

Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa

UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES
VENEZUELA
Núcleo Universitario Alberto Adriani

GIIE
GRUPO DE INVESTIGACIÓN INTERDISCIPLINARIO
EN INGENIERÍA Y EDUCACIÓN

Especial Enero - Junio 2022

Volumen 5, N° 1

Lab. Electroquímica
Ciencias



50
Años

Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE)
Universidad de Los Andes,
Núcleo Universitario Alberto Adriani
Depósito Legal ME2018000068, ISSN: 2665-0339
Volúmen 5, N° 1, Especial Enero - Junio 2022

RITE
RITE

RITE (Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa), es una publicación arbitrada e Indizada que se edita en dos números anuales que constituyen un volumen. Es una revista editada en el Núcleo Universitario Alberto Adriani y está destinada a dar a conocer, dentro y fuera del país, las realizaciones científicas y tecnológicas de la ULA, así como las que se realicen en otras universidades y centros de investigación industrial en el país y en el exterior, en las diferentes especialidades de Ingeniería, Ambiente, Ciencias de la Ingeniería, Educación y áreas conexas.

Misión

Dar a conocer, dentro y fuera del país, las realizaciones científicas y tecnológicas del Núcleo Universitario Alberto Adriani (NUAA), así como las que se realicen en otras dependencias de la Universidad de Los Andes (ULA), otras universidades y centros de investigación industrial en el país y en el exterior, en las especialidades de Ingeniería, Ambiente, Ciencias de la Ingeniería, Tecnología Educativa y áreas conexas.

Visión

Enriquecer el patrimonio bibliográfico de la ULA con trabajos internos y/o preparados por otras instituciones educativas, centros de investigación y empresas del país y del exterior.

- Servir de fuente de actualización bibliográfica para alumnos y profesores de la ULA.
- Mantener y acrecentar el prestigio y la imagen de la ULA ante la región y el país y la comunidad científica.

RITE está indizada y acreditada en Revistas Venezolanas de Ciencias y Tecnologías (**REVENCYT: RVR093**).

RITE cuenta con la acreditación del Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes. Universidad de los Andes-Venezuela (**CDCHTA-ULA**).

RITE, asegura que los editores, autores y árbitros cumplen con las normas éticas internacionales durante el proceso de arbitraje y publicación. Del mismo modo aplica los principios establecidos por el comité de ética en publicación científica (COPE). Igualmente todos los trabajos están sometidos a un proceso de arbitraje y de verificación por plagio.

Todos los documentos publicados en esta revista se distribuyen bajo una licencia creative Commons Atribución-No Comercial - Compartir Igual 4.0 Internacional. Por lo que el envío, procesamiento y publicación de artículos en la revista es totalmente gratuito.

Dirección: Universidad de Los Andes, Núcleo Universitario Alberto Adriani. Hacienda Judibana. Kilómetro 10, Sector La Pedregosa. El Vigía-5145-Edo. Mérida. **Teléfonos:** 02758817920/04140078283.

Contactos y Redes Sociales



Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE)
Universidad de Los Andes,
Núcleo Universitario Alberto Adriani
Depósito Legal ME2018000068, ISSN: 2665-0339
Volúmen 5, N° 1, Especial Enero - Junio 2022

Comité Editorial

Comité Editorial

Editor Jefe

Dr. Domingo Alarcón

Editor Adjunto

Dra. Milagro Montilla

Comité Editorial

Dr. Domingo Alarcón
Dra. Milagro Montilla
MSc. Keyla Márquez
MSc. Jaimel Salcedo

Editores Invitados

Dr. Benjamín Scharifker (USB Caracas- Venezuela)
Dra. Lenys Fernández (PUCE Quito- Ecuador)
Dra. Yris Martínez (ULA Mérida - Venezuela)
Dr. Jairo Márquez (ULA Mérida - Venezuela)
Dra. Olga Márquez (ULA Mérida - Venezuela)

Comité de Arbitraje

Dr. Idel Contreras
Dra. Elkis Weinhold
Dr. Jairo Márquez
Dra. Olga Márquez
Dr. Reynaldo Ortiz
Dra. María Teresa Celis
MSc. Rubén Belandria

Consejo de Redacción y/o Asesor

MSc. Sara Burgos

Diseño, Diagramación y Edición

MSc. Ingrid Suescun



Tabla de Contenido

Tabla de Contenido

PRESENTACIÓN

RESEÑA HISTÓRICA DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS –Universidad de los andes (ULA) MÉRIDA - VENEZUELA A LOS 50 AÑOS DE SU CREACIÓN

Olga P. Márquez y Jairo Márquez P.

10

A CINCUENTA AÑOS DE LA CREACIÓN DEL LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA EN LA UNIVERSIDAD DE LOS ANDES - VENEZUELA

Carlos Marschoff

18

MEMORIA PERSONAL DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD SIMÓN BOLIVAR ENTRE 1975 Y 1999

Benjamín Scharifker

21

MI ENCUENTRO CON EL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA, MÉRIDA-VENEZUELA

Bernardo Fontal

32

ARTÍCULOS

FACTORES QUE AFECTAN LA ACTIVIDAD DE UN CENTRO CATALÍTICO

Nicolas Alonso-Vante.

34

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y ESPECTROSCÓPICAS DE LOS DITIENILETENOS Y SUS POLÍMEROS

Tania Anjos, Zahraa S. S. Al-Taie, Susan J. Roberts-Bleming, Maher Kalaji and Patrick J. Murphy

41

Tabla de Contenido

Tabla de Contenido

USO DE LA BENZOQUINONA PARA LA DETERMINACIÓN DE MOLÉCULAS DE TIOL EN UNA SUPERFICIE DE ORO MODIFICADA
Luisa Rojas de Astudillo, Rosa Brito Gómez and Rolando J. Tremont

56

REVISIÓN DE "LAS PRIMERAS ETAPAS DE LA CRISTALIZACIÓN DE LA SIDERITA DURANTE LA CORROSIÓN POR CO₂ DEL ACERO, EVALUADA MEDIANTE DISPERSIÓN IN SITU DE RAYOS X DE PEQUEÑO Y GRAN ÁNGULO".
Omar Yopez

72

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE UN SENSOR ELECTROQUÍMICO PARA PERÓXIDO DE HIDRÓGENO BASADO EN UN ELECTRODO DE GRAFITO MODIFICADO CON AZUL DE PRUSIA DEPOSITADO ELECTROQUÍMICAMENTE SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON HIDROXIAPATITA
Andrés D. Moreno, Lenys Fernández, Antonio Díaz Barrios, Gema González y Patricio J. Espinoza-Montero.

77

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE 2-HEXADECILOXIANILINA
Raimond Pabón, Elkis Weinhold, Reynaldo Ortíz, Olga P. Márquez, Jairo Márquez

88

APLICACIÓN DEL MÉTODO TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS PARA DETERMINAR LA ACIDEZ TOTAL EN CATALIZADORES DE LAS UNIDADES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO PROVENIENTES DEL SISTEMA DE REFINACIÓN VENEZOLANO
Zogehil Puentes, Reyna Z. Chaive, Aleixandre Chirinos, Angel B. Rivas, Erich E. Salazar C.

99

Tabla de Contenido

Tabla de Contenido

INMOVILIZACIÓN ORIENTADA DE ANTICUERPOS CONTRA *Brucella* spp EN ELECTRODOS DE ORO MODIFICADOS CON TIOUREA
Pedro Matheus Romero, Pedro Navarro Díaz

106

LA ELECTROQUIMICA EN LA EVALUACION DE LA CORROSION EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO
Valentina Millano, Miguel Sánchez, Oladis Troconis.

116

NOTAS TÉCNICAS:

ELECTROQUÍMICA - UNA DISCIPLINA ACADÉMICA QUE SUSTENTA DIVERSAS INDUSTRIAS, GRANDES Y PEQUEÑAS
Derek Pletcher

135

COMUNICACIONES:

ELECTROQUIMIENERGÍA (EQ.E) Y ELECTROQUIMIMATERIA (EQ.M): UNA PROPUESTA
Jairo Marquez, Olga P. Márquez.

138

ENSAYO

FORTALECIENDO AL SISTEMA ELÉCTRICO NACIONAL CON SOL Y AIRE: EL PAPEL DE LA ELECTROQUÍMICA
Ricardo M Hernández, Yris J Martínez, Arturo J Hernández

152

NORMAS PARA LOS AUTORES

166

Index Index

PRESENTATION

HISTORICAL REVIEW OF THE ELECTROCHEMISTRY GROUP OF THE FACULTY OF SCIENCES –Universidad de los Andes (ULA)
MERIDA - VENEZUELA
50 YEARS AFTER ITS CREATION
Olga P. Márquez y Jairo Márquez P.

10

FIFTY YEARS AFTER THE CREATION OF THE ELECTROCHEMISTRY LABORATORY AT THE UNIVERSIDAD DE LOS ANDES - VENEZUELA
Carlos Marschoff

18

PERSONAL MEMORY OF THE ELECTROCHEMISTRY GROUP OF THE SIMÓN BOLÍVAR UNIVERSITY BETWEEN 1975 AND 1999
Benjamín Scharifker

21

MY MEETING WITH THE ELECTROCHEMISTRY GROUP, MERIDA-VENEZUELA
Bernardo Fontal

32

ARTICLES

ON THE FACTORS AFFECTING THE ACTIVITY OF A CATALYTIC CENTER
Nicolas Alonso-Vante.

34

ELECTROCHEMICAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF DITHIENYLETHYLENES AND THEIR POLYMERS
Tania Anjos, Zahraa S. S. Al-Taie, Susan J. Roberts-Bleming, Maher Kalaji and Patrick J. Murphy

41

Index

Index

USE OF BENZOQUINONE FOR THE DETERMINATION OF THIOL MOLECULES ON A MODIFIED GOLD SURFACE

Luisa Rojas de Astudillo, Rosa Brito Gómez and Rolando J. Tremont

56

REVISITING “FIRST STAGES OF SIDERITE CRYSTALLIZATION DURING CO₂ CORROSION OF STEEL EVALUATED USING IN-SITU SYNCHROTRON SMALL- AND WIDE-ANGLE X-RAY SCATTERING.”

Omar Yopez

72

PRELIMINARY EVALUATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR HYDROGEN PEROXIDE-BASED ON A PRUSSIAN BLUE MODIFIED GRAPHITE ELECTRODE ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED ON CARBON NANOTUBES DOPPED With HYDROXYAPATITE

Andrés D. Moreno, Lenys Fernández, Antonio Díaz Barrios, Gema González y Patricio J. Espinoza-Montero.

77

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF 2-HEXADECYLOXYANILINE

Raimond Pabón, Elkis Weinhold, Reynaldo Ortíz, Olga P. Márquez, Jairo Márquez

88

APPLICATION OF POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD TO DETERMINE THE TOTAL ACIDITY OF FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING CATALYSTS FROM THE VENEZUELAN REFINING SYSTEM.

Zogehil Puentes, Reyna Z. Chaive, Aleixandre Chirinos, Angel B. Rivas, Erich E. Salazar C.

99

ORIENTED IMMOBILIZATION OF ANTIBODIES AGAINST *Brucella* spp IN THIOUREA-MODIFIED GOLD ELECTRODES

Pedro Matheus Romero, Pedro Navarro Díaz

106

Index Index

ELECTROCHEMISTRY IN THE ASSESSMENT OF CORROSION IN
REINFORCED CONCRETE STRUCTURES
Valentina Millano, Miguel Sánchez, Oladis Troconis.

