.5	0.180×10^{-4}	47.6	86.8	[68]
1,3-bis-diethylamino-propan-2-ol	2.5	0.10×10^{-4}	65.9	90.4	[68]
12-aminododecanoic acid	3.0	0.082×10^{-4}	202	75	[61]
1-diethylamino-propan-2-ol	5.0	0.180×10^{-4}	52.9	88.1	[68]
1,3-bis-diethylamino-propan-2-ol	5.0	0.10×10^{-4}	72.8	91.3	[68]
N,N'-((oxalylbis(oxy))bis(ethane-2,1-diylobis(N,N-dimethyldodecan-1-aminium bromide)	5.0	0.41×10^{-4}	641.2	94.84	[69]
1-dodecyl-2-(phenethylimino)-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide	5.0	0.293×10^{-4}	707	95	[70]
1-dodecyl-2-((2-hydroxyethyl)imino)-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide	5.0	0.180×10^{-4}	654	94	[70]
1-dodecyl-2-((4-hydroxyphenyl)imino)-1-methylpyrrolidin-1-ium bromide	5.0	0.187×10^{-4}	1121	97	[70]
N1,N1,N1,N2,N2,N2 -hexadodecylethane-1,2-diaminium bromide	5.0	2.18×10^{-4}	287.7	90.55	[71]
N1,N1, N1,N2, N2,N2 -hexadodecylpropane-1,3-diaminium bromide	5.0	1.87×10^{-4}	353.4	92.41	[71]
N1,N1,N1,N2,N2,N2 - hexadodecylhexane-1,6-diaminium bromide	5.0	1.41×10^{-4}	460.6	94.09	[71]
1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam, L^1)	0.5	28×10^{-4}	32.58	61.65	Present work
	2.0	20×10^{-4}	43.79	72.92	Present work
	3.0	24×10^{-4}	46.71	67.11	Present work
	4.0	1×10^{-4}	11.62	86.82	Present work
1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione (cyclamdione, L^2)	0.5	38×10^{-4}	34.46	48.11	Present work
	2.0	19×10^{-4}	60.83	73.65	Present work
	3.0	14×10^{-4}	53.21	80–31	Present work
	4.0	12×10^{-4}	49.36	83–51	Present work

Nyquist diagram (Fig. 2). The impedance behavior of a particular inhibitor explains how the charge-transfer process that occurs between ligand and the metal surface, implicating the charge transient resistance with the double-layer capacitance of the electrode. For example, when L¹ or L² is poured into corrosive medium to preserve the metal surface from the corrosion, the system produces one time constant corresponding to one depressed capacitive loop without any other trace of inductive loop (Fig. 2, Suppl. Mat, Fig S1). This suggests that the rate of corrosion on the electrode is being controlled by the inhibitor which donates its lone pair electrons for the adsorption. Thus, the charge-transfer process of the ligand to the metal enhances the diameter of impedance loop. For instance, if the concentration of L¹ or L² is increased in the medium, the nature and character of semicircle is being altered, and increases the homogeneity of metal surface by forming a thin organic-inhibitor layer on the surface causing a frequency dispersion associated with mass transport resistant [23,73,74].

Furthermore, an electric circuit was drawn for the performance of corrosion inhibition for L¹ or L². After having analyzed their Nyquist plots which exhibit only a single capacitive semicircle, belonging to one time constant (τ) that equivalents to the Randles circuit. In the circuit, two resistances (R_s = solution resistance of the electrolyte, R_t = resistance transfer of load) are connected to constant phase element (CPE) of the electrochemical double layer. This proposed electric circuit ($R_s(R_t \text{ CPE})$) is consistent with previously reported electrochemical circuits for similar systems (Fig. 3) [75,76].

$$\text{Potential is described as } E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3)$$

$$\text{Current is equated as } I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (4)$$

The impedance can be represented as a complex number,

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (5)$$

EIS data may be presented as a Bode Plot or complex plane i.e. Nyquist Plot. If the system is kinetically slow, R_{ct} becomes large, limiting frequency f region where mass transfer is so significant, if R_{ct} is small then the system turned to be kinetically favorable.

When an electrical double layer is formed from the interface between an electrode and its electrolyte, it acts as a capacitor. The value of the double layer capacitance depends on many variables such as electrode potential, temperature, ionic concentrations, types of ions, electrode roughness, adsorption impurity, etc. The depression of the semicircle in the impedance describes the surface heterogeneity (metal-organic junction) at a micro-level caused by L¹ or L². The relationship of capacitance with time constant can be derived by using the CPE which measures the amount of the ligand (L¹ or L²) reacted with metal surface in a unite time. The Q value (CPE of electrical double layer) is decreased when the concentration of L¹ or L² is increased in the medium as the reducing the capacitance charge-transfer resistance, ultimately it increases the time constant (see Table 3, Suppl. Mat Fig. S2). Thus the following equation was used to determine the CPE [77,78]:

$$\frac{1}{Z_{(cpe)}} = Q(j\omega)^n \quad (6)$$

n = surface irregularity estimation; ω = angular frequency; Q corresponds to a proportionality factor; $Z_{(cpe)}$ = impedance of CPE; $j = (-1)^{1/2}$ [21,78,79].

$$Q = \frac{\tau^n}{R_p} \quad (7)$$

$$C = \left(Q R_p^{1-n} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

τ = time constant, C = double layer capacitance associated with one CPE; R_p = polarization resistance.

The surface irregularity is provoked by the metal oxidation due to the corrosive process, but the ligand coverage on the metal body generates a surface homogeneity. With using CPE [80], both the irregularity or homogeneity can be determined as it is highly related to the depression angle of the Nyquist diagram [81]. For example, if the surface of electrode is homogeneously plane, then the surface irregularity value (n) is equal to around 1.0, performing as a capacitor for the regular surface. So, the capacitance value (C) of the CPE and time constant (τ) can be determined [82,83]. It is observed that the capacitance was clearly decreased to 0.0054 mF/cm² for 0.5 mM in the presence of inhibitor from 0.00068 mF/cm² (0.0 mM without inhibitor). The double-layer capacitance resembles as an electrical capacitor that represents a constant phase element (CPE), and it certainly affects the value of capacitance in the existence of inhibitor.

The double layer caused by CPE yields a high capacitance for the absence of the inhibitor (see Table 3), but it is bound to decrease in the presence of L² until to 0.5 mM with increasing the R_{ct} value from 86 Ω cm² to 145 Ω cm². In the plot, the time constant CPE (τ) vs. time (Fig. 4c), the speed of loading and unloading of the capacitor was continuously decreased when the concentration of L² was increased in the medium. This shows that the high τ value causes remarkable a delay in the charge transfer of electrochemical corrosion reaction. Thus the corrosion current is increased with decreasing of the R_t value which leads to estimate a degree of metal surface production in the range of 0–0.5 mM [84,85] as follows:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad (9)$$

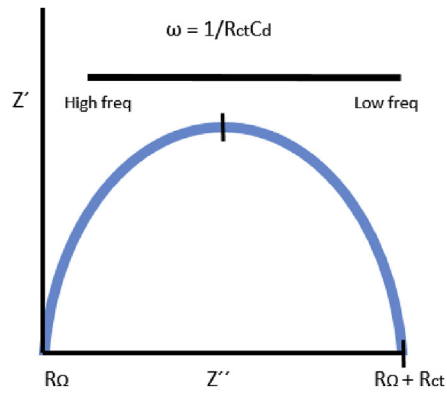
$$\%E = \theta \times 100 \quad (10)$$

i_{corr} = corrosion rate without inhibitor; $i_{corr(inh)}$ = rate of corrosion with inhibitor; θ = degree of inhibitor coating over the metallic surface.

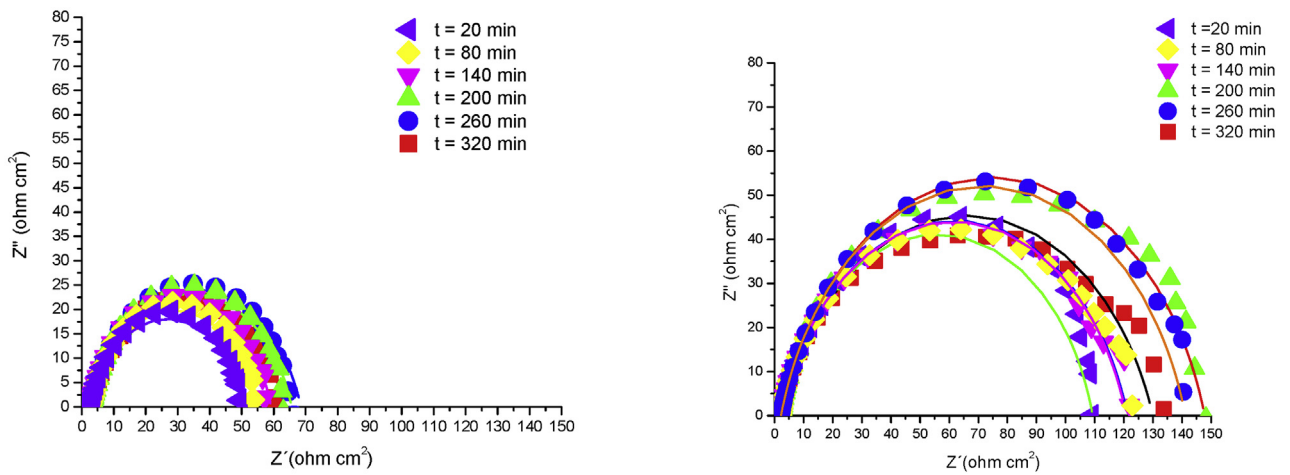
It is believed that the inhibitor tends to adsorb over the metal surface even though the rate of adsorption is dependent on several factors (electro-negativity of hetero-atoms, π -electrons of aromatic ring, and the nature of metal surface etc). In the first step, the inhibitor involves the replacing water molecules or chloride ions that adsorbed over the metal surface through quasi-substitution process. Then, the ligand grabs on the surface for an adsorption by donating its lone pair electrons or/and aromatic ring π electron to the metal. Since the Langmuir isotherm adsorption predicts the stability of inhibitor film formed over the metal surface, the surface coverage data (θ) were obtained from the different concentrations of inhibitor by plotting C_{inh}/θ vs. C_{inh} [84,86], and it yields a straight line with a slope of about 1.0. The results show that the molecules of L¹ or L² interact effectively with the metallic surface to form a single layer (inhibitor film) (Suppl. Mat. Fig. S3, Table S1) [87].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (11)$$

From the Langmuir plot, the Gibbs free energy (ΔG_{ads}^0), and K_{ads} data were obtained and used them to describe the stability of the adsorbed film.



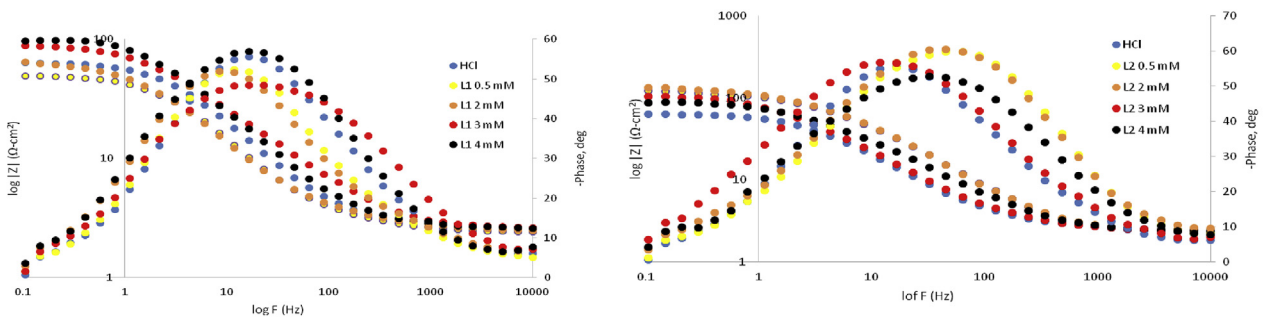
a



b

L¹

L²



c

L¹

L²

Fig. 2. a) General scheme of impedance diagram; b) Nyquist impedance behavior on carbon steel for L¹ and L² in different concentrations in the acid medium (HCl, 0.1 N); c) Bode plot of ligands in corrosive medium.

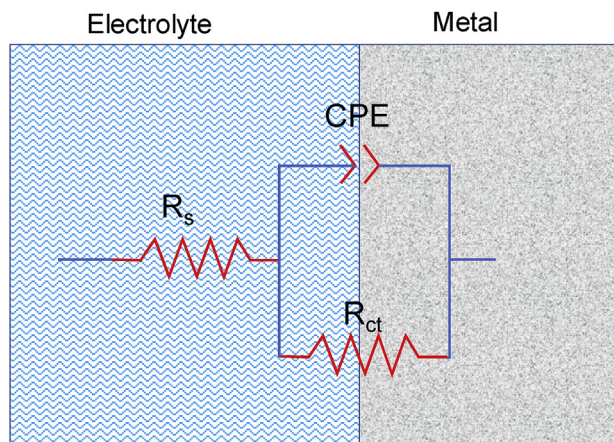


Fig. 3. Electrical circuit equivalent with one CPE. R_s = solution resistance; R_t = transfer resistance; CPE = constant phase element.

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (12)$$

R = universal gas constant; T = absolute temperature; and 55.5 is concentration of water constant in mol dm^{-3} .

If K_{ads} yields a more negative ΔG_{ads}^0 , the efficiency of inhibition of the compound is greater; for instance, the plot gives $\Delta G_{ads}^0 = -11.00 \text{ kJ mol}^{-1}$, suggesting the existence of a strong physisorption bond between ligand (L^1 or L^2) and the metal since the ΔG data ($-11.00 \text{ kJ mol}^{-1}$) falls between 00.0 and $-20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ [88].

3.3. Scanning electron microscopy (SEM) analysis

The SEM images for electrode surface were taken at different conditions as shown in Fig. 4. The steel specimens exposed to 0.1 N HCl solution for 6 h without and with L^1 or L^2 . The iron surface was severely affected by the HCl corrosion making dense holes on the metal surface (see Fig. 4b). However, in the presence of L^1 or L^2 , there is a considerable inhibition in the corrosion process on iron surface; obviously, in the SEM image (Fig. 4c or 4d), a smoother surface was observed when compared to that image observed in HCl medium (Fig. 4b). Notably, for the addition of L^2 (Fig. 4d), a highly smooth surface was obtained due to the presence of keto group than for L^1 (Fig. 4c). This is consistent with EDS analysis that carbon steel electrode (control) contains 95.5% of Fe; however, after the electrode was immersed into 0.1 N HCl, the percentage of Fe is decreased to 82.4% having the O content of 7.0 , showing that Fe is oxidized to form Fe-O. Interestingly, in the presence of ligands, the percentage of Fe is maintained more than 93% , and observed no oxygen content in the electrode surface, and it establishes that Fe is not oxidized as the surface is being conserved by the inhibitors L^1 or L^2 , where the latter inhibitor is more efficient than the former one (Fig. 5).

3.4. Atomic force microscopy (AFM)

AFM topographic mapping of the metal surface was recorded under different corrosive conditions (Fig. 6). The smooth surface for steel was seen (see AFM mapping) without any treatment (see control). Definitely, the corrosion was very strong in HCl medium (without inhibitor, Fig. 6a), evidently seeing a profound corrosion on the surface, and it yields a rugous surface with deep gullies of unevenness exceeding about 800 nm (Fig. 6b). However, with L^1 (Fig. 6c) (i.e. HCl + L^1 treatment), a considerable decrease in

Table 3
Electrochemical impedance data of the inhibitors in HCl (0.1 N).

	Time (t, min)	R_s (Ωcm^2)	CPE (F/ cm^2)	η	R_{ct} (Ωcm^2)	τ (s)
HCl 0.1 N	20	2.546	1.88E-03	0.8022	77.48	0.15
	80	2.533	1.58E-03	0.8279	86.65	0.14
	140	2.522	1.51E-03	0.8323	78.73	0.12
	200	2.495	1.51E-03	0.8311	71.5	0.11
	260	2.471	1.54E-03	0.8264	65.84	0.10
	320	2.45	1.52E-03	0.8272	63.33	0.10
L^1 0.5 mM	20	2.508	2.40E-03	0.7849	60.85	0.15
	80	2.518	2.57E-03	0.8042	65.93	0.17
	140	2.535	2.42E-03	0.8123	63.03	0.15
	200	2.544	2.30E-03	0.8206	56.68	0.13
	260	2.472	2.26E-03	0.8212	52.76	0.12
	320	2.484	2.26E-03	0.8188	48.25	0.11
2.0 mM	20	2.596	3.19E-03	0.7723	60.74	0.19
	80	2.576	3.29E-03	0.7904	66.8	0.22
	140	2.605	2.76E-03	0.82	78.08	0.22
	200	2.634	2.61E-03	0.784	75.87	0.20
	260	2.626	2.44E-03	0.7912	68.52	0.17
	320	2.592	2.47E-03	0.8205	76.1	0.19
3.0 mM	20	2.564	1.75E-03	0.7472	95.53	0.17
	80	2.49	1.65E-03	0.73	90.28	0.15
	140	2.601	1.95E-03	0.7603	76.71	0.15
	200	2.541	1.85E-03	0.7406	99.48	0.18
	260	2.616	2.05E-03	0.765	80.25	0.16
	320	2.759	6.77E-04	0.8616	56.8	0.04
4.0 mM	20	2.737	9.02E-04	0.8188	105.7	0.10
	80	2.672	8.77E-04	0.7965	118.1	0.10
	140	2.711	8.22E-04	0.8276	103.2	0.08
	260	2.712	1.66E-03	0.8019	93.05	0.15
	320	2.597	1.24E-03	0.8403	89.44	0.11
	L^2 0.5 mM	20	2.187	9.98E-04	0.7864	127.8
80		2.225	8.12E-04	0.8143	145.5	0.12
140		2.237	8.47E-04	0.8354	107	0.09
200		2.149	6.83E-04	0.8145	119.1	0.08
260		2.141	6.80E-04	0.8133	118.7	0.08
320		2.222	8.01E-04	0.8198	138.9	0.11
2.0 mM	20	2.185	1.01E-03	0.7804	117.4	0.12
	80	2.175	8.40E-04	0.7894	145	0.12
	140	2.192	7.69E-04	0.7994	144.2	0.11
	200	2.205	7.25E-04	0.8062	137.4	0.10
	260	2.192	7.17E-04	0.8062	131.9	0.09
	320	2.357	1.73E-03	0.7588	102.1	0.18
3.0 mM	80	2.371	1.68E-03	0.7635	115.2	0.19
	140	2.37	1.63E-03	0.7672	116.9	0.19
	200	2.362	1.57E-03	0.773	113.9	0.18
	260	2.364	1.63E-03	0.7893	116.5	0.19
	320	2.374	1.66E-03	0.7928	107.6	0.18
	4.0 mM	20	2.291	1.30E-03	0.7397	111.4
80	2.327	1.28E-03	0.7591	110.1	0.14	
140	2.297	1.40E-03	0.7568	102.8	0.14	
200	2.208	1.37E-03	0.7278	109.3	0.15	
260	2.185	1.33E-03	0.7226	111.4	0.15	

corrosion on the surface was observed, obtaining a significant corrosion inhibition on the metal surface. In the case of L^2 (Fig. 6d), there is a strong corrosion inhibition, implying that the L^2 treatment hinders effectively the acid attack over metal surfaces.

The amplitude error for the AFM mapping has been used as complimentary analysis to determine the roughness of the direct height, giving an insight about the deflection of cantilever and the images can be seen as keenness-mildness of surface. The results show (Fig. 7a and b) that there is a change in steel surface because of acid attack creating a harsh surface, which is consistent with height topographic analyses. AFM mapping recorded for the presence of L^1 or L^2 shows a clear corrosion inhibition, obtaining a clear smooth surface, but L^2 performs better than L^1 owing to C=O group (Fig. 7c), for which a clear corrosion inhibition was observed (Fig. 7d).

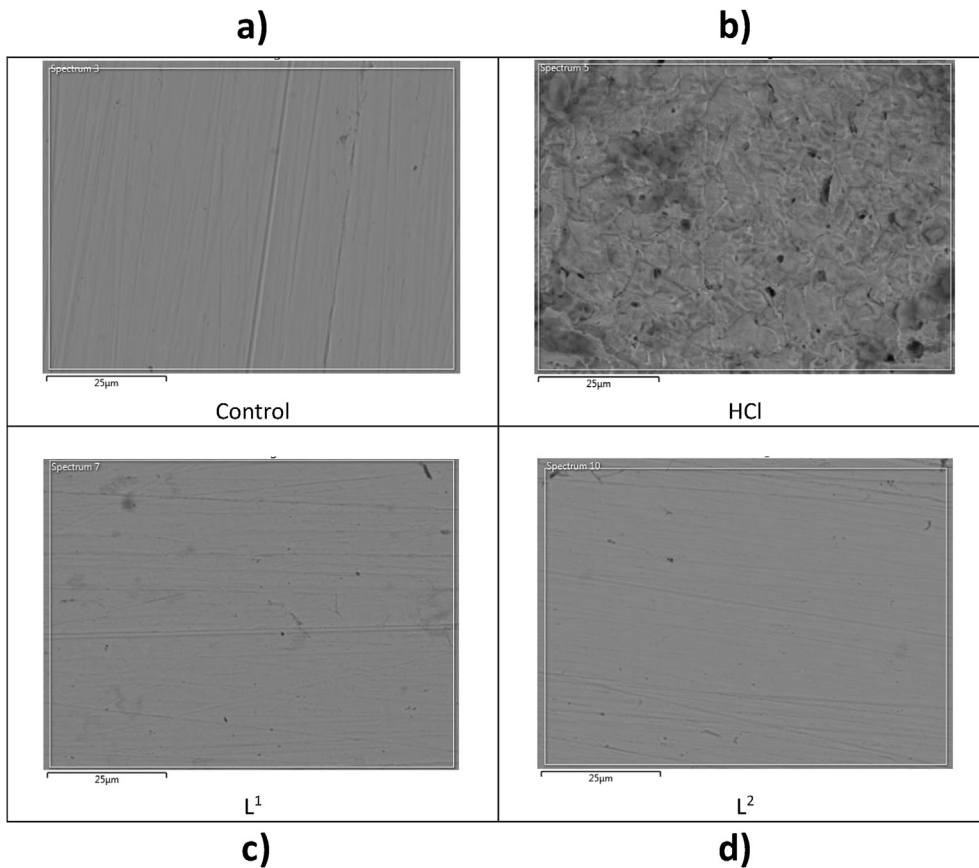


Fig. 4. SEM images of iron surface: a) iron surface without treatment; b) iron surface treated with HCl (0.1 N); c) Iron surface + HCl + inhibitor L¹; d) Iron surface + HCl + inhibitor L².

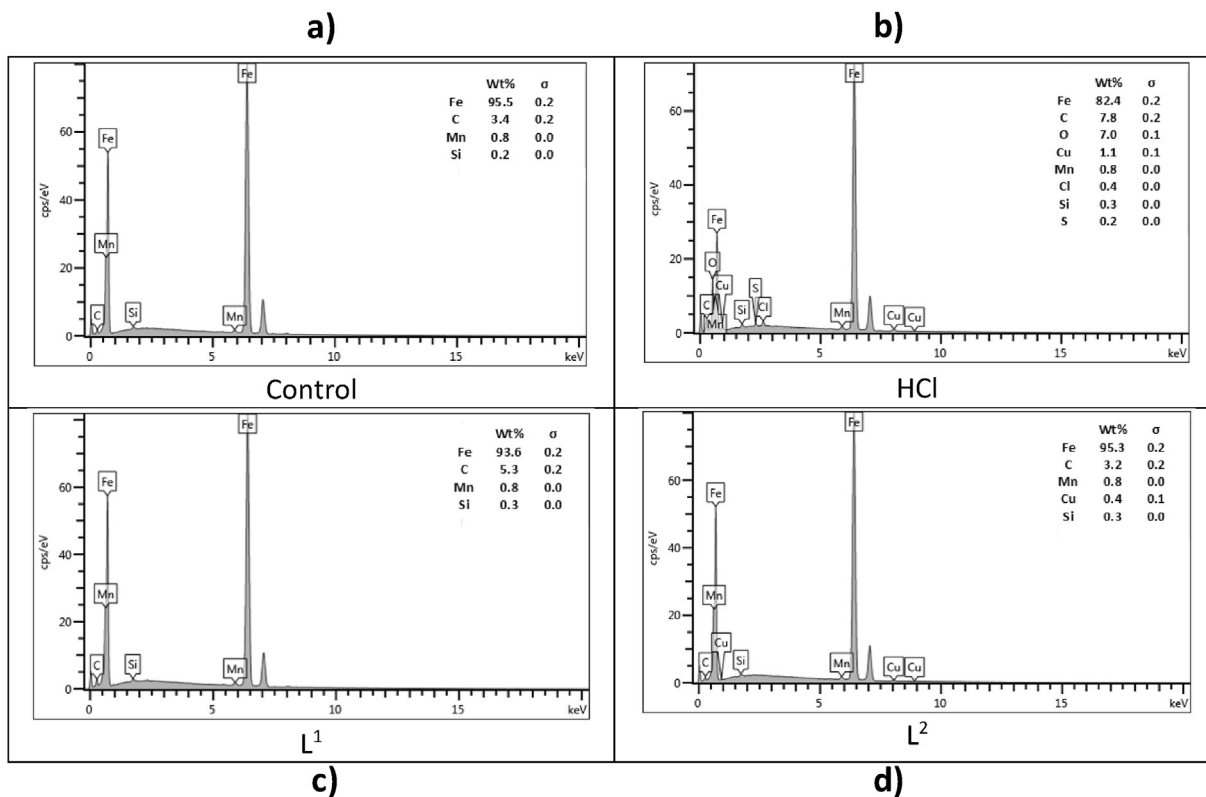


Fig. 5. EDS plots: a) iron surface without treatment; b) iron surface with HCl (0.1 N) treatment; c) Iron surface + HCl + inhibitor L¹; d) Iron surface + HCl + inhibitor L².

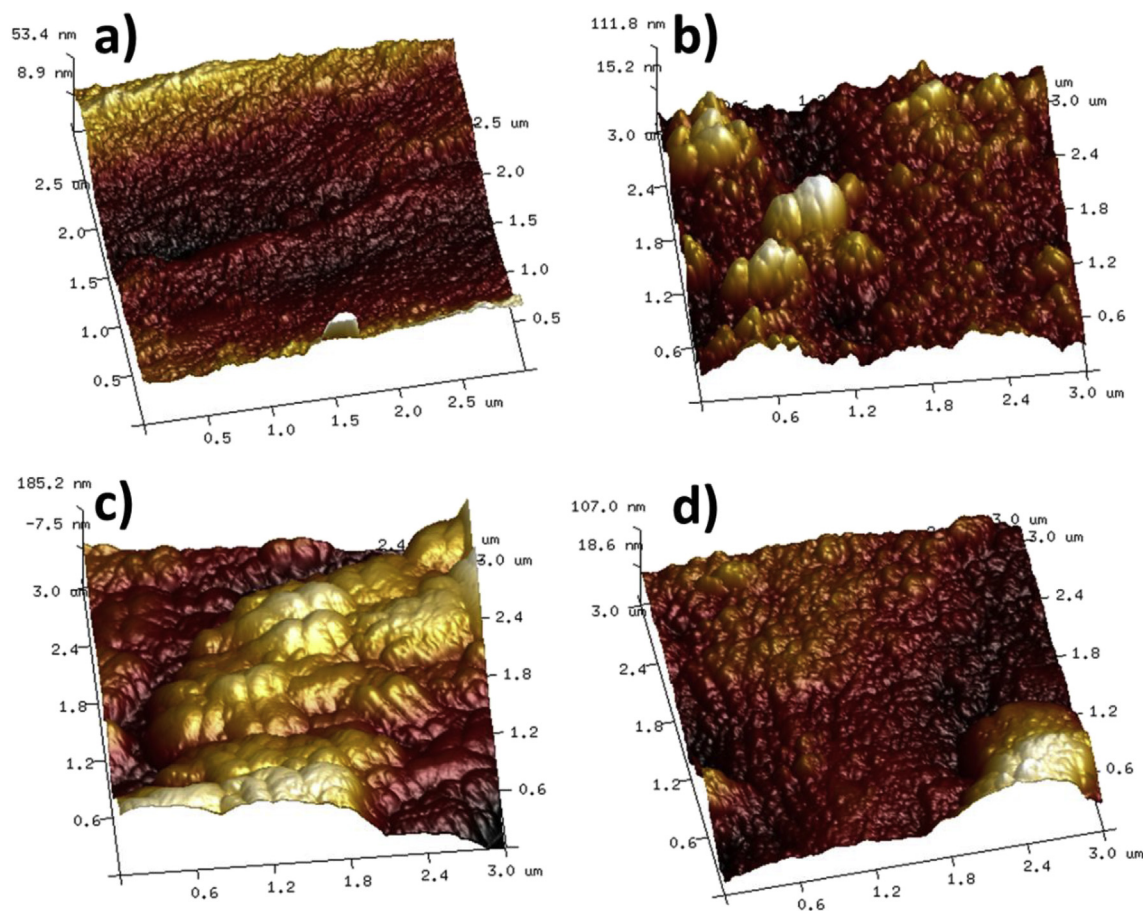


Fig. 6. AFM topography mapping for corrosion studies on steel surface treated with a) Control; b) HCl; c) HCl + L¹ and d) HCl + L².

3.5. Theoretical studies

3.5.1. Structural and electronic properties

The structural and electronic properties of L¹ and L² and its protonated structures were analyzed to show how structural and electron density play a key role in the adsorption on the metal surface, specifically, electron-donating capability to the metal. The calculated bond distances (N-C) in tetraaza ring (N1-C1 (cyclam ring)) = 1.45 Å for L¹ and 1.36 Å for L² are in good agreement with the experimental values [44] (Figs. 8 and 9). For L², bond distance C1-O1 was resulted to 1.33 Å, implying that there is formation of a localized double bond involving O1 in sp² hybridization (Suppl. Mat Table S2). This suggests that the oxygen atom possess a relatively high electron density that can be donated to the metal.

For the corrosion inhibition, the first step is the ligand undergoes a protonation through H⁺ ion, thus we have systematically analyzed the protonation process in the ligand (Fig. 8), obtaining L¹ (−614.304 Hartree), L¹N3H⁺ (−614.714 Hartree), L¹N1N3H₂⁺ (−614.998 Hartree), L¹N2N3N4H₃⁺ (−615.110 Hartree) and L¹N1N2N3N4H₄⁺ (−615.120 Hartree). L² (−762.329 Hartree), L²N1H⁺ (−762.705 Hartree), L²N1N3H₂⁺ (−762.967 Hartree), L²N1N3N4H₃⁺ (−763.113 Hartree) and L²N1N2N3N4H₄⁺ (−763.054 Hartree) the gaseous state (Fig. 9). The results show that if number of protons added to the ligand increases, the stability of the moiety is increased and becoming more stable. In the study, it has been found that ligand L² exhibits more stable in acid owing to the presence of C=O group than L¹ if the protonation occurs on nitrogen atoms.

The CAFI $f(r)$ data (Suppl. Mat. Table S3) were obtained for L¹ and L² with using functional B3PW91 at different basis sets (DGDZVP

and 6-31G**). It is known that those atoms having the largest Fukui values are considered to be the most reactive sites, as follows: for L¹ in $f^-(r)$ are N1, N4, C1, C3 and C5; while for $f^+(r)$ are N1, N4, C5, C6, C7 and C9, and for $f^0(r)$, the sites are N1, N4, C5 and C6. Similarly, for L² the most reactive sites $f^-(r)$ as follows: N1, N2, N3, N4, O2, C1 and C5, and for $f^+(r)$ as follows: N1, N3, N4, O1, C2, C4, C7, C9 and C10, and for $f^0(r)$, they are N1, N3, N4, O1, C1, C2, C9, and C10.

3.5.2. Mulliken analysis

The charge distribution over the ligand L¹, particularly on the amine nitrogen was also analyzed (Suppl. Mat. Table S4) by the Mulliken method, and in the study, there is an excess electron density over nitrogen (N1, N2, N3, N4) from the cyclam ring (L¹) that facilitates the protonation in each nitrogen of the ligand. For example, there is a considerable change in the charge density of the neutral molecule if the protonation occurs in all amine nitrogens of the ring (Suppl. Mat. Table S4). For example, for the L¹, the charge densities were: N1 (−0.517), N2 (−0.508), N3 (−0.529), N4 (−0.549); however, after of the protonation such as (L¹N3H⁺, L¹N1N3H₂⁺, L¹N2N3N4H₃⁺ and L¹N1N2N3N4H₄⁺), the values changed to N1 (−0.566, −0.530, −0.644, −0.534), N2 (−0.583, −0.606, −0.529, −0.543), N3 (−0.543, −0.536, −0.531, −0.537), N4 (−0.556, −0.623, −0.568, −0.550). While that for the L², particularly on the amine nitrogen and oxygen atoms there are an excess electron density over (N1, N2, N3, N4, O1, O2, C2) from the cyclam ring of L¹ and L². The charge densities were: N1 (−0.540), N2 (−0.539), N3 (−0.526), N4 (−0.521), O1 (−0.470), O2 (−0.534), C2 (−0.405); however, after of the protonation such as (L¹N1H⁺, L¹N1N3H₂⁺, L¹N1N3N4H₃⁺ and L¹N1N2N3N4H₄⁺), the values become

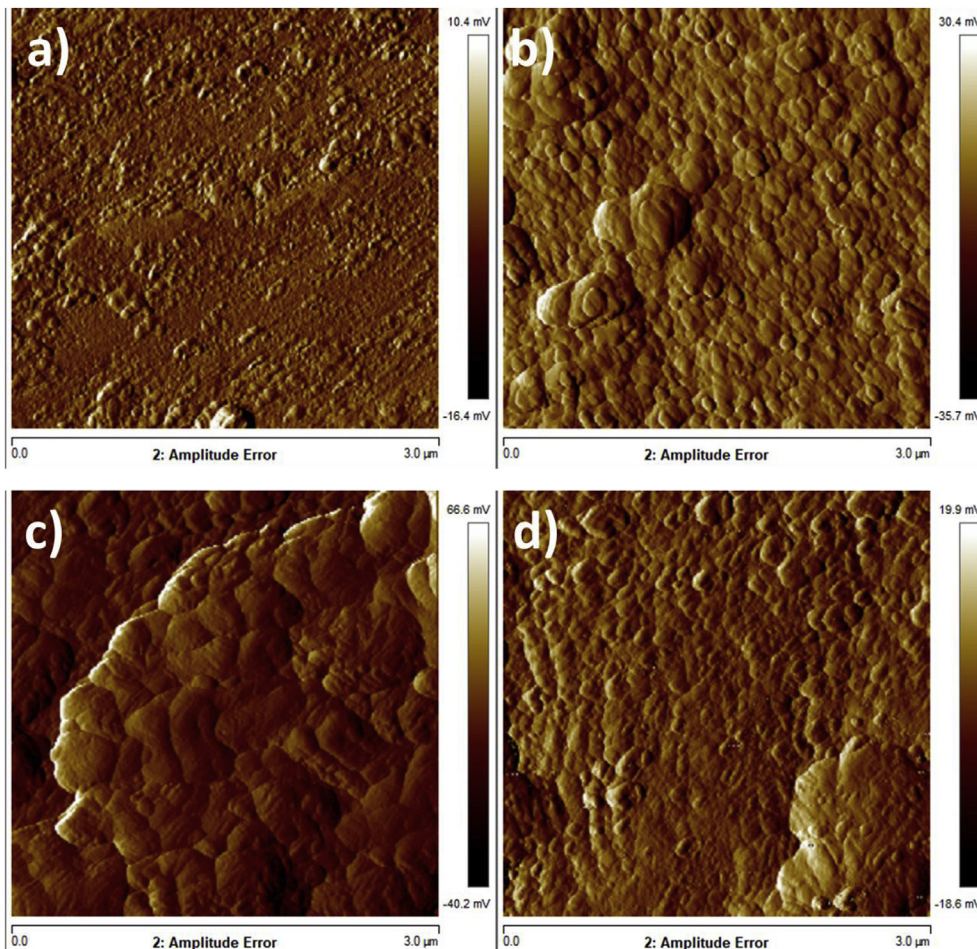


Fig. 7. AFM amplitude error mapping for corrosion studies on steel surface treated with a) Control; b) HCl; c) HCl + L¹ and d) HCl-L².

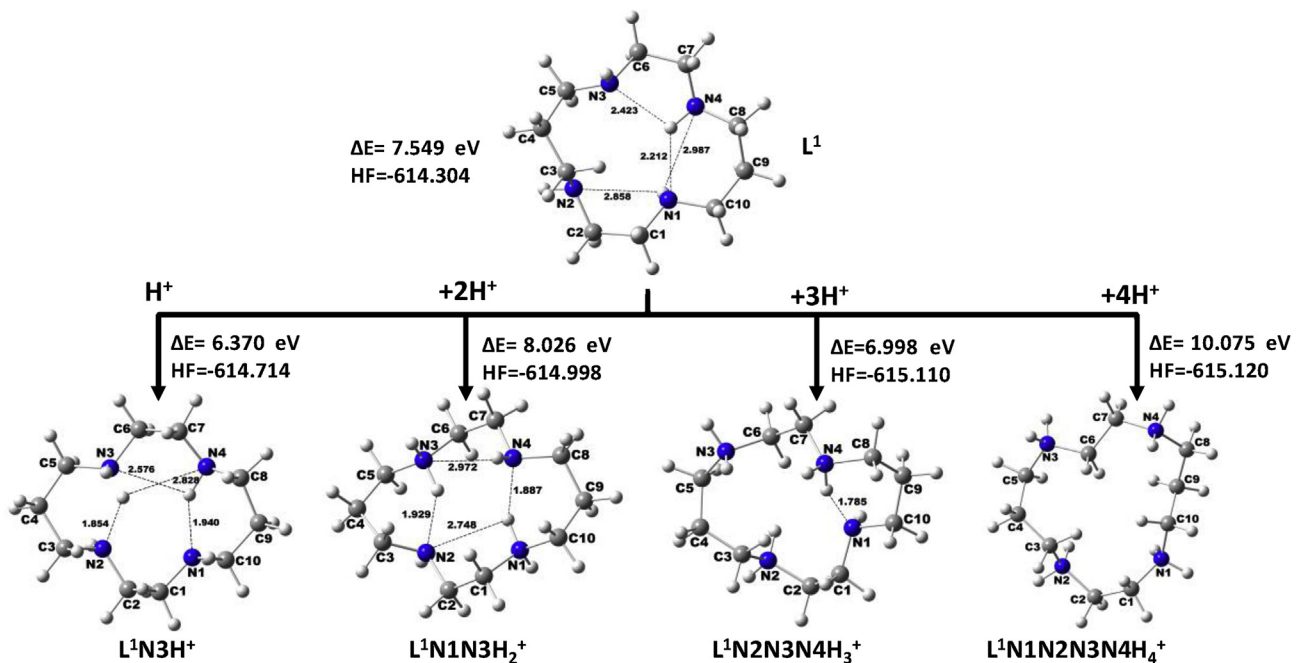


Fig. 8. Energy difference for optimized geometries of L¹, L¹N₃H⁺, L¹N₃N₄H₂⁺, L¹N₂N₃N₄H₃⁺ and L¹N₁N₂N₃N₄H₄⁺ after sequential addition of protons at gaseous state.

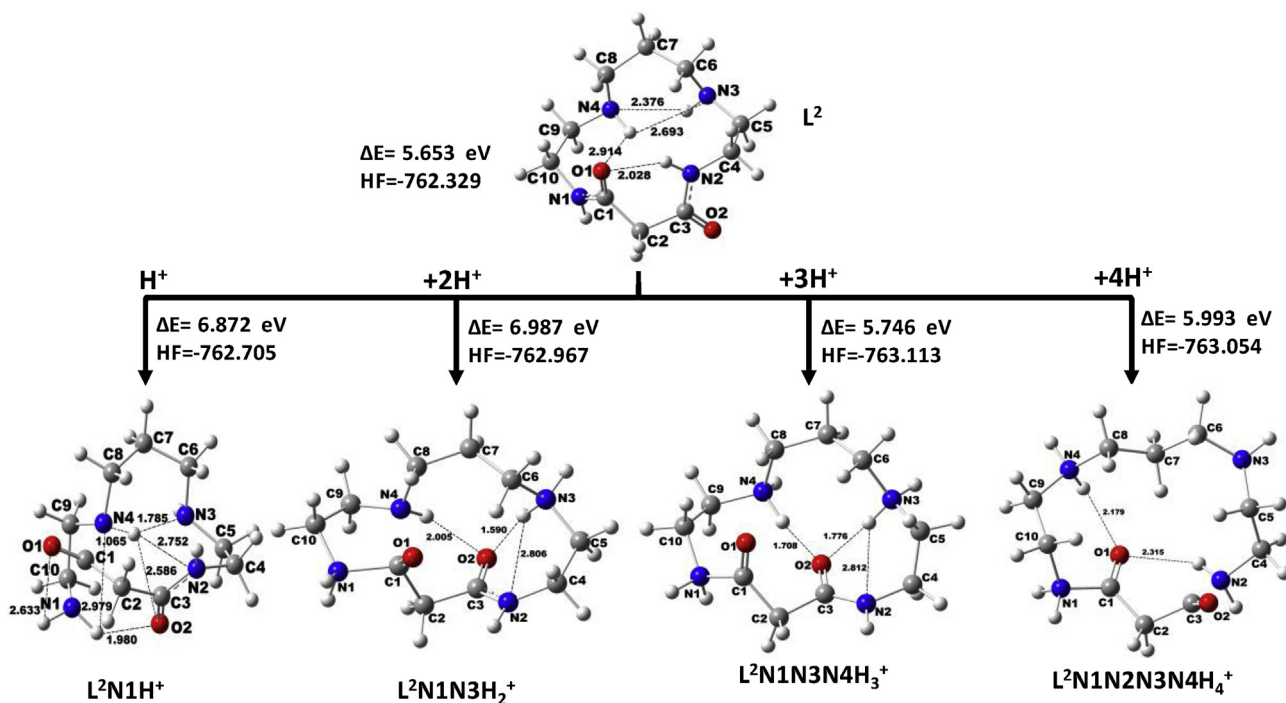


Fig. 9. Energy difference for optimized geometries of L^2 , L^2N1H^+ , $L^2N1N3H_2^+$ and $L^2N1N3N4H_3^+$ at gaseous state.

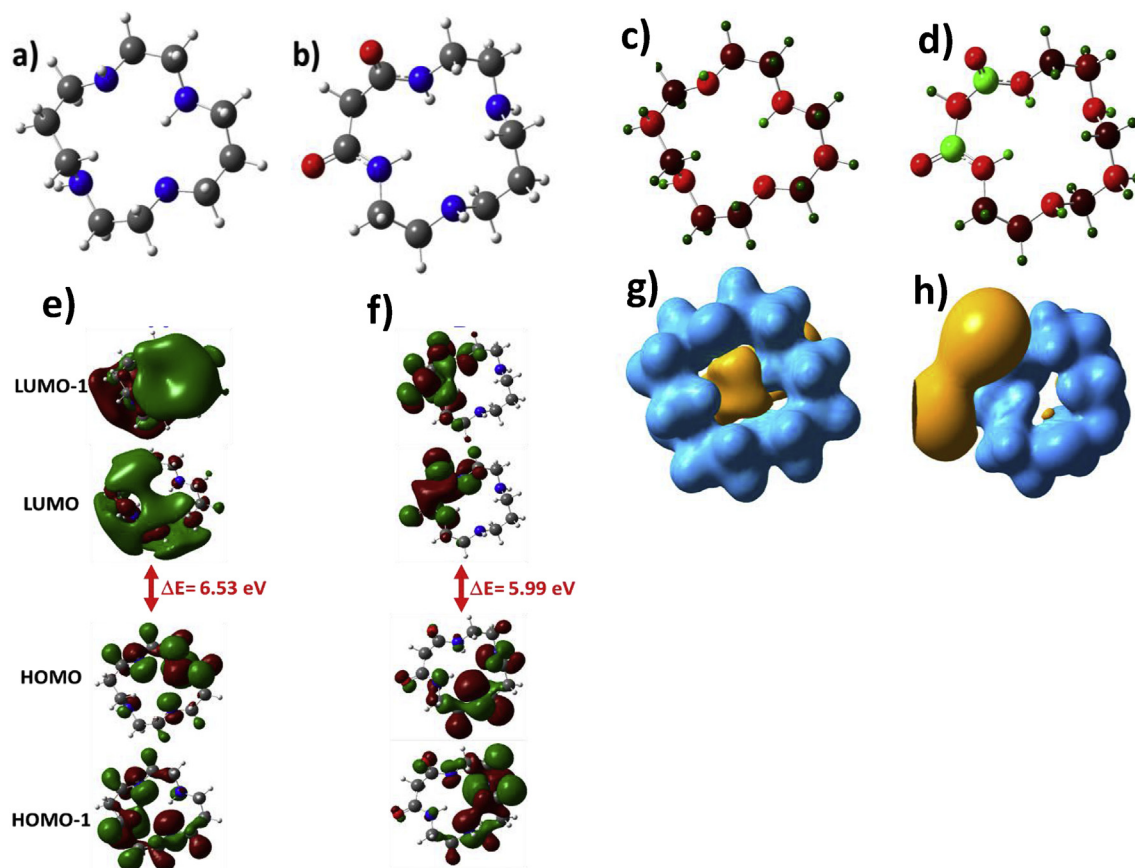


Fig. 10. Optimized structure a) L^1 , b) L^2 ; Mulliken charges: c) L^1 , d) L^2 ; its frontier molecular orbitals (HOMO and LUMOs): e) (L^1), f) (L^2); NPA: g) L^1 , h) L^2 .

more negative (see Suppl. Mat.). It appears that there is a steep change in the values for the amine nitrogens as observed for N1 (-0.517) and its protonated N3NH $^+$ (-0.566), decreasing the formation of hydrogen bond with increasing the protonation. For the others atoms, there is no a considerable change in the charge density C1cyclam (-0.077) and C1cyclam protonated (-0.087).

The above observation is consistent with Electrostatic Potential (ESP) map where carbonyl group exhibits negatively charged electrostatic potential in L^2 that can be transferred to metal; moreover, a clear positive/negative charge separation would allow an effective interaction with the metal [89] since highly delocalized negative ESP could act as H^+ scavenger [90,91]. This is a good

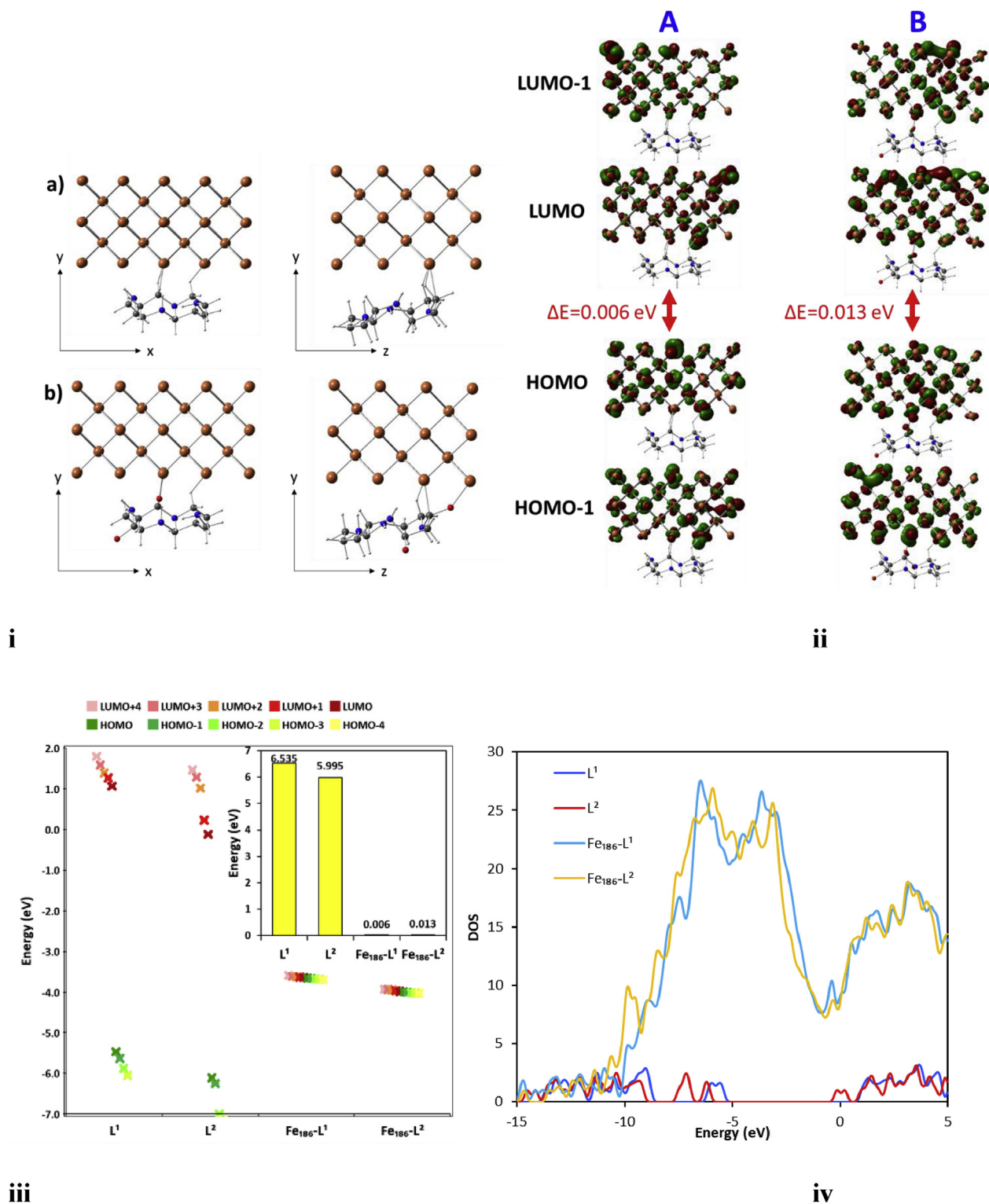


Fig. 11. i) Optimized geometries of Fe_{186} cluster upon interaction with: a) L^1 and b) L^2 ; ii) FMOs diagram of Fe_{186} cluster, interaction with: a) L^1 and b) L^2 ; iii) Energy gap comparison among different materials; iv) DOS plot for the ligands (L^1 and L^2) and their interaction with Fe_{186} .

Table 4
Energy parameters of the ligands and the interaction with the iron surface.

	L ¹	L ²	Fe-L ¹	Fe-L ²
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	6.53	5.99	0.006	0.013
Total Energy (kcal/mol)	-3.8×10^5	-4.8×10^5	-6.7×10^6	-6.8×10^6
Dipole memento (Dy)	2.8	12.3	1711.8	816.4
Hardness (η)	3.26	2.99	0.009	0.003
Softness (σ)	0.30	0.33	102.0	253.4
Chemical potential (μ)	-2.20	-3.11	-3.64	-3.98
Electronegativity (χ)	2.20	3.11	3.64	3.98
Fraction of e ⁻ transferred (ΔN)	0.73	0.64	-186.16	-505.50
Molecule-metal interaction energy ($\Delta\psi$)	1.76	1.25	286.89	574.52

agreement with Hirshfeld and Mulliken charge densities (See Suppl. Table S3 and Table S4). Apparently, the molecular orbital of ligands (HOMO) also plays a role in transferring of electrons to LUMO (metal), facilitating the adsorption on the metallic surface (Fig. 10). For an effective overlapping, the energy difference between the orbitals must be a low, observing the overall energy difference between the orbitals (HOMO and HOMO -1) is about 0.55 eV for L² (Fig. 10).

3.5.3. The interaction of ligand with iron surface

DFT calculations were performed for the interaction of L¹ or L² with the iron surface constituting with 186 Fe atoms (Fe₁₈₆⁰). Single point geometry optimizations were carried out at LANL2DZ basis set coupled to a PBE functional [92]. For aqueous condition as H₂O as solvent, IEF-PCM model was used (Fig. 11). The energies of molecular orbital of the ligands obtained were then used to calculate their hardness (η) and softness (σ):

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \quad (13)$$

$$\sigma = \eta^{-1} \quad (14)$$

Chemical potential (μ) is an amount of energy (and thus e⁻) that required for the corrosion inhibitor to be absorbed. The second derivate of the Energy (E) with respect to a negative charged system (N) in an external applied potential ($v(r)$) is closely related to electronegativity (χ) [93]:

$$\mu = \left(\frac{dE}{dN} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (15)$$

Since η is related to chemical potential (μ) since the analogy of E_{HOMO} is equal to Ionization Potential Energy (E_{IP}) and E_{LUMO} is equal to Electron Affinity Energy (E_{EA}), the following equation is defined for the hardness [94]:

$$\mu = -\frac{1}{2}(E_{\text{IP}} + E_{\text{EA}}) \rightarrow \eta = \frac{1}{2}(E_{\text{IP}} - E_{\text{EA}}) \quad (16)$$

Thus the above definitions can be applied to Koopman's theorem to obtain the fraction of electrons (ΔN) transferred from inhibitor to metal surface, and the fraction of interaction energy ($\Delta\psi$) for the ligand molecule with metal can be obtained through equations (14) and (15) [95,96].

$$\Delta N = \frac{\chi_m - \chi_i}{2(\eta_m + \eta_i)} \quad (17)$$

$$\Delta\psi = \frac{(\chi_m - \chi_i)^2}{4(\eta_m + \eta_i)} \quad (18)$$

where $m = \text{metal}$; $i = \text{inhibitor}$ (L¹ and L²).

Theoretical values for $\chi_{\text{Fe}} = 7.0$ eV and a $\eta_{\text{Fe}} \approx 0$; bulk metals are softer than neutral metallic atoms. So, $E_{\text{IP}} = E_{\text{EA}}$ [97].

The interaction of Fe₁₈₆ with L¹ or L² has been illustrated in terms of MOs, observing that L¹ interacts electrostatically with the Fe surface via H bonding. But for L², there is a formation of Fe-L bonds, favoring the adsorption of inhibitor on the metallic surface through back bonding via electron in *d* orbitals (Fe) to antibonding orbitals of L². This observation is consistent with the reported study [98]. If the energy difference $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ decreases for any ligand, then the efficiency of corrosion inhibition is expected to be increased since the required energy for electron release from OMOs will be lower. In the study, L² is expected to behave as a good inhibitor compared to L¹ as the former possesses a lower energy difference than the latter, in addition to $\sigma = 0.30$ for L¹, and 0.33 for L² (Table 4). The reactivity, i.e. nucleophilic attack is directly related to HOMO of the ligand [99], and the lowering of LUMO corresponds to nucleophilic attack, and it prefers for L¹ as its HOMOs lie around -5.5 eV and Unoccupied Orbitals (UMOs) are found above 1.0 eV. But for L², the HOMOs lie below that observed for L¹.

4. Conclusion

The corrosion inhibition of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L¹) and 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione (L²) analyzed by polarization and impedance techniques shows both molecules perform well in the corrosion inhibition although L² is better than L¹ because of keto group in the cyclic ligand. This is consistent with the impedance loop whose diameter for L² is higher than that resulted for L¹. Moreover, the SEM and AFM images are coincided with the electrochemical results, i.e., the metal surface is uniformly coated by the inhibitor, observing that there is no any oxidized species in the surface which has been confirmed by EDS. The bonding nature of inhibitor (L¹ or L²) with iron (186 Fe atoms) studied by DFT shows that there is a strong interaction for L² on metal surface than L¹.

Data availability statement

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Dirección General de Asuntos de Personal Académico (Project PAPIIT No IN209616 and IN222419) for the economic support; USAI, Faculty of Chemistry, UNAM for instrumental and DGSCA, UNAM for computational facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.006>.

References


- [1] M. Prabhakaran, S.H. Kim, N. Mugila, V. Hemapriya, K. Parameswari, S. Chitra, I.M. Chung, Aster koraiensis as nontoxic corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid, *J. Ind. Eng. Chem. 52* (2017) 235–242.
- [2] C. Kamal, M.G. Sethuraman, Kappaphycus alvarezii - a marine red alga as a green inhibitor for acid corrosion of mild steel, *Mater. Corros. Werkstoffe Und Korrosion 65* (2014) 846–854.
- [3] T. Edison, R. Atchudan, A. Pugazhendhi, Y.R. Lee, M.G. Sethuraman, Corrosion inhibition performance of spermidine on mild steel in acid media, *J. Mol. Liq. 264* (2018) 483–489.
- [4] J.X. Xu, Y.B. Song, L.H. Jiang, W. Feng, Y.L. Cao, W.W. Ji, Influence of elevated temperature on release of bound chlorides from chloride-admixed plain and blended cement pastes, *Constr. Build. Mater. 104* (2016) 9–15.
- [5] M. Xu, L.H. Li, X. Cai, Y.M. Liu, Q.L. Chen, J.X. Guo, P.K. Chu, Nucleation and growth of amorphous carbon film on tungsten-implanted stainless steel substrates, *Diam. Relat. Mater. 15* (2006) 1580–1584.
- [6] M.M. Osman, M.N. Shalaby, Some ethoxylated fatty acids as corrosion inhibitors for low carbon steel in formation water, *Mater. Chem. Phys. 77* (2003) 261–269.
- [7] M. Finsgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review, *Corros. Sci. 86* (2014) 17–41.
- [8] M. Taghavikish, N.K. Dutta, N.R. Choudhury, Emerging corrosion inhibitors for interfacial coating, *Coatings 7* (2017).
- [9] G. Golestani, M. Shahidi, D. Ghazanfari, Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution, *Appl. Surf. Sci. 308* (2014) 347–362.
- [10] D. Kumar, V. Jain, B. Rai, Unravelling the mechanisms of corrosion inhibition of iron by henna extract: a density functional theory study, *Corros. Sci. 142* (2018) 102–109.
- [11] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, *Corros. Sci. 99* (2015) 1–30.
- [12] L. Guo, I.B. Obot, X.W. Zheng, X. Shen, Y.J. Qiang, S. Kaya, C. Kaya, Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms, *Appl. Surf. Sci. 406* (2017) 301–306.
- [13] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, A.A. Rahim, Reviews on corrosion inhibitors: a short view, *Chem. Eng. Commun. 203* (2016) 1145–1156.
- [14] Y.J. Qiang, L. Guo, S.T. Zhang, W.P. Li, S.S. Yu, J.H. Tan, Synergistic effect of tartaric acid with 2,6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl, *Sci. Rep. 6* (2016).
- [15] Y. Meng, W.B. Ning, B. Xu, W.Z. Yang, K.G. Zhang, Y. Chen, L.H. Li, X. Liu, J.H. Zheng, Y.M. Zhang, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: a comparative study of experimental and theoretical results, *RSC Adv. 7* (2017) 43014–43029.
- [16] A.S. Fouda, M.A. Ismail, A.S. Abousaleem, G.Y. Elewady, Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition of 4-amidinophenyl-2,2'-bifuran and its analogues in acidic media, *RSC Adv. 7* (2017) 46414–46430.
- [17] X. Cai, Z.-p. Hao, Z.-H. Shi, X.-x. Chen, The effect of host age on biological characteristics of Diadegma semiclausa, *Chin. J. Biol. Control 22* (2006) 92–95.
- [18] X. Cai, Z.-C. Peng, D.-S. Kong, H.-S. Guo, H. Bai, H.-Y. Song, D. Ma, Preparation of anti-recombinant soluble tissue factor monoclonal antibody by trace injecting antigen into spleen, *Fudan Xuebao (Yixuekexueban)* 33 (2006) 92–96.
- [19] X.C. Cai, W.Y. Wu, M.S. Li, Approximate period solution for a kind of nonlinear oscillator by He's perturbation method, *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Stimul. 7* (2006) 109–112.
- [20] X.S. Cai, Z.Z. Han, Universal construction of control Lyapunov functions for linear systems, *Lat. Am. Appl. Res. 36* (2006) 15–22.
- [21] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles in acidic media, *Corros. Sci. 43* (2001) 2229–2238.
- [22] J. Cruz, L.M.R. Martinez-Aguilera, R. Salcedo, M. Castro, Reactivity properties of derivatives of 2-imidazole: an ab initio DFT study, *Int. J. Quantum Chem. 85* (2001) 546–556.
- [23] I. Ahamad, M.A. Quraishi, Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: an efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media, *Corros. Sci. 51* (2009) 2006–2013.
- [24] J.M. Roque, T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garcia-Ochoa, DFT and electrochemical studies of tris(benzimidazole-2-ylmethyl)amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface, *Corros. Sci. 50* (2008) 614–624.
- [25] F. Zhang, Y.M. Tang, Z.Y. Cao, W.H. Jing, Z.L. Wu, Y.Z. Chen, Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci. 61* (2012) 1–9.
- [26] B. Xu, Y. Liu, X.S. Yin, W.Z. Yang, Y.Z. Chen, Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of 3-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone for mild steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci. 74* (2013) 206–213.
- [27] B.D. Mert, A.O. Yuce, G. Kardas, B. Yazici, Inhibition effect of 2-amino-4-methylpyridine on mild steel corrosion: experimental and theoretical investigation, *Corros. Sci. 85* (2014) 287–295.
- [28] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media, *Corros. Sci. 42* (2000) 703–719.
- [29] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M. Lagrenee, Inhibiting effects of some oxadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in perchloric acid solution, *Appl. Surf. Sci. 252* (2005) 950–958.
- [30] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, J.P. Wignacourt, P. Roussel, M. Lagrenee, Crown compounds containing a 1,3,4-thiadiazole moiety: microwave assisted synthesis, crystal structure and quantum calculations, *Heterocycles 65* (2005) 2847–2860.
- [31] F. Bentiss, M. Lagrenee, B. Elmehdi, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,5-di(n-tolyl)-4-amino-1,2,4-triazole adsorption on mild steel in acidic media, *Corrosion 58* (2002) 399–407.
- [32] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, Electrochemical study of substituted triazoles adsorption on mild steel, *Ind. Eng. Chem. Res. 39* (2000) 3732–3736.
- [33] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J.C. Hornez, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corros. Sci. 41* (1999) 789–803.
- [34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, A.N.C.Y. Peng, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2004.
- [35] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior, *Phys. Rev. A 38* (1988) 3098–3100.
- [36] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density, *Phys. Rev. B 37* (1988) 785–789.
- [37] A.A. Prasad, K. Muthu, V. Meenatchi, M. Rajasekar, R. Agilandeshwari, K. Meena, J.V. Manonmoni, S.P. Meenakshisundaram, Optical, vibrational, NBO, first-order molecular hyperpolarizability and Hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone, *Spectrochim. Acta A. 140* (2015) 311–327.
- [38] K. Sathya, P. Dhamodharan, M. Dhandapani, Computational, spectral and structural studies of a new non linear optical crystal: 2-hydroxy pyridinium 3,5-dinitrobenzoate, *J. Mol. Struct. 1130* (2017) 414–424.
- [39] P.K. Devi, K. Venkatachalam, M. Poonkothai, Spectroscopic, optical, thermal, antimicrobial and density functional theory studies of 4-aminopyridinium 4-hydroxy benzoate hydrate crystal, *J. Mol. Struct. 1119* (2016) 462–471.
- [40] R.G. Parr, W.T. Yang, Density functional-approach to the frontier-electron theory of chemical-reactivity, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 4049–4050.
- [41] W. Yang, W.J. Mortier, The use of global and local molecular-parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 5708–5711.
- [42] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory, *Chem. Rev. 103* (2003) 1793–1873.
- [43] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness - companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 7512–7516.
- [44] W. Yang, R.G. Parr, R. Pucci, Electron-density, Kohn-Sham frontier orbitals, and Fukui functions, *J. Chem. Phys. 81* (1984) 2862–2863.
- [45] S. Pal, K.R.S. Chandrakumar, Critical study of local reactivity descriptors for weak interactions: qualitative and quantitative analysis of adsorption of molecules in the zeolite lattice, *J. Am. Chem. Soc. 122* (2000) 4145–4153.
- [46] P. Perez, Y. Simon-Manso, A. Aizman, P. Fuentealba, R. Contreras, Empirical energy-density relationships for the analysis of substituent effects in chemical reactivity, *J. Am. Chem. Soc. 122* (2000) 4756–4762.
- [47] K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical-reactions, *Science 218* (1982) 747–754.
- [48] N.W. Alcock, K.P. Balakrishnan, P. Moore, Preparation of 1,4,8,11-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane (II) and a binuclear complex with copper(II) - X-ray structure of Cu₂L¹Br₂(ClO₄)₂, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 1743–1745.
- [49] M. Ablikim, J.Z. Bai, Y. Ban, J.G. Bian, X. Cai, H.F. Chen, H.S. Chen, H.X. Chen, J.C. Chen, J. Chen, Y.B. Chen, S.P. Chi, Y.P. Chi, Y.Z. Cui, Y.S. Dai, Z.Y. Deng, L.Y. Dong, Q.F. Dong, S.X. Du, Z.Z. Du, J. Fang, S.S. Fang, C.D. Fu, C.S. Gao, Y.N. Gao, S.D. Gu, Y.T. Gu, Y.N. Guo, Y.Q. Guo, K.L. He, M. He, Y.K. Heng, H.M. Hu, T. Hu, X.P. Huang, X.T. Huang, X.B. Ji, X.S. Jiang, J.B. Jiao, D.P. Jin, S. Jin, Y. Jin, Y.F. Lai, G. Li, H.B. Li, H.H. Li, J. Li, R.Y. Li, S.M. Li, W.D. Li, W.G. Li, X.L. Li, X.Q. Li, Y.L. Li, Y.F. Liang, H.B. Liao, C.X. Liu, F. Liu, H.H. Liu, H.M. Liu, J. Liu, J.B. Liu, J.P. Liu, R.G. Liu, Z.A. Liu, F. Lu, G.R. Lu, H.J. Lu, J.G. Lu, C.L. Lu, C.L. Ma, H.L. Ma, L.L. Ma, Q.M. Ma, X.B. Ma, Z.P. Mao, X.H. Mo, J. Nie, H.P. Peng, N.D. Qi,