116

TECHNICAL NOTES:

ELECTROCHEMISTRY – AN ACADEMIC DISCIPLINE UNDERPINNING
DIVERSE INDUSTRIES, LARGE AND SMALL
Derek Pletcher

135

COMMUNICATIONS:

ELECTROCHEMENERGY (EQ.E) AND ELECTROCHEMMATTER(EQ.M):
A PROPOSAL
Jairo Marquez, Olga P. Márquez

138

ESSAY

STRENGTHENING THE NATIONAL ELECTRIC SYSTEM WITH SUN AND AIR:
THE ROLE OF ELECTROCHEMISTRY
Ricardo M Hernández, Yris J Martínez, Arturo J Hernández

152

NORMS TO AUTHORS

166

Presentación

Presentación

RESEÑA HISTÓRICA DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS –Universidad de los andes (ULA) MÉRIDA - VENEZUELA A LOS 50 AÑOS DE SU CREACIÓN

Olga P. Márquez y Jairo Márquez P.

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias. Departamento de Química
Mérida 5101, Venezuela. EMAIL: olgamq@gmail.com

En agosto de 1967 se iniciaron cursos en física, química y matemáticas, en el Centro de Ciencias de la ULA. El CNU aprobó la creación de la Facultad de Ciencias el primero de agosto de 1969. En diciembre de 1969 inició formalmente las actividades. Comenzaron a conformarse grupos de investigación, lo cual fue sustentado con un plan agresivo de contratación de investigadores (coordinado por el decano, Dr. Antonio Luis Cárdenas y el rector Dr. Pedro Rincón Gutiérrez) en diversas áreas de las Ciencias.

El departamento de química, con el profesor Santiago Morales (proveniente de la UCV) en la jefatura, contrata a un joven investigador, Dr. Pedro Aragón, del Instituto de investigaciones en Físicoquímica Teórica y Aplicada (INIFTA), de la Universidad de La Plata, Argentina, quien inició los trámites de creación del laboratorio de electroquímica y co-rrosión (LEC) con el proyecto C-03-72 del consejo de desarrollo científico y humanísti-co (CDCH), de febrero de 1972.



Pedro Rincón Gutiérrez



Antonio Luis Cárdenas



Santiago Morales



Pedro Aragón

El año anterior había llegado a la facultad un nutrido grupo de estudiantes, producto del cierre de la UCV por un allanamiento gubernamental y, gracias a las gestiones de captación del rector Rincón y el decano Cárdenas, este grupo nutrió y afianzó los dis-tintos departamentos de la facultad. La incorporación al LEC de otro joven investigador, Dr. Carlos Marschoff (1973), también del INIFTA, y de numerosos tesis-tas del departa-mento, lo convierten en el laboratorio con mayor producción de egresados y publicaciones científicas, en el lapso 1972-1977, siendo considerado por algunos, una amenaza para el crecimiento armónico del incipiente departamento de Química.

El primer tesis-ta del laboratorio, Carlos Gottberg, es actualmente profesor jubilado del departamento de biología de la ULA.



Carlos Marschoff



Carlos Alciaturi



Carlos Gottberg

Las principales líneas de investigación en esa etapa, se ubican en: estudios de corrosión y en la reacción de desprendimiento de hidrógeno. En este período algunos instructores realizan también su trabajo de ascenso. En 1975 se incorporan al grupo los profesores Santiago Morales (venezolano, antiguo jefe del Departamento) y Carlos Alciaturi (Uruguayo) para desarrollar su investigación en celdas de combustible y un proyecto de química orgánica.

Entre 1975 y 1976, ingresan como instructores contratados, adscritos al grupo de electroquímica los licenciados: José Luis Burguera, Carmen Mireya Rangel, Olga P Márquez y Jairo Márquez, y asume el liderazgo del grupo el Dr. Carlos Marschoff, tras la partida del Dr. Pedro Aragón hacia LUZ a reforzar allí al grupo de corrosión.

Esa abundante y fructífera actividad del Laboratorio, estimuló una iniciativa de post-grado que, una vez aprobado en las distintas instancias, fue finalmente diferido por el departamento, con diferentes argumentaciones, para una fecha posterior. El profesor José Luís Burguera se mueve al área de espectroscopia y realiza su doctorado en Birmingham – Inglaterra y Carmen Mireya Rangel sale a un doctorado en corrosión, en Leeds – Inglaterra, lo culmina con éxito y posteriormente se residencia en Lisboa – Portugal. El Dr. Marschoff se trasladó a la UCV a finales de 1976, aunque continuó con la tutoría a estudiantes, lo que permitió que en el lapso 1978 – 79, hubiera un nutrido grupo de egresados y de publicaciones en prestigiosas revistas científicas.

El Dr. Alciaturi queda encargado del grupo de electroquímica, la actividad se inclina ahora hacia la electroquímica orgánica: los licenciados Olga P Márquez y Jairo Márquez habían ascendido con trabajos en la oxidación electroquímica de butadieno (Tutores: C Marschoff y C Alciaturi), ascienden a profesores asistentes, y se marchan a Inglaterra a realizar estudios de doctorado en electroquímica, en la Universidad de Southampton. Ocurre la mudanza del laboratorio, desde las instalaciones de la facultad de ingeniería, al nuevo edificio de la facultad de ciencias en La Hechicera, se completan instalaciones, servicios, infraestructura, se acondicionan aulas, laboratorios y otros espacios, en un período de aproximadamente seis años. El Dr. C Alciaturi se traslada a la Universidad del Zulia (LUZ). El laboratorio de electroquímica permanece inactivo hasta el año 1981, cuando regresan los Dres. Olga y

Jairo Márquez. Hasta el año 1983 es un período de recuperación y acondicionamiento de espacios, impermeabilización de techos, reparación y adquisición de equipos, preparación de proyectos de investigación, búsqueda de financiamiento, elaboración de programas y preparación de materias electivas en electroquímica. El laboratorio de Electroquímica y Corrosión cambia su nombre (en 1981) a Laboratorio de Electroquímica, bajo la coordinación de la Dra. Olga P Márquez. Esta fue la refundación del Laboratorio de Electroquímica, que se conoce actualmente. Se comenzó intensamente con actividades de investigación y docencia, dándole nuevamente ese gran impulso con que comenzó en los años 70. Se recibió financiamiento del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la ULA, CDCH (su nombre original, luego CDCHT y ahora, CDCHTA), el CONICIT (ahora FONACIT), INTEVEP, y el Consejo de Estudios de Postgrado (CEP) de la ULA (en un comienzo con la figura de postgrado en Gestación). Se ingresó personal joven, con la figura de investigadores contratados, devengando un salario similar al de los instructores, personal de apoyo administrativo, para manejar los diversos proyectos y personal técnico. ¡Era toda una maquinaria!

En 1984, el grupo de electroquímica, junto con el de espectroscopía molecular, prepara un primer borrador de proyecto de postgrado con el nombre inicial de “Postgrado de Electroquímica y Espectroscopia” (comité redactor: Dres. Marcela Burguera, Olga Márquez, Jairo Márquez, José Luís Burguera). En 1986 se incorporan los grupos de química orgánica (Dr. Miguel Alonso) y cristalografía (Dras. Valentina Rivera y Eldrys Rodulfo de Gil) al proyecto de postgrado, presentándose finalmente al Consejo de Facultad con el nombre de “Postgrado de Química y Física” (Este nombre fue rechazado por el Consejo de Facultad por estar involucrando dos departamentos sin haberse consultado con los físicos), lo que finalmente dio origen al Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada (PIQA) en 1988, y el cual está funcionando desde enero de 1989. El primer coordinador del postgrado fue designado, por consenso, el Dr. Miguel Alonso, quien, aunque no participó en la elaboración del proyecto, venía del IVIC con una experiencia en docencia de postgrado, lo cual fue de gran utilidad para el inicio del programa. La opción polímeros (Dres. Gilberto Perdomo y Hugo Martínez) se incorpora finalmente como una opción del postgrado, lo cual evidenció la gran flexibilidad del diseño modular del PIQA.

A finales de 1986 el grupo de electroquímica es copartícipe de la creación de la Sociedad Venezolana de Electroquímica (SVE) y en 1987 se organiza en Mérida el Primer Encuentro Nacional de Electroquímica, en la conmemoración de los 15 años del grupo. Luego, cada año, hasta el 2015, se celebró dicho encuentro en forma ininterrumpida, en distintas sedes, a lo ancho del territorio nacional. Ya la electroquímica en Venezuela se había extendido territorialmente.



Participantes: ULA (Ciencias e Ingeniería), USB, LUZ, UNET

En 1987, ingresa al grupo el Licenciado Reynaldo Ortiz, como becario del plan II del Vicerrectorado Académico, quien fue el primero en la ULA en culminar exitosamente ese plan de formación. Su ingreso como instructor contratado ocurrió en 1988 y el concurso en 1989. Todos los primeros años transcurrieron en un ambiente de barbudos, melnudos y chicas algo desafiantes, pero era una familia muy comprometida y con gran sentido de pertenencia. El primer potencioestado fue un Wenking, de fabricación alemana, totalmente analógico, acoplado a electrómetros y registradores analógicos. Un barrido de potencial, que con los equipos modernos toman pocos minutos o segundos, se llevaba unas 10 horas, pero salió un gran volumen de resultados y publicaciones en reconocidas revistas. Como una gran novedad, en 1982 entramos a la era tecnológica con una PC Radio Shack de 32 K, que no tenía disco duro, sino un sistema operativo instalado en una memoria, por supuesto sin capacidad gráfica. Usaba unos diskettes flexibles, de 8 pulgadas, con una capacidad ínfima: sólo servía para texto.



Equipos utilizados a los comienzos

En 1988, la crisis económica y el control de cambio habían limitado la actualización del equipamiento del laboratorio de electroquímica el cual, con los avances en la electrónica y la informática, se había quedado obsoleto. Esto condujo al grupo a buscar fuentes de financiamiento fuera de la ULA. En febrero de 1991 se concretó la firma de un contrato cuantioso con INTEVEP, suscrito por el entonces Rector, Dr. Néstor López, derivado de una propuesta del grupo, bajo la responsabilidad del Dr. Jairo Márquez (Proyecto EQ-CO2 “Reducción electroquímica del dióxido de carbono a productos de interés petroquímico”). A finales de ese mismo año, se firma otro contrato con el Banco Interamericano de Desarrollo (BID), en el marco del programa Nuevas Tecnologías del convenio BID-CONICIT, en el área de química fina, bajo la responsabilidad de la Dra. Olga P. Márquez (Proyecto QF-03 “Síntesis electrocatalizada de derivados de hidrocarburos”).

Estos dos proyectos permitieron la modernización del laboratorio, la contratación de personal y el otorgamiento de becas trabajo a estudiantes del postgrado. También contribuyeron a este auge del grupo, en un alto grado, el consejo de desarrollo científico, humanístico y tecnológico (CDCHT) y el consejo de estudios de postgrado (CEP) de la ULA.

En 1989 comienzan las actividades de la opción Electroquímica del PIQA y continua el ingreso de personal calificado (logramos tener 12 PhDs como personal de planta).

A continuación, se hará un recuento de la productividad total del grupo, desde su génesis hasta nuestros días: pero antes, es importante resaltar que el grupo de Electroquímica de la ULA ha sido pionero en diferentes ámbitos: creó dos postgrados muy exitosos: El PIQA, que ya se ha mencionado y el Postgrado De Electroquímica Fundamental y Aplicada (PEFAP), el cual surgió como una prolongación de la opción Electroquímica del PIQA. Logró exitosamente la formación del primer Plan II del vicerrectorado académico. Los primeros egresados de cuarto nivel del Departamento de Química fueron de la opción Electroquímica del PIQA.



Elizabeth Gutiérrez,
Especialidad



Cristóbal Lárez,
Maestría



Rudy Castillo,
Doctorado

El laboratorio se convirtió en uno de los más modernos de Latinoamérica. Además de los equipos convencionales de electroquímica, se montó un área de espectroelectroquímica UV-Visible e Infrarrojo. Cromatografía de gases y líquida, acoplado a un sistema electroquímico. Microscopía metalográfica de alta resolución, entre otros.