- H. Qin, J.F. Qiu, Z.Y. Ren, G. Rong, L.Y. Shan, L. Shang, D.L. Shen, X.Y. Shen, H.Y. Sheng, F. Shi, X. Shi, H.S. Sun, J.F. Sun, S.S. Sun, Y.Z. Sun, Z.J. Sun, Z.Q. Tan, X. Tang, Y.R. Tian, G.L. Tong, D.Y. Wang, L. Wang, L.S. Wang, M. Wang, P. Wang, P.L. Wang, W.F. Wang, Y.F. Wang, Z. Wang, Z.Y. Wang, C.L. Wei, D.H. Wei, N. Wu, X.M. Xia, X.X. Xie, B. Xin, G.F. Xu, Y. Xu, M.L. Yan, F. Yang, H.X. Yang, J. Yang, Y.X. Yang, M.H. Ye, Y.X. Ye, Z.Y. Yi, G.W. Yu, C.Z. Yuan, J.M. Yuan, Y. Yuan, S.L. Zang, Y. Zeng, B.X. Zhang, B.Y. Zhang, C.C. Zhang, D.H. Zhang, H.Y. Zhang, J.W. Zhang, J.Y. Zhang, Q.J. Zhang, X.M. Zhang, X.Y. Zhang, Y.Y. Zhang, Z.P. Zhang, Z.Q. Zhang, D.X. Zhao, J.W. Zhao, M.G. Zhao, P.P. Zhao, W.R. Zhao, H.Q. Zheng, J.P. Zheng, Z.P. Zheng, L. Zhou, N.F. Zhou, K.J. Zhu, Q.M. Zhu, Y.C. Zhu, Y.S. Zhu, Z.A. Zhu, B.A. Zhuang, X.A. Zhuang, B.S. Zou, B.E.S. Collaboration, Search for $D^+ \rightarrow \pi^+ \nu$ and measurement of the branching fraction for $D^+ \rightarrow \pi^+ \nu$, *European Phys. J. C* 47 (2006) 39–44.
- [50] B.M. Cabrera-Vivas, C.M. Gonzalez, R.M. Melendrez, L.M.R. Martinez-Aguilera, J.C. Ramirez, Theoretical study of the 4 α -demethylation mechanism involved in the biosynthesis of cholesterol, *J. Mol. Struct. Thechem* 625 (2003) 149–159.
- [51] F. Bentiss, M. Lagrenee, A new synthesis of symmetrical 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles, *J. Heterocycl. Chem.* 36 (1999) 1029–1032.
- [52] A. Martinez-Villafane, J.G. Chacon-Nava, C. Gaona-Tiburcio, F. Almeraya-Calderon, R. Bautista-Margulis, J.G. Gonzalez-Rodriguez, The effect of Nd and Pr on the oxidation behavior of a Fe-13Cr alloy, *Scripta Mater.* 46 (2002) 127–130.
- [53] O.L. Blajiev, T. Breugelmanns, R. Pintelon, H. Terryn, A. Hubin, Potentiodynamic EIS investigation of the 2-methyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole adsorption on copper, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7451–7459.
- [54] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S. Abd El Rehim, W.M. Kamel, Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110–122.
- [55] E. Garcia-Ochoa, S.J. Guzman-Jimenez, J.G. Hernandez, T. Pandiyan, J.M. Vasquez-Perez, J. Cruz-Borbolla, Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe-30 surface, *J. Mol. Struct.* 1119 (2016) 314–324.
- [56] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 154–164.
- [57] A. Fouda, S. Rashwan, S.M. Shaban, H.E. Ibrahim, M. Elbhray, Evaluation of a novel cationic surfactant based on 2-(2-dimethylamino) ethoxy ethanol as a corrosion inhibitor for carbon steel 1018 in 1.0 M HCl solution, *Egyptian J. Petroleum* 27 (2018) 295–306.
- [58] D. Sukul, A. Pal, S.K. Saha, S. Satpati, U. Adhikari, P. Banerjee, Newly synthesized quercetin derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: combined experimental and theoretical investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 6562–6574.
- [59] M.A. Migahed, M. Abd-El-Raouf, A.M. Al-Sabagh, H.M. Abd-El-Bary, Corrosion inhibition of carbon steel in acid chloride solution using ethoxylated fatty alkyl amine surfactants, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 395–402.
- [60] K. Tebbji, I. Bouabdellah, A. Aouniti, B. Hammouti, H. Oudda, M. Benkaddour, A. Ramdani, N-benzyl-N, N-bis (3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl amine as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl, *Mater. Lett.* 61 (2007) 799–804.
- [61] S. Ghareba, S. Omanovic, 12-Aminododecanoic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3890–3898.
- [62] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3042–3051.
- [63] K. Babic-Samardzija, K.F. Khaled, N. Hackerman, N-heterocyclic amines and derivatives as corrosion inhibitors for iron in perchloric acid, *Anti-Corros. Method Mater* 52 (2005) 11–21.
- [64] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidenebenzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium, *Corros. Sci.* 53 (2011) 671–678.
- [65] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, M. Salavati-Niasari, Investigation of the inhibiting effect of N-(Z)-1-phenylethyleidene-N-(2-(Z)-1-phenylmethylidene amino)phenyl)disulfanyl phenyl) amine and its derivatives on the corrosion of stainless steel 304 in acid media, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3380–3387.
- [66] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21–37.
- [67] G. Gao, C.H. Liang, H. Wang, Synthesis of tertiary amines and their inhibitive performance on carbon steel corrosion, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1833–1846.
- [68] G. Gao, C.H. Liang, Electrochemical and DFT studies of beta-amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4554–4559.
- [69] M.A. Hegazy, S.M. Rashwan, M.M. Kamel, M.S. El Kotb, Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 126–134.
- [70] M.A. Hegazy, A.Y. El-Etre, M. El-Shafia, K.M. Berry, Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 347–356.
- [71] S.M. Tawfik, Ionic liquids based gemini cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 624–635.
- [72] M. Finsgar, S. Fassbender, S. Hirth, I. Milosev, Electrochemical and XPS study of polyethyleneimines of different molecular sizes as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in near-neutral chloride media, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 198–206.
- [73] M. Ehteshamzadeh, A.H. Jafari, E. Naderi, M.G. Hosseini, Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 986–993.
- [74] M.A. Deyab, S.S. Abd El-Rehim, S.T. Keera, Study of the effect of association between anionic surfactant and neutral copolymer on the corrosion behaviour of carbon steel in cyclohexane propionic acid, *Colloids Surf. A* 348 (2009) 170–176.
- [75] K.F. Khaled, The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2493–2503.
- [76] M.S. Morad, An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1307–1326.
- [77] P. Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 149–154.
- [78] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 845–854.
- [79] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Langmuir* 12 (1996) 2083–2089.
- [80] R. De Levie, On the impedance of electrodes with rough interfaces, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 1–9.
- [81] B. Mernari, H. El Attari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion for mild steel in 1M HCl medium, *Corros. Sci.* 40 (1998) 391–399.
- [82] X.J. Wu, H.Y. Ma, S.H. Chen, Z.Y. Xu, A.F. Sui, General equivalent circuits for faradaic electrode processes under electrochemical reaction control, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1847–1853.
- [83] H.Y. Ma, X.L. Cheng, G.Q. Li, S.H. Chen, Z.L. Quan, S.Y. Zhao, L. Niu, The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1669–1683.
- [84] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.A.B. Rahoma, H. Mesmari, Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid, *J. Mol. Struct.* 969 (2010) 233–237.
- [85] K.C. Emregul, E. Duzgun, O. Atakol, The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3243–3260.
- [86] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Inhibitive effect of diethylcarbamazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1529–1535.
- [87] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [88] W.H. Li, Q. He, C.L. Pei, B.R. Hou, Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6386–6394.
- [89] A. Yousefi, S.A. Aslanzadeh, J. Akbari, Experimental and DFT studies of 1-methylimidazolium trinitrophenoxide as modifier for corrosion inhibition of SDS for mild steel in hydrochloric acid, *Anti-Corros. Method. Mater.* 65 (2018) 107–122.
- [90] R. Yildiz, An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions, *Corros. Sci.* 90 (2015) 544–553.
- [91] M. Shahraki, M. Dehdab, S. Elmi, Theoretical studies on the corrosion inhibition performance of three amine derivatives on carbon steel: molecular dynamics simulation and density functional theory approaches, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 62 (2016) 313–321.
- [92] L. Guo, X. Ren, Y. Zhou, S. Xu, Y. Gong, S. Zhang, Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives, *Arabian J. Chem.* 10 (2017) 121–130.
- [93] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: the density functional viewpoint, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3801–3807.
- [94] A. Boshra, S. Bagheri, S. Jadidi, Global reactivity of heterostructure armchair BC₂N-(4,4) nanotubes: a density functional theory investigation, *Heteroat. Chem.* 24 (2013) 168–173.
- [95] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740.
- [96] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, *Corrosion* 53 (1997) 617–622.
- [97] R.G. Parr, L.V. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924.
- [98] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, Quantum chemical study of the inhibitive properties of 2-pyridyl-azoles, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8928–8934.
- [99] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.



Cite this: *Analyst*, 2021, **146**, 7653

Rapid electrochemical recognition of trimethoprim in human urine samples using new modified electrodes (CPE/Ag/Au NPs) analysing tunable electrode properties: experimental and theoretical studies†

Eduardo D. Tecuapa-Flores,^a José Guadalupe Hernández,^b Pedro Roquero-Tejeda,^a Jesús A. Arenas-Alatorre^c and Pandiyan Thangarasu *^a

Pharmaceutical effluents are a serious environmental issue, which require to be treated by a suitable technique; thus, the electrochemical process is actively considered as a viable method for the treatment. In this work, new carbon paste electrodes (CPEs) were fabricated by compressing gold and silver nanoparticles (NPs), namely, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs and then completely characterized by different analytical methods. The performance of the electrodes was studied after determining their surface area ($\times 10^{-6}$ cm²) as 4.17, 5.05, 5.27, and 5.12, producing high anodic currents for K₄[Fe(CN)₆] compared to the commercial electrode. This agrees with the results of impedance study, where the electron transfer rate constants (k_{app} , $\times 10^{-3}$ cm s⁻¹) were determined to be 28.7, 42.6, 41.0, and 101.4 for CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs, respectively, through the Bode plot-phase shifts. This is consistent with the charge transfer resistance (R_{CT} , Ω), resulting as 171 for CPE/Ag/Au NPs < 395 for CPE/Ag NPs < 427 for CPE/Au NPs and < 742 for CPE. Therefore, these electrodes were employed to detect trimethoprim (TMP) since metallic NPs contribute good crystallinity, stability, conduciveness, and surface plasmon resonance to the CPE, convallescening the sensitivity; comprehensively, they were applied for its detection in real water and human urine samples, and the limit of detection (LOD) was as low as 0.026, 0.032, and 0.026 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs, respectively. In contrast, unmodified CPE was unable to detect TMP due to the lack of efficiency. The developed technique shows excellent electrochemical recovery of 92.3 and 97.1% in the urine sample. Density functional theory (DFT) was used to explain the impact of the metallic center in graphite through density of states (DOS).

Received 4th August 2021.
Accepted 2nd November 2021

DOI: 10.1039/d1an01408k

rsc.li/analyst

Introduction

Pharmaceutical industries are steadily growing to treat bacterial/viral infections and other diseases;¹ for example, about 1.6 million people die worldwide every year due to diabetes, and 9.5 million due to cancer, and it would be increased to

about 16.4 million deaths by 2040 and 17.6 million due to cardiovascular disease.² Antibiotics are widely used to cure infectious diseases; however, their usage induces resistance in microbial genes, causing harmful effects to living organisms in water;^{3–10} thus, around 33 000 deaths due to antibiotic-resistant bacteria present in wastewater treatment plants have been reported.^{11,12} Moreover, many antibiotics that have been observed as pollutants in the effluents of many pharmaceutical industries, domestics, hospitals, sanitary sewage, groundwater, and surface water cause bacterial resistance. In particular, since trimethoprim (TMP) is used to treat bacterial and fungal infections in the urinary track and pneumocystis pneumonia^{13–15} in addition to otitis media, intestinal infection, chronic bronchitis, and pneumonia, as it has a broad antibacterial spectrum against most Gram-positive and Gram-negative bacteria.¹⁷ Notably, TMP contains potential factors

^aFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico. E-mail: pandiyan@unam.mx

^bCentro Tecnológico, Facultad de Estudios Superiores (FES-Aragón), Universidad Nacional Autónoma de México, Estado de México, CP 57130, Mexico

^cInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1an01408k

such as dihydrofolate reductase inhibitor,¹⁸ or DNA-binding agents that prevent pneumocystis pneumonia caused by immunodeficiency¹⁹ and pharmacogenomics.²⁰ The physico-chemical properties of TMP such as proton-transfer and charge-transfer interactions between TMP and some acceptors have been studied.^{21,22} Significantly, TMP has been considered one of the high-risk pharmaceuticals present in wastewater.^{23–25} Currently, antibiotic resistance is being extended to agriculture²⁶ after detecting TMP resistance in wastewater,^{17,27} and it now turns into a severe ecological risk.²⁸ Thus, the detection and elimination of antibiotics are still an issue in aquatic environments; thus, the removal of enrofloxacin, sulfadiazine, and amoxicillin through activated carbon adsorption,²⁹ photodegradation^{30,31} and wastewater treatments^{30,31} was reported.

The monitoring of TMP in the water system is essential from the environmental and health perspectives. Therefore, different analytical techniques such as high-performance liquid chromatography (HPLC),^{20,32–34} liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS-MS),^{35–38} spectrophotometry,^{39,40} electrochemical detection,⁴¹ micellar electro-kinetic chromatography,⁴² and fluorescence spectroscopy^{43,44} are employed for the detection of antibiotics. In particular, to detect sulfamethoxazole (SMX) and TMP in distinct matrices, spectrophotometry,⁴⁵ electrophoresis,⁴⁶ and high-performance liquid chromatography (HPLC)^{47–49} are used; nonetheless, the use of these methods has been undergoing some difficulties like large-sized expensive equipment (not portable), time-consuming process, high sample volumes, and complex sample pre-treatment; besides, it required trained technicians. As a result, it is practically unfeasible for the application in real time and *in situ* and becoming impractical for continuous monitoring of these pollutants. In contrast, the electrochemical method has several advantages: wide potential range, portable nature, rapid detection, simple operation, low-cost equipment, and miniaturization.^{40,50} In addition, electrochemical sensors have shown high selectivity and sensitivity if we modify the working electrode suitably using inexpensive materials. Thus, the sensing and selectivity of the different fabricated electrodes were studied^{51–53} even though only a few studies are reported for the electrochemical determination of SMX and TMP.^{54,55} Hence, the electrochemical method is growing rapidly as it senses, detects, and quantifies the pharmaceutical drugs efficiently. However, the sensitivity and selectivity mostly depend on the nature of the electrode, which normally suffers from corrosion, and also dissolution to the medium, as well as it has a common problem of surface layer formation.¹⁶ Therefore, expensive platinum (PGM) or Pt NPs supported with carbon are currently considered as electrodes. Nevertheless, their replacement with low-cost transition metals such as Fe, Ni, and Co is impossible^{56–59} since they are chemically unstable in the acidic medium under open-circuit conditions therefore, metals such as silver/palladium,⁶⁰ gold,⁶¹ platinum⁶² and modified glassy carbon electrodes are extensively explored.^{63–66} Yet, the efficiency against the cost determines the fabrication of new electrodes such as modified electrodes

having a glassy carbon electrode (GCE), a gold electrode (GE), carbon paste (CP).⁶⁷

The efficiency of carbon-based electrodes has drawn great attention, as graphenes present a two-dimensional (2D) structure having sp² hybridization, playing a creditable role in electrochemical functions,^{67–71} and they exhibit remarkable electrical, optical, physical, thermal, and mechanical properties;^{70,72,73} moreover, they possess desirable functionalities such as excellent electric conductivity, high specific surface area, good biocompatibility,^{72,74} and catalytic ability.⁷⁵ Thus, they are useful for nanoelectronic usage,^{76–78} sensing,^{79–83} nanocomposite fabrication,⁸⁴ and hydrogen storage.^{85,86} The recognition of catechol/hydroquinone by a modified GCE,^{67,71} and hydrochlorothiazide, SMX, and TMP by metal oxides having a GCE⁸⁷ were reported in addition to the detection of tryptophan, mesalazine, or ascorbic acid.^{51–53} Furthermore, the accomplishment of electrodes based on multi-materials^{12,88} including carbon paste electrodes (CPEs) containing mono/bimetallic NPs (Pt, Pd, Cu, and Ag) is still in progress.^{89–91} Besides, different carbon materials such as carbon black, acetylene black,^{92–94} graphenes, carbon nanotubes (CNTs),^{95,96} activated carbon,^{97,98} graphite,⁹⁹ graphite felt (GF),¹⁰⁰ carbon felt (CF),¹⁰¹ reticulated vitreous carbon (RVC),¹⁰² and activated carbon fibers¹⁰³ are studied for electrochemical reactions. Graphite exhibits relatively good electrical conductivity and chemical stability and is economically cheap and readily available. Yet, the surface area is a concern that needs to be boosted.^{73,104–109}

Remarkably, the detection/electro-degradation of TMP by different techniques^{110–112} using boron-doped diamond (BDD) or platinum,¹¹³ metalloporphyrin containing a GCE¹¹⁴ and GCE/carbon nanotube/Ag NPs was studied.^{115,116} However, the main problem of these electrodes is the formation of an oxide layer over the surface during the detection, which often complicates their usage. Therefore, the efficiency of electrodes based on both metals and non-metals (hybrid nature) is promising in the applicability because of their synergetic properties. Since Au NPs exhibit unique catalytic activity in redox reactions, they can be used for bio-sensing, bio-imaging,^{117–119} and the activation of alkynes.¹²⁰ Equally, Ag NP-decorated graphenes can be used for energy storage,¹²¹ electrosensing,¹²² biosensing,⁹⁴ CO₂ reduction by Ag@ZnO/rGO,¹²³ dopamine determination,¹²⁴ and the detection of ciprofloxacin.¹²⁵ Certainly, the efficiency of electrodes could be amplified if the electron and mass transfer are being improved, as it is highly associated with the increment of effective surface area, which has control over the sensitivity; moreover, it gives a wide potential window with a low background current in the electrochemical functions.^{4,21,126–130} Nonetheless, the electrochemical process's real feature is greatly accompanying the choice of an anode that relies on good electro-catalytic activity, high stability, and low price. Thus, the present work deals with the improvement of carbon paste electrodes (CPEs) possessing different metal NPs for the sensitivity and selectivity of the electrochemical functions. The developed technique is applied for the detection of TMP in real water and human urine

samples, and it showed a very low LOD, exhibiting an excellent electrochemical recovery of 97.1% in the urine sample. In contrast, the unmodified CPE was unable to detect TMP in the samples due to the lack of efficiency. To the best of our knowledge, the electrochemical detection of TMP by a newly fabricated electrode comprising CPE/Au NPs, CPE/Ag NPs, and CPE/Au/Ag NPs has not yet been reported in the literature. In this study, a great influence of the plasmon resonance character of metal NPs on CPE for the recognition of TMP was observed. Definitely, the selective detection of TMP was enhanced by increasing the current density, unlike other commercially available electrode (GCE Glassy carbon electrode, Outer Diameter (OD): 6.0 mm; Interior Diameter (ID): 3.0 mm P/N 002012 purchased from INNOVA Investigation, Mexico), and also an augmentation of the electrode's surface area related to the electron transfer reactions was observed. Therefore, these carbon-based electrodes are potentially considered for an anodic pre-treatment since it increases the electrochemical activity by lowering overpotential oxidation in a less time-consuming process. Previously, TMP was administered with the combination of SMX (as co-trimoxazole) to treat the infections. Nonetheless, after observing the side effects from SMX including liver toxicity, skin rashes, and hypersensitive reaction, TMP is being manufactured in a single form, administering to avoid those acute and chronic effects.¹³¹ Thus, we have decided to analyse TMP for the detection in the urine sample.

Results and discussion

Characterization details

The surface plasmon resonance (SPR) peak for both colloidal Au NPs and Ag NPs were recorded in the UV-visible spectra, measuring their signature absorbance at 520 nm and 400 nm, corresponding to the size of around 20 nm and 10 nm, respectively (Fig. S1†). These observations are consistent with the TEM data, coinciding with the average size of 20 nm for Au NPs, and 10 nm for Ag NPs.

X-ray diffraction analysis

The carbon paste electrodes were analyzed by X-ray diffraction (XRD, Table 1, and Fig. 1), which shows the peaks corresponding to graphite. For the unmodified CPE, the characteristic signals at 2θ are 26.426 [002] and 54.512 [004], matching with the Joint Committee on Powder Diffraction Standard database (JCPDS 00-008-0415). The average crystal size and the

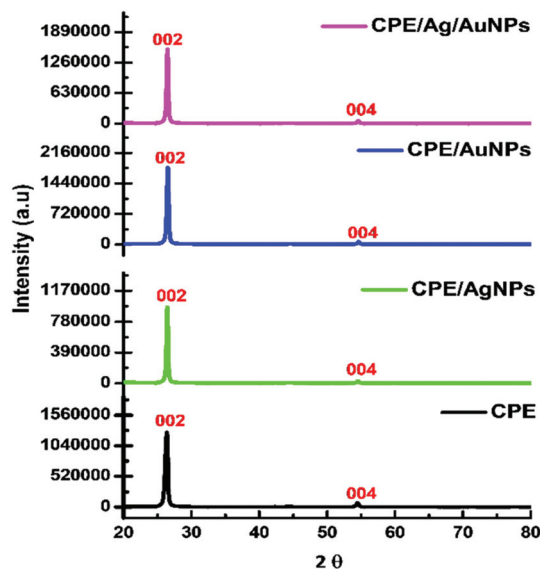


Fig. 1 XRD studies of different carbon pastes.

lattice parameters (a and c) of the samples (Table 1) suggest that the graphite (C) is presented in a hexagonal crystal system having a space group of $P63/mmc$ (194), with $a = 2.4481 \text{ \AA}$ and $c = 6.7225 \text{ \AA}$. For the modified samples like CPE/Ag or CPE/Au or CPE/Ag/Au NPs, as expected, the peaks corresponding to Ag and Au in graphite were not clearly observed due to the low impregnation of the metallic particles into the graphite. However, the existence of Ag NPs and Au NPs in graphite was confirmed by the TEM analysis, noticing the metals are dispersed uniformly over the carbon surface. The grain size of the CPE determined by the Scherrer–Debye equation (eqn (1)) was correlated with those obtained from the XRD peak:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

τ = average grain size of particles (nm); λ = wavelength of X ray ($K\alpha$, Cu atom), 1.54 Å; $K = 0.9$; β = half width of the peak intensity (in radiations); θ = Bragg angle.

The average size of unmodified CPE was 16.90 nm, which is smaller than that observed for the modified CPE containing metallic NPs, indicating that the presence of Ag and Au NPs in the CPE sample increases the particle size slightly. Similarly, the Miller indices of the peaks (002 and 004) determined were about 0.056 for graphite (Table 2). It is more significant than that calculated for the modified CPE/Ag/Au NPs (0.037), showing that a decrease in the peak intensity (002) associated with a considerable change in the CPE morphology was detected, unlike the unmodified CPE.

SEM studies

The change in morphology over the carbon pastes (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs) was observed in the SEM analysis (Fig. 2). The results reveal an aggregation of graphite particles caused by paraffin oil, viewing a surface uni-

Table 1 XRD parameters of different CPE electrodes

Electrode	a (Å)	c (Å)	Crystalline phase (average size, nm)
CPE	2.45	6.72	16.90
CPE/Ag NPs	2.45	6.72	23.68
CPE/Au NPs	2.45	6.72	21.62
CPE/Ag/Au NPs	2.46	6.72	22.44

Table 2 Miller indices for different CPE electrodes

CPE			CPE/Ag NPs			CPE/Au NPs			CPE/Ag/Au NPs		
I.M	Int.	Rel.	I.M	Int.	Rel.	I.M	Int.	Rel.	I.M	Int.	Rel.
002	1.3×10^6	0.056	002	9.6×10^5	0.031	002	1.8×10^6	0.034	002	1.5×10^6	0.037
004	7.3×10^4		004	3×10^4		004	6.2×10^4		004	5.6×10^4	

Miller indices; Int.: intensity (a.u.), and the relation between I and M.

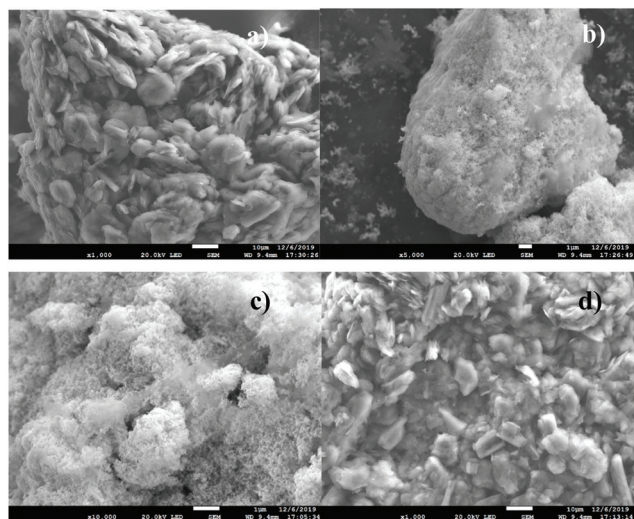


Fig. 2 SEM analysis: (a) CPE; (b) CPE/Ag NPs; (c) CPE/Au NPs; (d) CPE/Ag/Au NPs.

formity but varying in the shape of CPE. Yet, we are unable to identify the presence of metallic NPs in the modified electrodes (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs), as observed in the XRD pattern, because of their very low concentration that was not enough to detect their presence in the SEM. However, it offers the rougher and brittle nature in the surface that can increase an electron transfer character for the samples, enhancing the conductive property of the electrodes through the metallic nuclei.

TEM and XPS analyses

In contrast to the above-mentioned studies, the presence of Ag NPs and Au NPs in the carbon pastes like CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs was established by TEM analysis (Fig. 3), and in fact, Ag and Au NPs are presented in a spherical shape and dispersed over the graphite surface. The average size of particles was estimated to be ~ 10 nm for Ag NPs, ~ 20 nm for Au NPs, and ~ 200 nm for graphite in CPE/Ag/Au NPs (Fig. 3a, b, and c). These inferences agree with the UV/visible spectra that exhibited the plasmon band at 425 nm for Ag NPs, and at 526 nm for Au NPs. Supportively, the surface area of the pastes (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs) is significantly increased by the dispersion of Ag NPs and Au NPs over CPE because of the heterogeneous nature as it is helpful for the electrochemical/electron transfer properties,

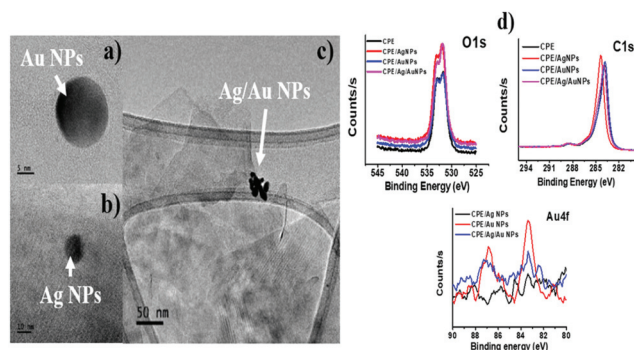


Fig. 3 TEM analysis: (a) CPE/Ag NPs; (b) CPE/Au NPs; (c) CPE/Ag/Au NPs; and (d) XPS studies.

contributed massively by the conductive nature of the CPE/Ag/Au NPs sample. Furthermore, with the Fourier transform (FFT), the existence of Ag NPs and Au NPs has been confirmed in the modified CPE samples since a cubic crystalline having interplanar distances of 2.05 Å and 0.939 Å for (200) and (420) for Ag NPs and Au NPs was determined, respectively. It shows an epitaxial growth of the metallic particles presenting in a FCC crystalline structure, and matched with the JCPDS index (01-087-0717) for Ag and JCPDS (00-004-0784) for Au NPs. Besides, there is an agglomeration for the metallic NPs (Fig. 3c), although the round-sized graphite particles (100–200 nm) are seen for the unmodified CPE because of the paste oil that is used in the carbon material.

The appearance of two peaks [284 eV (C 1s), 532 eV (O 1s)] in the XPS (Fig. S2†) corresponding to carbon and oxygen atoms suggests the existence of these elements as main components in all samples (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs). This coincides with the reported data.¹³² The change in intensity and shape (width/intensity) of the peaks originated from the photoemission from C 1s and O 1s in all the samples (see Fig. S2b and S2c†). The peaks originating from gold appeared at 84 eV, and 87.5 eV, which are assigned to Au 4f_{5/2} and Au 4f_{7/2} for Au(0) and Au(III), respectively (Fig. S2d†). This means that Au NPs are presented at the Au⁰ state on the surface of CPE; however, a greater binding energy with a larger width for Au 4f_{5/2} was observed, *i.e.*, for CPE/Au NPs as compared to CPE/Ag/Au NPs, for which a larger amount of Au NPs was used. Conversely, no displacement of the peak energy was noticed for both samples, showing that there is an adsorption of metallic particles on the CPE; not

any chemical bond between Au NPs and graphite was observed. Therefore, the presence of Au NPs or Ag NPs yields a greater stability, giving electrical conduciveness for CPE. Although we could not visualize a defined binding energy for Ag 3d (Ag NPs) in the modified electrodes, an increase in the signal intensity at 384 eV was observed, originating from the Ag NPs (Fig. S2e†). Notably, low-intensity binding energy that appeared for Ag 3d is attributed to the Ag NPs. The oxygen/carbon ratio (Φ) calculated using eqn (1) for the samples was found to be 0.068, 0.072, 0.070, and 0.080 for CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs, respectively, suggesting that the value is greater for the modified CPE than for the simple CPE:

$$\Phi = \frac{(I_0/S_0)}{\sum (I_j/S_j)} \quad (2)$$

I_0 and S_0 are the maximum peak intensity and sensitivity factor of oxygen, respectively; I_j and S_j are the respective maximum peak intensity and sensitivity factor of an element; j represents oxygen and carbon.

Electrochemical performance of the electrodes

The detailed electrochemical characterization of all the fabricated electrodes was performed using CV and DPV studies, and their efficiencies were determined using $K_4[Fe(CN)_6]$ (2.0 mmol L^{-1}) in the potential range of -0.2 to 0.75 V . In the experiments, the potentiostat (PARC 273 model) was connected with an electrochemical cell having a three-electrode configuration, where the carbon paste electrodes such as CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs were employed as the working electrode, and other electrodes and the electrolyte were the same as indicated in the Experimental section. The CV behavior of the electrodes was studied in an open circuit potential system using $K_4[Fe(CN)_6]$ (2.0 mmol L^{-1}) as a substrate Britton–Robinson (B–R) solution (pH 7.0, 0.2 mol L^{-1}) in the potential range of -0.2 to 0.75 V . The electrochemical responses in current (I) with respect to the applied potential (E) in the different sweep rates (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 125, 150, and 200 mV s^{-1}) were measured, and the anodic or cathodic currents against the square root of the sweep velocity were plotted (see Fig. 4a–d). In the study, entirely a reversible voltammogram was obtained, following a fast electron transfer kinetics for the new electrodes. The measured anodic and cathodic currents were further analysed using the Randles–Sevcik equation (see eqn (3)) at a scan rate of 100 mV s^{-1} , as the slope of the plot is highly associated with the surface area of each working electrode (CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs; Table 3).

$$I_p = (2.69 \times 10^5)n^{1.5}AC_0D_0^{0.5}\nu^{0.5} \quad (3)$$

I_p is the peak current, A is the effective surface area of the electrode, C_0 is the initial concentration of $K_4[Fe(CN)_6]$, and ν is the scan rate.

After considering the diffusion coefficient (D) = $2.55 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the one-electron transfer process for $K_4[Fe(CN)_6]$

(2.0 mmol L^{-1}), the effective surface area (cm^2) of the electrode was determined using the Randles–Sevcik equation as follows: 4.17×10^{-6} for CPE; 5.05×10^{-6} for CPE/Ag NPs; 5.27×10^{-6} for CPE/Au NPs; 5.12×10^{-6} for CPE/Ag/Au NPs.

As expected, the electrode CPE/Ag/Au NPs, since there is a synergistic effect from the metallic NPs in the CPE, exhibits its improved electro-sensitivity, significantly increasing the electrochemical potential window. This is due to the increasing electrical conductivity and porosity nature of the electrodes. Thus, the formation of the redox couple was decisively enhanced, and relatively high cathodic and anodic currents were observed for the one-electron process; for example, for $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (2.0 mM), a clear enhancement of the currents and an amplified potential window were detected if the content of Au/Ag NPs is increased in CPE, *i.e.* for CPE/Ag/Au NPs (Fig. 4a–d). Evidently, good reversibility for CPE/Au NPs and CPE/Ag NPs was seen (Table 3) as the ΔE_p value is much closer to the ideal value of 0.059 V . Moreover, in the potential range (-0.20 to 0.75 V), a well-defined reversible voltammogram for the redox couple ($\Delta E_p = 0.059 \text{ V}$, $E_a = 0.35 \text{ V}$, $E_c = 0.15 \text{ V}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$) was resulted at a different scan rate (5.0 to 200 mV s^{-1}), as it follows the Nernst conceptual behavior. The same behavior was observed for other fabricated electrodes at a sweep rate of 0.1 V s^{-1} (Fig. 4f). The peak currents are proportionally related to the square root of the scan rate, adopting a typical diffusion-controlled process (Fig. 4e). This means the ratio of cathodic and anodic peaks at various scan rates is almost constant. When we plot the square root of scan rate against the peak current density (I_{pa}), it results in a surface-confined electrochemical redox process. However, a poor electrochemical response for $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ was observed when we used the unmodified CPE as a working electrode, producing a high capacitive background current and a peak-to-peak potential separation (ΔE_p) was considerably broadened. Comprehensibly, the electron transfer property of the redox couple relies strongly on the nature of the electrode surface as it is associated with the microstructural composition. Thus, the density of electronic states is expected to be near the Fermi level (see the DFT section). This is consistent with the data (Table 3) that a higher electroactive surface area (5.27×10^{-6} to $5.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$) was obtained for the modified CPE/Ag NPs or CPE/Au NPs influencing the voltammograms. Although the electrode CPE/Ag/Au NPs deviates slightly from the ideal reversibility (ΔE_p), the anodic and cathodic peaks are well defined. All the electrochemical properties of the new electrodes were compared with those of unmodified CPE (Fig. 4f), showing an excellent electrochemical response for $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ for new electrode systems (high current intensity for the oxidation and reduction).

The evaluation of the new electrode was also carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ (3.0 mmol L^{-1}) in B–R buffer solution (pH 7, 0.2 mol L^{-1}) (Fig. 4g). In order to quantify the efficiency of the electrode and the role of metallic NPs in the CPE, the charge equivalent to oxidation (Q) and the surface concentration (Γ) of $K_4[Fe(CN)_6]$ (3.0 mM) was estimated. In the calcu-

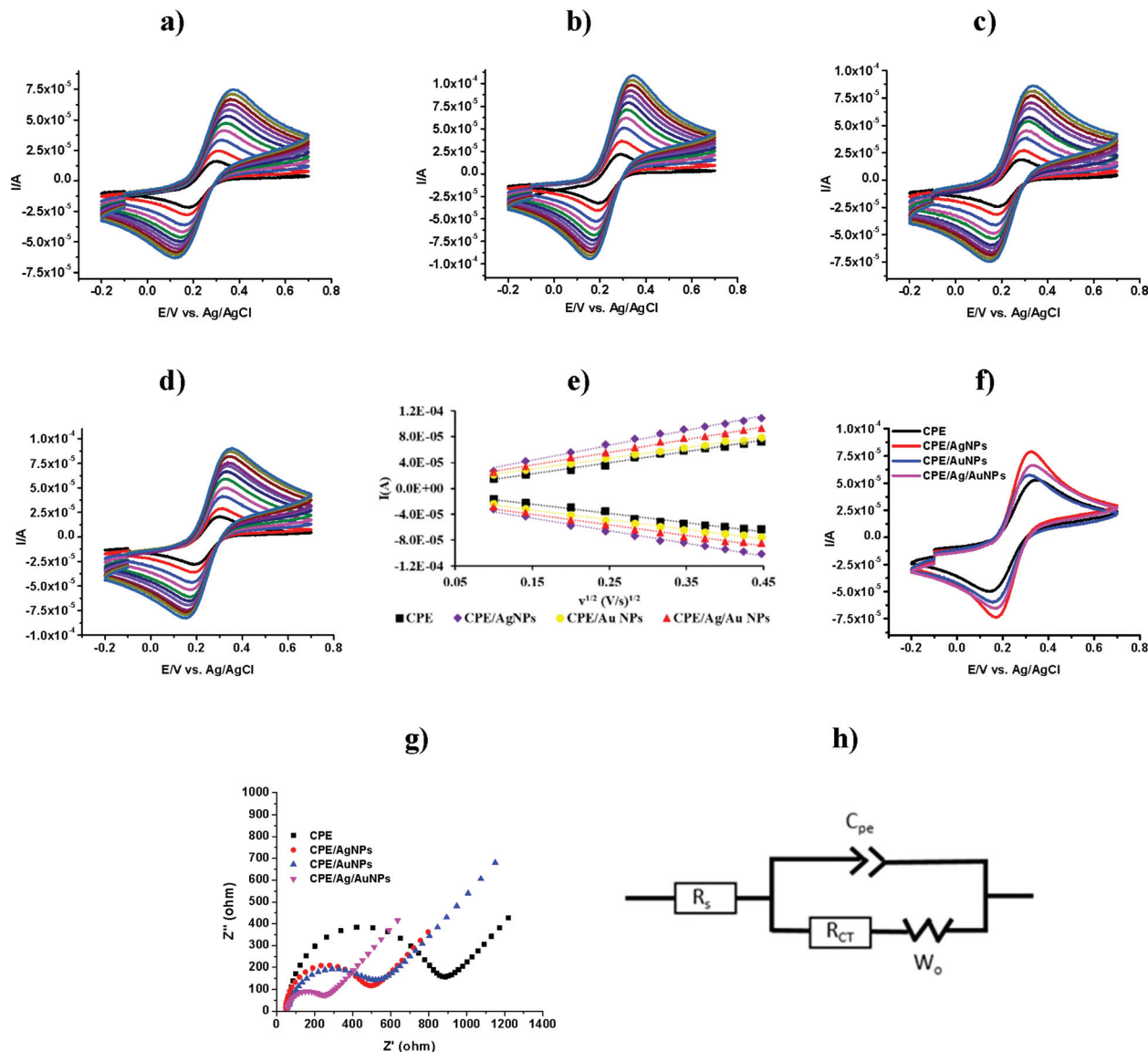


Fig. 4 (a) Cyclic voltammograms (CV) at CPE at different scan rates (ν); (b) CV at different scan rates (ν) for CPE/Ag NPs; (c) CV at different scan rates (ν) for CPE/Au NPs; (d) CV at different scan rates (ν) for CPE/Ag/Au NPs; (e) plot: anodic (I_{pa}) or cathodic (I_{pc}) currents vs. $\nu^{1/2}$ for all the electrodes; (f) CVs at a scan rate of 0.1 V s^{-1} for the electrodes CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, CPE/Ag/Au NPs in Britton–Robinson (BR) buffer (pH 7.0); (g) electrochemical impedance spectroscopy for CPE, CPE/Au NPs, CPE/Ag NPs and CPE/Ag/Au NPs in B–R buffer solution (pH 7.0, 0.2 mol L^{-1}) containing $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (3.0 mmol L^{-1}); and (h) the Randles circuit equivalent for the electrode impedance data.