En 1994, el Consejo Universitario de la ULA aprueba la creación del Instituto Andino de Investigaciones Químicas (IVAIQUIM), mediante un proyecto preparado por los grupos de espectroscopía molecular y electroquímica. El Instituto no es implementado finalmente por acuerdo entre las partes.



La producción científica del Grupo a lo largo de su historia se ubica en temas tales como:

- Estudios de corrosión
- Reacción de desprendimiento de hidrógeno
- Reacciones redox de orgánicos monocarbonados
- Electroquímica de complejos
- Polimerización Electroquímica y polímeros conductores
- Mejoramiento y funcionalización electroquímica de Crudos
- Electrocatálisis. Electrodo Catalizadores. Aplicaciones
- Estudios Electroquímicos
- Electroanalítica. Sensores. Biosensores. Electrodo modificados.
- Estudio de aleaciones para uso biomédico.
- Electroquímica de semiconductores. Celdas fotovoltaicas y redox.

Muchas personas han pasado por el laboratorio de Electroquímica, algunos temporales (contratados por proyectos, postdoctorandos y tesisistas) y otros como personal de planta.



Foto con algunos de miembros del grupo de Electroquímica de la ULA

Se muestra una foto con los coordinadores que han ejercido en el grupo durante los 50 años.



Coordinadores del grupo de Electroquímica – ULA

También el Grupo ha tenido representantes a la Presidencia de la Sociedad Venezolana de Electroquímica (Olga P Márquez, Reynaldo Ortiz) y Secretaría Regional de la Sociedad Internacional de Electroquímica (Olga P Márquez, Jairo Márquez, Ricardo Hernández). Actualmente podemos decir, que el laboratorio de electroquímica ha tenido una rica participación en docencia de pregrado y postgrado e investigación científica, con la organización de congresos científicos nacionales e internacionales; numerosas participaciones a Congresos Nacionales e Internacionales; participación en convenios nacionales e internacionales; conferencias y artículos científicos invitados; amplia variedad de temas de investigación, fundamental y aplicada, en áreas de su competencia y producto de esa visión amplia que debe caracterizar a un grupo de investigación, con asiento en la Institución Universitaria.

Las composiciones que veremos a continuación nos muestran aspectos de la actividad en el laboratorio.



La siguiente imagen ilustra un resumen de la actividad de docencia e investigación en el grupo, sin incluir contribuciones a congresos y conferencias.



Conclusión

El laboratorio de Electroquímica de la ULA está preparado para comenzar la recuperación de sus actividades.

- Es preciso la reactivación de convenios interinstitucionales y la propuesta de proyectos relacionados a tópicos de actualidad, de gran pertinencia.
- Tratar de que sea atractivo el retorno de nuestro personal joven que está fuera del país, en condición de permiso remunerado.

- Incentivar a los jubilados para que puedan seguir laborando en los proyectos y el postgrado.
- Solicitar la creación de nuevos cargos mediante llamado a concurso.
- Solicitar la actuación de los gremios correspondientes para que exijan una remuneración digna para los académicos y el personal ATO de las universidades y centros de investigación.

Presentación

Presentación

A CINCUENTA AÑOS DE LA CREACIÓN DEL LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA EN LA UNIVERSIDAD DE LOS ANDES - VENEZUELA

Carlos Marschoff

Universidad de Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química
Buenos Aires - Argentina. Email: cmarschoff@gmail.com



El 6 de febrero de 1973 mi esposa y yo llegamos a Mérida. Veníamos de una Argentina que, luego de varios años de gobiernos de facto y en el marco de profundas divisiones, estaba por realizar las elecciones presidenciales en un marco de tensiones políticas que presagiaba la tragedia que sobrevino. Dejaba atrás mi posición como docente e investigador en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires para incorporarme al plantel académico de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes como docente en el Departamento de Química.

Afortunadamente, en 1972, el Profesor Pedro Aragón había sentado las bases de un Laboratorio de Electroquímica al que no dudé en incorporarme: contaba, a pesar del corto tiempo transcurrido, con un razonable nivel de equipamiento, estaba gestionando nuevos subsidios para mejorar la dotación de equipos y, lo más importante, había ya atraído a un número significativo de jóvenes que deseaban realizar allí sus trabajos de graduación.

Generosamente Pedro, que desarrollaba trabajos de investigación en el campo de la corrosión, me dio total libertad para elegir las áreas de la electroquímica en las que trabajar y, así, mientras duró su permanencia en la institución, colaboré con él en algunos trabajos mientras poníamos en marcha otras líneas de investigación: teoría de las reacciones de electrodo, electroquímica en medios no acuosos y electroquímica de compuestos orgánicos. Todo esto fue posible, por una parte, por el entusiasmo del grupo de estudiantes que se acercó al Laboratorio, entre los que recuerdo particularmente a Mireya Rangel, Evaristo Barón, Alicia Játem, Carlos Urribarri y Magaly D'Jesús y, por otra, por el invaluable aporte realizado por tres docentes del Departamento de Química que se incorporaron al Laboratorio: Olga Pérez, Jairo Márquez y Carlos Alciaturi. En particular, Olga y Jairo significaron un impulso muy grande en ese momento, pues su grado de compromiso y su seriedad profesional fueron un ejemplo para los estudiantes que ingresaban al Laboratorio. Recuerdo que, en esas épocas en las que no se disponía de sistemas de recolección automática de datos ni de control programado de equipos, cuando estudiamos la cinética de la oxidación del butadieno y era necesario realizar mediciones que se extendían por tiempos prolongados Olga y Jairo dormían a la vera de la mesada y se despertaban alternadamente, cada hora, para tomar el dato correspondiente.

En 1977, se produjo un hecho que tendría enorme importancia en el desarrollo del Laboratorio de Electroquímica: el Prof. Derek Pletcher, de la Universidad de Southampton, vino a Venezuela a dictar un curso en el marco de las actividades de posgrado que por entonces organizábamos. Durante esta visita, y como consecuencia de las conversaciones mantenidas, se decidió que, ante la inminencia de mi regreso a Argentina, Olga Pérez y Jairo Márquez viajaran a Inglaterra para cursar su doctorado en Southampton, como forma de sostener en el tiempo el desarrollo que había alcanzado el Laboratorio con el cual continué

vinculado hasta 1980. Para ese momento se habían concretado 19 publicaciones en revistas científicas con referato y habían completado su trabajo de graduación 14 estudiantes.

La decisión de que el matrimonio de Olga Pérez y Jairo Márquez realizara sus estudios de doctorado en Inglaterra fue indudablemente un gran acierto ya que, afianzados como investigadores independientes, pusieron en marcha un proceso de consolidación y crecimiento del Laboratorio de Electroquímica que lo fue transformando en uno de los referentes de la especialidad en la región.

Así, a lo largo de más de treinta años se abrieron nuevas líneas de investigación entre las que se destacan áreas como semiconductores, fotoelectroquímica, electrocatálisis, electroanalítica y nanomateriales; se crearon el Programa Interdisciplinario en Química Aplicada y el Postgrado de Electroquímica Fundamental y Aplicada; se establecieron convenios de cooperación con instituciones locales e internacionales; se contó con las visitas de destacadas figuras de la electroquímica a nivel internacional.

Desde el punto de vista de la formación de recursos humanos el Laboratorio de Electroquímica ha graduado más de cien Licenciados, más de veinte Doctores y numerosos Especialistas y Magisters. Muchos de los egresados se incorporaron al mundo académico en instituciones universitarias del país y el exterior y otros se volcaron al sector productivo.

Hoy, a cincuenta años de la fundación del Laboratorio de Electroquímica, es mi deber señalar que este extraordinario desarrollo, del que me enorgullece haber sido parte en sus comienzos, está en serio peligro de desaparecer por la emigración de buena parte de sus integrantes más jóvenes y por las difíciles condiciones bajo las cuales se desenvuelven hoy sus actividades. Es mi esperanza que, en tan críticos momentos, se puedan encontrar los caminos que permitan que un faro de la ciencia venezolana pueda seguir iluminando desde la Universidad de Los Andes.

FIFTY YEARS AFTER THE CREATION OF THE ELECTROCHEMISTRY LABORATORY AT THE UNIVERSIDAD DE LOS ANDES - VENEZUELA

On February 6, 1973 my wife and I arrived in Merida. We were coming from an Argentina that, after several years of de facto governments and in the context of deep divisions, was about to hold presidential elections in a framework of political tensions that foreshadowed the tragedy that was to follow. I was leaving behind my position as a professor and researcher at the Faculty of Exact Sciences of the University of Buenos Aires to join the academic staff of the Faculty of Sciences of the University of Los Andes as a professor in the Department of Chemistry.

Fortunately, in 1972, Professor Pedro Aragón had laid the foundations of an Electrochemistry Laboratory that I did not hesitate to join: it had, despite the short time elapsed, a reasonable level of equipment, was managing new grants to improve the equipment and, most importantly, had already attracted a significant number of young people who wished to do their graduate work there.

Generously Pedro, who was developing research work in the field of corrosion, gave me total freedom to choose the areas of electrochemistry in which to work and, thus, during his tenure at the institution, I collaborated with him in some work while we started other lines of research: theory of electrode reactions, electrochemistry in non-aqueous media and electrochemistry of organic compounds.

All this was possible, on the one hand, due to the enthusiasm of the group of students

who came to the Laboratory, among whom I particularly remember Mireya Rangel, Evaristo Barón, Alicia Játem, Carlos Urribarri and Magaly D'Jesús and, on the other hand, due to the invaluable contribution made by three professors from the Chemistry Department who joined the Laboratory: Olga Pérez, Jairo Márquez and Carlos Alciaturi. In particular, Olga and Jairo were a great impulse at that time, since their degree of commitment and professional seriousness were an example for the students who joined the Laboratory. I remember that, in those times when there were no automatic data collection systems or programmed control of equipment, when we studied the kinetics of butadiene oxidation and it was necessary to perform measurements that lasted for long periods of time, Olga and Jairo slept at the edge of the table and woke up alternately, every hour, to take the corresponding data.

In 1977, an event took place that would have enormous importance in the development of the Electrochemistry Laboratory: Prof. Derek Pletcher, from the University of Southampton, came to Venezuela to teach a course within the framework of the postgraduate activities that we were organizing at that time. During this visit, and as a consequence of the conversations held, it was decided that, in view of my imminent return to Argentina, Olga Pérez and Jairo Márquez would travel to England to study for their PhD in Southampton, as a way of sustaining in time the development that the Laboratory, with which I continued to be linked until 1980, had reached. By that time, 19 publications had been published in refereed scientific journals and 14 students had completed their graduation thesis.

The decision of Olga Pérez and Jairo Márquez to pursue their doctoral studies in England was undoubtedly a great success since, having established themselves as independent researchers, they set in motion a process of consolidation and growth of the Electrochemistry Laboratory that transformed it into one of the leaders in the specialty in the region. Thus, over the course of more than thirty years, new lines of research were opened, including areas such as semiconductors, photoelectrochemistry, electrocatalysis, electroanalytics and nanomaterials; the Interdisciplinary Program in Applied Chemistry and the Postgraduate Program in Fundamental and Applied Electrochemistry were created; cooperation agreements were established with local and international institutions; and outstanding international figures in electrochemistry visited the institution.

From the point of view of human resources training, the Electrochemistry Laboratory has graduated more than one hundred of undergraduate students, more than twenty Doctors and numerous Specialists and Magisters. Many of the graduates joined the academic world in university and research institutions in the country and abroad and others went to the productive sector.

Today, fifty years after the founding of the Electrochemistry Laboratory, it is my duty to point out that this extraordinary development, of which I am proud to have been a part in its beginnings, is in serious danger of disappearing due to the emigration of many of its younger members and the difficult conditions in which its activities are carried out today. I am hopeful that, in such critical times, ways can be found to allow a beacon of Venezuelan science to continue shining from the Universidad de Los Andes.

Presentación

Presentación

MEMORIA PERSONAL DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA USB ENTRE 1975 Y 1999

Benjamín Scharifker

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar,
Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela.
Email: benjamin@usb.ve



Resumen

En ocasión del 50º aniversario del grupo de Electroquímica de la Universidad de los Andes, presentamos una memoria personal de la conformación, crecimiento y consolidación del grupo de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar, entre 1975 y 1999, con énfasis especial en las actividades científicas realizadas durante ese período y los principales logros alcanzados.

Introducción

A finales de la década de los años 60 del siglo XX llegaron a Venezuela algunos profesores provenientes de Argentina con interés en la electroquímica. Tal fue el caso de Ernesto González, notable electroquímico fallecido en 2020, quien tras obtener su doctorado en Físicoquímica en la Universidad de Buenos Aires con una tesis sobre la estructura de la doble capa mercurio-solución acuosa de azida de sodio, completada en 1965 bajo la supervisión de Roger Parsons, sería profesor en la Universidad Central de Venezuela entre 1967 y 1969 antes de trasladarse a la Universidad de Sao Paulo donde realizó una muy destacada carrera científica. Pero sería la Universidad de los Andes (ULA) el primer centro académico en organizar a principios de los años 70 actividades sistemáticas en el área de la electroquímica en Venezuela. La celebración del 50º aniversario del grupo de Electroquímica de la Universidad de los Andes (ULA) es por tanto de gran significación. La ocasión resulta oportuna para compartir algunas memorias y reflexiones sobre los inicios de la actividad en esta área, en la misma época y en otros lugares de Venezuela. En el presente escrito recojo algunas memorias personales del desarrollo del grupo de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar (USB) en el último cuarto del siglo XX.

Los orígenes

A fines de 1975, al culminar mis estudios de pregrado en la Universidad Simón Bolívar (USB) fui invitado a formar parte del Departamento de Química como instructor. Se me indicó que para permanecer en él debía titularme como doctor. La Electroquímica estaba dentro de los planes de desarrollo del Departamento, con una actividad ya iniciada en la USB por Eugenio García Pastoriza, quien estaba interesado en la producción de peróxido de hidrógeno mediante la reducción de oxígeno por una ruta de dos electrones. Mi compañero de estudios José Mozota ya había realizado bajo la supervisión de García Pastoriza su trabajo especial de grado sobre la reducción de oxígeno sobre electrodos de níquel. Yo por mi parte había adquirido alguna experiencia con reacciones de autorización de hidrocarburos trabajando con Juan Lecuna y la electroquímica me llamó la atención. El programa de estudios de pregrado no incluía la

cinética y mecanismos de los procesos electroquímicos, así que después de leer algunos artículos sobre el tema, escribí algunas cartas para explorar posibilidades. Heinz Gerischer del Instituto Fritz Haber de Berlín me contestó diciéndome que primero hiciera una maestría y que después, si aún estaba interesado en estudiar con él, le volviera a escribir. John O'M. Bockris desde la Universidad Flinders en Adelaida, Australia, me indicó que, si yo había sido un estudiante con excelentes calificaciones y estaba dispuesto a trabajar de lunes a domingo, entonces consideraría la posibilidad de aceptarme como estudiante doctoral. La respuesta de Graham J. Hills fue mucho más amigable: me describió algunos proyectos en curso en su laboratorio y me ofreció una habitación en las residencias de la Universidad de Southampton, Inglaterra. Obtuve una beca y me presenté en septiembre de 1976 lo cual fue una experiencia invaluable.

En Southampton encontré un ambiente excelente para aprender. Convergían electroquímicos de muchas partes del mundo para discutir resultados, ofrecer conferencias y pasar un tiempo en visitas cortas o largas. Al poco tiempo me percaté que se producían conocimientos de mucho interés. Hills conducía un grupo de investigación relativamente pequeño, ocupaba mucho de su tiempo en asuntos gerenciales y administrativos y ejercía gran influencia. Por lo difícil que resultaba conducir los asuntos cotidianos de mi investigación directamente con él, me relacioné en su grupo desde muy temprano especialmente con Gamini Gunawardena, investigador postdoctoral que había completado recientemente su doctorado con Graham Hills, y con Laurence M. Peter, también antiguo estudiante doctoral de Hills, que regresaba de una estancia postdoctoral con Gerischer en Berlín e ingresaba al Departamento de Química de Southampton como Lecturer, lo que en esta parte del mundo conocemos como profesor asistente.

Hills me propuso empezar mis estudios doctorales revisitando la electrodeposición anódica de calomelanos sobre mercurio, un tema clásico que había sido estudiado primero con métodos galvanostáticos¹ y luego potencioestáticos² abriendo las puertas del campo de la electrocristalización. Hice mis primeros experimentos con un potencioestado de bulbos (válvulas termoiónicas) Chemical Electronics de 70 V / 2 A, pero Gamini era muy habilidoso con la electrónica y con él aprendí a hacer potencioestatos, generadores de señales y seguidores de corriente usando amplificadores operacionales de estado sólido, lo que me permitió progresar rápidamente, diseñar y realizar nuevos experimentos, e incursionar también en otros temas.

Martin Fleischmann era otro de los líderes influyentes de la electroquímica en Southampton. Tomé su curso sobre métodos matemáticos aplicados a la electroquímica y a lo largo de habituales y muy animadas conversaciones me nutrí de esa fuente inagotable de ideas que argumentaba con sólido fundamento. Entre ellas las ventajas de los ultramicroelectrodos, que muy rápidamente incluí en el arsenal de herramientas para el estudio de los fenómenos de nucleación y formación de fases hacia los cuales había dirigido mis estudios doctorales, cosa que comuniqué en reuniones científicas^{3,4} incluso antes de que empezaran a aparecer publicaciones sobre la teoría y uso de los microelectrodos a principios de los años 80^{5,6}. Fleischmann había descubierto en 1974 la dispersión Raman aumentada por superficies (SERS)⁷, fenómeno que suscitaba enormes controversias y prometía el acceso a información vibracional sobre moléculas e iones poliatómicos adsorbidos sobre superficies, promesas que fueron cumplidas sin mayor controversia con la técnica de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier in situ (FTIRS) también desarrollada en Southampton por Alan Bewick y colaboradores⁸. En esa constelación de la electroquímica brillaba también Derek Pletcher, cubriendo sus aspectos fundamentales y aplicados, los cuales eran objeto de cursos intensivos que dictaba frecuentemente en Southampton, así como en otras partes del mundo, incluyendo Venezuela.

En ese contexto conocí a Olga y Jairo Márquez y me enteré de que en la merideña Universidad

de los Andes se hacía electroquímica. Un día Pletcher me invitó a acompañarlo al aeropuerto de Heathrow, se dirigía a recibir a dos jóvenes profesores de la ULA, que llegaban para realizar estudios doctorales en Southampton. A partir de ese día de 1978 inició la relación de cariño, respeto, amistad y colaboración que hemos mantenido por muchos años. En 1979 defendí mi tesis doctoral tutelada por Hills y tras un año postdoctoral con Laurence Peter haciendo electroquímica con semiconductores, regresé a Venezuela.

La conformación del grupo, 1980-1984

Volví al Departamento de Química de la USB en septiembre de 1980. El jefe del Departamento me indicó que debía atender la carga docente que me asignaran, establecer líneas de investigación, y además esperaban resultados a corto plazo, pues de la evaluación favorable de ellas dependería mi permanencia en la Universidad. García Pastoriza había adquirido un par de potenciostatos PAR 173 con sus registradores XY de Hewlett Packard, materiales para electrodos y algunos otros equipos auxiliares con los que se podía hacer buena electroquímica. Con amplios espacios de laboratorio asignados en el recién inaugurado edificio de Química y Procesos, y con la USB en buena capacidad para ofrecer apoyo, sometí al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) un proyecto para el estudio de la nucleación y la formación de fases sobre electrodos, el cual fue aprobado. Las condiciones estaban dadas para iniciar labores. El vidriero Anacleto Rodríguez sopló las celdas de dos compartimientos requeridas, y junto a un par de estudiantes tesisistas comenzamos a hacer experimentos. Compartíamos el laboratorio con Eugenio García, con José Mozota, que se había doctorado en el grupo de Brian E. Conway en la Universidad de Ottawa, Canadá, y con Paul Freund, que venía de trabajar con Michael Spiro en el Imperial College de Londres, Inglaterra, cada uno de ellos con un par de estudiantes también. A Mozota le interesaban los procesos electrocatalíticos en superficies de metales nobles y a Freund la cinética de las reacciones de transferencia de carga mediadas por coloides metálicos. Contábamos también con Michele Milo, técnico químico de la Escuela Técnica Industrial y estudiante nocturno de Biología en la Universidad Central de Venezuela, que con el tiempo se convertiría en un extraordinario gerente del laboratorio, ocupándose de la procura de los materiales, reactivos y el manejo eficaz de los recursos.

En esa época previa a los computadores personales, medíamos con reglas graduadas las corrientes trazadas en hojas de papel por los registradores XY, y compilábamos los datos a mano. Para conocer la carga, por ejemplo, calcábamos las trazas de corriente en función del tiempo o el potencial en papel milimetrado, y contábamos cuadritos. O las calcábamos en papel vegetal (albanene), las recortábamos y las pesábamos en balanzas analíticas. Con casi una decena de personas en el laboratorio requiriendo el uso de potenciostatos y los datos acumulándose, necesitábamos más y mejor instrumentación. Instalamos entonces un taller de electrónica en nuestro laboratorio para construir dispositivos capaces de adquirir y procesar datos en la computadora central de la Universidad⁹ y potenciostatos y generadores de funciones diseñados específicamente para nuestros experimentos^{10,11}. Además de proveernos los instrumentos requeridos, este taller contribuyó a despertar el interés de estudiantes inquietos. Uno de ellos fue Jorge Mostany, secretario de cultura del Centro de Estudiantes de la USB, que vio ahí la posibilidad de elaborar dispositivos electrónicos para modular y distorsionar los sonidos de su guitarra eléctrica. Él asegura que lo que verdaderamente le fascinó para entrar al grupo fue la imagen de un hermoso cristal de plata crecido en la punta de un microelectrodo de platino de unas pocas micras de diámetro, obtenida con microscopía electrónica de barrido. Recuerdo la emoción que compartimos con Jorge el día de 1982 en que llegó al laboratorio el osciloscopio con almacenamiento digital Tektronix que nos permitiría recoger y registrar en papel señales transitorias en escalas de tiempo de los milisegundos, para estudiar los procesos de nucleación.

Con responsabilidades docentes, compromisos de investigación y un número creciente de

estudiantes, era necesario organizar el trabajo del grupo. Eugenio proporcionaba sabiduría y experiencia; José era extrovertido, un magneto para atraer estudiantes, habilidoso también para buscar financiamientos y alianzas; Paul, con actitud pausada y reflexiva, le confería seriedad al grupo. Michele, con mano derecha, cuidaba del orden, la infraestructura, los recursos, la procura y uso de materiales, reactivos, y con mano izquierda, resolvía conflictos. El espacio disponible y las horas del día no alcanzaban para completar las tareas, la actividad se extendía, por turnos, hasta bien entrada la noche y los fines de semana. Para coordinarlas, fue necesario reunir semanalmente al grupo los viernes por la tarde. Ahí se distribuían los turnos para el uso de los equipos y los espacios. Asistir a las reuniones se hizo obligante para todos los miembros del grupo y recibir la justa tajada que a cada uno correspondía. En ellas discutíamos e interpretábamos los resultados obtenidos durante la semana y planificábamos los experimentos que haríamos en la próxima. Con el tiempo las reuniones de electroquímica se convirtieron en un rasgo distintivo del laboratorio y una extraordinaria oportunidad de aprendizaje. Las mantuvimos durante décadas con constancia y puntualidad inglesa, comenzando exactamente a las 2 de la tarde de cada viernes y terminando a cualquier hora de la noche, cuando se agotaban los temas en discusión o las bebidas y refrigerios que los miembros del laboratorio (y los visitantes) llevábamos para amenizarlas.