Table 3 Electrochemical data of the electrode with respect to SHE

	CPE	CPE/Ag NPs	CPE/Au NPs	CPE/Ag/Au NPs
E_{pa}	0.35	0.32	0.31	0.32
E_{pc}	0.14	0.17	0.16	0.17
ΔE_p	0.21	0.15	0.15	0.15
$E_{1/2}$	0.105	0.75	0.75	0.75
Area (cm^2)	4.17×10^{-6}	5.27×10^{-6}	5.05×10^{-6}	5.12×10^{-6}

lation, the one-electron oxidation process is being assumed per monomer as indicated below.¹³³

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (4)$$

Q is the quantity of charge (C), n is the number of electrons transferred, A is the electrode surface area (cm^2), and F is the Faraday constant.

The estimated average surface coverage area (Γ) of the modified electrode was 72.1, 76.6, 26.8, and 49.7 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ (ref. 134) for CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs, respectively. In the Nyquist plot, at low frequency, a linear response between Z'' (Ohm) and Z' (Ohm) resulted, representing the mass transfer effect as the data are appropriately fitted for a simple Randles equivalence circuit. However, at high frequencies, a semicircle pattern was observed, contributing to the charge transfer resistance (R_{CT}) at the electrode–solution interface in the oxidation. This shows that the electrode is pre-

sented in the catalytic nature because of a lower R_{CT} value, powering an efficient electron transfer in the electrochemical system. A similar trend was noticed for all modified electrodes, encouraging the electron transfer by improving the conductive nature of the electrode. Thereby, in this study (Fig. 4g), a lower R_{CT} value (ohms) was observed, representing a faster reaction kinetics, in contrast to a greater value (ohms) that follows a slow kinetics process in the electrode. Therefore, we tried to fit our experimental data into the Randles equivalent circuit (Fig. 4h), *i.e.*, in the Bode plots, we showed whether there is a noteworthy phase shift in the usage of the modified electrode to predict the performance of the electrodes, especially, the electro-catalytic behavior. As an example, the Bode plots show a clear phase shift for $K_4[Fe(CN)_6]$, for which the electron transfer rate constants (k_{app}) determined were apparently of the following order: CPE ($28.7 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) < CPE/Ag NPs ($42.6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) < CPE/Au NPs ($41.0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) < CPE/Ag/Au NPs ($101.4 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$). This is consistent with the CV studies that the presence of Au/Ag NPs improves the electron transfer capabilities. As a result, it gives a relatively low R_{CT} value: CPE (742 Ω) > CPE/Ag NPs (395 Ω) > CPE/Au NPs (427 Ω) > CPE/Ag/Au NPs (171 Ω). In the Randles circuit, an equivalent circuit model (Fig. 4h), as mentioned before, the impedance data are being correctly fitted, meaning that the circuit is composed of solution resistance (R_s), capacitance (C_{pe}), charge transfer resistance (R_{CT}), and the Warburg impedance (W_0).

$$k_{app} = \frac{RT}{F^2AR_{CT}C} \quad (5)$$

$C = [Fe(CN)_6]^{3+/4+}$ (3.0 mM), A is the surface area in cm^2 obtained *via* Randles-Sevcik eqn (2), and R , T , and F are considered constants.

Electrochemical detection of TMP by CV and DPV

After considering the above-mentioned studies, the electrochemical sensing of the pharmaceutical compound like TMP ($300 \mu\text{mol L}^{-1}$) was studied by employing electrodes like CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs, particularly, using the cyclic voltammetry at a scan rate of 50 mV s^{-1} . The results (Fig. 5a) indicate that no electrochemical response occurred in the absence of TMP (black line), recording an extremely weak oxidation peak at 1.05 V (CPE, red line) due to the weak TMP oxidation. The CV study of TMP gives an irreversible electrode process; as anticipated, the CPE does not offer an appreciable current for TMP detection. Indeed, for other electrodes, the oxidation currents (I_{pa}) for TMP were notably increased, as seen for the electrodes like CPE/Ag NPs (purple line), CPE/Au NPs (pink line), and CPE/Ag/Au NPs (green line) as compared to that observed for the unmodified CPE, indicating that both Ag/Au NPs impact massively with electrocatalytic activities toward the oxidation of TMP. Noteworthy, all new electrodes have evolved electrochemically and meaningfully enhancing the oxidation currents for TMP as appeared at CPE/Ag/Au NPs; this shows that there is a synergistic effect from Ag NPs/Au NPs in the CPE, increasing the

crystalline nature, surface plasmon resonance, and metal conductive nature. Thus, it produces an improved electro-catalytic effect through an effective electron transfer on the surface of the electrode. As anticipated, the anodic current increase is consistent with the scan rate, noting the effect of scan rate on the oxidation current for TMP ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Fig. 5b), *i.e.*, if the scan rate is increased from 5.0 mV s^{-1} to 300 mV s^{-1} , there is a clear increase in the oxidation current, offering a straight line for the oxidation current *vs.* scan rate, and slightly shifted the oxidation potential to the positive side (Fig. S3†). This suggests that the mass transfer across the electrode is highly associated with the anodic current (I_{ap}), proportional to the scan rate (ν), *i.e.*, I_{ap} versus $\nu^{1/2}$. Therefore, TMP has involved the redox activity obeying with the one-electron transfer and observed a uniform ohmic drop because of a good electron transferability at the electrodes.

Certainly, the adsorption of TMP over the electrode is inversely proportional to its diffusion in the solvent medium, but it depends on the electrode surface as the oxidation is controlled by adsorption as well as diffusion processes. After seeing the detection of TMP by the electrodes, we checked the evolution of the oxidation currents at different concentrations in the CV technique (see Fig. 5c), and obtained a linear relationship between peak currents and the concentration ($0.005\text{--}0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$). It reveals a good sensitivity towards TMP by an efficient electron transfer from the electrode, exhibiting a good catalytic effect because of a low charge transfer resistance. Therefore, the limit of detection (LOD) was determined after considering the linear calibration curves, as indicated in eqn (6). The calibration curve (Fig. 5e) was drawn for TMP for the concentration range of $0.005\text{--}0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$, which was then plotted against the currents, determining the LOD as: $0.023 \mu\text{mol L}^{-1}$ for the CPE/Ag NPs, $0.018 \mu\text{mol L}^{-1}$ for CPE/Au NPs, and $0.015 \mu\text{mol L}^{-1}$ for CPE/Ag/Au NPs (ESI Fig. S4a–S4d†).

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma}{m} \quad (6)$$

σ is the standard deviation (SD) of peak current (number of replicates) and m is the slope of the calibration curve (sensitivity).

The sensing of TMP by the electrodes CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs using the DPV technique was also carried out, and the electrode functions as a sensor were evaluated. The calibration curve plotted for TMP (Fig. 5d) results linearly relied upon the current with the concentration ($0.005\text{--}0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$), estimating the LOD (Fig. 5f) as $0.026 \mu\text{mol L}^{-1}$ for CPE/Ag NPs, $0.032 \mu\text{mol L}^{-1}$ for CPE/Au NPs, and $0.026 \mu\text{mol L}^{-1}$ for CPE/Ag/Au NPs (ESI Fig. S4e–S4h†). It showed high efficiency for the TMP detection; precisely, with unmodified CPE, it could not detect the presence of TMP in either technique due to the lack of metallic conductive properties. In the sweep potential range of 0.90 to 1.25 V, the detecting peak potential was 1.12 V for both CPE/Ag NPs (Fig. S4e†) and CPE/Ag/Au NPs, and while it was 1.08 V for CPE/Au NPs (Fig. S4g†). Since, unlike unmodified CPE, the modified electrodes show an efficient electron transfer capa-

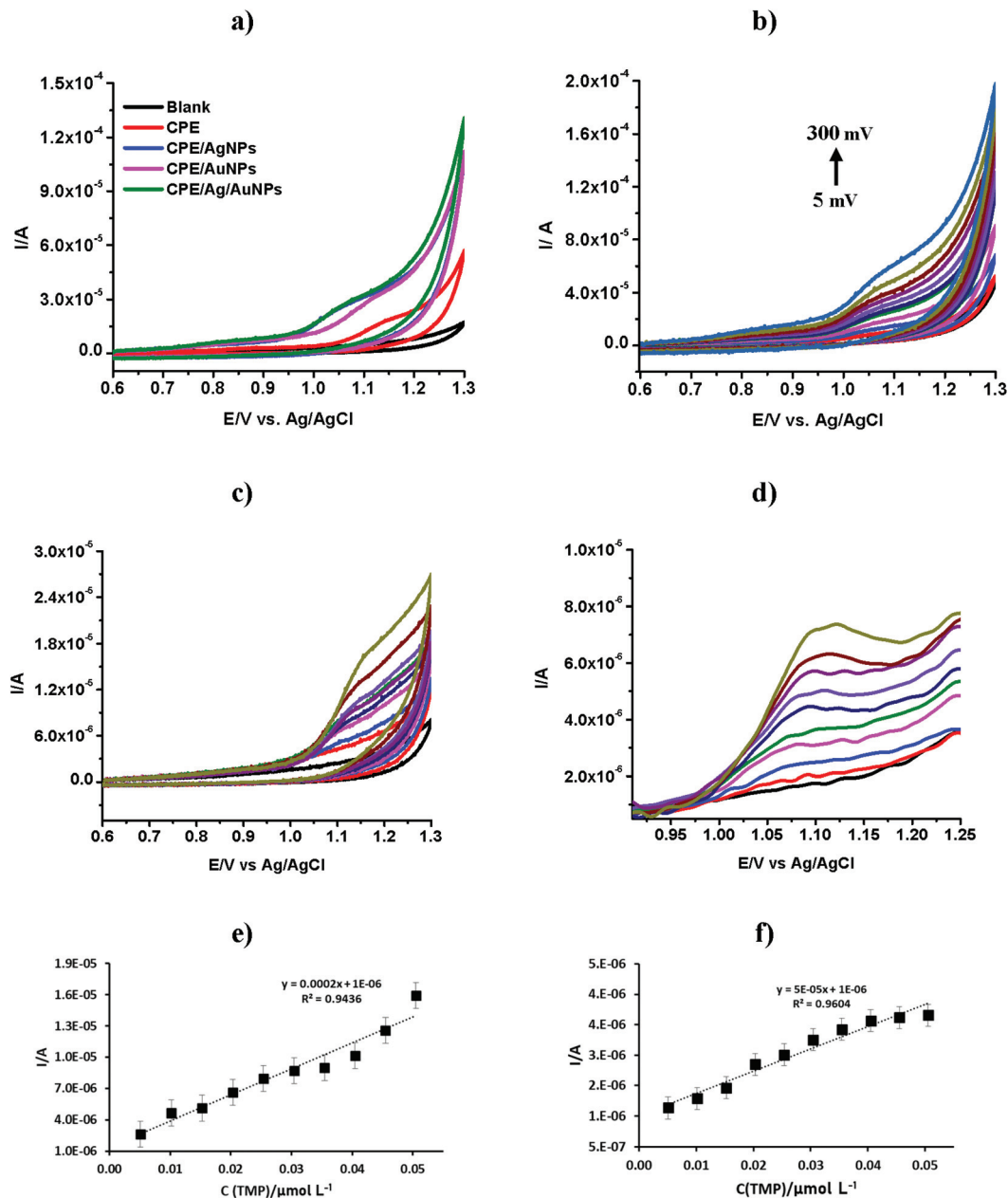


Fig. 5 (a) CV detection of TMP (300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) using CPE, CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs and CPE/Ag/Au NPs as the working electrode: B–R buffer (pH 7.0, 0.2 mol L⁻¹); scan rate: 50 mV s⁻¹; (b) CV response for TMP (100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) for the CPE/Ag/Au NPs. Scan rate: 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, and 300 mV s⁻¹. (c and e) CV detection of TMP at CPE/Ag/Au NPs, and the measured anodic currents at different concentrations (0.005 to 0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$). B–R buffer (pH 7.0 and 0.2 mol L⁻¹); scan rate: 50 mV s⁻¹; (d and f) DPV detection of TMP at CPE/Ag/Au NPs with different concentrations (0.005–0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

bility, mostly, a lower peak-to-peak potential separation (ΔE) in the CV, and a much lower R_{CT} in the impedance, we applied these electrodes for the recognition of TMP in a real sample. It has been anticipated that the incorporation of metal NPs into the carbon paste would yield higher redox currents that can encourage the electron transfer due to their improved conductivity, stability, and crystallinity, as reported previously.^{140,141} Since the electrodes (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs) are working efficiently for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ as well as for

TMP, we have also employed them for the detection and quantification of TMP in the real sample. The size of Ag NPs (~ 10 nm), which is smaller than that of Au NPs (~ 20 nm), gives a greater electro-active surface for a better electro-catalytic property. Thus, the oxidation of TMP at CPE/Ag NPs is much more feasible than that at CPE/Au NPs. Furthermore, the oxidation of Ag to Ag⁺ ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$, 0.80 V) is much easier than that of Au/Au⁺ ($E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$, 1.50 V) as the former has a lower reduction potential than the latter one; this suggests that the release of

the electron from Ag NPs into CPE engorges the electro-catalytic performance. In addition, the presence of Ag⁺ ions in the carbon paste is also expected to influence the electrode functioning considerably compare to Au NPs. Moreover, although both Au NPs and Ag NPs have been mostly characterized as soft atoms, the Ag NPs are harder than Au NPs; this is the reason why the former atoms can bind effectively with primary amine nitrogen than the latter ones. The reactivity of two amino groups in the structure of TMP has been described previously.¹⁴²

TMP recognition in the water sample

In the DPV technique, the concentration of TMP determined was 20 μmol L⁻¹ in the tap water sample, showing an excellent electrochemical recovery of 92.3 and 97.1% for the respective electrodes CPE/Au NPs and CPE/Ag/Au NPs (Table 5). Therefore, these electrodes are reliable in the detection of TMP, even in the presence of a complex matrix. Therefore, the newly fabricated electrodes have gained application interest in environmental monitoring.

Table 4 illustrates some of the modified CPEs that are being employed for the detection and oxidation of TMP in different mediums, notably, in the present work, our modified electrodes detect TMP at low concentrations compared to the reported works, predicting that the CPE having Ag or Au NPs exhibits promising electrochemical detection of pollutants.

The resistance of CPE/Au/Ag is better than that of CPE/Ag NPs owing to a better synergistic effect, originated from both Au NPs and Ag NPs present on the surface of the electrode, and it supports the electron transfer. Probably, for Ag NPs, both such Ag⁰ and Ag⁺ species can mitigate between CPE and Au NPs, enhancing the conjugation of the system; as a result, it increases the electrochemical properties. Although the LOD of all the electrodes is very low, the value of CPE/Ag/Au NPs is still lower than that of CPE/Ag NPs or CPE/Au NPs (see Table 4). Apparently, the size and shape of bimetallic Ag/Au NPs are important in the electrochemical performance than the individual Au NPs and Ag NPs, and the resulting Ag/Au NPs are more electroactive than other electrodes. This means that Ag/Au NPs have exhibited enhanced properties as com-

pared to individual NPs because of the physical and chemical characteristics of new surfaces emerged by the interactions of two metals.^{143,144} Namely, the shape, size, and morphology of alloy NPs are quite different from those of the individual constituent metals that offer better performance since bimetallic Au/Ag has a larger active surface area than single metals like Au and Ag, and it provides more electro-catalytic active sites.^{145,146} Ag/Au NPs [atomic radius, Ag (1.79 Å); Au (1.75 Å)] are approximately homogenous and can be mixed easily between Ag and Au atoms, showing different domains than either Ag and Au NPs. This is consistent with the reported study¹⁴⁷ where the modified Pt/Au/Ag performed better than that having individual NPs. This suggests that higher catalytic activity of bimetallic (Ag/Au) NPs could be expected than the pure individual metals. Hence, the composition of Au/Ag NPs was atomically composed, having mixed atoms (Ag and Au), showing greater electroactive sensing of TMP.

Recognition of TMP in human urine samples

The developed technique was employed in human urine samples collected from different persons, and the TMP presence was analyzed using all electrodes (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs). The urine samples were spiked with known amounts of TMP (5.0 μM), and the detecting efficiency was studied, observing a clear peak of about 1.12 V corresponding to TMP (Fig. 6). Additionally, we have performed DPV studies for the human urine samples containing both TMP and SMX and observed characteristic peaks ~0.88 V and ~1.1, respectively (see Fig. S10†). This shows that these electrodes can be applied to simultaneous detection of both TMP and SMX even in complex samples.

The oxidation potential for TMP was ~1.1 V with the present electrode systems, and the values are consistent with many reported electrode systems (Table 4) except for those reported in ref. 148 and 149. The present electrodes exhibit a lower LOD than that reported in the published papers, showing high efficiency and selectivity for detecting TMP even at low concentrations. In the previous report,¹⁵⁰ with a boron-doped diamond electrode, a peak potential (*E*_p) at 0.923 V and at 1.100 V was observed for SMX and TMP, respectively, and

Table 4 Report of modified electrodes for the detection of TMP

Electrode	Technique	<i>E</i> _{pa} (V)	Linear range (μmol L ⁻¹)	Medium	LOD (μmol L ⁻¹)	Ref.
MIP/graphene/GCE	SWV	1.157	1–100	0.01 M H ₂ SO ₄ containing 0.1 M KCl solution	0.13	135
MWCNT/PBnc/SPE	DPV	0.74	0.1–10	BR buffer 0.04 M (pH 7.0)	0.06	136
rGNR-SPCE	DPV	0.9	1–10	Phosphate buffer (pH 7.0)	0.04	137
CuPh/PC/GC	SWV	1.1	0.4–1.1 1.5–6.0	Phosphate buffer (pH 7.0)	0.67 4.93	138
MWCNT-Sb NPs	DPV	1.11	0.1–0.7	BR buffer 0.04 M (pH 7.0)	0.031	115
GR-ZnO/GCE	DPV	1.06	1–180	Phosphate buffer (pH 7.0)	0.3	139
CPE/Ag NPs	DPV	1.11	0.005–0.5	BR buffer 0.2 M (pH 7.0)	0.026	This work
	CV	1.14			0.023	
CPE/Au NPs	DPV	1.08	0.005–0.5		0.032	
	CV	1.10			0.018	
CPE/Ag/Au NPs	DPV	1.11	0.005–0.5		0.026	
	CV	1.14			0.015	

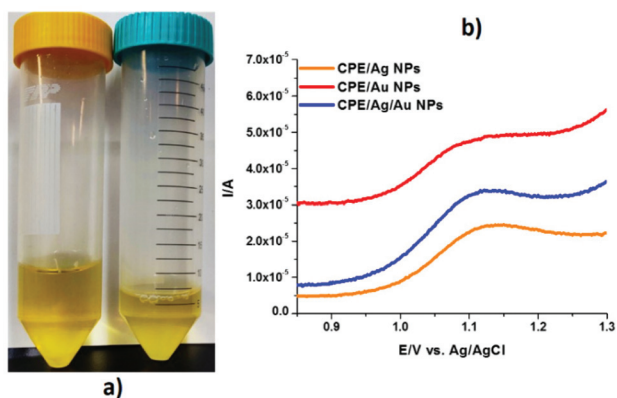


Fig. 6 (a) Human urine samples. (b) DPV determination of TMP in urine samples by the modified electrodes CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs and CPE/Ag/Au NPs. Electrolyte B–R buffer solution (pH 7.0, 0.2 mol L⁻¹) containing urine samples spiked with 5.0 μM TMP.

this is also consistent with another study¹⁵¹ (E_p , 0.86 V for SMX and E_p , 1.11 V for TMP). The recovery percentage was more than 90.0%, although the urine sample contains urea, sodium chloride, ascorbic acid, citric acid, creatinine, and glucose (Table 5). It shows the selectivity of the electrodes for TMP (see Fig. 6b) in the absence of other peaks corresponding to urea, sodium chloride, ascorbic acid, citric acid, creatinine, and glucose.

DFT studies

The structural optimization of the metal cluster was performed by DFT using Gaussian 09¹⁵² with B3LYP functional^{153,154} at CEP-31G basis set,^{155–157} exclusively for cluster Au₁₁,^{158,159} graphite (GF), and trimethoprim (TMP), and then the interaction between GF and TMP was performed. In the same way, the interaction of [GF–TMP] with the Au₁₁ surface at different positions was determined, and the optimized results for TMP, GF, GF–TMP, and [cluster Au₁₁–TMP] are in the line of reported values.^{160–162} For example, in the bonding of TMP

Table 5 Recognition and determination of TMP in water and human urine samples by DPV

Electrode	Concentration added (μmol L ⁻¹)	Concentration found (μmol L ⁻¹)	Recovery (%)	RSD (%)
Water sample				
CPE-Ag NPs	20	15.39	77.0	4.3
CPE-Au NPs	20	18.45	92.3	3.1
CPE-Ag/Au NPs	20	19.42	97.1	2.2
Human urine sample				
CPE/Ag NPs	5.0	4.51	90.2	3.8
CPE/Au NPs	5.0	4.66	93.3	2.6
CPE/Ag/Au NPs	5.0	4.57	91.5	3.1

with the Au₁₁ cluster, we could see the coordination between the secondary N(1) amine from TMP and the Au atom (Fig. 7a), forming a bond (Au(6)–H(1) and Au(5)–H(2) = 2.844, 2.828 Å); in addition, it destabilizes the ligand bond (N(1)–H(1) increasing from 1.013 to 1.028 Å coordinating with the Au(5)–H(4) atom as it offers good stability with lower energy. Thus, the bond between the secondary N₁amine and Au₆ (2.165 Å) and N₂amine and Au(5) (2.161 Å) is shorter than the primary one N₂amine [Au(5)–N₂amine = 2.284 Å]. For example, the bond distance between the primary/secondary N₂amine and Au is shorter [Au(1)–N₂amine = 2.284–2.161 Å], which has an effect for Au(5)–H₃ (2.736 Å). Moreover, the orbital overlapping of TMP with that of Au₁₁ was successfully detected, implying that the orbital orientation is essential for the TMP interaction with Au₁₁ since the parallel orientation results in a stronger bonding than in the perpendicular position. At the perpendicular position, the TMP bonding with the Au₁₁ cluster (ESI Fig. S5†) becomes weaker than the parallel position. This suggests that the adsorption of N(2)_{amine} of TMP over the Au₁₁ has been supported by the breaking of the N(2)–H(4) bond (1.028 Å). This is consistent with the charge densities as well as with potential electrostatic maps, showing that for N(1)–H(1), there is a considerable increase in the charge densities from –0.330 to –0.208 and –0.320 to –0.209 electrons for N(1) and N(2) respectively; and –0.276 to –0.305 electrons for H(1), and –0.103 to 0.008 electrons for Au(5). A high electron density for secondary amine N and a deficiency of electrons for hydrogen were noted (see ESI Tables S1 and S2†). The binding energy (BE) for primary or secondary N_{amine} (TMP) with Au(1) or Ag(1) was determined,¹⁶³ resulting in 58.77 kcal mol⁻¹ for [Au(1)–TMP] (at parallel position of the Au₁₁ cluster with the N secondary amine), and 34.32 kcal mol⁻¹ for [Ag(1)–TMP]. This implies that the binding of TMP with the Au or Ag complex is weak, favoring TMP absorption through the Au and Ag atoms. With the assistance of density of states (DOS), the interaction of TMP with the Au₁₁ cluster was analyzed and the mixing of the orbitals (NH or NH₂) with the Au d orbital was shown. As seen in the DOS, when TMP was placed over the surface of the Au₁₁ cluster bare, the evolution of the DOS signals was observed, showing that there is a bond between TMP and the Au₁₁ cluster through the mixing of the N p orbitals with the Au d orbitals, generating a signal at the Fermi level of –5.0 eV, corresponding to the sp hybrid orbital, and it yields a stable complex [Au–TMP] (ESI Fig. S6†). The Mulliken charge density was used to prove the hydrogen transformation for NH or C–HN, and it is consistent with molecular orbitals (HOMO–LUMO).

Natural transition orbitals (NTOs)

NTOs for [Au₁₁–TMP][†], determined by DFT using B3LYP/CEP-31G at ($S = 0$) at the ground state in order to identify the delocalization nature of bonding for Au–TMP,^{164,165} for which the transition density matrices were determined. Thus, the DFT absorption spectra for [Au–TMP] were obtained to understand the nature of electronic transitions.¹⁶⁶ In the NTOs study, the transition electron density between the ground and excited states was evaluated to show whether the orbitals are

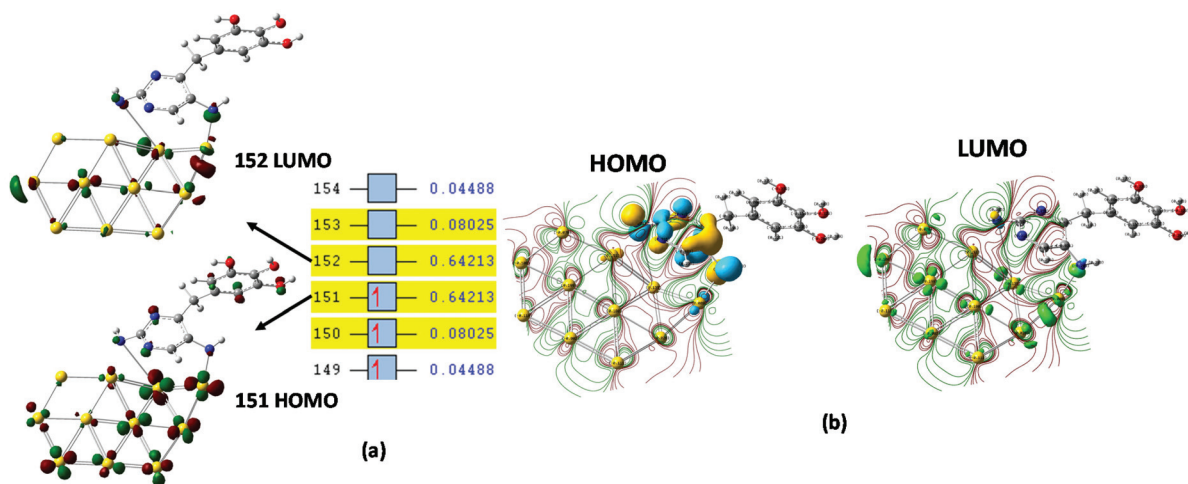


Fig. 7 (a) NTOs at B3LYP/CEP-31G basis set at $S = 0$, orbital 151 (particle), and orbital 152 (hole) for $[\text{Au}_{11}\text{-TMP}]^+$, excited state number 26 at $S = 0$. (b) Electron density isosurface for $[\text{Au}_{11}\text{-TMP}]^+$ at gaseous state: the code of color for the structure C (grey), H (white), N (blue), O (red) and Au (turquoise/green), and (contour $0.05 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$), HOMO and LUMO determined by B3LYP/CEP-31G: HOMO and LUMO contour plots (isosurface value = 0.05 au).

completely mixed or not, that can be seen in the involvement of hole (unoccupied)–particle (occupied) excitation. Precisely, the removal of an electron from the ground state *i.e.*, the occupied NTO is being injected into the excited state *i.e.*, the virtual NTO (particle density).

After studying several states around 40 for $[\text{Au}_{11}\text{-TMP}]^+$, number 26 is suited to exhibit a relatively great oscillator strength ($f = 0.0565$, $\lambda = 535.06 \text{ nm}$), and it corroborates with the NTOs (Fig. 7a). Thus, the orbital transition of 151 (HOMO) to 152 (LUMO) yields an absorption maxima (535.06 nm), assigning as an admixture of intraligand charge transfer (ILCT) and MLCT states (charge-transfer). This explains that the hole NTOs are localized on the gold center, and the electron NTOs are delocalized over the π^* orbital of the TMP moiety (Fig. 7b). Thereby, the transition 151 (HOMO) to 152 (LUMO) for $[\text{Au}_{11}\text{-TMP}]^+$ at 0.64213 eV , 796.24 nm , and $14.77 \text{ kcal mol}^{-1}$ (orbital energy) has resulted in the excited states. The electron density movement in the adduct $[\text{Au}_{11}\text{-TMP}]^+$ (its isosurface) was also analyzed at B3LYP/CEP-31G^{167,168} and determined the connectivity of atoms by a molecular graph. The electronic contour density indicates the existence of connectivity between the gold plane surface and TMP atoms (N1, N2, and H atoms), particularly the TMP interaction at the parallel position to Au11 (see Fig. 7). An electron density (-0.208) for nitrogen (N1), a positive electron density (0.283) for hydrogen (H2), and 0.008 for Au(5) in Au(5)–N2 in the excited state as the valence-shell electron-pair repulsion model explains the electron density in the ground and excited states.

Experimental section

Chemicals and reagents

Physical measurements. For all samples, powder X-ray diffraction (XRD) was performed using a Rigaku RU300 diffract-

ometer (Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$), and the collected data were matched with the American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD, No. 0002576) and the crystallite size was calculated using Scherrer's formula. The morphology of the NPs was viewed by scanning electron microscopy (SEM) using a Quanta 400F field emission on a JEOL-JSM-5600LV equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer. Transmission electron microscopy (TEM, JEOL 2010) was performed using an EDS microanalyzer to determine the nature and size of particles. The samples were prepared by placing a drop of the NP solution on a 300 mesh copper grid, and then it was scanned at an accelerating voltage (100 kV) using a high-resolution transmission electron microscopy (JEOL 2010, FE-TEM). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, K Alpha Thermo-Fisher Scientific Instruments) equipped with an Al $K\alpha$ X-ray source (1486.6 eV) was employed to analyze the composition of the samples; the chamber pressure was 10^9 mBar while on the XPS scanning, maintaining the survey scan (160 eV) at high resolution (40 eV). In the electrochemical studies, a three-electrode configuration was used to connect with a potentiostat (Princeton Applied Research Corporation; PARC 273 Model). In the system, the working electrode was a graphite carbon or carbon paste-modified electrodes (with Ag or Au NPs or both Ag/Au NPs), by which the oxidation or reduction potentials were measured; the reference electrode was usually an Ag(s)/AgCl electrode, and the auxiliary electrode was a platinum wire where the oxidation or reduction currents were being determined. The supporting electrolyte was Britton–Robinson (B–R) buffer solution ($\text{pH } 7.0$, 0.2 mol L^{-1}). With the electrochemical impedance spectroscopy (EIS, model ACM instrument) controlled by ACM analysis v4 software, the EIS spectra were recorded under open-circuit conditions in the frequency range of 10 kHz to 0.1 Hz (AC voltage amplitude of 10 mV); the frequency interval was divided into 50 logarithmically equidistant measured points. All above-mentioned

studies were carried out for a known system like $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (3.0 mmol L^{-1}) as the substrate, and then they were extended to apply for the TMP determination. The concentration of the electrolyte B-R buffer solution was 0.2 mol L^{-1} at pH 7.0.

Nanoparticle synthesis

Ag NPs.¹¹⁷ The NPs were prepared using ascorbic acid as a reducing agent and citrate as a stabilizer; typically, aqueous ascorbic acid (8.0 mL , $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) was mixed with a citrate solution ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$), and then its pH was adjusted to 10.5 with NaOH (0.1 M) before adding to an aqueous solution of AgNO_3 ($80 \mu\text{L}$, 0.1 M) under stirring (900 rpm) at $30 \text{ }^\circ\text{C}$. The solution turned blue after 15 min, indicating the formation of Ag NPs through a strong plasmon band near 420 nm in the UV-visible spectra.

Au NPs.¹⁶⁹ Similarly, Au NPs were prepared by reducing Au^{3+} ions into Au NPs. Usually, HAuCl_4 (50 mL , 0.254 mM) was dissolved in water and heated to $100 \text{ }^\circ\text{C}$, to which, then, sodium citrate (0.94 mL , 38.8 mM) dissolved in water was slowly added and a color change of yellow to blue-gray or purple was observed. Finally, the solution became red while cooling to room temperature. A strong plasmon band near 520 nm was observed in the UV visible spectra, showing the Au NP formation.

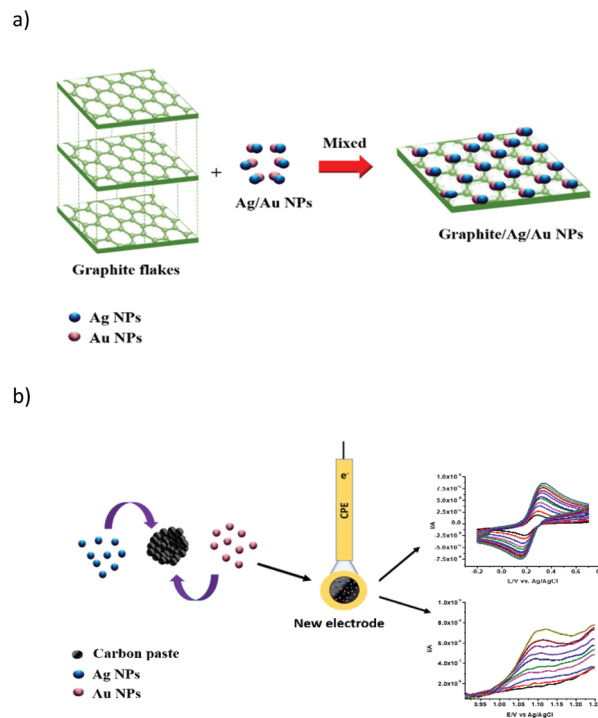
Ag/Au NPs.¹⁶⁹ Alloy metal particles like Ag/Au NPs were synthesized *via* simultaneous reduction of both HAuCl_4 and AgNO_3 salts. Generally, sodium citrate ($500 \mu\text{L}$, 0.01 M) was dissolved in deionized water (100 mL), to which $250 \mu\text{L}$ of each of HAuCl_4 (0.01 M) and AgNO_3 (0.01 M) was added under vigorous stirring. Then, freshly prepared NaBH_4 ($500 \mu\text{L}$, 0.01 M) was added to reduce the mixture solution. The color of the final solution was red/pale pink, and it was stable for a month at $0 \text{ }^\circ\text{C}$ in the refrigerator.

Fabrication of carbon paste electrode (CPE/Ag/Au NPs) electrodes

Subsequently, carbon paste electrode (CPE) has been modified using the metallic NPs; typically, the colloidal mixture solution (3.0 mL) of each Ag NPs, Au NPs, and Ag/Au NPs was added to graphite powder (402.3 mg), and then mixed thoroughly using paraffin oil (172.4 mg) for 30 min. The aqueous part of the mixture was carefully evaporated under vacuum to form a uniform paste (see Scheme 1) before packing into a working electrode (depth of 3.0 mm with a diameter of 3.0 mm). The obtained modified electrode like CPE/Au NPs, CPE/Ag NPs, and CPE/Au/Ag NPs was polished gently with a wet satin cloth and then, employed in the experiments. Similarly, an unmodified CPE electrode was also prepared in the same way but without adding any metallic NPs into the paste (Scheme 1a and b).

Electrochemical studies

Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) studies were performed using a potentiostat (PARC model 273), which interfaced with a computer having a Power



Scheme 1 (a) General procedure of the interaction by graphite with metallic nanoparticles (Ag NPs or Au NPs). (b) Carbon paste electrode responses.

Suite software. In the study, as mentioned before, a three-electrode configuration was adopted, where a carbon paste electrode (CPE, 3.0 mm) or modified CPE was employed as the working electrode, a platinum wire as the auxiliary electrode, and a Ag(s)/AgCl electrode as the reference electrodes. The CV and DPV electrochemical techniques were used to analyse the performance of the fabricated electrodes such as CPE/Ag/Au NPs, CPE/Ag NPs, or CPE/Au NPs using $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ as the substrate in the potential range of -0.2 to 0.75 V with a scan rate of 0.1 V s^{-1} ; the results were compared with those from unmodified CPE. Similarly, the impedance behavior of the electrodes was investigated under open-circuit in the frequency range of 10 kHz – 0.1 Hz (with AC voltage amplitude of 10 mV). Furthermore, we exploited the anodic sensing behavior of the electrodes for TMP ($300 \mu\text{mol L}^{-1}$) in the potential window range of 0.6 to 1.3 V ; although for both the CV and DPV techniques, the electrolyte was a B-R buffer solution (pH 7.0, 0.2 mol L^{-1}), for the DPV, the detection of the substrate was carried out at a scan rate of 20 mV s^{-1} and a pulse amplitude of 50 mV with a step potential of 2.0 mV ; the points were measured at 50 logarithmically equidistant frequency intervals.

Application of the TMP sensing in water and urine samples by the modified electrodes

Natural tap water samples were collected in the university area (Mexico City, Mexico), to which the TMP was added, and then the sensing and recovery studies were carried out without any

pre-treatment. For example, the B–R buffer solution (pH 7.0, 0.2 mol L^{-1}) was mixed with the natural water (50 : 50), spiking with the TMP solution up to $20.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ level, and then its content was determined by electrochemical methods, and the whole experiments were repeated for three successive additions for the reproducibility data (standard stock solution, $n = 3$). Similarly, the developed technique employed human urine samples collected from different persons, and the TMP presence was analysed in the sample using all electrodes (CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs and CPE/Ag/Au NPs). The urine samples were centrifuged prior to the quantitative analysis. The urine samples were spiked with known amounts of TMP ($5.0 \text{ } \mu\text{M}$), and the efficiency of their non-cognition was studied. The urine samples were collected from different persons, and the informed consent and the experiments were followed according to our university regulations.

Conclusions

The electrochemical process was analyzed by employing newly fabricated electrodes CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs after characterizing completely by analytical techniques (XRD, SEM, TEM, and XPS). The respective surface area (cm^2) was determined as 4.17×10^{-6} , 5.05×10^{-6} , 5.27×10^{-6} , and 5.12×10^{-6} . It shows that these electrodes perform a completely reversible process for $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, producing high anodic currents compared to the commercially available electrode. Moreover, the electrodes are so sensitive towards trimethoprim (TMP) by the synergic effect generated from Ag NPs and Au NPs in the carbon paste. In the impedance study, the Bode plots exhibit the phase shifts by which the rate constants were determined (k_{app}) as $28.7 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for CPE, $42.6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for CPE/Ag NPs, $41.0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for CPE/Au NPs and $101.4 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for CPE/Ag/Au NPs. This suggests that the presence of Au and Ag NPs in the CPE improves the electron transfer capabilities, and thus, a lower R_{CT} value was obtained as $171 \text{ } \Omega$ for CPE/Ag/Au NPs, $<395 \text{ } \Omega$ for CPE/Ag NPs, $<427 \text{ } \Omega$ for CPE/Au NPs, and $<742 \text{ } \Omega$ for CPE. Finally, by CV and DPV techniques, the detection of TMP was performed in a real water sample, obtaining the LOD as 0.026, 0.032, and $0.026 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ for CPE/Ag NPs, CPE/Au NPs, and CPE/Ag/Au NPs, respectively. In contrast, with the unmodified CPE, it was impossible to detect TMP in the absence of metallic properties. Furthermore, the DFT was used to illustrate the impact of the metallic center in TMP through DOS as Ag or Au atoms that appear near to the Fermi level, supporting the adsorption of TMP and it increases the conductive nature of carbon paste electrode.

Author contributions

Daniel Tecuapa-Flores: preparation, and characterization of the modified electrodes and sensing studies; José Guadalupe Hernández: DFT calculations of TMP over graphite and ana-

lysis: Pedro Roquero-Tejeda: revision and analysis of electrode results and the efficiency; Jesús A. Arenas-Alatorre: SEM and TEM and analytical studies; Pandiyan Thangarasu: analysis of results, and discussion, writing/revision of the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the DGSCA-UNAM for the computation facilities. The authors acknowledge the Dirección General de Asuntos de Personal Académico (Project PAPIIT No. IN222419) for the economic support. Daniel thanks the CONACYT for his doctoral fellowship to do this work.

Notes and references

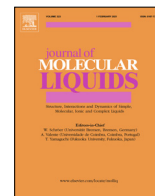
- I. J. D. Nascimento, T. M. de Aquino and E. F. da Silva, *Current Med. Chem.*, 2021, **28**, 2887–2942.
- S. Saha, *South Ind. J. Biol. Sci.*, 2015, **1**, 103–114.
- Y. S. Zhu, S. Qiu, F. X. Deng, Y. S. Zheng, K. H. Li, F. Ma and D. D. Liang, *Carbon*, 2019, **145**, 321–332.
- S. Goel, in *Emerging Micro-Pollutants in the Environment: Occurrence, Fate, and Distribution*, ed. S. Kurwadkar, X. J. Zhang, D. Ramirez and F. L. Mitchell, 2015, vol. 1198, pp. 19–42.
- R. Dagher and P. Drogui, *Environ. Chem. Lett.*, 2013, **11**, 209–227.
- A. Pormohammad, M. J. Nasiri and T. Azimi, *Infect. Drug Resist.*, 2019, **12**, 1181–1197.
- I. T. Carvalho and L. Santos, *Environ. Int.*, 2016, **94**, 736–757.
- X. H. Liu, S. Y. Lu, W. Guo, B. D. Xi and W. L. Wang, *Sci. Total Environ.*, 2018, **627**, 1195–1208.
- K. Kummerer, *Chemosphere*, 2009, **75**, 435–441.
- R. Gothwal and T. Shashidhar, *Clean: Soil, Air, Water*, 2015, **43**, 479–489.
- M. Pazda, J. Kumirska, P. Stepnowski and E. Mulkiewicz, *Sci. Total Environ.*, 2019, **697**, 134023.
- M. Ferreira, I. Kuzniarska-Biernacka, A. M. Fonseca, I. C. Neves, O. Soares, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo and P. Parpot, *Catal. Today*, 2020, **357**, 322–331.
- J. D. Smilack, *Mayo Clin. Proc.*, 1999, **74**, 730–734.
- Y. Minato, S. Dawadi, S. L. Kordus, A. Sivanandam, C. C. Aldrich and A. D. Baughn, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 1–7.
- A. Morris, J. D. Lundgren, H. Masur, P. D. Walzer, D. L. Hanson, T. Frederick, L. Huang, C. B. Beard and J. E. Kaplan, *Emerging Infect. Dis.*, 2004, **10**, 1713–1720.
- T. Jesionowski, L. Klapiszewski and G. Milczarek, *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **147**, 1049–1057.

- 17 N. Kraupner, S. Ebmeyer, M. Hutinel, J. Fick, C. F. Flach and D. G. J. Larsson, *Environ. Int.*, 2020, **144**, 106083.
- 18 A. Wrobel, K. Arciszewska, D. Maliszewski and D. Drozdowska, *J. Antibiot.*, 2020, **73**, 5–27.
- 19 R. Li, Z. Y. Tang, F. Liu and M. Yang, *PLoS One*, 2021, **16**, 0248524.
- 20 O. Ikediobi and J. A. Schneider, *J. Pers. Med.*, 2021, **11**, 71.
- 21 A. M. A. Adam, M. S. Hegab, M. S. Refat and H. H. Eldaroti, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1231**, 129687.
- 22 S. Arti, K. Kaur, J. Kaur, T. K. Ghosh, T. S. Banipal and P. K. Banipal, *J. Mol. Liq.*, 2021, **329**, 115431.
- 23 M. Cycon, A. Mrozik and Z. Piotrowska-Seget, *Front. Microbiol.*, 2019, **10**, 338.
- 24 P. Kremers, J. Duviolier and C. Heusghem, *J. Clin. Pharmacol.*, 1974, **14**, 112–117.
- 25 G. R. Siber, C. C. Gorham, J. F. Ericson and A. L. Smith, *Rev. Infect. Dis.*, 1982, **4**, 566–578.
- 26 F. Cerqueira, A. Christou, D. Fatta-Kassinos, M. Vila-Costa, J. M. Bayona and B. Pina, *J. Hazard. Mater.*, 2020, **400**, 123208.
- 27 J. C. G. Sousa, A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva, *J. Hazard. Mater.*, 2018, **344**, 146–162.
- 28 H. A. Duong, T. V. Phung, T. N. Nguyen, L. A. P. Thi and H. V. Pham, *J. Anal. Methods Chem.*, 2021, **2021**, 1–13.
- 29 J. Berges, S. Moles, M. P. Ormad, R. Mosteo and J. Gomez, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**, 8442–8452.
- 30 S. Rodriguez-Mozaz, I. Vaz-Moreira, S. V. Della Giustina, M. Llorca, D. Barcelo, S. Schubert, T. U. Berendonk, I. Michael-Kordatou, D. Fatta-Kassinos, J. L. Martinez, C. Elpers, I. Henriques, T. Jaeger, T. Schwartz, E. Paulshus, K. O'Sullivan, K. M. M. Parnanen, M. Virta, T. T. Do, F. Walsh and C. M. Manaia, *Environ. Int.*, 2020, **140**, 105733.
- 31 P. Kovalakova, L. Cizmas, T. J. McDonald, B. Marsalek, M. B. Feng and V. K. Sharma, *Chemosphere*, 2020, **251**, 126351.
- 32 S. Shivashankar and S. M. Kalman, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 2021, **11**, 14142–14154.
- 33 U. M. C. Nibamureke and G. M. Wagenaar, *Chemosphere*, 2021, **274**, 129900.
- 34 Y. Ma, P. K. Yuan, Y. Wu, X. Y. Cheng, H. Meng, H. He, G. X. Wang, X. M. Chen, W. M. Xie and L. M. Zhang, *Chemosphere*, 2021, **274**, 129798.
- 35 A. V. Pereira and Q. B. Cass, *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2005, **826**, 139–146.
- 36 E. Sayar, S. Sahin, S. Cevheroglu and A. A. Hincal, *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.*, 2010, **35**, 41–46.
- 37 N. Le-Minh, R. M. Stuetz and S. J. Khan, *Talanta*, 2012, **89**, 407–416.
- 38 J. Qin, X. Di, X. Wang and Y. P. Liu, *Biomed. Chromatogr.*, 2015, **29**, 261–267.
- 39 S. Y. Garmonov, Z. C. Nguyen, I. F. Mingazetdinov, L. M. Yusupova, N. S. Shitova, R. N. Ismailova and V. F. Sopin, *Pharm. Chem. J.*, 2012, **45**, 757–760.
- 40 R. T. Sane, V. G. Nayak and V. B. Malkar, *Talanta*, 1985, **32**, 31–33.
- 41 S. H. Hansen, *J. Chromatogr., Biomed. Appl.*, 1989, **491**, 175–185.
- 42 R. Gotti, R. Pomponio, C. Bertucci and V. Cavrini, *J. Chromatogr. A*, 2001, **916**, 175–183.
- 43 N. F. A. Dsugi, A. A. Elbashir and F. E. O. Suliman, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2015, **151**, 360–367.
- 44 D. T. El-Sherbiny, D. R. El-Wasseef, M. E. A. El-Ghaffar and S. M. El-Ashry, *J. Fluoresc.*, 2010, **20**, 251–260.
- 45 D. Tomsu, M. C. Icardo and J. M. Calatayud, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2004, **36**, 549–557.
- 46 S. E. Gibbons, C. Wang and Y. F. Ma, *Talanta*, 2011, **84**, 1163–1168.
- 47 J. Rossmann, S. Schubert, R. Gurke, R. Oertel and W. Kirch, *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2014, **969**, 162–170.
- 48 J. Tuerk, M. Reinders, D. Dreyer, T. K. Kiffmeyer, K. G. Schmidt and H. M. Kuss, *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2006, **831**, 72–80.
- 49 V. R. Panditi, S. R. Batchu and P. R. Gardinali, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 5953–5964.
- 50 F. M. Mpatani, A. A. Aryee, A. N. Kani, R. P. Han, Z. H. Li, E. Dovi and L. B. Qu, *J. Cleaner Prod.*, 2021, **308**, 127359.
- 51 D. Navadeepthy, M. Thangapandian, C. Viswanathan and N. Ponpandian, *Nanoscale Adv.*, 2020, **2**, 3481–3493.
- 52 S. Keerthana, A. Rajapriya, S. Amirthapandian, C. Viswanathan and N. Ponpandian, *Colloids Surf., A*, 2021, **618**, 126452.
- 53 A. Rebekah, T. Kokulnathan, T. J. Wang, C. Viswanathan and N. Ponpandian, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, B845–B852.
- 54 H. da Silva, J. G. Pacheco, J. Magalhaes, S. Viswanathan and C. Delerue-Matos, *Biosens. Bioelectron.*, 2014, **52**, 56–61.
- 55 Y. Zhao, F. Yuan, X. Quan, H. T. Yu, S. Chen, H. M. Zhao, Z. Y. Liu and N. Hilal, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 2693–2698.
- 56 H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Appl. Catal., B*, 2005, **56**, 9–35.
- 57 Z. Guo and X. W. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 5898–5902.
- 58 D. Khusnutdinova, B. L. Wadsworth, M. Flores, A. M. Beiler, E. A. R. Cruz, Y. Zenkov and G. F. Moore, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 9888–9898.
- 59 Z. J. Wei, Y. Yang, M. M. Liu, J. Dong, X. J. Fan and X. M. Zhang, *Electrochim. Acta*, 2018, **284**, 733–741.
- 60 B. Huang, Y. Wang, Z. W. Lu, H. J. Du and J. S. Ye, *Sens. Actuators, B*, 2017, **252**, 1016–1025.
- 61 N. Pajooeshpour, M. Rezaei, A. Hajian, A. Afkhami, M. Sillanpaa, F. Arduini and H. Bagheri, *Sens. Actuators, B*, 2018, **275**, 180–189.
- 62 A. Weremfo, S. T. C. Fong, A. Khan, D. B. Hibbert and C. Zhao, *Electrochim. Acta*, 2017, **231**, 20–26.
- 63 Z. X. Wu, F. Guo, L. Huang and L. Wang, *Food Chem.*, 2018, **259**, 213–218.

- 64 T. Rahmani, A. Hajian, A. Afkhami and H. Bagheri, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 7213–7222.
- 65 L. Parashuram, S. Sreenivasa, S. Akshatha, V. Udayakumar and S. S. Kumar, *Food Chem.*, 2019, **300**, 125178.
- 66 X. S. Cai, C. H. Lin, J. S. Foord and R. G. Compton, *Electroanalysis*, 2019, **31**, 1783–1796.
- 67 A. A. Kumar, B. E. K. Swamy, T. S. Rani, P. S. Ganesh and Y. P. Raj, *Mater. Sci. Eng., C*, 2019, **98**, 746–752.
- 68 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666–669.
- 69 X. M. Zhuang, D. D. Chen, S. N. Wang, H. T. Liu and L. X. Chen, *Sens. Actuators, B*, 2017, **251**, 185–191.
- 70 K. M. AlAqad, R. Suleiman, O. C. S. Al Hamouz and T. A. Saleh, *J. Mol. Liq.*, 2018, **252**, 75–82.
- 71 B. Šljukić, C. Banks and R. Compton, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2005, **2**, 1–25.
- 72 A. K. Geim, *Science*, 2009, **324**, 1530–1534.
- 73 A. L. Higginbotham, D. V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Z. Sun and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2059–2069.
- 74 T. X. H. Le, L. F. Dumeé, S. Lacour, M. Rivallin, Z. F. Yi, L. X. Kong, M. Bechelany and M. Cretin, *J. Membr. Sci.*, 2019, **587**, 117182.
- 75 Y. Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay and Y. H. Lin, *Electroanalysis*, 2010, **22**, 1027–1036.
- 76 P. Avouris, Z. H. Chen and V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.*, 2007, **2**, 605–615.
- 77 Y. W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Nature*, 2006, **444**, 347–349.
- 78 X. M. Zhuang, C. Y. Tian, F. Luan, X. R. Wu and L. X. Chen, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 92541–92546.
- 79 S. Hadlington, *Chem. World*, 2007, **4**, 29–29.
- 80 F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 652–655.
- 81 R. Karthik, J. V. Kumar, S. M. Chen, T. Kokulnathan, T. W. Chen, S. Sakthinathan, T. W. Chiu and V. Muthuraj, *Sens. Actuators, B*, 2018, **270**, 353–361.
- 82 Z. W. Peng, Z. W. Jiang, X. Huang and Y. F. Li, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 13742–13748.
- 83 B. B. Prasad, R. Madhuri, M. P. Tiwari and P. S. Sharma, *Talanta*, 2010, **81**, 187–196.
- 84 S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature*, 2006, **442**, 282–286.
- 85 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 10451–10453.
- 86 N. Erbilin, E. Zor, A. O. Saf, E. G. Akgemci and H. Bingol, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, **23**, 2695–2705.
- 87 M. F. Khanfar, E. S. M. Abu-Nameh, M. M. Saket, L. T. Al Khateeb, A. Al Ahmad, Z. Asaad, Z. Salem and N. Alnuman, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, **15**, 1771–1787.
- 88 M. A. Garcia-Contreras, P. Hosseini-Benhangi and E. L. Gyenge, *J. Appl. Electrochem.*, 2019, **49**, 281–290.
- 89 H. R. Zare, F. Jahangiri-Dehaghani, Z. Shekari and A. Benvidi, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **375**, 169–178.
- 90 H. C. Chang, X. M. Wang, K. K. Shiu, Y. L. Zhu, J. L. Wang, Q. W. Li, B. A. Chen and H. Jiang, *Biosens. Bioelectron.*, 2013, **41**, 789–794.
- 91 Y. Y. Zhang, X. Y. Bai, X. M. Wang, K. K. Shiu, Y. L. Zhu and H. Jiang, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 9459–9465.
- 92 H. Li, Z. W. Deng, Q. W. Tian, L. M. Lun, P. Zhao, X. M. Yang, J. L. Shen, B. Jiang, Y. S. Zhou and T. T. Zhou, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2020, 1–14.
- 93 Z. L. Fang, P. Wang, S. D. Liu, X. Wang, Q. X. Nie, S. M. Yang, W. Y. Xu and M. H. Zhou, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2020, **36**, 139–147.
- 94 M. F. Don, P. Ekanayake, H. Nakajima, A. H. Mahadi, C. M. Lim and A. Atod, *Ionics*, 2019, **25**, 5585–5593.
- 95 A. Aflhami, A. Bahiraei and T. Madrakian, *Mater. Sci. Eng., C*, 2016, **59**, 168–176.
- 96 N. R. Jalal, T. Madrakian, A. Afkhami and M. Ghamsari, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, **833**, 281–289.
- 97 F. Zhao, N. Rahunen, J. R. Varcoe, A. Chandra, C. Avignone-Rossa, A. E. Thumser and R. C. T. Slade, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 4971–4976.
- 98 H. C. Lan, W. J. He, A. M. Wang, R. P. Liu, H. J. Liu, J. H. Qu and C. P. Huang, *Water Res.*, 2016, **105**, 575–582.
- 99 P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, *Desalin. Water Treat.*, 2014, **52**, 1872–1877.
- 100 J. N. Tian, J. X. Zhao, A. M. Olajuyin, M. M. Sharshar, T. Z. Mu, M. H. Yang and J. M. Xing, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, **23**, 15471–15482.
- 101 Z. Zhang, J. Y. Zhang, X. K. Ye, Y. Y. Hu and Y. C. Chen, *Water Sci. Technol.*, 2016, **74**, 639–646.
- 102 W. Zhou, X. X. Meng, L. Rajic, Y. F. Xue, S. Chen, Y. N. Ding, K. K. Kou, Y. Wang, J. H. Gao, Y. K. Qin and A. N. Alshwabkeh, *Electrochem. Commun.*, 2018, **96**, 37–41.
- 103 J. H. Zhu, L. L. Wei, Z. H. Wang, L. C. Ke, Y. Fang and F. Xing, *Constr. Build. Mater.*, 2016, **120**, 275–283.
- 104 C. Apetrei, M. L. Rodriguez-Mendez, V. Parra, F. Gutierrez and J. A. de Saja, *Sens. Actuators, B*, 2004, **103**, 145–152.
- 105 T. A. Saleh and A. A. Al-Absi, *J. Mol. Liq.*, 2017, **248**, 577–585.
- 106 Q. Q. Song, Z. F. Hu and K. X. Chen, *Appl. Opt.*, 2021, **60**, 2616–2623.
- 107 Y. L. Zhang and Z. S. Tang, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 12435–12444.
- 108 S. Patra, E. Roy, A. Tiwari, R. Madhuri and P. K. Sharma, *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **89**, 8–27.
- 109 T. K. Zhao, X. L. Ji, P. Bi, W. B. Jin, C. Y. Xiong, A. E. Dang, H. Li, T. H. Li, S. M. Shang and Z. F. Zhou, *Electrochim. Acta*, 2017, **230**, 342–349.
- 110 K. Sekar, C. Chuaicham, U. Balijapalli, W. Li, K. Wilson, A. F. Lee and K. Sasaki, *Appl. Catal., B*, 2021, **284**, 119741.
- 111 J. P. Liang, X. F. Zhou, Z. L. Zhao, D. Z. Yang and W. C. Wang, *J. Environ. Manage.*, 2021, **278**, 111539.

- 112 X. R. Yang, X. Ding, L. Zhou, Q. Zhao, Y. F. Ji, X. B. Wang, J. M. Chovelon and G. L. Xiu, *Chemosphere*, 2021, **263**, 128194.
- 113 F. C. Moreira, S. Garcia-Segura, R. A. R. Boaventura, E. Brillas and V. J. P. Vilar, *Appl. Catal., B*, 2014, **160**, 492–505.
- 114 L. Rajith and K. G. Kumar, *Drug Test. Anal.*, 2010, **2**, 436–441.
- 115 I. Cesarino, V. Cesarino and M. R. Lanza, *Sens. Actuators, B*, 2013, **188**, 1293–1299.
- 116 S. Shahrokhian and M. Hafezi-Kahnamouei, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, **825**, 30–39.
- 117 T. W. Weber and R. K. Chakravorti, *AIChE J.*, 1974, **20**, 228–238.
- 118 N. Sattarahmady, A. Movahedpour, H. Heli and G. Hatam, *Sens. Actuators, B*, 2016, **235**, 723–731.
- 119 A. Kacanovska, Z. Rong, M. Schmidt, P. S. J. Russell and P. Vadgama, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **398**, 1687–1694.
- 120 P. Suchomel, L. Kvitek, R. Prucek, A. Panacek, A. Halder, S. Vajda and R. Zboril, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 1–11.
- 121 C. Lu and X. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, 2021, **771**, 138534.
- 122 R. Memon, A. A. Memon, A. Nafady, S. Sirajuddin, S. T. H. Sherazi, A. Balouch, K. Memon, N. A. Brohi and A. Najeeb, *Int. Nano Lett.*, 2021, **11**, 263–271.
- 123 V. H. Nguyen, T. T. T. Vo, H. H. Do, V. T. Le, T. D. Nguyen, T. K. Vo, B. S. Nguyen, T. T. Nguyen, T. K. Phung and V. A. Tran, *Chem. Eng. Sci.*, 2021, **232**, 116381.
- 124 Q. Zhao, Y. Faraj, L. Y. Liu, W. Wang, R. Xie, Z. Liu, X. J. Ju, J. Wei and L. Y. Chu, *Microchem. J.*, 2020, **158**, 105185.
- 125 S. V. Kergaravat, N. Romero, L. Regalado, G. R. Castro, S. R. Hernandez and A. M. Gagnetten, *Microchem. J.*, 2021, **162**, 105832.
- 126 M. H. Parvin, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 366–369.
- 127 M. Pumera, A. Ambrosi, A. Bonanni, E. L. K. Chng and H. L. Poh, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2010, **29**, 954–965.
- 128 V. Sridhar and H. Park, *J. Alloys Compd.*, 2018, **764**, 490–497.
- 129 X. J. Zheng, R. P. Liang, Z. J. Li, L. Zhang and J. D. Qiu, *Sens. Actuators, B*, 2016, **230**, 314–319.
- 130 S. Shiri, N. Pajouheshpoor, H. Khoshsafar, S. Amidi and H. Bagheri, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 15564–15573.
- 131 D. Maddileti, B. Swapna and A. Nangia, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 1745–1756.
- 132 R. Blyth, H. Buqa, F. Netzer, M. Ramsey, J. Besenhard, P. Golob and M. Winter, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **167**, 99–106.
- 133 M. Devendiran, K. K. Kumar and S. S. Narayanan, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **802**, 78–88.
- 134 D. Kul, R. Pauliukaite and C. M. A. Brett, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **662**, 328–333.
- 135 H. da Silva, J. G. Pacheco, J. M. Magalhães, S. Viswanathan and C. Delerue-Matos, *Biosens. Bioelectron.*, 2014, **52**, 56–61.
- 136 L. F. Sgobbi, C. A. Razzino and S. A. Machado, *Electrochim. Acta*, 2016, **191**, 1010–1017.
- 137 T. S. Martins, J. L. Bott-Neto, O. N. Oliveira Jr. and S. A. Machado, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, **882**, 114985.
- 138 T. T. Guaraldo, L. A. Goulart, F. C. Moraes and M. R. Lanza, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **470**, 555–564.
- 139 X. Yue, Z. Li and S. Zhao, *Microchem. J.*, 2020, **159**, 105440.
- 140 N. Dondo, M. Shumba, M. Moyo and S. Nyoni, *Arabian J. Chem.*, 2020, **13**, 7809–7819.
- 141 Y. Y. Wu, P. H. Deng, Y. L. Tian, Z. Y. Ding, G. L. Li, J. Liu, Z. Zuberi and Q. G. He, *Bioelectrochemistry*, 2020, **131**, 107393.
- 142 L. Rajith, A. K. Jissy, K. G. Kumar and A. Datta, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 21858–21864.
- 143 R. Latif ur, A. Shah, S. B. Khan, A. M. Asiri, H. Hussain, C. Han, R. Qureshi, M. N. Ashiq, M. A. Zia, M. Ishaq and H. B. Kraatz, *J. Appl. Electrochem.*, 2015, **45**, 463–472.
- 144 E. E. Elemike, D. C. Onwudiwe, O. E. Fayemi and T. L. Botha, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2019, **125**, 1–12.
- 145 H. Li, H. L. Zhao, H. Y. He, L. B. Shi, X. Cai and M. B. Lan, *Sens. Actuators, B*, 2018, **260**, 174–182.
- 146 Y. Zhang, Z. Y. Wang, S. Liu and T. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, 2016, **84**, 355–362.
- 147 A. Q. Wang, C. M. Chang and C. Y. Mou, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 18860–18867.
- 148 L. F. Sgobbi, C. A. Razzino and S. A. S. Machado, *Electrochim. Acta*, 2016, **191**, 1010–1017.
- 149 T. S. Martins, J. L. Bott-Neto, O. N. Oliveira and S. A. S. Machado, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, **882**, 114985.
- 150 L. S. Andrade, R. C. Rocha-Filho, Q. B. Cass and O. Fatibello-Filho, *Electroanalysis*, 2009, **21**, 1475–1480.
- 151 I. Cesarino, V. Cesarino and M. R. V. Lanza, *Sens. Actuators, B*, 2013, **188**, 1293–1299.
- 152 W. Yang and W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5708–5711.
- 153 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 154 C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
- 155 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- 156 H. W. Gao, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2011, **79**, 687–693.
- 157 N. W. Alcock, P. Moore and H. A. A. Omar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 985–989.
- 158 L. Xiao and L. C. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **392**, 452–455.
- 159 L. Xiao, B. Tollberg, X. K. Hu and L. C. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 14309.
- 160 F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera, V. A. Macagno and E. M. Patrio, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 21737–21748.
- 161 J. Gottschalck and B. Hammer, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 784–790.
- 162 H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman and J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9389–9401.
- 163 A. Bilic, J. R. Reimers and N. S. Hush, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 6740–6747.

- 164 L. E. Roy, G. Scalmani, R. Kobayashi and E. R. Batista, *Dalton Trans.*, 2009, 6719–6721, DOI: 10.1039/b911019b.
- 165 L. Freitag and L. Gonzalez, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 6415–6426.
- 166 R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 4775–4777.
- 167 E. Varathan, D. Vijay and V. Subramanian, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 21741–21754.
- 168 J. Conradie, *Data Brief*, 2019, **27**, 104758.
- 169 E. Hamidi-Asl, F. Dardenne, S. Pilehvar, R. Blust and K. De Wael, *Chemosensors*, 2016, **4**, 16.



Understanding of benzimidazole based ionic liquid as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel: Experimental and theoretical studies



Daniel Tecuapa-Flores^a, José Guadalupe Hernández^b, Iván Alejandro Reyes Domínguez^c, David Turcio-Ortega^a, Julián Cruz-Borbolla^d, Pandiyan Thangarasu^{a,*}

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CDMEX, Mexico City 04510, Mexico

^b Centro Tecnológico, Facultad de Estudios Superiores (FES-Aragon), Universidad Nacional Autónoma de México, Estado México, CP 57130, Mexico

^c Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, C.P 78210, Mexico

^d Area Académica de Química, Universidad Autónoma de Estado de Hidalgo, Hidalgo, C.P 42184, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2022

Revised 12 April 2022

Accepted 18 April 2022

Available online 23 April 2022

Keywords:

Ionic liquid

Benzimidazole

Electrochemical studies

Impedance analysis

DFT studies

ABSTRACT

This work is focused on corrosion inhibition of *N,N'*-bis(carboxylic methyl)benzimidazolium based ionic liquid (IL) for carbon steel. Electrochemical polarization Tafel lines are nearly constant, generating H₂ at electrode (M + HCl → Mⁿ⁺ + H₂ + Cl⁻); however, the reaction has been largely inhibited by Imidazole (IMD), Benzimidazole (BMD) and *N,N'*-bis(carboxylic methyl) benzimidazolium cation (IL) since the blank current density (3.86 × 10⁻³ A/cm²) was reduced significantly to 1.95 × 10⁻⁵ A/cm² for IL (5.0 mM), following as IMD (~50%) < BMD (~80%) < IL (~95%). In impedance spectroscopy, the solution resistance (R_{sol}, 20 Ω-cm² for blank) was increased to 23.54 Ω-cm² for IMD, 23.6 for BMD and 28.43 Ω-cm² for IL since the loop diameter was augmented greatly if the IL concentration was increased. A greater charge transfer resistance (R_{ct}, 831.1 Ω-cm²) was obtained for IL at 0.5 mM as compared to IMD (134.8 Ω-cm²) and BMD (127.2 Ω-cm²), reaching a maximum of 1347 Ω-cm². The corrosion inhibition of IL on the electrode was analyzed by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray spectrometer (EDS), revealing that the corrosion-holes caused by HCl were covered neatly by IL, consisting with the EDS as Fe (60.2 %, O 22.9% for blank) was improved to 76.0, 80.5, and 87.3% %, for IMD and BMD and IL, respectively. The interaction of IL with iron surface was studied theoretically, observing the delocalization of imidazoline in IL, corroborating with Natural Transition Orbitals (NTOs), Electron density contour, molecular orbital and Density of States (DOS) studies.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon steel is commonly available a cheap metal and is being used for the industrial developments because of its favorable mechanical properties. But, the metal is susceptible to the oxidation with water or acids (HCl, H₂SO₄, HNO₃) undergoing a surface corrosion; in fact, the above acids are being employed to clean the boilers and heat exchangers in the industries [1]. Notably, the carbon steel undergoes a corrosion severely in the cleaning of the boiler/ heating exchanger/transporting tubes by the HCl solution and it produces the metal oxides on the surface of the metal, dissolving slowly into the medium. Thus, the corrosion inhibition is a challenging hump to sustain the industrial development as it has involved a huge cost for the frequent reparation of the vessels, re-structuring of the tube lines and etc.[2,3]. So, the researchers

have been focusing in a way to slow down corrosion process for the steel, particularly, the coating of the metal surface by using suitable organic molecules that can resist the oxidation. The principal challenge is the searching of suitable inhibitor that gives cathodic or anodic metal corrosion inhibition with low cost. There are some specific chemical and physical characteristics for the metal inhibitor as described in literature [4,5]. For example, the organic molecule which contains heteroatoms in the molecular structure, has exhibited an efficient corrosion inhibitor. Several corrosion inhibitors of imidazoles and benzimidazoles have been proposed for the surface coating since the heteroatoms can support the chemical/physical bonding with the metal [5–7] since heteroatoms like nitrogen, oxygen can donate electrons to the metal surface forming a chemical bond to adhere on the surface [8–12].

Ionic liquid (IL) is a fascinating material because of its low vapor pressure, low volatility, high thermal stability, high ionic conductivity and non-flammable [13–16]. Generally, IL, organic molten salts can be used as effective green solvents [17–19]. Thus, IL are

* Corresponding author.