En los cuatro años de labor del grupo entre finales de 1980 y mediados de 1984 publicamos una decena trabajos en revistas internacionales y contribuimos dos docenas de comunicaciones a encuentros nacionales de Catálisis o Química Analítica, convenciones anuales de la Asociación Venezolana para el Avance de la Ciencia (AsoVAC), reuniones de la Electrochemical Society o la International Society of Electrochemistry, entre otros eventos científicos.

Nuestro aporte más resaltante de esa época fue la formulación de la teoría del transitorio de corriente potencioestático que ocurre durante la formación y crecimiento por difusión de nuevas fases sobre electrodos, que permite determinar tanto el número de sitios superficiales sobre los cuales ocurre la formación de la fase nueva como la velocidad de nucleación¹². Vale la pena recapitular brevemente sobre la historia de ese desarrollo. Jorge Mostany estudiaba la electrodeposición de plomo sobre carbono vítreo y para interpretar los resultados contábamos con dos ecuaciones que nos permitían representar los datos en un gráfico con el que clasificábamos la nucleación como “instantánea”, si ocurría tan rápido que no era posible medir su velocidad, o “progresiva”, si ocurría más lentamente y se podía medir. Los resultados experimentales no calzaban en esa clasificación, invariablemente se situaban en una zona intermedia entre ambos extremos. Yo sostenía que las ecuaciones estaban bien y que los datos estaban mal. Jorge laboriosamente había hecho los experimentos, insistía que los datos estaban bien y que eran las ecuaciones las que estaban mal. Después de largas discusiones nocturnas y muchas tazas de café, llegamos a la conclusión de que Jorge tenía razón y formulamos la teoría en una sola ecuación, la cual ha sido mencionada en cientos de trabajos como la ecuación de Scharifker y Mostany o el “standard model”¹³, modelo SM de la nucleación electroquímica, designación cuyas iniciales curiosamente coinciden con las de nuestros apellidos. Ese fue el inicio de la muy fructífera colaboración que, a pesar de las distancias en tiempo y espacio, Jorge y yo mantenemos hasta el día de hoy.

En 1983 ocurrió un descalabro de la economía venezolana con fuerte devaluación de la moneda, lo cual restringió enormemente los recursos para nuestro trabajo. José Mozota dejó el grupo ese año para unirse a una importante empresa de tratamiento de agua y desarrollar hasta hoy en día una exitosa carrera en distintas corporaciones en Venezuela y el exterior. Paul Freund se vio obligado a abandonar tempranamente su actividad científica por razones de salud. Por mi parte, en 1984 solicité un permiso para desplazarme temporalmente a la Universidad de Texas A&M.

Hidrógeno, Texas, 1984-1986

A mediados de 1984 recibí un telegrama de John O'M. Bockris (el correo electrónico no se había inventado todavía) invitándome a su laboratorio. Lo visité en College Station, Texas, aprovechando un viaje a Berkeley, California, que tenía programado para agosto de ese año. Bockris estaba montando con apoyo de la National Science Foundation y un consorcio de empresas, un centro para la investigación del hidrógeno como vector energético. La propuesta era introducir al hidrógeno como medio de transmisión, almacenamiento y distribución para alimentar a la industria, el comercio y el transporte con hidrógeno proveniente de la electrólisis de agua con fuente solar¹⁴. Después de visitar las instalaciones y entrevistarme con miembros del Centro y varios profesores del Departamento de Química, acepté la oferta para unirme al Hydrogen Research Center de Texas A&M University como investigador principal y director asistente. Culminé los proyectos que tenía en curso y los trabajos de grado que supervisaba en Caracas, cerré otros asuntos pendientes, y pocas semanas más tarde estaba allá. Tres estudiantes habían hecho planes de postgrado conmigo en la USB y no quería dejarlos a su suerte. Después de analizar sus credenciales, el Departamento de Química de Texas A&M decidió admitirlos como estudiantes de postgrado y Bockris a financiar sus estudios ubicándolos en proyectos del Centro. Uno de ellos, José Manuel Garnica, optó por ir al Imperial College de Londres donde obtuvo su doctorado, los otros dos a College Station, Ignacio Villegas que se transfirió a Case Western Reserve University en Cincinnati, Ohio, donde completó trabajo doctoral con Daniel Scherson haciendo luego carrera en el sector aeronáutico, y Anuncia González quien tras culminar su doctorado en Texas A&M, permaneció en College Station en una empresa de innovación y desarrollo tecnológico que surgió como spin-off del Centro, en la que ha registrado un número importante de patentes de invención.

El objeto central de las investigaciones del Centro de Investigaciones de Hidrógeno era la foto-descomposición del agua para producir hidrógeno, a fin de generar electricidad en celdas de combustible, regenerando el agua sin introducir CO₂ en la atmósfera. Mi tarea consistía en ocuparme directamente de proyectos que tenían que ver con la cinética de la reacción de 4 electrones de reducción de oxígeno que ocurre en las celdas de combustible, o con procesos que involucraban la adsorción de reactivos, intermediarios o productos, la cual investigábamos con espectroscopía vibracional de superficies, poniendo a punto técnicas, realizando experimentos y supervisando la labor de algunos de los investigadores postdoctorales y estudiantes de postgrado, así como llevar el día a día del laboratorio, contribuyendo a la elaboración de propuestas y la redacción de reportes de investigación. Bockris, director del Centro, ocupaba buena parte de su tiempo fuera del laboratorio. Cuando no estaba de viaje pasaba fugazmente por los puestos de trabajo e iba llamando a distintos miembros del grupo a su oficina para discutir detalladamente el avance de los proyectos, discusiones que luego continuaba con una, dos o tres personas del grupo durante la noche, en su casa. Las discusiones eran largas y extenuantes. Con frecuencia surgían dudas y controversias en la discusión de los resultados, o aparecían lagunas de información, que muchas veces despejábamos con llamadas telefónicas a alguno de sus muchos antiguos colaboradores o a un colega experto en la materia ubicado en algún lugar distante. Aprendí mucho con Bockris, era curioso, audaz, sagaz, riguroso y exigente en su trabajo.

De mi estancia de poco más de dos años en Texas A&M surgieron una decena de publicaciones. Entre las de mayor interés estuvo la medida de la cinética de reducción de oxígeno sobre platino en ácido fosfórico fundido a altas temperaturas¹⁵. El tema era importante porque las celdas de combustible de ácido fosfórico eran de uso común, pero sus condiciones de operación son extremadamente exigentes: 190°C y 2% de agua en ácido fosfórico. Debido a las enormes dificultades de las medidas cinéticas en esas condiciones prácticas, los parámetros vitales de la reacción de reducción de oxígeno durante la operación de las celdas de combustible eran desconocidos. Para sortear las dificultades, medimos las velocidades de reducción

usando microelectrodos, logrando extraer de ellas los parámetros cinéticos y de transporte de oxígeno en el intervalo de temperaturas desde 25° hasta 150°C, de las cuales dedujimos mediante cálculos termodinámicos usando modelos estructurales, los parámetros cinéticos bajo condiciones de operación de las celdas. La adsorción del electrolito sobre la superficie afecta la cinética de reducción¹⁶ y para medirla con distintos adsorbatos implementamos una variación de la técnica FTIRS introducida por Beden et al.⁸, la espectroscopía FTIR de reflexión absorción FTIRRAS, utilizando un modulador fotoelástico para producir radiación infrarroja con polarización modulada¹⁷. En estos estudios de adsorción surgió un problema teórico interesante. La comparación de las energías de Gibbs de adsorción de sustancias que obedecen diferentes isothermas requiere la adopción de estados estándar que les sean comunes, lo cual requirió del diseño de un curioso procedimiento termodinámico, útil y conveniente, que publicamos en Acta Científica Venezolana¹⁸.

El trabajo en el Hydrogen Research Center me resultó muy beneficioso. Más allá de aspectos estrictamente científicos como los descritos en el párrafo anterior, la oportunidad de interactuar corrientemente con l'enfant terrible de la electroquímica fue única. Aprendí además mucho acerca de cómo procurar y gestionar proyectos, relacionarme con científicos de primera línea, representantes de agencias estatales, consorcios industriales y empresarios, y de cómo lidiar con las complicadas relaciones de armonía y conflicto que se establecen cuando se mezclan la política, la economía y la ciencia. La USB me comunicó que no podía extender mi permiso por más tiempo. Por el otro lado añoraba la libertad y el sosiego de mi trabajo en el tranquilo valle de Sartenejas, muy distinto a las presiones del mercado, la geopolítica (era el tiempo de la Iniciativa de Defensa Estratégica de Ronald Reagan, también conocida como la “guerra de las galaxias”, de la que el Hydrogen Research Center no era ajena) y los límites de tiempo que se imponían en los EUA. Las experiencias adquiridas en College Station serían de valor para las actividades futuras del grupo de electroquímica de la USB, por lo que decidí regresar.

La consolidación del grupo, 1986-1999

Volví a Caracas en septiembre de 1986 con la intención de retomar mis investigaciones fundamentales de la formación electroquímica de fases, financiándolos con proyectos de ciencia aplicada.

Mientras se materializaban esas intenciones, escribí un artículo sobre una solución analítica de la difusión dependiente del tiempo a arreglos cuadrados, hexagonales y aleatorios de microelectrodos¹⁹. En ese momento la teoría y práctica de los microelectrodos estaba en la cúspide de su desarrollo, y el área suscitaba vívido interés, tanto así que en el mismo año de su publicación Heinz Gerischer lo citó en su ensayo “¿A dónde vas, Electroquímica?”²⁰, acerca de los prospectos de la investigación electroquímica con relación a los problemas fundamentales de las interfaces entre sólidos y electrolitos, con énfasis en los desarrollos que proporcionarían interpretaciones a nivel atomístico y molecular. De alguna forma, con esta mención se completaba el ciclo de retroalimentación con los tres científicos, Hills, Bockris y Gerischer, a quienes había escrito doce años antes buscando posibilidades para hacer un doctorado.

Sometí un nuevo proyecto al CONICIT para estudiar la distribución espacial de partículas electrodepositadas sobre superficies que suministró fondos semilla para esa línea de trabajo, y busqué en la industria petrolera proyectos para abrir también otras investigaciones. Primero les llevé propuestas de soluciones a problemas que en mi criterio eran importantes, pero pronto entendí que en Venezuela las cosas no funcionaban así (posiblemente en otras partes tampoco). Debía escuchar cuáles eran los problemas que ellos querían resolver, y proponer soluciones. La estrategia funcionó.

PDVSA tenía planes para explotar yacimientos gasíferos y estaba interesada en valorizar el gas natural. Propusimos estudiar la conversión de metano a metanol por vía electroquímica, tema que nos mantuvo ocupados durante varios años en sucesivos proyectos que nos permitieron incorporar a varios colegas y un buen número de estudiantes. Desde el punto de vista científico, descubrimos varios asuntos interesantes. En primer lugar, que el paladio era buen candidato a electrocatalizador de este proceso, porque su capacidad para adsorber metano y la posibilidad de formar óxido sobre su superficie favorecía la transferencia de oxígeno del agua facilitando su oxidación, y por el otro lado porque su capacidad de ocluir hidrógeno permitía su transferencia a venenos fuertemente adsorbidos como el CO formados durante la oxidación, liberando sitios en la superficie y manteniendo la actividad electrocatalítica^{21, 22}. En segundo lugar, que era necesario soportar al electrocatalizador en una matriz conductora que favoreciera la concentración del metano y su oxidación²³. Los polímeros conductores resultaron ideales para ese propósito y de esa forma iniciamos una nueva línea de trabajo que nos llevó a estudiar con una variedad de técnicas la cinética²⁴ y mecanismo^{25,26} de su síntesis, su transición aislante-conductor²⁷, su dopaje y sobreoxidación²⁸⁻³⁰, y la electrodeposición y comportamiento electroquímico de las partículas de paladio en los polímeros conductores³¹.

La colaboración con la industria petrolera se prolongó durante varios años explorando también otros temas, como la reducción electroquímica de CO₂³², proyecto desarrollado en la ULA, el mejoramiento electroquímico de combustibles y la desulfuración electroquímica de naftas. Las contribuciones seminales de Eugenio García en el diseño de reactores fueron fundamentales para esta línea de trabajo, la cual se benefició enormemente con la incorporación de estudiantes de ingeniería al grupo, requiriendo también la puesta a punto de nuevas técnicas experimentales para la caracterización de los sistemas y la medida del progreso de las reacciones que, por razón de la naturaleza del interés industrial de estos temas, reportaríamos mucho más tarde³³.

Hacia 1998 conformamos un consorcio en el Parque Tecnológico Sartenejas con una pequeña empresa venezolana, Pentóxido de Venezuela, y la transnacional Exxon-Mobil, para la separación y recuperación de vanadio contenido en soluciones ácidas^{34, 35}. La historia de este desarrollo merece comentario. En el Departamento de Procesos y Sistemas de la USB habían desarrollado un proceso para extraer el níquel y el vanadio de coques de petróleo vía microondas, y necesitaban separarlos y recuperarlos de la solución acuosa ácida resultante. En procura de asistencia técnica, contactaron a Carlos Muller, catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Barcelona en España, quien les sugirió consultar el asunto con nuestro laboratorio, que les quedaba más cerca. Fue así como entramos en contacto con las empresas interesadas y contribuimos al desarrollo de este proceso que alcanzó a progresar de escala banco a planta piloto, pero quedó trunco cuando la empresa patrocinante salió de Venezuela tras la estatización de sus activos.

En el camino, una decena de estudiantes obtuvieron apoyo para sus trabajos de licenciatura o maestría, y tres financiaron su trabajo doctoral mediante las distintas colaboraciones con las empresas petroleras.

Pero nuestro interés fundamental, como indicamos más arriba, era estudiar la distribución espacial de partículas metálicas electrodepositadas sobre superficies, línea que abordamos con simulaciones de Monte Carlo^{36,37} y microscopía óptica³⁸, con resultados interesantes que abrieron nuevos caminos para proyectos³⁹ y colaboraciones con colegas en el exterior^{40,41} que luego se prolongarían en el tiempo. Actor fundamental de esta y otras líneas de trabajo fue Jorge Mostany, quien tras culminar su licenciatura en 1983 y un breve período en consultoría industrial, cursó la Maestría en Tecnología Química en el Instituto Químico de Sarriá, Barcelona, España, que hoy forma parte de la Universidad Ramón Llull. Se incorporó al grupo de Electroquímica de la USB en 1990 como investigador residente del CONICIT con un

proyecto para el desarrollo de sistemas digitales de control, adquisición y análisis de datos electroquímicos, continuando luego esta línea de trabajo con un proyecto financiado por la industria petrolera destinado a la construcción de un sistema de impedancia electroquímica de campo, defendiendo en 1995 su tesis doctoral sobre el estudio de fases conductoras metálicas y poliméricas sobre electrodos e incorporándose ese mismo año al Departamento de Química de la USB como profesor contratado en la categoría de agregado.

Publicamos buena parte de nuestro trabajo de investigación en los 13 años transcurridos entre 1986 y 1999 en más de 40 artículos en revistas arbitradas y actas de congresos internacionales. En el ámbito nacional la AsoVAC editaba Acta Científica Venezolana y ofrecía desde 1950 la posibilidad de divulgar y discutir trabajos en sus convenciones anuales, y había también reuniones periódicas de Química Analítica o Catálisis donde podíamos hacerlo. Pero eso no era suficiente, era imprescindible generar mecanismos de comunicación entre quienes compartíamos interés en la electroquímica en Mérida, Caracas y otras partes del país.

A fines de 1986 varios de los que en ese momento estábamos interesados en la electroquímica coincidimos en la 36^o Convención de AsoVAC que ese año se realizaba en Valencia, y reunidos entre cervezas en Naguanagua con Olga y Jairo entre otros, fundamos la Sociedad Venezolana de Electroquímica. A principios de 1987 realizamos en Mérida el primer Encuentro Nacional de Electroquímica e iniciamos una serie de reuniones que se repitieron anualmente durante más de tres décadas, en las que discutíamos a profundidad los distintos estudios que adelantábamos en nuestros laboratorios. Entre 1986 y 1999 nuestro grupo llevó no menos de cincuenta trabajos a encuentros realizados en Mérida, Caracas, Los Teques, Cumaná, Puerto Ordaz o Maracaibo, a los que asistían también destacados investigadores de otros países. Establecimos asimismo una intensa colaboración entre Caracas y Mérida, también con centros ubicados en otras ciudades del país, con visitas e intercambios frecuentes de estudiantes y profesores, que dinamizaron enormemente nuestra actividad científica. De hecho, a partir de 2000 se incorporó al grupo de electroquímica de la USB Carlos Borrás tras haber defendido su tesis doctoral en la ULA, abriendo nuevas líneas de investigación y ampliando los intereses del grupo. También proveniente de la ULA, entraría más adelante a la sección de Química Analítica del Departamento de Química de la USB Lenys Fernández, vinculando su actividad con la de nuestro grupo.

El inicio del nuevo milenio trajo también importantes cambios para Venezuela, con enorme influencia tanto en los medios para adelantar el trabajo científico, así como con la aparición de profundas escisiones que erigieron barreras a la posibilidad de continuar y profundizar la intensa y productiva relación que se había establecido entre los grupos de electroquímica de Caracas y Mérida. En esa nueva etapa me vi obligado a involucrarme intensamente en asuntos administrativos, de gestión universitaria y académica, y de política ciudadana que, a pesar de que demandaron energía, tiempo y esfuerzo, no lograron apartarme de la labor científica, que se mantuvo como mi principal motivación. Estos temas y el período subsiguiente, con nuevos actores que imprimieron renovado vigor y significación a la actividad del grupo, están fuera del alcance del presente escrito. Espero poder abordarlos en algún otro ámbito más adelante.

Agradecimiento

Mi agradecimiento con personas con quienes estoy en deuda en relación con nuestra labor entre 1975 y 1999 conforman una larga lista de nombres que empieza con los de Juan Lecuna, Graham Hills, Laurence Peter y John Bockris, quienes como mentores ejercieron gran influencia sobre mi trabajo científico y crecimiento personal en las etapas tempranas de mi carrera científica. Debo especial agradecimiento a colegas profesores que en distintos momentos a lo largo del último cuarto del siglo XX fueron fuente de inspiración para el

establecimiento de un ambiente favorable a la creación intelectual y el crecimiento de la labor científica en la USB, entre ellos Estrella Laredo, Alfredo Rosas, Francisco García Sánchez, Alejandro Müller, Joaquín Lira Olivares, entre muchos otros. A partir de 1989 hasta su desaparición en 2000, me involucré en varias funciones en programas y estructuras del CONICIT. Los intercambios en el marco de esas funciones con Roberto Sánchez Delgado, Ángel Hernández, Ignacio Ávalos, Claudio Bifano, Walter Jaffé, Antonio Machado Allison, Vladimiro Mujica y Luis Castro Leiva, entre otros, fueron de enorme beneficio. A Magdalena Ramírez, Juan Carlos De Jesús, Francisco Rosa, César Ovalles, Víctor Báez y Manuel Grases, copartícipes en diversos proyectos relacionados con el petróleo entre 1986 y 1999. A Irene Montenegro, Isabel Pereira, Inés Fonseca, Fernando Silva, Len Berlouis, Vinij Jiamsakul, Hubert Girault, Robert Potter, Alexander Milchev, Piotr Zelenay, Ahsan Habib, José Luis Carbajal, K. Chandrasekaran, B. Dandapani, Vladimir Jovancevic, Nigel Packham y María Eugenia Gamboa, Ignacio González, Manuel Palomar, Ana María Martínez y Geir Haarberg, por las experiencias compartidas en Southampton, College Station, Ciudad de México y Trondheim.

Mi mayor agradecimiento es con los colegas y estudiantes con quienes compartí diariamente labores en la planta baja del edificio QYP de Sartenejas e incontables horas en reuniones de trabajo entre 1980 y 1999, especialmente los viernes por la tarde. Eugenio García Pastoriza, José Mozota, Paul Freund, Michele Milo, Jorge Mostany, Rodolfo Rugeles, María Elena Marmodoro, Zulay Ferreira, Carlos Benucci, Jorge Parra, Lili Milgram, Carolina Wehrmann, Nelly Kasrin, Dagneris Alonso, Antonella Leone, Walter Marino, Carmen Ferro, Abraham Serruya, David Fermín, Omar Yépez, Pablo Ferreiro, Oliver Mejías, Érica Bastidas, Daniela Prince, Rosana Arena, Yasmin Zucaro, Iván Suárez, Juan Carlos Chesneau, Leo Martínez y Aníbal Montero.

Finalmente, agradezco los apoyos financieros de CONICIT, el Decanato de Investigación y Desarrollo de la USB, INTEVEP, S.A., Norsk Hydro, Pentóxido de Venezuela, S.A., y la Fundación Empresas Polar, así como la gestión de proyectos aportada por Funindes-USB y el Parque Tecnológico de Sartenejas.

Referencias

- 1- R.H. Cousens, D.J.G. Ives, R.W. Pittman, 1953. Anodic processes. Part II. Oscillographic studies of processes at the mercury anode in hydrochloric acid, *J. Chem. Soc.*, 3980.
- 2- A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, 1962. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel, *Trans. Faraday Soc.* 58, 2200.
- 3- B.R. Scharifker, 1978. Nanoelectrodes, Annual General Meeting of the Electrochemistry Group, Faraday Division, Chemical Society, Imperial College, Londres, Inglaterra.
- 4- B.R. Scharifker, 1979. Estudios electroquímicos de la nucleación de metales, 4^a Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, IVIC, Caracas.
- 5- M. Wightman, 1981. Microvoltammetric electrodes, *Anal. Chem.* 53, 1125 A.
- 6- S. Pons, M. Fleischmann, 1987. The behavior of microelectrodes, *Anal. Chem.* 59, 1391 A.
- 7- M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, 1974. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chem. Phys. Lett.* 26, 163.
- 8- B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu, C. Lamy, 1981. Infrared study of adsorbed species on electrodes – adsorption of carbon monoxide on platinum, *J. Electroanal. Chem.* 121, 343.