E-mail address: pandiyan@unam.mx (P. Thangarasu).

actively contemplated for diverse applications like (i) electrolyte [20–22], (ii) surfactant material [23], (iii) catalyst [24,25], (iv) membrane for separation and purification [26,27], (v) adsorb material [28], (vi) membrane modification supporting material [29], (vii) gel usage [30–33], and (viii) solvent [34–36]. In particular, if the IL is employed as an electrolyte in high temperature batteries, it can prevent effectively the crystallization of metal ions. So, in the fabrication of new electrodes, IL can influence the sensitivity of electrode for biochemical molecule detection since IL contains special characteristic of high surface area, efficient electrical conductivity, high current density for the electrode convelescing process. The electrochemical detection was improved for benserazide or levodopa if the electrode having CPE/nMBZBr/NiO-NPs (nMBZBr = n-methyl-3-butylimidazolium bromide) [37]; while for the detection of epinine, the electrode of CPE/CuO-NPs/HMIPF₆ (HMIPF₆ = n-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) [38] was manifested a good sensitivity, and for sensing of *tert*-butylhydroxyanisole, the electrode of CPE/MgO-NPs/M3BIBr (M3BIBr = n-methyl-3-butylimidazolium bromide) [39] was efficiently employed.

Certainly, there are some environmental concerns for the usage of IL which exhibits high stability, strong ionic nature, and non-biodegradable by microorganisms [40,41]. So, to offset the hazard/toxicity, the cation and anion which presents in the IL play suitably to reduce those properties, despite, the aliphatic chain increment in imidazole or benzimidazole ring could modify the physical, chemical and biological properties. The toxicity of IL can be suitably diminished by choosing correctly the cation, as well as the selecting of suitable alkyl chain length attached to aromatic ring presenting in IL [42–44]. The nature of cation/anions (acidity/basicity) can change the above properties of the IL as it was used as hydrogel electrolyte in supercapacitor applications [45]. Remarkably, the toxicity was reduced when the carbon chain attached to aromatic ring was decreased [14,46–48]. Previously, the cations such as imidazolium, pyridinium and pyrrolidinium [14,49–51] or anions like (trifluoromethanesulfonate, hexafluorophosphate, tetrafluoroborate and bis(trifluoromethane-sulphonyl)imide) [52,53] were effectively modified the physicochemical behavior of imidazolium-based ionic liquids (IL). So, the larger size of cations or anions is increased the adsorption character of IL because of appropriate van der Waals forces [54] showing that both negative and positive charges in IL could improve its adsorption nature metallic surface [55,56]. In addition, benzimidazole and benzimidazolium are used as metal free catalysts and hydrophobic coating material [57–60]; similarly 2,6-bis(benzimidazole-2'-yl) pyridine, 1H-benzimidazol-2-thiopyran, 1H-benzimidazol-2-thiopyran dodecane [61–63], 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide, 3-(4-chlorobenzoylmethyl)-1-methylbenzimidazolium bromide, 2-benzyl-1-butyl-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1H-benzimidazolium chloride [4,64,65] have showed a strong adsorption stability for the metal surfaces observing a synergistic effect in the corrosion inhibition [66]. These are the reasons why the present work deals with the use of IL as an efficient corrosion inhibitor for the iron steel despite its amplified water permeability where the range of electrochemical potential window can be increased. Moreover, benzimidazole based IL as a corrosion inhibitor can alter the electronic properties giving a good stability for the corrosion inhibition. The benzimidazole based ionic liquid (IL) was synthesized as reported previously [67] and studied its corrosion inhibitor on AISI 1018 carbon steel in an acid medium. The electrochemical polarization and impedance spectroscopy studies were carried out carefully to determine the performance of IL as an efficient corrosion inhibitor. The results were analyzed and corroborated with its theoretical studies such as NTOs, *Electron density contour*, molecular orbital for the interaction of IL with metal.

2. Experimental details

2.1. *N,N'*-bis(carboxylic methyl) benzimidazolium cation (IL)

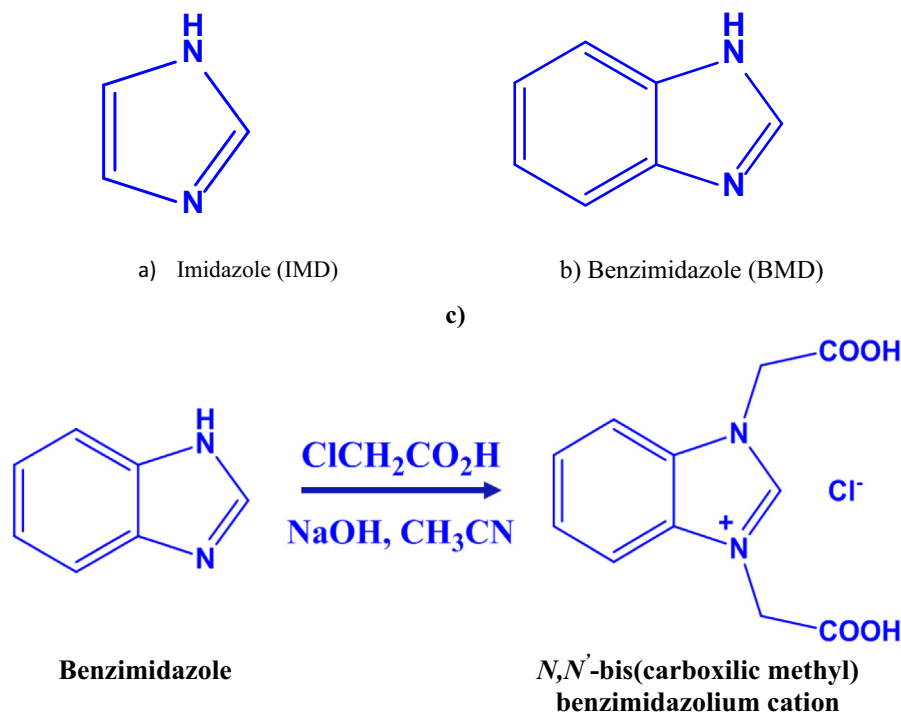
The synthesis of benzimidazole based ionic liquid was followed as reported elsewhere [68,69], and the characterization spectral data are agreed with the reported work [67,68]. Typically, benzimidazole (118 mg, 1.0 mmol) and chloroacetic acid (276 mg, 2.0 mmol) were completely dissolved in dry acetonitrile, mixing completely to which NaOH was added to adjust pH to 8. The resulting mixture was refluxed for 5 h, and after the completion of the reaction, it was cooled to room temperature and the pH of the solution was lowered to 2.0–3.0. A white solid obtained was characterized as reported (Scheme 1). IR spectra: $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (carboxylic group), broad band 3500 cm^{-1} (–OH stretching vibration from –COOH); 1690 cm^{-1} (–C = O). ¹H NMR 400 MHz, (DMSO *d*₆/D₂O): δ (ppm) 10.04 (s, 1H), 8.45–8.40 (m, 2H, Ar–H), 8.30–8.20 (m, 2H, Ar–H), 5.77 (s, 4H, CH₂); ¹³C NMR 100 MHz (DMSO *d*₆/D₂O): δ 48.8, 113.8, 127.4, 131.6, 143.7, 168.4. Mass spectra: *m/z* = 237.1 (benzimidazolium cations).

2.2. Electrochemical details

The electrochemical corrosion inhibition studies were performed in an electrochemical cell (1.0 L) where a flat carbon steel was considered as a working electrode (WE, AISI 1018, exposure area: 0.16 cm²). Other two electrodes are counter electrodes (CE, graphite two rods) and reference calomel electrode (SCE). The working electrode was embedded with a cylindrical bar made epoxy resin, and then it was polished using 600-grit SiC paper, washing with distilled water and then ethanol before assembling it into the electrochemical cell. The whole electrochemical cell set up was connected to potentiostat/galvanostat (ACM Gill AC) which was controlled by a computer having a software supplied by ACM. The potentiodynamic polarization data were acquired and analyzed using EC-Lab V10.44 for, and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data obtained were analyzed by ACM- v4 software.

In the electrochemical cell, HCl (0.1 M) was used as corrosive medium as it oxidizes effectively the carbon steel electrode. The corrosion inhibition efficiency of IL was analyzed, and compared to that of imidazole (IMD) and benzimidazole (BMD) as corrosion inhibitors. Generally, the electrochemical solutions were purged by N₂ (99.95 %) for the deaeration for 30 min before performing the experiments to avoid the oxygen involvement in the study. The experimental data were collected at the open-circuit potential (*E*_{corr}) with respect to the reference electrode (SCE) at static conditions at room temperature. The scanning range (*E*_{corr} to – 0.25 V (SCE) for cathodic curves and to 0.45 V (SCE) for anodic branches) was considered. The sweeping potential rate was 10^{–3} V/s. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was measured in the peak-to-peak perturbation frequency from 0.1 Hz to 30,000 Hz with an applied potential of $\pm 0.01\text{ V}$. The electrochemical polarization or impedance spectroscopy studies were carried out at different concentrations of inhibitor; three independent experiments were performed for the consistency of the data. Potentiodynamic polarization curves (polarization currents Vs. potential) were used to draw the Tafel extrapolation and analyzed the electrochemical performance of the inhibitors.

Powder X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the electrodes before and after treatment with the corrosion medium as well as after the corrosion inhibition by IL. Similarly, Scanning electron microscopy (SEM equipped with Jeol-GSM 5900LV) was used to analyze the morphology of electrode and an Energy Dispersive X-ray spectrometer (EDS, micro analyzer resolution 61.0 eV, Cliff-



Scheme 1. a) IMD structure; b) BMD structure; c) Preparation of *N,N'*-bis(carboxylic methyl) benzimidazolium cation as IL.

Lorimer Ratio Thin Section) installed with the SEM instrument was employed to see the composition of elements on the electrode surface before and after the corrosion inhibition by IL.

2.3. Computational studies:

The structural optimization of DFT of IL and Fe_4 was performed and analyzed structural parameters using Gaussian 09 [70] at B3LYP [71,72] at 6-31G** with basis set [73–75]. The Fe_4 cluster was constructed and optimized by DFT using Gaussian 09 [70] at B3LYP [71,72] at 6-31G** with basis set [73–75] as reported in ref [76,77]. The cluster was subjected to interact with IL at different positions. The data were collected and analyzed as reported [78–80]. The electron density isosurface (contour 0.05 $e/\text{\AA}^3$) for $\text{Fe}_4\text{-IL}$ was studied B3LYP/6-31G** observing the behavior of HOMO and LUMO contour plots (isosurface value = 0.05 au) at gaseous state. Natural Transition Orbitals (NTOs): NTOs for $[\text{Fe}_4\text{-IL}]^+$ obtained using DFT at B3LYP / 6-31G** for the spin state of $S = 0$ in the ground state.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The EIS measurements were performed for IMD, BMD or IL in HCl (0.1 M) where carbon steel electrode was immersed. The experiments were carried out systematically at different concentrations (0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, and 5.0 mM), measuring the inhibition data at different times (20, 60, 100, 140 and 180 min.). The data were analyzed to get the Nyquist diagrams, showing that a very small semicircle loop was obtained for the electrode without inhibitors; however, the radius of the loop of semicircle is enlarged significantly for IMD and BMD; remarkably, the diameter of the loop was dramatically increased for IL as compared to other compounds showing that there is a considerable corrosion inhibition

by IL. The impedance depression of the semicircle describes the surface heterogeneity (metal–organic junction) at a micro-level caused by IMD, BMD or IL. The EIS, which was measured the alternative current at a specific frequency, describes the following information in the corrosion inhibition: (a) it estimates how much circuit resistance is being generated in the electrical current flow; especially, in the presence of IMD, BMD or IL; (b) it predicts the type of electrochemical reactions that are occurring on the electrode surface coverage; (c) the capacitance nature of double layer generated between electrolyte and electrode surface; (d) the electron transfer rate of reaction between electrode and inhibitor. So, the impedance was measured in terms of a magnitude Z_o , and a phase shift Φ as a Nyquist diagram (Fig. 1). Since the charge transfer is related to charge transient resistance associated with double-layer capacitance of the electrode, IMD, BMD or IL in the HCl medium to preserve the electrode surface from corrosiveness. Thus, the electrochemical system yields one time constant corresponding to one semicircle of depressed capacitive loop without observing other trace of inductive loop (Fig. 1). This suggests that the rate of corrosion on the electrode has been controlled effectively by the inhibitor adsorption. This means that the nitrogen atoms presenting in the compounds donate the lone pair electrons to the metal surface, as a result, the charge-transfer process has been enhanced increasing the diameter of the impedance loop. Evidently, the concentration of IMD, BMD or IL is increased in the medium, the electrochemical nature and character of semicircle is dramatically changed in such a way to get a high homogeneity coating on the metal surface through forming a thin organic-inhibitor layer, showing that the frequency dispersion is associated with mass transport resistant. To understand the electrode/electrolyte interface, the charge transfer resistance (R_{ct}), constant phase element (CPE), degree of roughness (n) and the Warburg impedance (W_o) were obtained (Table 1 and Fig. 1). In the Nyquist diagrams, a linear tendency was seen between 0 and 600 ($Z \text{ ohm. cm}^2$) and from 0 to 400 ($Z \text{ ohm.cm}^2$) for IL; moreover, the values were slightly dropped down around the frequency of 800 to 1000,

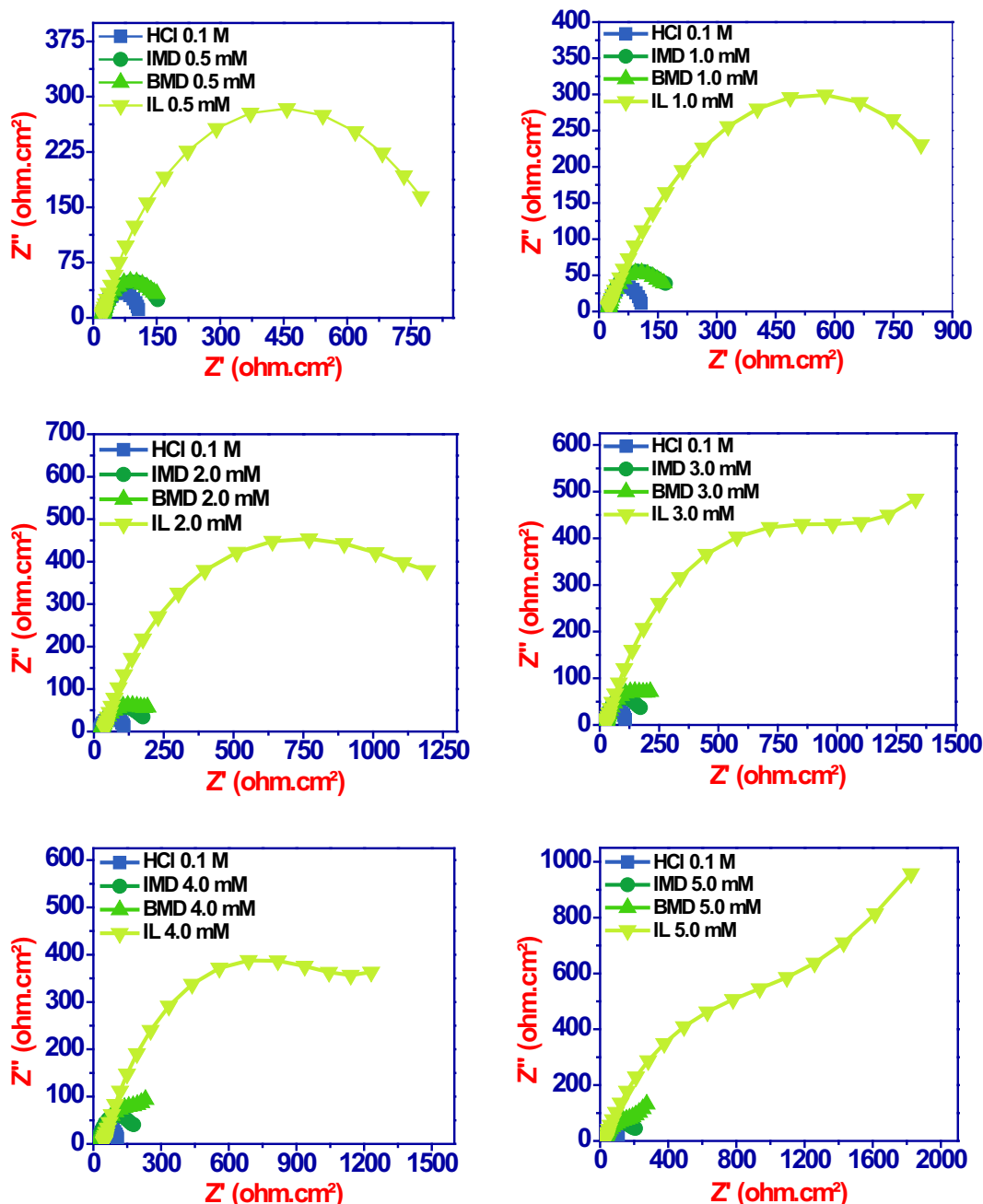


Fig. 1. Impedance behavior of IMD, BMD or IL on carbon steel electrode in HCl (0.1 M) treating 180 min.

then claimed to 2000. This shows that there are two types of electrochemical process for the IL, suggesting that the shape and diameter of the semicircle (center below the real axis) are increased significantly as the Warburg impedance was depressed at high frequency (HF) in the high concentrations. This means that the semicircle was highly magnified yielding a long straight line to result a huge semicircle having a greater diameter distance. The diameter of the curves was further enlarged with the increasing concentration of IL with respect to the reaction time. Therefore, in the HF, the semicircle is highly associated to the charge transfer resistance and double layer capacitance. In contrast, it appears that a straight line obtained in the low frequency range (LF) is related to the Warburg impedance, attributing the diffusion of dissolved oxygen to the metal surface. While for other compounds, the linearity was around 0–50 $\Omega \text{ cm}^2$ although the shape of the impedance semicir-

cle for IMD was almost similar to the blank curves (HCl 0.1 M) (Fig. 1), indicating that the presence of IMD in the medium does not change the electrochemical characteristics of impedance, possibly, due to the dissolution of the IMD molecular film into the solution (Fig. 1).

According to the data (Table 1), the resistance of the solution (R_{sol} , 20 $\Omega\text{-cm}^2$) obtained for the blank (without inhibitors) was increased to 23.54 $\Omega\text{-cm}^2$ for IMD, 23.6 for BMD and 28.43 $\Omega\text{-cm}^2$ for IL. For example, R_{ct} for IL (0.5 mM) was 831.1 $\Omega\text{-cm}^2$, reaching a maximum of 1347 $\Omega\text{-cm}^2$ for 5 mM after treating 180 min and the values are much greater than that observed for IMD (134.8 $\Omega\text{-cm}^2$) and BMD (127.2 $\Omega\text{-cm}^2$). This is consistent with the width of the semicircle corresponding to the charge transfer resistance (R_{ct}) which is increased significantly in the presence of IL, observing that there is no drastic change in the corrosion

Table 1
Electrochemical impedance data for IMD, BMD and IL in HCl (0.1 M).

System	Conc. (mM)	R_s (Ω cm ²)	CPE (F/cm ²)	H	R_{ct} (Ω cm ²)	τ (s)	η (%)
HCl	0.1 M	20.54	3.86E-04	0.8191	93.77	0.036	–
IMD	0.5	25.04	3.01E-04	0.7925	134.8	0.041	30.44
	1.0	23.15	2.27E-04	0.811	142.4	0.032	34.15
	2.0	28.37	2.45E-04	0.8091	150.0	0.037	37.49
	3.0	22.43	2.21E-04	0.8206	147.2	0.033	36.30
	4.0	21.92	1.98E-04	0.8287	151.3	0.030	38.02
	5.0	23.54	1.71E-04	0.7819	178.5	0.031	47.47
BMD	0.5	20.63	2.53E-04	0.8089	127.2	0.032	26.28
	1.0	23.03	2.72E-04	0.7895	142.2	0.039	34.06
	2.0	24.5	2.68E-04	0.7573	163.3	0.044	42.58
	3.0	25.82	2.37E-04	0.7791	177.9	0.042	47.29
	4.0	24.74	2.12E-04	0.7694	182.1	0.039	48.51
	5.0	23.6	1.41E-04	0.7269	178.2	0.025	47.38
IL	0.5	22.01	6.63E-04	0.7546	831.1	0.551	88.72
	1.0	21.12	1.38E-04	0.6387	1140	0.157	91.77
	2.0	37.12	4.70E-05	0.7618	1236	0.058	92.41
	3.0	26.39	1.75E-04	0.7043	1200	0.210	92.19
	4.0	26.26	1.92E-04	0.6603	1539	0.296	93.91
	5.0	28.43	1.21E-04	0.6858	1347	0.163	93.04

inhibition behavior in forming the inhibitor protective layer on the metal surface. This suggests that the diffusion process is powerfully retarded by IL because of its cationic nature having with long alkyl carboxylic chains, influencing the charge transfer in the corrosion process.

A viable equivalent circuit was drawn for the impedance behavior (Fig. 2), establishing the resistance of the solution (R_{sol}) that can be measured at intersection of the semicircle in the real plane Z' at high frequencies. The EC-Lab software (V10.44) was used to determine the R_{ct} value, simulating the equivalent circuit system. As expected, a greater R_{ct} value for IL was resulted as compared to the other compounds since it is associated with the decrease of CPE (Table 1). Because the local dielectric constant is relied on the thickness of the electrical double layer that generated between electrode and the inhibitor. The double layer capacitance is being varied dependence on the compounds adsorption. The diffusion behavior of all the compounds including IL is clearly observed as shown the Warburg impedance (W) parameters (Table 1) which represent the degree of inhomogeneity (n).

The electrical equivalent circuit was drawn for the performance of IMD, BMD and IL, exhibiting only a single capacitive semicircle which represents one time constant (τ) equivalent to the Randles circuit. The circuit has been composed of two resistances (R_s = electrolyte solution resistance and R_{ct} = charge transfer resistance), one constant phase element (CPE) and one Warburg impedance (W_o) which originated from the electrochemical double layer (Fig. 2). The CPE is associated with the characteristic of electrochemical interface of the metal corresponding to the electrolyte solution resistance (R_s) and the charge transfer resistance (R_{ct}). This means that an electrical double layer from the interface formed between an electrode and electrolyte can act as a capacitor. The capacitance value of double layer can be varied depending upon many variables

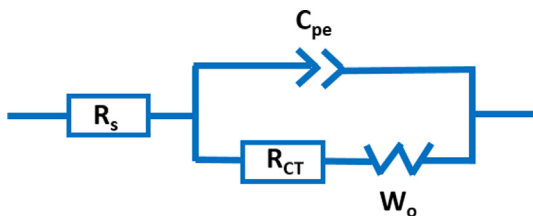


Fig. 2. Electrical equivalent circuit considering one constant phase element (CPE) for the corrosion inhibition.

such as electrode potential, temperature, ion concentrations, ion types, electrode roughness, and adsorption impurity, etc.

In the study, after analyzing the data, there is a good agreement between the capacitance and the time constant as the former was decreased with the increasing of the latter, determining the amount of substance reacted electrochemically in a unit time. So, the observed charge transfer resistance was increased with the increasing of the concentration of inhibitor (Table 1). Thus, there is a relationship between the capacitance and the time constant and it was derived by measuring the amount of IMD, BMD or IL reacted on the metal surface in a unit time using the CPE. This is consistent with the proportionality factor (Q) (CPE of electrical double layer) which was decreased when the concentration of IMD, BMD or IL was increased, reducing the capacitance of the charge-transfer resistance.

$$\frac{1}{Z_{(cpe)}} = Q(j\omega)^n \quad (1)$$

$$Q = \frac{\tau^n}{Rp} \quad (2)$$

$$C = (QRp^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

The above equations represent the factors such as surface irregularity (n), angular frequency (ω), proportionality factor (Q), impedance of CPE (Z_{cpe}); $j = (-1)^{1/2}$. The time constant (τ) is related to the double layer capacitance (C), associating with one CPE and polarization resistance (R_p).

It is known that the electrode surface irregularity of the metal (corrosion) is caused by HCl and the surface homogeneity (n , corrosion inhibition by inhibitor) can be improved if the ligand covers the metal surface effectively. If the surface of electrode is homogeneously plane because of corrosion inhibition, then the value (n) is nearly to 1.0. After considering the capacitor value (C) of CPE and the time constant (τ), the regular surface can be estimated. The capacitance was reduced to 1.21×10^{-4} F/cm² from 3.86×10^{-4} F/cm² (0.0 mM, without inhibitor) in the presence of inhibitor (IL, 5.0 mM). The double layer capacitance which is equivalent to an electrical capacitor in the sense of functionality representing the constant phase element (CPE), is inversely proportional to the time constant of the capacitor (τ). Thus, the capacitance of inhibitor IL decreases significantly to 1.21×10^{-4} F/cm² with the increase of the

τ value (0.163 s at 5.0 mM), consisting with the order: IMD < BMD < IL.

The concentration of the inhibitor plays an important role for the metal surface protection, observing the increasing efficiency of corrosion inhibition since the corrosion current was increased with the decreasing of R_{ct} value. The degree of the electrode surface coverage by inhibitor as follows:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inhi)}}{i_{corr}} \quad (4)$$

$$\%E = \theta \times 100 \quad (5)$$

The corrosion rates (i_{corr} , without inhibitor) and ($i_{corr(inhi)}$ with inhibitor) are related to the coating degree of inhibitor over the metallic surface (θ). Certainly, there are several steps before forming a IL-film on the electrode surface because water molecules can interact with Fe to form these products FeOH, FeOOH, FeCl that must be replaced by IL. So, IL should first replace water molecules or Cl^- ions or other products from the metal surface by a substitution reaction. This means, IL should have a strong ligand character than the H_2O , OH^- , Cl^- . The spectrochemical and nephelauxetic effect series describe a classification of strong to weak ligands, predicting benzimidazole or imidazole as strong ligand compared to H_2O , OH^- , Cl^- . This means that IL can donate its nitrogen or/and aromatic π electron to the metal, involving back bonding to form a strong covalent bond with the metal. The rate of adsorption depends on many factors such as electro-negativity of heteroatoms, π -electrons of aromatic ring, and the nature of metal surface etc.

The corrosion inhibition efficiency of several imidazole and benzimidazole derivatives are summarized in Table 2 which shows IL exhibits a greater corrosion inhibition as compared to other imidazole or benzimidazole derivatives. Likewise, we have collected the trend of research papers in last 5 years (Fig. 3) showing that the usage of ionic liquid in corrosion inhibition is turned to be a competitive.

The characteristic of IL adsorption on the surface was analyzed by the Langmuir isotherm using Eq. (6) by plotting C_{inh}/θ vs. C_{inh} (Fig. 4) which has resulted a straight line with the slope of nearly 1.0. This illustrates that IL adsorbs effectively on the metallic surface as a single layer (inhibitor film), covering the surface area. The thickness and stability of film were also analyzed using the Gibbs free energy (ΔG_{ads}^0), and K_{ads} data obtained from the Langmuir plot (see Table S1).

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (6)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (7)$$

The above equation relates (ΔG_{ads}^0) with K_{ads} at absolute temperature (T). R = universal gas constant and 55.5 mol/dm = concentration of water constant.

Since the adsorption of IL on metal is the spontaneous process because of its strong ligand character than OH^- , Cl^- and H_2O , the plot has yielded a negative ΔG_{ads}^0 , with K_{ads} . For example, the plot gives ΔG_{ads}^0 -9.75 for IMD < -9.88 for BMD < -18.27 kJ/mol for IL, and K_{ads} 1.01 < 1.06 < 33.67 for IMD, BMD and IL, respectively. It suggests the existence of a strong chemisorption bond between of IL with the metal since the ΔG value is greater than -20.0 kJ/mol.

3.2. Electrochemical polarizations

The polarization currents obtained were plotted against potential, and extrapolated to obtain the Tafel plots determining the cathodic and anodic Tafel slopes (β_a , β_c (mV/dec)). The following

parameters such as E_{corr} (mV), I_{corr} (A/cm²) and q values were estimated. The corrosion currents generated from the electrode immersed in corrosive medium (HCl, 0.1 M) were used to calculate the corrosion inhibition efficiency (η) of IMD, BMD or IL using Eq. (8) (Fig. 5, Table 3). A significant decrease in the polarization current was seen if the inhibitors were presented in the medium, showing that both anodic and cathodic reactions have been slow-downed in the presence of the inhibitors.

$$\eta = \frac{i_{corro} - i_{corr}}{i_{corro}} \times 100\% \quad (8)$$

i_{corro} = current intensities without inhibitor; i_{corr} = current intensities with inhibitor.

Thus, the corrosion process on the electrode surface was considerably inhibited by the presence of IMD, BMD or IL, correlating the corrosion inhibition with the concentration significantly. The slope of Tafel lines is nearly constant as seen in the E_{corr} data, suggesting the generation of H_2 molecules at the electrode as anticipated ($M + HCl \rightarrow M^{n+} + H_2 + Cl^-$, corrosion process) because of the corrosion; however, the reduction of H^+ ion has been effectively prevented by IMD, BMD or IL because nitrogen atoms whose free electrons can be donated to iron making a bond (metal-ligand) and formed an organic layer on the surface, as a result, a decrease of the dissolution of the iron particles is observed. For instance, the current density (3.875×10^{-3} A/cm²) that resulted from the blank was reduced to 1.95×10^{-5} A/cm² for IL (5.0 mM). After analyzing the polarization data, it was seen that IL exhibited the corrosion inhibition greatly as IMD (~50%) < BMD (~80%) < IL (~95%).

3.3. XRD analysis

X-ray diffraction analysis was used to determine the formation of the IL film on steel in HCl and compared with IMD and BMD (Fig. S1). In the absence of inhibitors, the iron oxide generation over the surface of the steel because of the HCl corrosion was seen in the XRD pattern (see Fig. 6), and it has been characterized at $2\theta = 35.5^\circ, 59.9^\circ, 71.7^\circ$ corresponding to the iron oxides (Fe_2O_3 and FeOOH). Likewise, in all samples it can observing that the peaks at $2\theta = 44.6^\circ$ (1 1 0), 64.7° (2 0 0) and 82.4° (2 1 1) coinciding with the standard Fe patterns (JCPDS: 01-1262). However, after the IL treatment on the steel electrode, immersing it in the solution containing IL (5.0 mM), the disappearance of those iron oxides (Fe_2O_3 and FeOOH) was observed. It shows the formation of the protective film on the metal surface in the presence of IL.

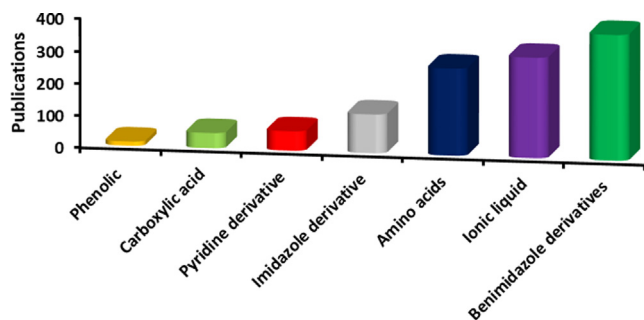
3.4. Scanning electron microscopy (SEM)

SEM images were used to analyze the surface of the working electrode by scanning it in the different spots before and after treatment of IL (Fig. 7). When the steel electrode exposed to HCl (0.1 M) for 180 min without inhibitor, we could observe a severe damage on the metal surface, appearing several dense holes (Fig. 7a). However, there is a clear rehabilitation for the damaged surface becoming a smoother surface by the presence of IL, BMD, or IMD (see Fig. 7b, 7c, 7d). This observation is consistent with electrochemical data that the addition of IL to the corrosive medium covers smoothly the surface, and while for BMD and IMD, the coverage was not much smoother than IL (Fig. 7c and 7d). This is completely agreed with the EDS data that the percentage of Fe was improved from 60% to 87.3%. For example, the corrosion of carbon steel was occurred with HCl (0.1 M) for 180 min, the Fe percentage was 60.2% and after the IL treatment, the value was significantly improved to 87.3% (Fig. 8). The increasing Fe percentage was 76 < 80.5 < 87.3% for IMD < BMD < IL, respectively, seeing a significant decrease in the oxygen percentage.

Table 2

Comparison data of the corrosion inhibition of imidazole or benzimidazole derivatives and other IL for mild steel in acidic media.

Substrate	Medium	Inhibitor	Concentration of inhibitor	η_{EIS} (%)	Ref.	
C1018 steel alloy	1 M HCl	2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1-hexyl-1H-imidazole (ANAH-1)	2.0 mM	93.7	[81]	
		2-(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1-hexyl-1H-imidazole (ANAH-2)		94.8		
		2-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1-hexyl-1H-imidazole (ANAH-3)		95.7		
		2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-4,5-diphenyl-1-hexyl-1H-imidazole (ANAH-4)		95.2		
		2-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)-4,5-diphenyl-1-hexyl-1H-imidazole (ANAH-5)		95.9		
Mild steel	1 M HCl	Imidazole-based enzylic-dicationic ionic liquid labeled 1,4 -di [1' -methylene- 3'- methyl imidazolium bromide]- benzene (DMIBr2)	1.2 mM	83.0	[82]	
Mild steel	1 M HCl	Poly [3-butyl-1-vinylimidazoliumbromide] (PIL)	400 ppm	92.0	[6]	
Mild steel	1 M HCl	1-phenethyl-3-(3-phenoxypropyl)-1H-imidazol-3-ium bromide [Imid-3PE] Br	1.0 mM	95.8	[83]	
		1-phenethyl-3-(4-phenoxybutyl)-1H-imidazol-3-ium bromide [Imid-4PE] Br		96.7		
Mild steel	1 M HCl	3-hexadecyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium bromide [C ₁₆ M ₁ Im] [Br]	500 ppm	90.6	[84]	
Mild steel	1 M HCl	1-(2-aminoethyl)-1-dodecyl-2-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-ium chloride	2.0 mM	91.6	[85]	
		1-(2-aminoethyl)-1-dodecyl-2-(trifluoromethyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-ium chloride		95.0		
		3-Dodecyl-1,2-dimethyl-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (IL4)		200 ppm		92.8
Carbon steel	1 M HCl	1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate (BMIm)	4.0 mM	98.4	[87]	
AA 6061 alloy	1 M HCl	1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate (BMIm)	4.0 mM	98.4	[87]	
P110 steel	15% HCl	1-Decyl-3-methylimidazolium chloride (DMIC)	400 ppm	64.3	[88]	
N80 steel	15% HCl	1-dodecyl-2,3-dimethylimidazolium chloride ((DDMIM)Cl)	1000 mM	96.5	[89]	
		1-benzyl-3-dodecyl-2-methylimidazol-1-ium chloride ([BDMIM]Cl)		100 mM		98.4
Carbon steel	0.5 M HCl	1,1'-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(3-(carboxymethyl)-1H-imidazol-3-ium) chloride	1.0 mM	94.8	[90]	
		1,1'-(1,4-phenylenebis(methylene))bis(3-(carboxymethyl)-1H-imidazol-3-ium) chloride with KI		1:1 mM		96.2
		(3-(2-ethoxymethyl)-1-octyl-1H-imidazol-3-ium chloride		120 ppm		86.4
201 SS	2 M HCl	1-decyl-3-(2-ethoxymethyl)-1H-imidazol-3-ium chloride	30 mM	93.7	[92]	
		1-dodecyl-3-(2-ethoxymethyl)-1H-imidazol-3-ium chloride)		95.4		
		Ureido substituted imidazolium bromides (M-8)		98.2		
A3 steel	5 M HCl	Ureido substituted imidazolium bromides (M-12)	30 mM	98.1	[92]	
		Ureido substituted imidazolium bromides (M-16)		99.3		
		1-allyl-3-octylimidazolium bromide ([AOIM]Br)		5.0 mM		98.2
Copper	0.5 M H ₂ SO ₄	1-propyl-3-methylimidazolium bromide ([PrMIm]Br)	10 mM	86.4	[93]	
Mild steel	0.5 M H ₂ SO ₄	1-aminopropyl-3-methylimidazolium bromide ([APMIm]Br)	10 mM	60.4		
Mild steel	0.5 M H ₂ SO ₄	1,4-bis(3-methylimidazolium-1-yl)butane dibromide ([BMImB]Br ₂)	10 mM	91.0	[94]	
		3-(4-fluorobenzyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium bromide [FBMIm]Br		99.5		
API 5L x52 steel	0.5 M H ₂ SO ₄	1-ethyl-3- methylimidazolium thiocyanate (EMIM) ⁺ (SCN) ⁻	75 mM	82.3	[95]	
Steel rebars	Cement pore solution	1-Decyl-2-methyl-3-(benzyl) -1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate	100 ppm	91.2	[96]	
Mild steel	Carbon dioxide-saturated NaCl solution at pH 3.8 and 6.8	1-decyl-3-methylimidazolium chloride (DMICL)	2.0 mM	98.5	[9]	
				92.5		
Carbon steel	0.3 M NaCl saturated Ca(OH) ₂	1-butyl-3-(carboxymethyl)-1H-imidazol-3-ium chloride	10 mM	85.1	[97]	
		1-butyl-3-(2-hydroxyethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide		88.9		
		3-benzyl-1-butyl-1H-imidazol-3-ium chloride		82.3		
Carbon steel	0.1 M HCl	Benzimidazolium di-acid as IL	0.5 mM	88.7	This work	
				1.0 mM		91.8
				2.0 mM		92.4
				3.0 mM		92.2
				4.0 mM		93.9
		5.0 mM	93.0			

**Fig. 3.** The trend of corrosion inhibition research in last 5 years for different type compounds.

3.5. DFT analysis

The structural and electronic properties of IL were analyzed to show how the IL-structure is so opted for the metal surface adsorption. If the IL molecule is presented in the HCl, the protonation of the structure is highly possible; so, the structural optimization of IL and its protonated structure was performed. The results show the formation of a localized double bond through the sp^2 hybridization at the C11 observing a single bond N2-C11 (1.420 Å), N1-C11 (1.411 Å) and the typical sp^3 hybridization is presented at C8 and C10 or other bonds C7-C8/C9-C10 (1.529–1.542 Å) (Table S1 and Fig. S2). The geometrical parameters are almost similar for those reported for 2-aminomethylbenzimidazole and tris(benzimida

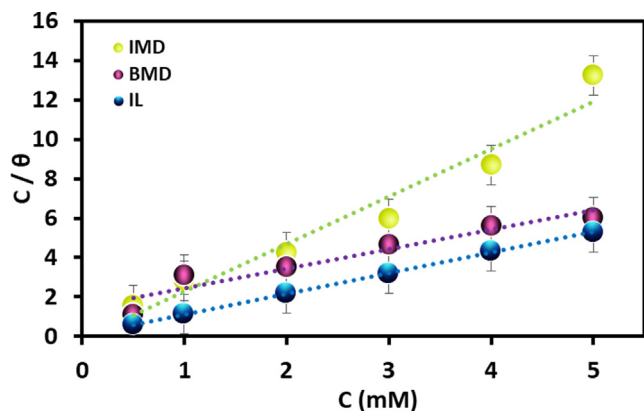


Fig. 4. Langmuir adsorption isotherms for IMD, BMD and IL in HCl (0.1 M).

zole-2-ylmethyl)amine. For IL, after the protonation at nitrogen (N2 or N1), a stable structure was obtained, resulting the energy difference ($5.688 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) between ILsN2H^+ and ILsN1H^+ . The delocalized region (N1 = C11-N2) was detected when the protonation is occurred at N1, giving a symmetrical structure (planarity geometry) as compared to its neutral form. This indicates that the protonated structure exhibits a greater adsorption towards the metal surface. The double protonation of IL, the N2-C11 bond has been broken since the proton addition was preferred at oxygen of IL rather than the benzimidazole nitrogen (Fig. 9).

For the above systems, Mulliken charges were also analyzed (Table S3), revealing that the hetero atoms like N1 and N2, and

O1 and O3 attached have an excess electron density and can act as nucleophiles: N1 (-0.542 electron), N2 (-0.537 electron) and O1 (-0.461 electron, O3 (-0.473 electron). This agrees with the electrostatic potential map (Fig. 9) in which the excess electron densities were appeared over the oxygen atom [(O3) -0.473 electron, suggesting the carboxylate coordination with metal than tertiary nitrogen attached to methyl group. The carbon (C11) localized between nitrogens (N1 and N2) exhibits a positive charge density (0.178 for IL) since the double bond (C11 = N1) is involved in the delocalization through the overlapping of σ orbital with the p orbital of N1; as a result delocalization region is seen for N1 = C11-N2 (imidazoline).

So, in the protonated structures, especially at benzimidazole, the delocalization region (N1 = C11-N2) gives up its electron density (C2-N1) to metal making the adsorption. This observation was supported by the molecular orbitals where the IL-HOMO overlaps effectively with the metal LUMO involving a chemisorption yielding a low overall energy (0.041 eV) for between the orbitals (HOMO and HOMO-1) (Table 4, Fig S3), and the energy difference is further decreased if IL was protonated, showing that the protonated structures are more suitable for the metal adsorption than non-protonated structures.

The Fe_4 cluster was constructed and then optimized by DFT using Gaussian 09 [70] at B3LYP [71,72] at 6-31G** with basis set [73-75] as reported [76,77]. The cluster was allowed to interact with IL at different positions, and the observed data were analyzed, agreeing with those reported [78-80]. For $[\text{Fe}_4\text{-IL}]$, the existence of a bond between tertiary N_{bzim} (IL) and Fe atom (Fig. S4) was established through the molecular orbital analysis where IL overlaps effectively with the Fe_4 cluster, implying that the interaction is

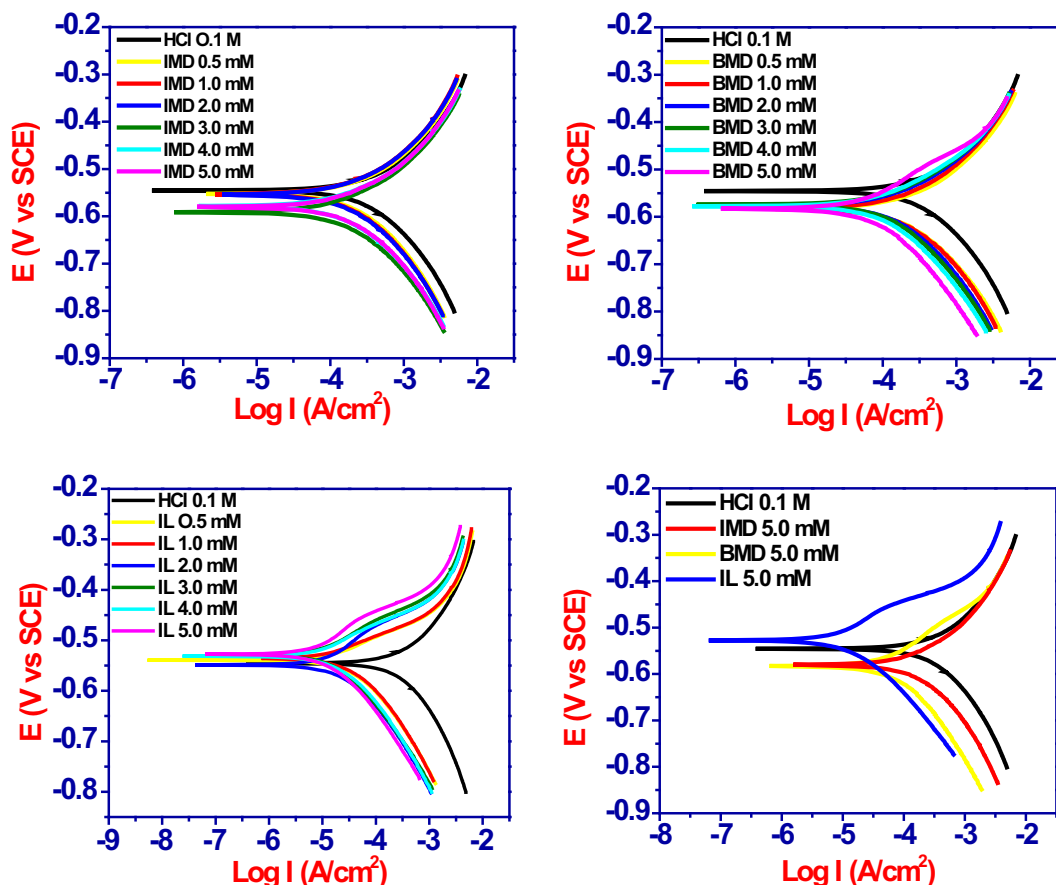


Fig. 5. Tafel polarization curves of carbon steel immersed in HCl (0.1 M) at different concentrations of IMD, BMD and IL.

Table 3
Electrochemical polarization data for IMD, BMD and IL in HCl (0.1 M).

System	Conc. (mM)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ω)	η (%)	
HCl	0.1 M	-0.55	3.87×10^{-4}	160.90	211.00	61.09	-	
	IMD	0.5	-0.55	2.64×10^{-4}	146.60	206.70	44.33	31.82
		1.0	-0.55	2.50×10^{-4}	150.70	208.10	41.16	35.49
		2.0	-0.55	2.06×10^{-4}	135.40	183.90	37.94	46.95
		3.0	-0.59	1.93×10^{-4}	140.70	177.50	35.39	50.19
		4.0	-0.58	2.09×10^{-4}	141.80	188.00	37.29	45.95
BMD	5.0	-0.58	2.41×10^{-4}	156.70	201.70	39.35	37.77	
	0.5	-0.58	2.15×10^{-4}	128.20	177.60	41.63	44.43	
	1.0	-0.58	2.63×10^{-4}	160.50	207.40	41.87	32.08	
	2.0	-0.58	1.69×10^{-4}	127.80	188.40	31.88	56.47	
	3.0	-0.57	1.38×10^{-4}	117.40	184.20	27.71	64.37	
IL	4.0	-0.58	1.11×10^{-4}	111.80	176.10	23.43	71.28	
	5.0	-0.58	6.61×10^{-5}	105.80	151.60	15.27	82.94	
	0.5	-0.54	4.74×10^{-5}	76.00	160.80	13.21	87.78	
	1.0	-0.54	4.72×10^{-5}	73.10	162.50	13.48	87.81	
	2.0	-0.55	2.96×10^{-5}	91.50	151.70	7.47	92.36	
	3.0	-0.53	2.06×10^{-5}	79.60	143.60	5.80	94.68	
	4.0	-0.53	3.00×10^{-5}	85.00	163.70	7.73	92.25	
	5.0	-0.53	1.95×10^{-5}	85.90	157.00	5.06	94.97	

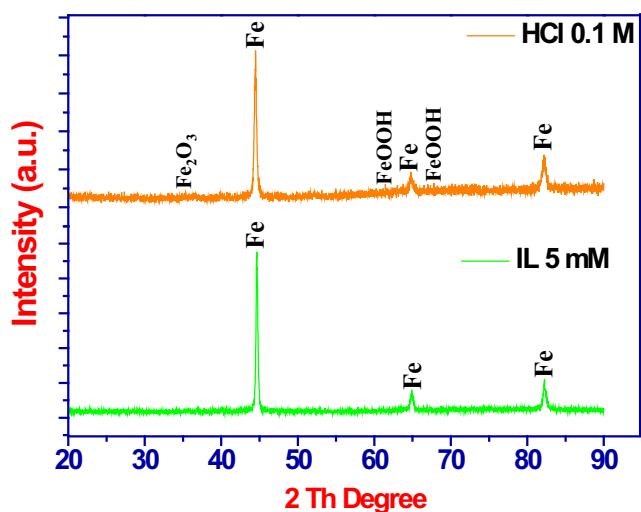


Fig. 6. XRD spectrum of steel corrosion in the absence and presence of IL 5.0 mM.

being controlled by the orbital orientation. For instance, if IL interacts with Fe_4 at tetrahedral or planar position (Fig. S4), a weaker interaction was resulted as compared to its contact at parallel surface position. For [IL- Fe_4], the planar surface of Fe atoms interacts strongly with IL through N_{bzim} , C and O atoms, as a result, the shortest bond distances were observed for $\text{Fe}_2\text{-}N_{\text{bzim}}$ (1.835–1.958 Å), $\text{Fe}_1\text{-}O_4$ (2.004 Å) and $\text{Fe}_3\text{-}O_2$ (1.773 Å). However, for the tetrahedral surface, only two Fe atoms (Fe_2 and Fe_4) are involved for the interaction with IL (N_{bzim} , C and O), resulting the longer bond (2.256 Å) for $\text{Fe}_4\text{-}O_1$ and 2.690 Å for $\text{Fe}_2\text{-}N_2$. This is corroborating with the charge densities as well as potential electrostatic maps. The considerable increase of charge densities for $N_{1\text{bzim}}$ and $N_{2\text{bzim}}$ (-0.549 to -0.621 electrons), and -0.173 for C11, 0.109 for H3(C11) and -0.119 to -0.116 for $\text{Fe}(2)$ and 0.106 to -0.157 for Fe (4) were noted (see Suppl. Mat. Table S4, S5). The above observation is coherence with the binding energy (BE) determined for IL with Fe_4 [98], especially, for N_1 , N_2 , O_2 and O_4 with iron $\text{Fe}(2)$ and $\text{Fe}(4)$ in tetrahedral surface resulting to 7.38 kcal.mol⁻¹, and while for the planar position, the BE was 21.76 kcal.mol⁻¹ for $\text{Fe}(1)$ and $\text{Fe}(2)$. The DOS was determined for the adduct [Fe₄-IL] and observed the mixing of orbitals (N_{bzim} , C11 or O) with that of the *d* (Fe). The density of IL was plotted

for the interaction with the tetrahedral Fe_4 , generating a signal at the Fermi level of -5.0 eV, and it corresponds to *sp* hybrid orbital (Suppl. Mat. Fig. S5), agreeing neatly with the Mulliken charge density and the molecular orbitals (HOMO-LUMO) studies.

3.6. Molecular orbitals and DFT spectra

The IL interaction with Fe_4 surface (tetrahedral $\text{Fe}_4\text{-IL}$ or planar $\text{Fe}_4\text{-IL}$ surface) was studied and determined the frontier molecular orbital energy (eV), calculating the TD-DFT spectra to understand the level of orbital contribution. A clear overlapping of *d* orbital i.e. [Fe_4 , $dx^2 - y^2$] with those of *p* from IL was seen, resulting the orbitals like Highest Occupied Molecular Orbital - Lowest Unoccupied Molecular Orbital (HOMO-LUMO). For tetrahedral [Fe₄-IL] surface, MOs like HOMO to HOMO-X (X = 0–8) were observed; while for planar [Fe₄-IL], these HOMO to HOMO-X (X = 0–8) were established, forming the bond of $\text{Fe}_4\text{-IL}$ (see Fig. 10, Suppl. Mat. Table S5, Fig. S6–S8). The decrease of bond length for $\text{Fe}_1\text{-}N_1(\text{IL})$ is associated with the increase of bond angle of $\text{Fe}_1\text{-}N\text{-}C_{11}$, assisting the effective interaction. In contrast, a longer bond distance with respect to a small angle of $\text{Fe}_1\text{-}N_1\text{-}C_{11}$ was resulted for the interaction of IL with Fe_4 .

TD-DFT spectra were derived for the Fe_4 tetrahedral and planar surfaces at different functionals/base sets B3LYP/6–31 g* and BPW91/6–311 + g** (Table 5). For Fe-IL, the absorption bands obtained were the high-energy MLCT peaks, revealing the existence of a strong interaction between N_{bzim} or O diacid and the metal (Fe) (Table S6, Fig. 10 i and 10 ii, and Suppl. Mat. Fig. S6–S8). The electronic transitions are: HOMO-X to LUMO + Y (X = 0–8; Y = 0 + 9) for tetrahedral surface and HOMO-X to LUMO + Y (X = 0–8; Y = 0 + 7) for planar surface.

High energy band (543–626 nm) was assigned to the mixing of metal orbital (LUMO or LUMO + Y, Y = 0, 9) with the orbital (HOMOs) of the donor atoms at excited state. The peaks (896 nm, 911 nm) appearing for tetrahedral and planar surface show the coordination of nitrogen with the metal Fe_4 [1 1 1], consisting with the previous study[99].

3.7. Natural transition orbitals (NTOs) and electron density contour

NTOs for [Fe₄-IL]⁺ was calculated using DFT at B3LYP/6-31G** after considering the spin state of S = 0 at the ground state. The delocalization nature of bonding was detected, stabilizing the adduct formation of [Fe₄-IL]⁺ [100,101], following of which the

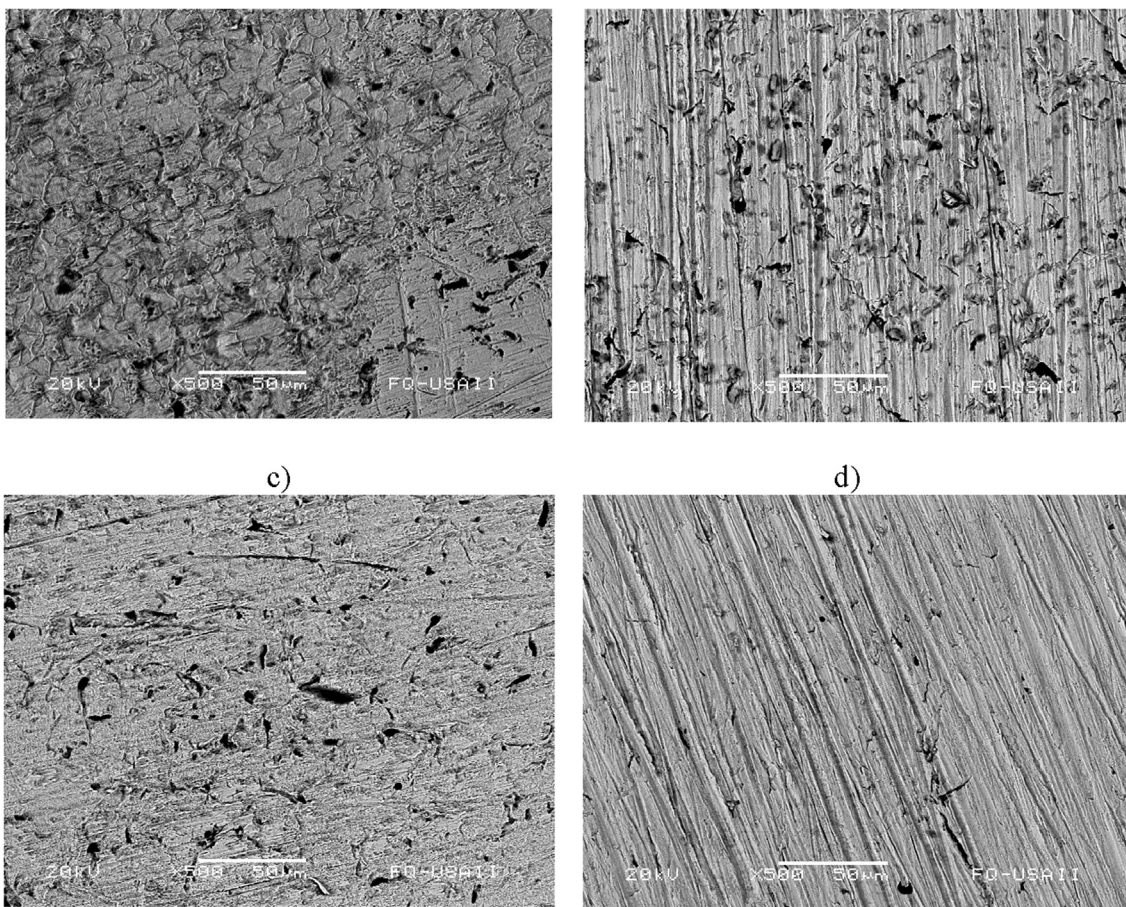


Fig. 7. SEM images of iron electrode surface: a) iron treated with HCl (0.1 M); b) iron + HCl + IMD; c) iron + HCl + BMD; d) iron + HCl + IL.

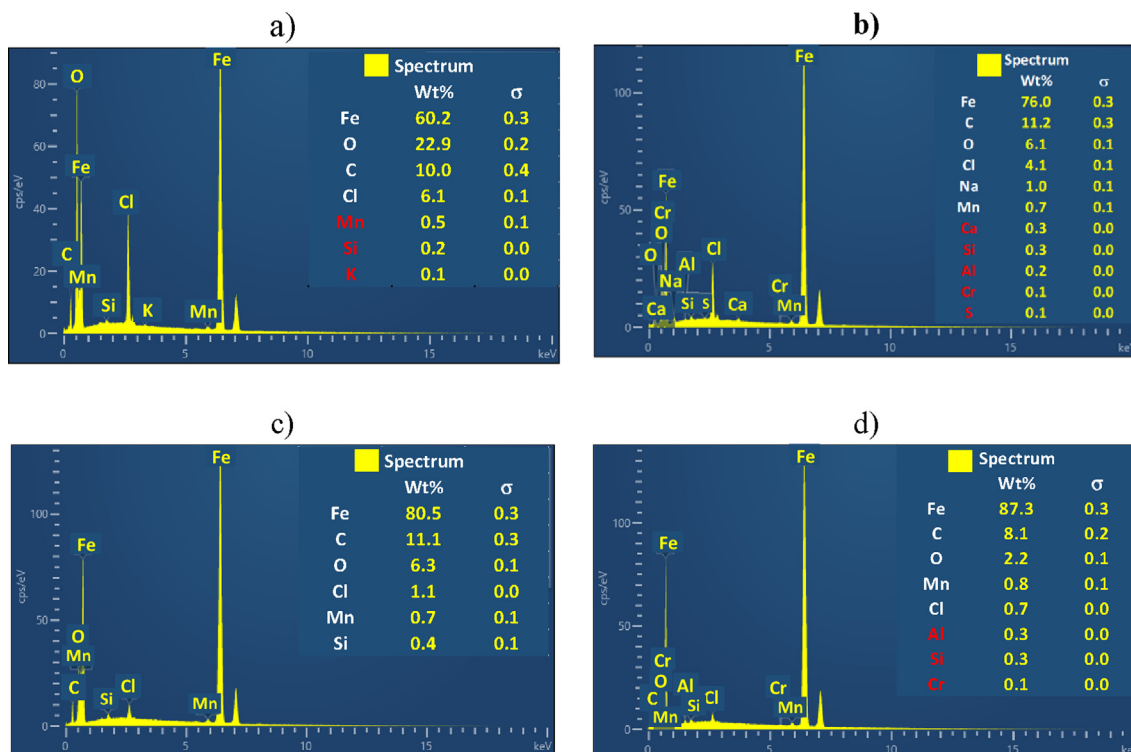


Fig. 8. EDS spectra: a) iron surface treated with HCl (0.1 M); b) iron surface + HCl + IMD. c) iron surface + HCl + BMD, and d) iron surface + HCl + IL.

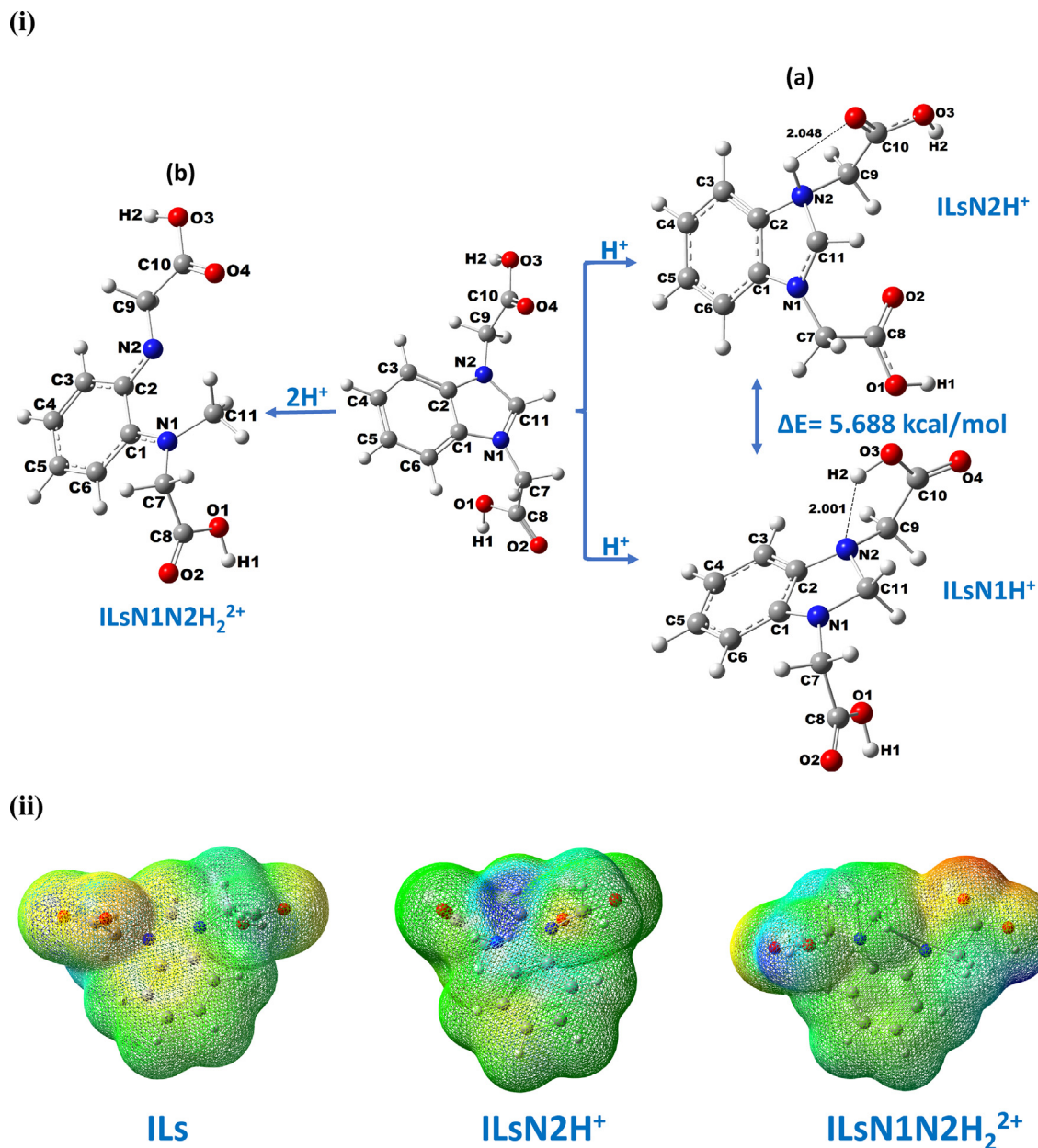


Fig. 9. (i) Optimized geometries of IL: Bond distances (Å) with B3LYP/6-31G^{**}: (a) first protonation (one H⁺); (b) second protonation (two H⁺) at gaseous state; (ii) Potential map of the IL at front and rear positions (red = high electron density; blue = deficiency of electron density).

Table 4

Electronic properties of IL and its protonated structures calculated by DFT at B3LYP/6-31G^{**}.

Functional	Compounds	Molecular Orbitals					
		HF	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	Hardness (η, eV)	Softness (σ, eV)
B3LYP/6-31G ^{**}	IL	-836.168	-5.985	-0.783	5.202	2.601	0.384
	ILN2H ⁺	-836.811	-4.892	-0.109	4.783	2.391	0.418
	ILN1 ⁺ H ⁺	-836.820	-5.388	-2.745	1.359	0.680	1.472
	ILN1N2H ₂ ²⁺	-837.377	-5.866	-2.745	3.121	1.560	0.641
	4Fe	-5053.823	-3.791	-2.432	1.359	0.680	1.472
	IL-4Fe tetrahedral	-5890.465	-3.213	-1.356	1.857	0.928	1.077
	IL-Fe ₄	-5890.906	-4.349	-2.116	2.234	1.117	0.895
	Plane surface						

transition density matrices were determined. Since the resulted DFT absorption spectra for [Fe₄-IL]⁺ [102] which determines the nature of electronic transitions, produce the NTOs, implying the

transition of electron density between the ground and excited states. Particularly, the involvement of hole (unoccupied) at ground state - particle (occupied) at excited level was detected,

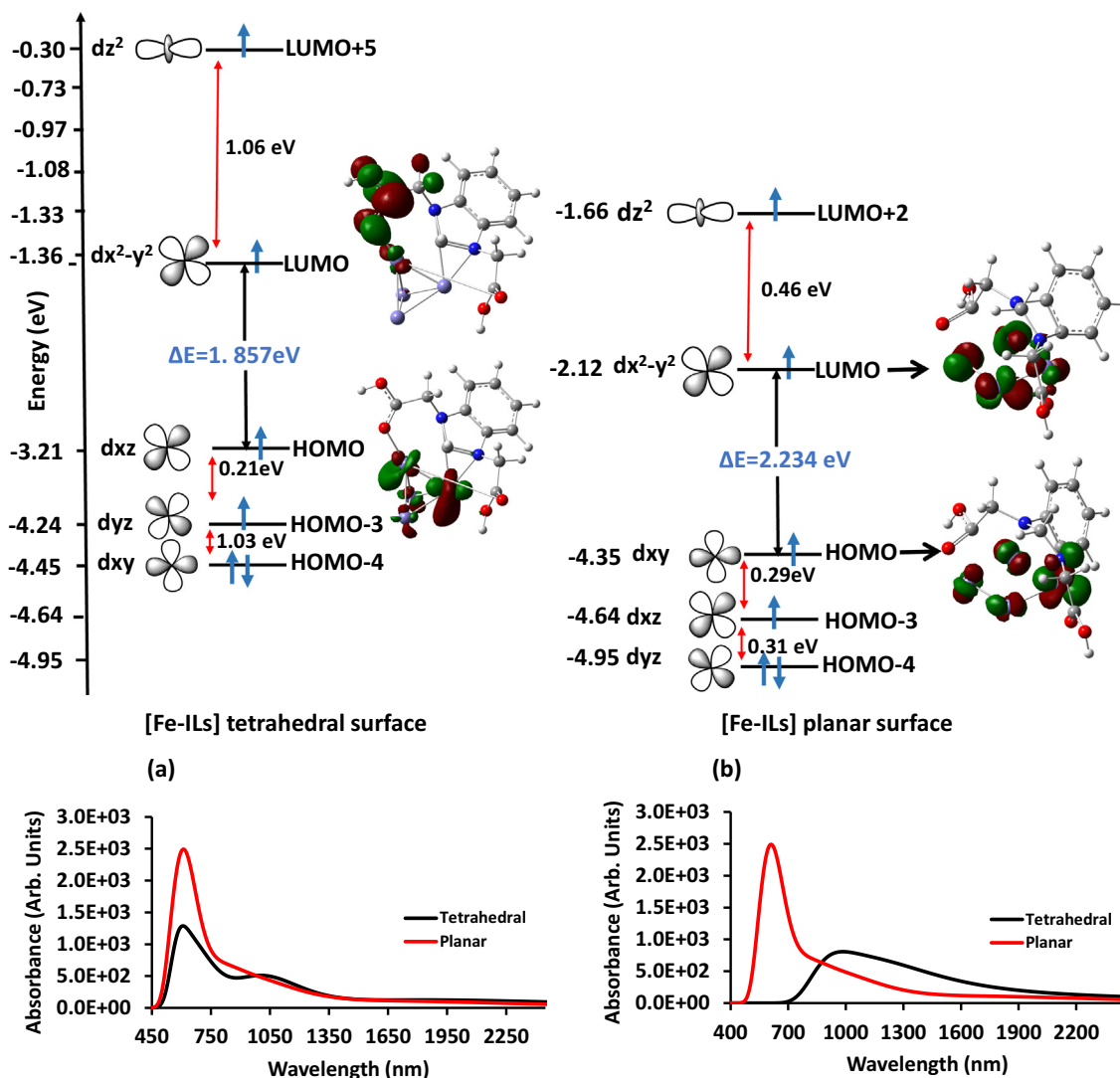


Fig. 10. (i) Frontier molecular Orbital for Fe₄-IL. The molecule's axis defined by the IL is at a 93.0 and 70.3 for tetrahedral surface and 122.1 and 118.3° for planar surface angle from the surface normal. Atoms are Fe (orange), O (red), C (grey), H (white), Cu (brown) and N (blue). (ii) TD-DFT spectra of IL-Fe₄ in its forms tetrahedral surface of Fe₄ and planar surface of Fe₄. a) at b3lyp/6-31G** and b) bpw91/6-311 + G** basis set at gaseous state.

Table 5

TD-DFT spectral data for the Fe₄-IL tetrahedral and planar surface.

	Ligands	Wavelength (nm)		
		λ ₁	λ ₂	λ ₃
B3LYP/6-31G**	IL-4Fe tetrahedral surface of Fe ₄	543	1032	1890
	IL-4Fe planar surface of Fe ₄	619	911	1809
BPW91/6-311 + G**	IL-4Fe tetrahedral surface of Fe ₄	973	1350	2024
	IL-Fe planar surface of Fe ₄	626	896	1754

observing the removal of an electron from the ground state (occupied NTO) and its addition into the excited state (the virtual NTO, particle density).

After analyzing several states for [Fe₄-IL]⁺, the state number 40 gives a greater oscillator strength ($f = 0.0049$ $\lambda = 576.67$ nm) relatively, consisting with the NTOs (Fig. 11 ia). Thus, an absorption maximum (576.67 nm) is originated from the transition of 113-HOMO to 114-LUMO, characterizing as an admixture of intraligand charge transfer (ILCT) and metal ligand charge-transfer (MLCT) states. The obtained orbital energy (0.57772 eV, i.e. ~ 716.37 nm or 13.29 kcal.mol⁻¹) for [Fe₄-IL]⁺ in the excited states describes the hole NTOs location on the iron cluster, and the elec-

tron NTOs delocalization on IL π^* orbital (Fig. 11 ib). This observation coincides with the electron density for the adduct [Fe₄-IL]⁺ (its isosurface) [103,104] where the molecular graph establishes the connectivity of atoms (N1, N2, C, H-C11, O2 and O4) with the iron surface (see Fig. 11).