- 9- J. Mozota y B.R. Scharifker, 1981. Uso de la PDP-11/34 para la adquisición y procesamiento de datos electroquímicos, 1er Encuentro Nacional de Química Analítica, U.C.V., Caracas.
- 10- R. R. Alfonso, M.I. Giménez de Guzmán y B.R. Scharifker, 1983. Generador de funciones arbitrarias para electroquímica, 33º Convención Anual de AsoVAC, Caracas.
- 11- C. Brusciannelli, M.I. Giménez de Guzmán, J. Mostany y B.R. Scharifker, 1984. Desarrollo y construcción de instrumentación electroquímica, 34º Convención Anual de AsoVAC, Cumaná.
- 12- B.R. Scharifker and J. Mostany, 1984. Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth. Part I: Number density of active sites and nucleation rates per site, *J. Electroanal. Chem.* 177, 13.
- 13- L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock, 2001. The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusion-controlled growth, *Electrochim. Acta* 47, 905.
- 14- J. O'M. Bockris, 1980. *Energy Options, Real Economics and the Solar-Hydrogen System*, Taylor & Francis, Londres.
- 15- B.R. Scharifker, P. Zelenay and J.O'M. Bockris, 1987. The kinetics of oxygen reduction in molten phosphoric acid at high temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 134, 2714.
- 16- P. Zelenay, B.R. Scharifker, J.O'M. Bockris and D. Gervasio, 1986. A comparison of the properties of CF₃SO₃H and H₃PO₄ in relation to fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2262.
- 17- B.R. Scharifker, M.A. Habib, J.L. Carbajal and J.O'M. Bockris, 1986. Adsorption of borate ions on passive iron: an in-situ SNIPTIRS FTIRRAS study, *Surface Sci.* 173, 97.
- 18- B.R. Scharifker and P. Zelenay, 1988. The comparison of thermodynamic quantities in adsorption from solution described by different isotherms, *Acta Cient. Venez.* 39, 31.
- 19- B.R. Scharifker, 1988. Diffusion to ensembles of microelectrodes, *J. Electroanal. Chem.* 240, 61.
- 20- H. Gerischer, 1988. Quo vadis, Elektrochemie? *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 1436.
- 21- O. Yépez, B.R. Scharifker, 1999. Oxidation of CO on hydrogen-loaded palladium, *J. Appl. Electrochem.* 29, 1185.
- 22- O. Yépez, B.R. Scharifker, 2002. Oxidation of formate on hydrogen-loaded palladium, *Int. J. Hydrog. Energy* 27, 99.
- 23- B.R. Scharifker, O. Yépez, J.C. De Jesús y M.M. Ramírez de Agudelo, 1991. Electrocatalyst for the oxidation of methane and an electrocatalytic process, U.S. Pat. No. 5,051,156.
- 24- B.R. Scharifker, E. García Pastoriza and W. Marino, 1991. The growth of polypyrrole films on electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 300, 85.
- 25- D. Fermín and B.R. Scharifker, 1993. Products in solution during electrodeposition of polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.* 357, 273.
- 26- B.R. Scharifker and D.J. Fermín, 1994. The role of intermediates in solution in the initial

- stages of electrodeposition of polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.* 365, 35.
- 27- D.J. Fermín, H. Teruel and B.R. Scharifker, 1996. Changes in population of neutral species and charge carriers during electrochemical oxidation of polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.* 401, 207.
 - 28- J. Mostany and B.R. Scharifker, 1997. Direct microcalorimetric measurement of doping and overoxidation processes in polypyrrole, *Electrochim. Acta* 42, 291.
 - 29- J. Mostany and B.R. Scharifker, 1997. Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films, *Synthetic Metals* 87, 179.
 - 30- I. Rodríguez, B.R. Scharifker and J. Mostany, 2000. In situ FTIR study of redox and overoxidation processes in polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.* 491, 117.
 - 31- A. Leone, W. Marino and B.R. Scharifker, 1992. Electrodeposition and electrochemical behavior of palladium particles at polyaniline and polypyrrole films, *J. Electrochem. Soc.* 139, 438.
 - 32- R. Hernández, J. Márquez, O.P. Márquez, M. Choy, C. Ovalles, J.J. García and B.R. Scharifker, 1999. Reduction of carbon dioxide on modified glassy carbon electrode, *J. Electrochem. Soc.* 146, 4131.
 - 33- J. Mostany, B.R. Scharifker, C. Borrás, 2009. Electrolisis de emulsiones: una metodología electroquímica para la desulfuración de combustibles, *Bol. Acad. C. Fis. Mat. Nat.* 69 (4), 9.
 - 34- B.R. Scharifker and R. Arenare, 2008. Process to separate the vanadium contained in inorganic acid solutions, U.S. Pat. No. 7,332,141.35. B.R. Scharifker and R. Arenare, 2009. Process to recover vanadium contained in acid solutions, U.S. Pat. No. 7,498,007.
 - 36- B.R. Scharifker, J. Mostany and A. Serruya, 1992. On the spatial distribution of nuclei on electrode surfaces, *Electrochim. Acta* 37, 2503.
 - 37- E. García-Pastoriza, J. Mostany and B.R. Scharifker, 1998. Spatial distribution of nuclei. Inhibition of local nucleation rates by the most influential neighbours, *J. Electroanal. Chem.* 441, 13.
 - 38- A. Serruya, J. Mostany and B.R. Scharifker, 1993. Spatial distributions and saturation number densities of lead nuclei deposited on vitreous carbon electrodes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 255.
 - 39- A.M. Martínez, B. Børresen, G.M. Haarberg, Y. Castrillejo, B.R. Scharifker and R. Tunold, 2000. Electrodeposition of magnesium from molten salts, in *Progress in Molten Salt Chemistry*, Vol. 1, R. W. Berg, H. A. Hjuler (Eds.), Elsevier, 317.
 - 40- A. Serruya, B.R. Scharifker, I. González, M.T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé, 1996. Silver electrocrystallization from a non-polluting aqueous leaching solution containing ammonia and chloride, *J. Appl. Electrochem.* 26, 451.
 - 41- B.R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé and I. González, 1999. On the theory of the potentiostatic current transient for diffusion-controlled three-dimensional electrocrystallization processes, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1005.

Presentación

Presentación

MI ENCUENTRO CON EL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA, MÉRIDA-VENEZUELA

Bernardo Fontal

Universidad de Los Andes Facultad de Ciencias
Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos
Mérida 5101 - Venezuela. Email: bfontal@hotmail.com



Desde mi llegada a Mérida-Venezuela, en 1972, tuve la oportunidad de conocer e interactuar con el Grupo de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Conocí y tuve una bonita amistad con el Dr. Pedro Aragón, que había venido desde Argentina y me llamó mucho la atención pues permanecía mucho tiempo en el laboratorio haciendo experimentos en sus celdas electroquímicas. Más tarde conocí al Dr. Carlos Marschoff, también venido de Argentina, pero él era más teórico.

Un aspecto sobresaliente de aquella época es que el Grupo de Electroquímica era de los pocos Grupos del Departamento de Química que ofrecía a los estudiantes de la Licenciatura de Química la posibilidad de realizar sus Tesis Experimentales de Licenciado. Desde muy temprano me interesó ser miembro de los Jurados de la Defensa de Tesis de Licenciatura y más adelante de los Trabajos de Ascenso de los Profesores del Grupo de Electroquímica.

Esto me sirvió para aprender mucho sobre el Área de Electroquímica, pues en mis estudios de Bachelory Doctorado en Química en California, no tuve la oportunidad de estudiar mucho sobre esta importante Área de la Química. Mi interés por esta Área me fue muy útil en los Años Sabáticos realizados más adelante en la síntesis de compuestos de Rutenio con diversos ligandos polifosfinados y con ligandos con diversos átomos dadores de bases Lewis. Aprendí y utilicé mucho la técnica de Voltametría Cíclica (CV) de todos esos compuestos y resulta ser una herramienta muy poderosa para ver las interacciones de las bases Lewis con el centro metálico. Se dan ejemplos de procesos altamente reversibles Ru(II)- Ru(III), que son como ejemplos de libros textos. El Grupo de Organometálicos, donde Yo trabajé casi 50 años, tuvo mucha interacción con el Grupo de Electroquímica, especialmente con los Doctores Olga y Jairo Márquez, quienes dirigieron el Grupo por un buen número de años.

Seguí siendo Jurado de los Trabajos de sus Estudiantes y Profesores y realizamos algunos trabajos de investigación conjuntos. Siempre me invitaban a participar en el Congreso Venezolano de Electroquímica, y cuando Mérida era la sede del Congreso, traté de asistir a la mayoría de los trabajos, con la intención de aprender más sobre las aplicaciones de la Electroquímica. La influencia del Grupo me entusiasmó para adquirir algunos libros para mi biblioteca, que me sirvieron para afianzar mis conocimientos del Área, tales como: Modern Electrochemistry, Volumen 1 y 2 de Bockris y Reddy, y Experimental Electrochemistry for Chemists, de D.T. Sawyer y J.L. Roberts Jr. Este último libro tiene un capítulo sobre CV que me ha sido muy útil en las aplicaciones de Voltametría Cíclica a mis estudios experimentales. Para mí, ha sido un gran placer y un honor haber tenido la oportunidad de interactuar con el personal del Grupo de Electroquímica, personas muy aplicadas y serias en sus estudios científicos. Les felicito y les deseo grandes éxitos y logros en sus 50 años de vida.

Siempre....

Bernardo Fontal

MY MEETING WITH THE ELECTROCHEMISTRY GROUP, MÉRIDA-VENEZUELA

Since my arrival in Mérida, in 1972, I had the opportunity to meet and interact with the Electrochemistry Group, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Universidad de Los Andes. I met and had a nice friendship with Dr. Pedro Aragón, who had come from Argentina and attracted my attention because he spent a lot of time in the laboratory doing experiments in his electrochemical cells. Later I met Dr. Carlos Marschoff, also from Argentina, but he was more theoretical.

An outstanding aspect of that time is that the Electrochemistry Group was one of the few groups in the Department of Chemistry that offered the possibility for Chemistry undergraduates to do their Experimental Thesis. From very early on I was interested in being a member of the Juries for the Defense of Undergraduate Theses and later for the Promotion Papers of the Professors of the Electrochemistry Group.

This helped me to learn a lot about the area of Electrochemistry, because in my Bachelor and Doctorate studies in Chemistry in California, I did not have the opportunity to study much about this important area of Chemistry. My interest in this area was very useful to me in the Sabbatical Years later on in the synthesis of Ruthenium compounds with various polyphosphinated ligands and ligands with various Lewis base-giving atoms. I learned and used a lot the Cyclic Voltammetry (CV) technique of all those compounds and it turns out to be a very powerful tool to see the interactions of Lewis bases with the metal center. Examples of highly reversible Ru(II)- Ru(III) processes are given, which are like textbook examples. The Organometallics Group, where I worked for almost 50 years, had a lot of interaction with the Electrochemistry Group, especially with Drs. Olga and Jairo Marquez, who led the Group for a number of years.

I continued to be a judge of the work of their students and professors and we carried out some joint research work. I was always invited to participate in the Venezuelan Congress of Electrochemistry, and when Merida was the host of the Congress, I tried to attend most of the papers, with the intention of learning more about the applications of Electrochemistry. The influence of the Group excited me to acquire some books for my personal library, which helped me to strengthen my knowledge of the Area, such as: Modern Electrochemistry, Volume 1 and 2 by Bockris and Reddy, and Experimental Electrochemistry for Chemists, by D.T. Sawyer and J.L. Roberts Jr. This last book has a chapter on CV that has been very useful in the applications of Cyclic Voltammetry to my experimental studies.

It has been a great pleasure and honor for me to have had the opportunity to interact with the staff of the Electrochemistry Group, people who are very dedicated and serious in their scientific studies. I congratulate them and wish them great success and achievements in their 50 years of life.

Always....
Bernardo Fontal

FACTORES QUE AFECTAN LA ACTIVIDAD DE UN CENTRO CATALÍTICO

ON THE FACTORS AFFECTING THE ACTIVITY OF A CATALYTIC CENTER

Nicolas Alonso-Vante.

IC₂MP, UMR-CNRS 7285, University of Poitiers, F-86022 Poitiers Cedex, France.

Email: nicolas.alonso.vante@univ-poitiers.fr

Recibido: 05-09-2021

Aceptado: 24-10-2021

The author dedicates this work to the commemoration of the 50th anniversary of the Electrochemistry Laboratory of the Faculty of Sciences of the Universidad de Los Andes (ULA).

Resumen

En este trabajo se discute un marco de interpretación experimental del desplazamiento electrónico de un sitio catalítico. Aunque esta interpretación no es nueva, se cree que es importante presentar este contexto mencionando los ejemplos obtenidos hasta ahora en dos soportes diferentes, como son, el carbono grafitico y los óxidos semiconductores. Los cambios en la propiedad electrónica de los sitios catalíticos tienen el efecto de modificar la energía de adsorción de la especie reactiva, como se discute utilizando el monóxido de carbono como sonda molecular.