The nature of orbital surface visualized in the molecular graph establishes the connectivity of atoms and observing the electron density changes for [Fe₄-IL] (in its isosurface) at B3LYP/6-31G**. The existence of a connectivity between Fe and IL atoms (tetrahedral 2Fe with O3, O4, C7; planar surface 2Fe with N1 and 1Fe with N1, C10), shows there is the IL adsorption of the metal surface (see Fig. 11 ii). A negative electron density for oxygen (-0.461, -0.503),

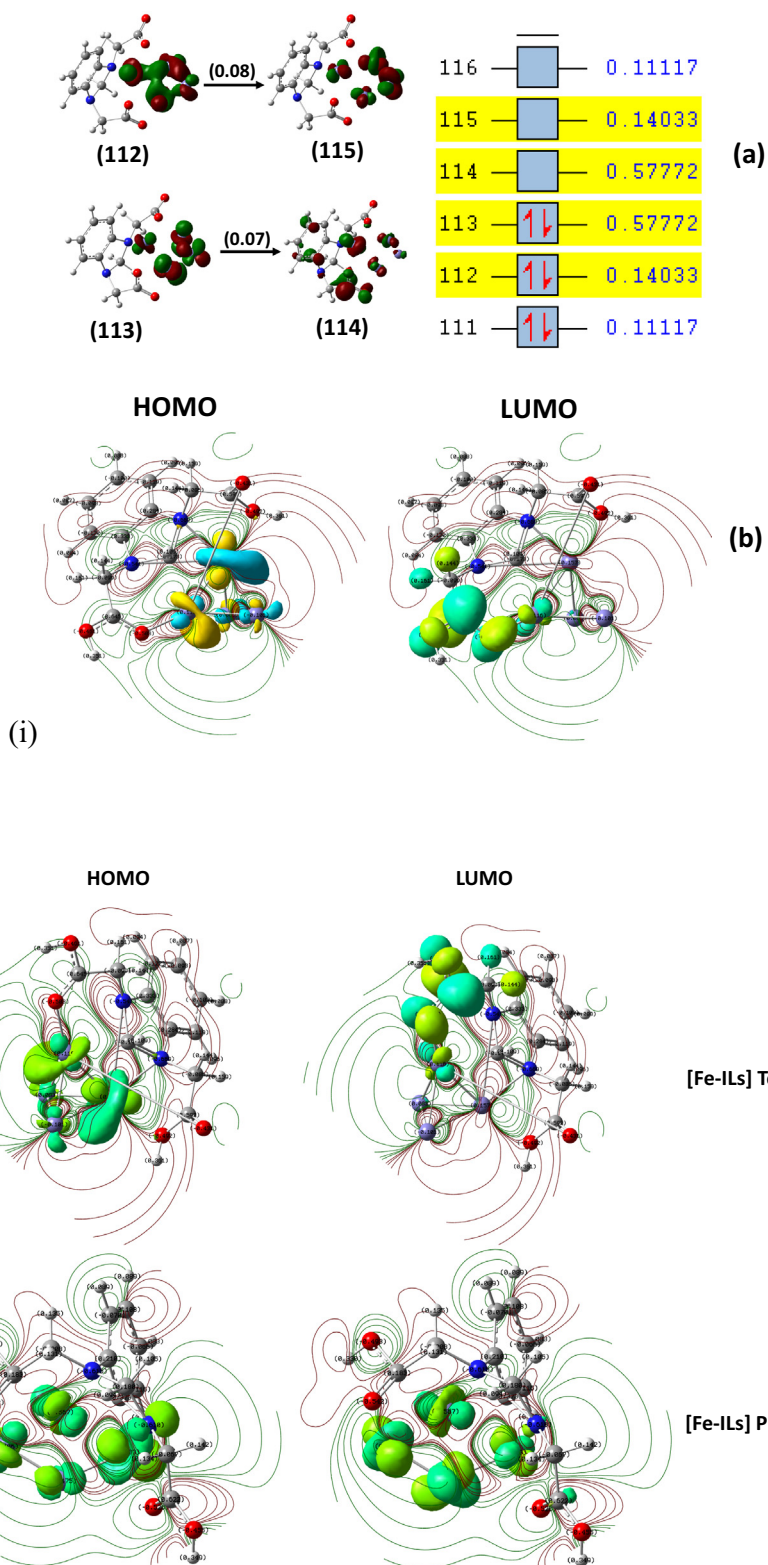


Fig. 11. (i) (a) NTOs for $[\text{Fe}_4\text{-IL}]^+$ at B3LYP/6-31G** basis set at $S = 0$, orbital 113 (particle), and orbital 114 (hole) and its excited state number 40 at $S = 0$; (b) Electron density isosurface for $[\text{Fe}_4\text{-IL}]^+$ at gaseous state: (ii) Visualization of the electron density isosurface determined by B3LYP/6-31G** (contour $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$), HOMO and LUMO at gaseous state. The code of color for the structure C(grey), H(white), N(blue), O(red) and Fe (grey oxford), and (contour $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$), HOMO and LUMO derived at B3LYP/6-31G**: HOMO and LUMO contour plots (isosurface value = 0.05 au).

nitrogen (-0.669), and carbon C7 (-0.086) was observed, in contrast to a positive electron densities (0.622) and $0.083, 0.116$ for 1Fe and 2Fe. It indicates that the bonding of nitrogen with the metal (Fe-N1) is stronger than that others (Fig. 11 ii). The maxima and min-

ima of the electron density suggests the interaction of Fe atom (acceptor) with N, or O of IL (donor). The LUMOs are the derivative of the overlapping from σ -type [IL nitrogen and oxygen atoms] with $d(\text{Fe ion})$. For $[\text{Fe}_4\text{-IL}]$, the overlapping of dx^2-y^2 (Fe) with those

from N and O confirms the interaction of Fe₄ (tetrahedral and planar surfaces).

4. Conclusion

The performance of IL as corrosion inhibitor was evaluated by the Tafel polarization slope lines and impedance studies. The polarization current density ($3.875 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) observed for the blank solution is significantly decreased to $1.95 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ for IL (5.0 mM). The electrode reaction ($\text{M} + \text{HCl} \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{H}_2 + \text{Cl}^-$) is largely inhibited by IMD, BMD and IL as IMD ($\sim 50\%$) < BMD ($\sim 80\%$) < IL ($\sim 95\%$). This is an agreement with the impedance resistance of the solution (R_{sol}) which is increased to $23.54 \Omega\text{-cm}^2$ for IMD, 23.6 for BMD and $28.43 \Omega\text{-cm}^2$ for IL. Because the impedance diameter of semicircle of IL increases dramatically, resulting to a greater R_{ct} ($831.1 \Omega\text{-cm}^2$) as compared to IMD ($134.8 \Omega\text{-cm}^2$) and BMD ($127.2 \Omega\text{-cm}^2$) at 0.5 mM. The electrode surface coated by IL was analyzed by XRD, SEM, and EDS and it reveals that deep holes caused by the HCl is covered neatly by IL. This is consistent with elemental composition that the percentage of Fe % has been improved to 87.3% after IL treatment as compared to the absence inhibitor treatment of Fe (60.2%, O22.9%). The interaction of IL with iron surface was analyzed theoretically showing the delocalization of imidazoline ring from IL and it assists greatly corrosion inhibition which is corroborated with NTOs and DOS studies.

CRediT authorship contribution statement

Daniel Tecuapa-Flores: Methodology and Writing-original draft (modified electrodes and sensing studies). **José Guadalupe Hernández:** Investigation and Data curation (DFT analysis). **Iván Alejandro Reyes Domínguez:** Formal analysis (SEM and XRD). **David Turcio-Ortega:** Formal analysis (Electrochemical data). **Julián Cruz-Borbolla:** Formal analysis (impedance data). **Pandiyan Thangarasu:** Writing -review and editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The acknowledgements come at the end of an article after the conclusions and before the notes and references. The authors gratefully acknowledge the DGSCA-UNAM for the computational facilities. The authors acknowledge the Dirección General de Asuntos de Personal Académico (Project PAPIIT No IN202622) for the economic support. Daniel thanks the CONACYT for his doctoral fellowship to do this work.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119204>.

References

- [1] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21–37, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>.
- [2] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, A.R. Daud, S.K. Kamarudin, On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol, *Corros. Sci.* 52 (2) (2010) 526–533, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.009>.

- [3] P. Kannan, A. Varghese, K. Palanisamy, A.S. Abousalem, Evaluating prolonged corrosion inhibition performance of benzyltributylammonium tetrachloroaluminate ionic liquid using electrochemical analysis and Monte Carlo simulation, *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 111855, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111855>.
- [4] P. Kannan, J. Karthikeyan, P. Murugan, T.S. Rao, N. Rajendran, Corrosion inhibition effect of novel methyl benzimidazolium ionic liquid for carbon steel in HCl medium, *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 368–380, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.130>.
- [5] Y. Qiang, S. Zhang, L. Guo, X. Zheng, B. Xiang, S. Chen, Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid, *Corros. Sci.* 119 (2017) 68–78, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.021>.
- [6] E. Kamali Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani, Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 586 (2020) 124195, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124195>.
- [7] J. Cruz-Borbolla, E. Garcia-Ochoa, J. Narayanan, P. Maldonado-Rivas, T. Pandiyan, J.M. Vasquez-Perez, Electrochemical and theoretical studies of the interactions of a pyridyl-based corrosion inhibitor with iron clusters (Fe-15, Fe-30, Fe-45, and Fe-60), *J. Mol. Model.* 23 (2017) 1–15, <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3510-x>.
- [8] E. Garcia-Ochoa, S. Guzmán-Jiménez, J.G. Hernández, T. Pandiyan, J.M. Vásquez-Pérez, J. Cruz-Borbolla, Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe30 surface, *J. Mol. Struct.* 1119 (2016) 314–324, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.057>.
- [9] D. Yang, M. Zhang, J. Zheng, H. Castaneda, Corrosion inhibition of mild steel by an imidazolium ionic liquid compound: the effect of pH and surface pre-corrosion, *RSC Adv.* 5 (115) (2015) 95160–95170, <https://doi.org/10.1039/C5RA14556B>.
- [10] G. Golestani, M. Shahidi, D. Ghazanfari, Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution, *Appl. Surf. Sci.* 308 (2014) 347–362, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.172>.
- [11] E. Garcia-Ochoa, S.J. Guzman-Jimenez, J.G. Hernandez, T. Pandiyan, J.M. Vasquez-Perez, J. Cruz-Borbolla, Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe-30 surface, *J. Mol. Struct.* 1119 (2016) 314–324, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.057>.
- [12] R.L. Camacho-Mendoza, E. Aquino-Torres, J. Cruz-Borbolla, J.G. Alvarado-Rodríguez, O. Olvera-Neria, J. Narayanan, T. Pandiyan, DFT analysis: Fe-4 cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules, *Struc. Chem.* 25 (1) (2014) 115–126, <https://doi.org/10.1007/s11224-013-0254-9>.
- [13] J.P. Hallett, T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 111 (5) (2011) 3508–3576.
- [14] H.J. Liu, Y.L. Xia, H.Y. Fan, Q.R. Xu, S.T. Du, Z.G. Fang, H.L. Xia, Effect of imidazolium-based ionic liquids with varying carbon chain lengths on *Arabidopsis thaliana*: Response of growth and photosynthetic fluorescence parameters, *J. Hazard. Mater.* 358 (2018) 327–336, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.046>.
- [15] K.S. Quraishi, M.A. Bustam, S. Krishnan, M.I. Khan, C.D. Wilfred, J.-M. Lèveque, Thermokinetics of alkyl methylpyrrolidinium NTf₂ ionic liquids, *J. Thermal Anal. Calorim.* 129 (1) (2017) 261–270, <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5994-5>.
- [16] C. Maton, N. De Vos, C.V. Stevens, Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5963–5977, <https://doi.org/10.1039/c3cs60071h>.
- [17] A. Jordan, N. Gathergood, Biodegradation of ionic liquids - a critical review, *Chem. Soc. Rev.* 44 (22) (2015) 8200–8237.
- [18] M. Amde, J.-F. Liu, L. Pang, Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review, *Environ. Sci. Technol.* 49 (21) (2015) 12611–12627, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123>.
- [19] X.R. Yan, S. Anguille, M. Bendahan, P. Moulin, Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review, *Separat. Purificat. Technol.* 222 (2019) 230–253, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.103>.
- [20] M. Diaz, A. Ortiz, I. Ortiz, Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells, *J. Memb. Sci.* 469 (2014) 379–396, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.033>.
- [21] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications, *Angewandte Chemie-Inter. Edit.* 55 (2) (2016) 500–513, <https://doi.org/10.1002/anie.201504971>.
- [22] K. Yin, Z. Zhang, X. Li, L. Yang, K. Tachibana, S.-I. Hirano, Polymer electrolytes based on dicationic polymeric ionic liquids: application in lithium metal batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (1) (2015) 170–178.
- [23] A.O. Ezzat, A.M. Atta, H.A. Al-Lohedan, A.I. Hashem, Synthesis and application of new surface active poly (ionic liquids) based on 1,3-dialkylimidazolium as demulsifiers for heavy petroleum crude oil emulsions, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 201–211, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.081>.
- [24] R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44–60, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>.
- [25] Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen, Z. Hou, Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 6881–6928, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00652>.

- [26] R.M. Teodoro, L.C. Tome, D. Mantione, D. Mecerreyes, I.M. Marrucho, Mixing poly(ionic liquid)s and ionic liquids with different cyano anions: Membrane forming ability and CO₂/N₂ separation properties, *J. Memb. Sci.* 552 (2018) 341–348, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.019>.
- [27] L.C. Tome, D.C. Guerreiro, R.M. Teodoro, V.D. Alves, I.M. Marrucho, Effect of polymer molecular weight on the physical properties and CO₂/N₂ separation of pyrrolidinium-based poly(ionic liquid) membranes, *J. Memb. Sci.* 549 (2018) 267–274, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.019>.
- [28] F.L. Bernard, R.B. Duczinski, M.F. Rojas, M.C.C. Fialho, L.Á. Carreño, V.V. Chaban, F.D. Vecchia, S. Einloft, Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption, *Fuel* 211 (2018) 76–86, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.057>.
- [29] Y.-Y. Cheng, C.-H. Du, C.-J. Wu, K.-X. Sun, N.-P. Chi, Improving the hydrophilic and antifouling properties of poly(vinyl chloride) membranes by atom transfer radical polymerization grafting of poly(ionic liquid) brushes, *Polym. Adv. Techn.* 29 (1) (2018) 623–631, <https://doi.org/10.1002/pat.4172>.
- [30] K. Mathieu, J. De Winter, C. Jérôme, A. Debuigne, Simultaneous synthesis and chemical functionalization of emulsion-templated porous polymers using nitroxide-terminated macromolecular surfactants, *Polymer Chem.* 8 (11) (2017) 1850–1861.
- [31] A. Okafuji, Y. Kohno, N. Nakamura, H. Ohno, Design of thermoresponsive poly(ionic liquid) gels containing proline units to catalyze aldol reaction in water, *Polymer* 134 (2018) 20–23, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.047>.
- [32] T. Akyazi, A. Tudor, D. Diamond, L. Basabe-Desmonts, L. Florea, F. Benito-Lopez, Driving flows in microfluidic paper-based analytical devices with a cholinium based poly(ionic liquid) hydrogel, *Sens. Actuat. B-Chem.* 261 (2018) 372–378, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.154>.
- [33] X. Sheng, H. Gao, Y. Zhou, B. Wang, X. Sha, Stable poly(ionic liquids) with unique cross-linked mesoporous-macroporous structure as efficient catalyst for alkylation of *o*-xylene and styrene, *Appl. Organomet. Chem.* 33 (8) (2019), <https://doi.org/10.1002/aoc.4979>.
- [34] C.G. Yoo, Y.Q. Pu, A.J. Ragauskas, Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization, *Current Opinion Green Sustain. Chem.* 5 (2017) 5–11, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.003>.
- [35] C. Dai, J. Zhang, C. Huang, Z. Lei, Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 6929–6983, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00030>.
- [36] H. Guo, X. Qi, Y. Hiraga, T.M. Aida, R.L. Smith, Efficient conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural with hydrogen sulfate ionic liquids as co-solvent and catalyst, *Chem. Eng. J.* 314 (2017) 508–514, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.008>.
- [37] M. Miraki, H. Karimi-Maleh, M.A. Taher, S. Cheraghi, F. Karimi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Voltammetric amplified platform based on ionic liquid/NiO nanocomposite for determination of benzerazide and levodopa, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 672–676, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.081>.
- [38] H. Karimi-Maleh, M. Sheikhsheoie, I. Sheikhsheoie, M. Ranjbar, J. Alizadeh, N. W. Maxakato, A. Abbaspourrad, A novel electrochemical epinine sensor using amplified CuO nanoparticles and a *n*-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate electrode, *New J. Chem.* 43 (5) (2019) 2362–2367.
- [39] Z. Shamsadin-Azad, M.A. Taher, S. Cheraghi, H. Karimi-Maleh, A nanostructure voltammetric platform amplified with ionic liquid for determination of tert-butylhydroxyanisole in the presence kojic acid, *J. Food Measur. Charact.* 13 (3) (2019) 1781–1787, <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00096-6>.
- [40] S.P.F. Costa, A.M.O. Azevedo, P.C.A.G. Pinto, M.L.M.F.S. Saraiva, Environmental Impact of Ionic Liquids: Recent Advances in (Eco)toxicology and (Bio) degradability, *Chemosuschem* 10 (11) (2017) 2321–2347, <https://doi.org/10.1002/cssc.201700261>.
- [41] T.E. Sintra, M. Nasirpour, F. Siopa, A.A. Rosatella, F. Goncalves, J.A.P. Coutinho, C.A.M. Afonso, S.P.M. Ventura, Ecotoxicological evaluation of magnetic ionic liquids, *Ecotoxicol. Environ. Safety* 143 (2017) 315–321, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.034>.
- [42] M.G. Montalban, J.M. Hidalgo, M. Collado-Gonzalez, F.G.D. Banos, G. Villora, Assessing chemical toxicity of ionic liquids on *Vibrio fischeri*: Correlation with structure and composition, *Chemosphere* 155 (2016) 405–414, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.042>.
- [43] T.P.T. Pham, C.-W. Cho, Y.-S. Yun, Structural effects of ionic liquids on microalgal growth inhibition and microbial degradation, *Environ. Sci. Pollut. Rsc.* 23 (5) (2016) 4294–4300, <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5287-8>.
- [44] M.K. Jin, H. Wang, Z. Li, L.Y. Fu, L.L. Chu, J. Wu, S.T. Du, H.J. Liu, Physiological responses of *Chlorella pyrenoidosa* to 1-hexyl-3-methyl chloride ionic liquids with different cations, *Sci. Total Environ.* 685 (2019) 315–323, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.303>.
- [45] R.Q. Na, Y.D. Liu, N. Lu, S.L. Zhang, F.Q. Liu, G.B. Wang, Mechanically robust hydrophobic association hydrogel electrolyte with efficient ionic transport for flexible supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 738–747, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.004>.
- [46] J. Megaw, T.P. Thompson, R.A. Lafferty, B.F. Gilmore, *Galleria mellonella* as a novel in vivo model for assessment of the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids, *Chemosphere* 139 (2015) 197–201, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.026>.
- [47] Y.T. Shao, J.H. Wang, J. Wang, Z.K. Du, B. Li, L.S. Zhu, A. Juhasz, X.Y. Liu, Y.Q. Xu, W.X. Li, Oxidative stress and genotoxic effects in earthworms induced by five imidazolium bromide ionic liquids with different alkyl chains, *Chemosphere* 227 (2019) 570–579, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.091>.
- [48] B. Chen, C.Y. Xue, P.K. Amoah, D. Li, K. Gao, X.Y. Deng, Impacts of four ionic liquids exposure on a marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* at physiological and biochemical levels, *Sci. Total Environ.* 665 (2019) 492–501, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.020>.
- [49] Y. Liu, G.Q. Wu, X.Y. Pang, G.J. Gao, Isobutane alkylation with 2-butene in novel ionic liquid/solid acid catalysts, *Fuel* 252 (2019) 316–324, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.137>.
- [50] X. Wang, F. Fu, K. Peng, Z. Yang, N.a. Hu, X. Chen, W. Li, Understanding of structures, dynamics, and hydrogen bonds of imidazolium-based ionic liquid mixture from molecular dynamics simulation, *Chemical Physics* 525 (2019) 110391, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110391>.
- [51] J. Haider, M.A. Qyum, B. Kazmi, M. Zahoor, M. Lee, Simulation study of biomethane liquefaction followed by biogas upgrading using an imidazolium-based cationic ionic liquid, *J. Cleaner Prod.* 231 (2019) 953–962, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.252>.
- [52] L. Ran, C. Yang, M.L. Xu, Z.B. Yi, D.B. Ren, L.Z. Yi, Enhanced aqueous two-phase extraction of proanthocyanidins from grape seeds by using ionic liquids as adjuvants, *Separat. Purificat. Techn.* 226 (2019) 154–161, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.089>.
- [53] B. Manna, A. Ghosh, Dissolution of cellulose in ionic liquid and water mixtures as revealed by molecular dynamics simulations, *J. Biomol. Struct. Dynam.* 37 (15) (2019) 3987–4005, <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1533496>.
- [54] P.A. Burate, B.R. Javle, P.H. Desale, A.K. Kinage, Amino Acid Amide based Ionic Liquid as an Efficient Organo-Catalyst for Solvent-free Knoevenagel Condensation at Room Temperature, *Catal. Lett.* 149 (9) (2019) 2368–2375, <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02840-5>.
- [55] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations, *Corros. Sci.* 52 (9) (2010) 3042–3051, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.024>.
- [56] D. Van Dao, T.T. Nguyen, S.M. Majhi, G. Adilbish, H.-J. Lee, Y.-T. Yu, I.-H. Lee, Ionic liquid-supported synthesis of CeO₂ nanoparticles and its enhanced ethanol gas sensing properties, *Mater. Chem. Phys.* 231 (2019) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.025>.
- [57] Mayank, A. Singh, N. Kaur, N. Singh, D.O. Jang, Jang, A carbon quantum dot-encapsulated micellar reactor for the synthesis of chromene derivatives in water, *Mol. Catal.* 439 (2017) 100–107, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.06.032>.
- [58] Mayank, B. Kaur Billing, P.K. Agnihotri, N. Kaur, N. Singh, D.O. Jang, Jang, Ionic Liquid-Coated Carbon Nanotubes as Efficient Metal-Free Catalysts for the Synthesis of Chromene Derivatives, *ACS Sust. Chem. Eng.* 6 (3) (2018) 3714–3722, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04048>.
- [59] H. Sharma, N. Kaur, N. Singh, D.O. Jang, Synergetic catalytic effect of ionic liquids and ZnO nanoparticles on the selective synthesis of 1,2-disubstituted benzimidazoles using a ball-milling technique, *Green Chem.* 17 (8) (2015) 4263–4270.
- [60] A. Singh, S. Sharma, N. Kaur, N. Singh, Self-assembly of imidazolium/benzimidazolium cationic receptors: their environmental and biological applications, *New J. Chem.* 44 (44) (2020) 19360–19375.
- [61] H.A. El Nagy, ElSayed H. El Tamany, H. Ashour, O.E. El-Azabawy, E.G. Zaki, S.M. Elsaed, Polymeric ionic liquids based on benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for X-65 carbon steel deterioration in acidic aqueous medium: hydrogen evolution and adsorption studies, *ACS omega* 5 (47) (2020) 30577–30586, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04505>.
- [62] J. Zhu, G. Zhou, F. Niu, Y. Shi, Z. Du, G. Lu, Z. Liu, Understanding the inhibition performance of novel dibenzimidazole derivatives on Fe (110) surface: DFT and MD simulation insights, *J. Mater. Rsc. Techn.* 17 (2022) 211–222, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.140>.
- [63] M. Damej, M. Benmessaoud, S. Zehra, S. Kaya, H. Lgaz, A. Molhi, N. Labjar, S. El Hajjaji, A.A. Alrashdi, H.-S. Lee, Experimental and theoretical explorations of *S*-alkylated mercaptobenzimidazole derivatives for use as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl, *J. Mol. Liq.* 331 (2021) 115708, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115708>.
- [64] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, L. Yin, J. He, J. Wu, Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.* 80 (2014) 383–392, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.053>.
- [65] S. Zafari, A.A. Sarabi, B. Movassagh, A novel green corrosion inhibitor based on task-specific benzimidazolium ionic liquid for carbon steel in HCl, *Corros. Eng. Sci. Techn.* 55 (7) (2020) 589–601, <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1766863>.
- [66] H. Sharma, N. Kaur, N. Singh, D.O. Jang, Synergetic catalytic effect of ionic liquids and ZnO nanoparticles on the selective synthesis of 1, 2-disubstituted benzimidazoles using a ball-milling technique, *Green Chem.* 17 (8) (2015) 4263–4270, <https://doi.org/10.1039/C5GC00536A>.
- [67] L.M. García Rojas, C.A. Huerta-Aguilar, E.D. Tecuapa-Flores, D.S. Huerta-José, P. Thangarasu, J.S. Sidhu, N. Singh, M. de la Luz Corea Téllez, Why ionic liquids coated ZnO nanocomposites emerging as environmental remediates: Enhanced photo-oxidation of 4-nitroaniline and encouraged antibacterial behavior, *J. Mol. Liq.* 319 (2020) 114107, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114107>.

- [68] A. Singh, J. Singh, N. Singh, D.O. Jang, A benzimidazolium-based mixed organic-inorganic polymer of Cu(II) ions for highly selective sensing of phosphates in water: applications for detection of harmful organophosphates, *Tetrahedron* 71 (2015) 6143–6147, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.06.096>.
- [69] A. Singh, A. Singh, N. Singh, A Cu(II) complex of an imidazolium-based ionic liquid: synthesis, X-ray structure and application in the selective electrochemical sensing of guanine, *Dalton Transact.* 43 (2014) 16283–16288, <https://doi.org/10.1039/c4dt01759e>.
- [70] W. Yang, W.J. Mortier, The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas phase basicity of amines, *J. American Chem. Soc.* 108 (1986) 5708–5711, <https://doi.org/10.1021/ja00279a008>.
- [71] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior, *Phys. Rev. A* 38 (6) (1988) 3098–3100, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [72] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density, *Phys. Rev. B* 37 (2) (1988) 785–789, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [73] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627, <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [74] H. Gao, Theoretical studies of molecular structures and properties of platinum (II) antitumor drugs, *Spectrochim. Acta Part a-Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (3) (2011) 687–693, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.006>.
- [75] N.W. Alcock, P. Moore, H.A.A. Omar, Synthesis of a pyridine-containing tetraaza macrocycle, 7-methyl-3,7,11,17-tetra-azabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triene (L₁), and characterisation of its nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes. Reduction of the pyridine ring of [Ni(L₁)]²⁺ to give [Ni(L₂)]²⁺ (L₂ = 7-methyl-3,7,11,17-tetra-azabicyclo[11.3.1]heptadecane), and characterisation of [Ni(L₂)]²⁺ by X-ray crystallography, *J. Chem. Soc.-Dalton Transact.* (1986) 985–989, <https://doi.org/10.1039/dt9860000985>.
- [76] Li. Xiao, L. Wang, From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin-orbit coupling effect, *Chem. Phys. Lett.* 392 (4-6) (2004) 452–455, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.095>.
- [77] Li. Xiao, B. Tollberg, X. Hu, L. Wang, Structural study of gold clusters, *J. Chem. Phys.* 124 (11) (2006) 114309, <https://doi.org/10.1063/1.2179419>.
- [78] F.P. Cometto, P. Paredes-Olivera, V.A. Macagno, E.M. Patrito, Density functional theory study of the adsorption of alkanethiols on Cu(111), Ag(111), and Au(111) in the low and high coverage regimes, *J. Phys. Chem. B* 109 (46) (2005) 21737–21748, <https://doi.org/10.1021/jp053273v>.
- [79] J. Gottschalk, B. Hammer, A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111), *J. Chem. Phys.* 116 (2) (2002) 784–790, <https://doi.org/10.1063/1.1424292>.
- [80] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J.E. Eilers, Structure and binding of alkanethiols on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers, *J. American Chem. Soc.* 115 (21) (1993) 9389–9401, <https://doi.org/10.1021/ja00074a004>.
- [81] H.M. Abd El-Lateef, K. Shalabi, A.A. Abdelhamid, One-pot synthesis of novel triphenyl hexyl imidazole derivatives catalyzed by ionic liquid for acid corrosion inhibition of C1018 steel: Experimental and computational perspectives, *J. Mol. Liq.* 334 (2021) 116081, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116081>.
- [82] A. PourghasemiHanza, M. HosseinpourRokni, R. Naderi, E. Kowsari, M. Mousavi, An imidazole-based benzilic-dicationic ionic liquid performance in 1.0 M HCl solution to mitigate the mild steel degradation: Electrochemical noise/impedance investigation, *J. Mol. Liq.*, 336 (2021) 116320, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116320>.
- [83] F.E. Hajjaji, R. Salim, E. Ech-chihbi, A. Titi, M. Messali, S. Kaya, B. El Ibrahim, M. Taleb, New imidazolium ionic liquids as ecofriendly corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid (1 M): Experimental and theoretical approach, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 123 (2021) 346–362, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.005>.
- [84] N. Subasree, J.A. Selvi, Imidazolium based ionic liquid derivatives; synthesis and evaluation of inhibitory effect on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution, *Heliyon* 6 (2) (2020) e03498, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03498>.
- [85] K. Zhang, W. Yang, Y. Chen, B. Xu, X. Yin, Y. Liu, H. Zuo, Enhanced inhibitive performance of fluoro-substituted imidazolium-based ionic liquid for mild steel corrosion in hydrochloric acid at elevated temperature, *J. Mater. Sci.* 53 (20) (2018) 14666–14680, <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2616-6>.
- [86] M. Deyab, M. Zaky, M. Nessim, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using four imidazolium tetrafluoroborates ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 229 (2017) 396–404, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.092>.
- [87] X. Wang, A. Huang, D. Lin, M. Talha, H. Liu, Y. Lin, Imidazolium-Based Ionic Liquid as Efficient Corrosion Inhibitor for AA 6061 Alloy in HCl Solution, *Mater.* 13 (2020) 4672, <https://doi.org/10.3390/ma13204672>.
- [88] A. Singh, K.R. Ansari, M.A. Quraishi, P. Banerjee, Corrosion inhibition and adsorption of imidazolium based ionic liquid over P110 steel surface in 15% HCl under static and dynamic conditions: Experimental, surface and theoretical analysis, *J. Mol. Liq.* 323 (2021) 114608, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114608>.
- [89] K. Qiao, Y. Zeng, Comparative study on two imidazolium-based ionic liquid surfactants as corrosion inhibitors for N80 steel in 15% hydrochloric acid solution, *Mater. Corrosion* 71 (11) (2020) 1913–1926, <https://doi.org/10.1002/maco.202011775>.
- [90] S. Cao, D. Liu, H. Ding, J. Wang, H. Lu, J. Gui, Corrosion inhibition effects of a novel ionic liquid with and without potassium iodide for carbon steel in 0.5 M HCl solution: An experimental study and theoretical calculation, *J. Mol. Liq.*, 275 (2019) 729–740, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.115>.
- [91] E.E. El-Katori, M.I. Nessim, M.A. Deyab, K. Shalabi, Electrochemical, XPS and theoretical examination on the corrosion inhibition efficacy of stainless steel via novel imidazolium ionic liquids in acidic solution, *J. Mol. Liq.* 337 (2021) 116467, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116467>.
- [92] H. Guo, W. Sun, Q. Zhang, Y. Wu, D.i. Wu, Y. Liu, B.o. Yu, Q. Yu, M. Cai, Imidazolium ionic liquid bearing urea moiety as a new corrosion inhibitor of mild steel, *J. Mol. Liq.* 334 (2021) 116484, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116484>.
- [93] X. Zeng, X. Zheng, L. Guo, Q. Xu, H. Huang, B. Tan, Three imidazole ionic liquids as green and eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acid medium, *J. Mol. Liq.* 324 (2021) 115063, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115063>.
- [94] Bhaskaran, P.D. Pancharatna, S. Lata, G. Singh, Imidazolium based ionic liquid as an efficient and green corrosion constraint for mild steel at acidic pH levels, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 467–476, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.068>.
- [95] M. Corrales Luna, T.u. Le Manh, R. Cabrera Sierra, J.V. Medina Flores, L. Lartundo Rojas, E.M. Arce Estrada, Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor, *J. Mol. Liq.* 289 (2019) 111106, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111106>.
- [96] M.M. Barakat, M.A. Deyab, M.I. Nessim, S.S.A. El-Rehim, Q. Mohsen, The controlling role of new imidazole-based ionic liquids on the corrosion rate of steel rebars in the cement pore solution, *J. Mol. Liq.* 329 (2021) 115442, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115442>.
- [97] J. Cai, J. Liu, S. Mu, J. Liu, J. Hong, X. Zhou, Q. Ma, L. Shi, Corrosion inhibition effect of three imidazolium ionic liquids on carbon steel in chloride contaminated environment, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 1287–1301, <https://doi.org/10.20964/2020.02.12>.
- [98] A. Bilic, J.R. Reimers, N.S. Hush, Adsorption of pyridine on the gold(111) surface: Implications for “alligator clips” for molecular wires, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6740–6747, <https://doi.org/10.1021/jp020590i>.
- [99] E. Montiel, N. Jayanthi, M.A. Veloz, T. Pandiyan, J. Cruz, Theoretical Studies on Iron Surface Coating: Adsorption of Furan Derivatives Over Fe-n Clusters (n=1–4), *J. Nanosci. Nanotechn.* 11 (6) (2011) 5483–5490, <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3440>.
- [100] L.E. Roy, G. Scalmani, R. Kobayashi, E.R. Batista, Theoretical studies on the stability of molecular platinum catalysts for hydrogen production, *Dalton Transact.* (2009) 6719–6721, <https://doi.org/10.1039/b911019b>.
- [101] L. Freitag, L. González, Theoretical Spectroscopy and Photodynamics of a Ruthenium Nitrosyl Complex, *Inorg. Chem.* 53 (13) (2014) 6415–6426, <https://doi.org/10.1021/ic500283y>.
- [102] R.L. Martin, Natural transition orbitals, *J. Chem. Phys.* 118 (11) (2003) 4775–4777, <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.
- [103] E. Varathan, D. Vijay, V. Subramanian, Rational Design of Carbazole- and Carboline-Based Ambipolar Host Materials for Blue Electrophosphorescence: A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C* 118 (38) (2014) 21741–21754, <https://doi.org/10.1021/jp500665k>.
- [104] J. Conradie, Density functional theory calculated data of different electronic states and bond stretch isomers of tris(trifluoroacetylacetonato)-manganese (III), *Data Brief* 27 (2019) 104758, <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104758>.