Palabras clave: Sitios catalíticos, Interacción con el soporte; Interfaz; Electrocatálisis; Propiedades electrónicas.

Abstract

In this paper, a framework of experimental interpretation of the electronic shift of a catalytic site is discussed. Although this interpretation is not new, we believe it is important to present this context by mentioning examples obtained so far on two different supports, namely, graphitic carbon and semiconductor oxides. Changes in the electronic property of the catalytic sites have the effect of modifying the adsorption energy of the reactive species, as discussed using the carbon monoxide as a molecular probe.

Key words: Catalytic sites, Support Interaction; Interface; Electrocatalysis; Electronic properties.

Nicolas Alonso-Vante: Studied chemical engineering in Mexico, semiconductor electrochemistry at the University of Strasbourg, France. He was awarded the Alexander von Humboldt Scholarship and worked as senior scientist in Hahn-Meitner-Institut-Berlin (Helmholtz Zentrum-Berlin). He has been Professor of Chemistry at the University of Poitiers since 1997. His research interests include photo-electro-catalysis, nanostructures, materials research for chemical energy conversion, energy generation and storage.

1. Introduction

The catalytic material supports may be of an electronic or non-electronic conductive nature. Their use in supporting nanoparticulate materials, in catalysis and electrocatalysis, is very common. The role played by the support was until recently not considered to be important as it was thought to be an inactive material necessary for the dispersion of the active phases and providing a pathway for electron charge transport. It was considered that its presence could generate additional difficulties for the proper functioning of the shaped electrode material, such as, the lack of chemical stability in the electrolytic medium; the increase in volume; and an additional mass of non-active material decreasing the specific energy. However, the altered chemisorption property of some reduced noble metals observed on the surface of titanium oxide reported by Tauster et al.,¹⁻³ put in evidence the strong interaction support with the catalytic sites, and led to coin such an effect as “strong-metal-support-interaction (SMSI)”. One has to state that metal support interaction has been known in catalysis since the second half of the 1960s as reported by Schwab and Derleth⁴, and Solymosi⁵.

It is clear, that this phenomenon provides an extra variable for the optimization of the catalytic sites and paved the way to the observation of such a phenomenon in electrocatalysis⁶⁻¹⁰ relevant to energy converting devices that involve, e.g., the hydrogen reactions (HER/HOR); the oxygen reactions (ORR/OER). In this short essay, we discuss what is meant by the special role played by the supports, and its implication in modifying the electronic properties of a catalytic center as a result of the interaction with the support, and the simple way to detect it by means of surface electrochemistry.

2. Graphitization versus oxides domains

2.1. Graphitic sites

In low temperature fuel cells, e.g., the most popular support is amorphous carbon. There is a wide variety of geometrically and chemically complex supports with different

geometries, sizes and porosity allotropes. These characteristics can influence, in different ways, the electrocatalytic centers. The most desirable properties are taken into account when considering a theoretical modeling of the system. One of these properties is that the support has a high electronic conductivity, a property necessary for electrocatalytic systems (contribution to the reduction of the ohmic drop). Therefore, the interaction of metal nanoparticles with the support, for example, on graphitic domains is of great importance.

The reasons that give rise to this effect deserve a proper analysis. That is why the study of graphitic domains (sp^2 versus sp^3) is driven on supports such as carbon black (e.g., XC-72), graphene oxide (rGO), multiwall carbon nanotubes (MW-CNTs), nanofibers (NFs) and even on MXenes¹¹, since these materials used as supports show interesting electrochemical characteristics for various electrochemical reactions of technological interest. Herein, the proper technique to titrate graphitic (G) versus defect (D) carbon domains, is the Raman spectroscopy. For carbon-based materials, two important Raman lines belonging to D, and G bands, in the wavenumber interval between 1100 cm^{-1} and 1800 cm^{-1} , show the high degree of disorder. This technique also facilitates the detection of C-C defects and therefore discloses on the synthesis quality of carbon-based materials. The analysis of the Intensity I_D/I_G ratio allows the knowledge of the defects/ sp^2 contribution, on the one hand, and on the other hand, to quantify the in-plane crystallite size, L_a ¹², variation in the carbon material, that can be determined via the equation: $L_a(\text{nm})=2.4 \times 10^{-10} \lambda^4_{\text{laser}} I_G/I_D$.

A nice correlation of L_a with the chemical stability of the catalytic center (Pt) was experimentally demonstrated¹³. This was successfully done by direct nucleation using the selective photo-deposition technique¹⁴ of metal nanoparticles on the sp^2 domains of carbon. Here, it is important to point out that a chemical reduction for the deposition of metal nanoparticles is not selective, because the nucleation of metal nanoparticles take place indistinctly at any carbon site (C-C defects; sp^2 , sp^3 , etc.,). A simple method

of detection, in surface electrochemistry, of the change of the adsorption energy of the catalytic center due to an electronic change of the material by the SMSI effect, is the molecular probe through the electrochemical CO stripping¹⁵⁻¹⁷. The global electrochemical oxidation, in acid, of carbon monoxide can be written as follows:



Moreover, this reaction can be thought as a set of two steps:



Herein, OH_{ads} indicates a partial oxidation of the metal:



One recalls that on platinum electrode surface the adsorption of CO is accompanied by the backdonation of d-orbital of platinum in the $2\pi^*$ antibonding orbital of CO, a

phenomenon known as the Blyholder-Bagus back donation mechanism^{18,19}.

As illustrated in Figure 1 (panel (b)), the oxidation of adsorbed CO on platinum sets on at 0.69 V/RHE, and peaks, as it is well-known, at 0.77 V/RHE on Pt/Vulcan XC-72. On Pt/HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), this process is shifted to lower applied electrode potential by $\Delta E = -90$ mV.

Indeed, on a platinum surface with a higher electron density this process of oxidation sets on at 0.6 V/RHE and peaks at 0.68 V/RHE. This significant shift for a one-metal center catalyst highlights indistinctly the role of the nature of the support, i.e., the graphitic domains sp^2 . It is important to emphasize that regardless of the concentration of the sp^2 domains, the photons can selectively favor the metal atoms nucleation at sp^2 domains. In addition, the charge of the Pt atoms on

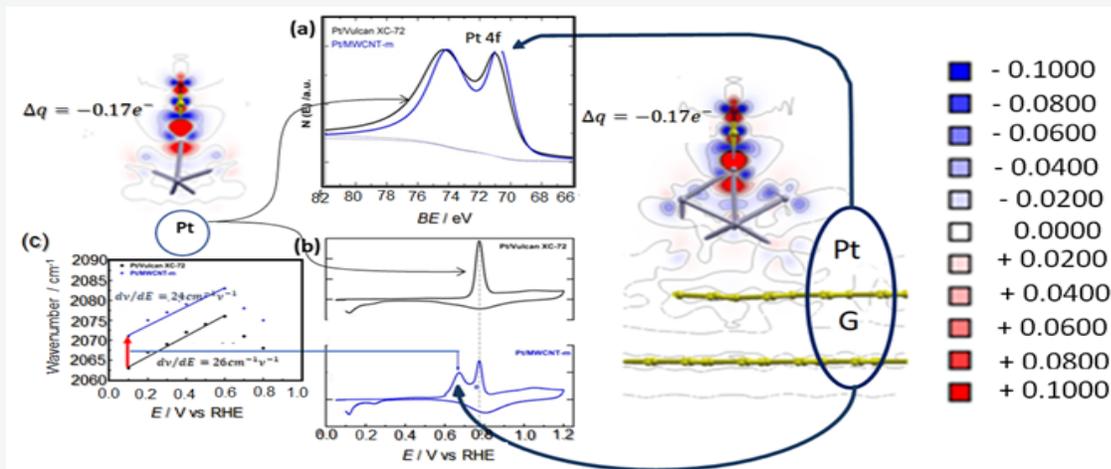


Figure 1. CO stripping, in 0.5 M H_2SO_4 on Pt (NPs) chemically deposited on amorphous carbon; multi-wall carbon nanotubes, MW-CNT, (panel b). The effect of the SMSI effect is observed in the Pt 4f emission line shift toward lower binding-energy (panel a). The Bader charge distribution, deduced by DFT, is indicated in the left and right side of the figure comparing the atoms on sp^3 versus those in sp^2 hybridization. Insert in panel b shows the Stark effect in FTIR measurements. The Stark effect in FTIR measurements is shown in panel c.

top modifies the charge donated to the CO molecule was revealed by XPS analysis¹⁵, see in Figure 1 (panel (a)). This phenomenon, just displayed in figure 1, was experimentally sustained in an earlier publication^{13, 15}.

The only difference lies in the extension of these sp^2 domains in relation to the increase in the corrosion resistance and/or agglomeration of the nanoparticles when

subjected to anodic corrosion potentials (>1.2 V/RHE) of the nanoparticulated metal and/or graphitic centers.

In brief, the interaction of nanoparticles with the support is manifested by changes in the electronic structure of the nanoparticles. These are reflected in electrocatalytic reactions²⁰⁻²⁶. Through the electrochemical oxidation of CO (stripping process), such changes can be associated with a different

CO adsorption energy as a result of the interaction with the support. Moreover, one has to recognize that the interaction effect of two dissimilar materials is rather complex, in the sense that, different adsorption sites affect the adsorption energy of CO, since the carbon monoxide molecule, adsorbing very close to the support-nanoparticle interface, does not have a positive effect, but induces a negative one, leading to the separation of the nanoparticle from the support²⁷. On the other hand, defects, for instance, vacancies are very reactive, and lead to earlier oxidation of the support to produce CO₂^{28, 29}.

The use of dopants atoms in graphene, like N sounds an advantage since the interaction energy increases and the probability of support oxidation decreases at anodic electrode potentials, e.g., in the fuel cell system, in the cathodic reduction of molecular oxygen. Though, the presence of nitrogen-doped sites is then important to keep the metallic cluster attached to the support³⁰. Moreover, the use of computational methods, is also possible to screen various modifications that are expected to have exponential growth leading to the discovery of more active and stable electrocatalysts.

2.2. Oxide sites

As mentioned in the introduction, the importance of the chemical nature of the supports on the carrier effect was mainly demonstrated by many catalytic investigations on metals supported on oxide materials. It is clear that semiconductor oxides, which can modulate the interaction with the support and charge transfer characteristics are based on the physics of semiconductors. An electronic interaction, indeed, develops as a result of the different Fermi levels of each phase, e.g., between a metal/semiconductor interface. This is due to the Schottky theory of metal-semiconductor contact in thermodynamic equilibrium. At this point, the flow of electrons develops a region of positive space charge in the semiconducting oxide. Concomitant to this, experimental data reported by e.g., Tauster et al.,^{2, 3} and Solymosi⁵, clearly indicated an enhanced catalytic behavior of the supported

catalyst. The reason for this phenomenon, as a result of a charge transfer at the metal-oxide interface, is undoubtedly the ligand effect through the d-band interaction between the metallic catalytic site and the metal of the oxide site phase, namely: hybridization. A phenomenon rather similar to that at metal-graphitic sites: i.e., d-sp² one, discussed in section 2.1. All of this points to a clear change in the chemical nature at the interface between the metal and oxide sites. In fact, in a previous work the presence of a platinum-tin alloy was revealed by X-ray analysis¹⁰, and latter evaluated by means of a direct chemical synthesis alloy³¹. The Pt-TiO₂ system was examined by DFT revealing Pt-Pt, Pt-O, and Pt-Ti interactions³², and the covalent bond formation of Pt nanoparticles on doped-Titania (Pt-M:TiO₂/C (M= Y, Ce)) was further assessed³³. Similar effects were for platinum nanoparticles on other oxides, such as WO₃⁷ and SnO₂³⁴. The CO stripping analysis surface electrochemical features recorded on synthesized Pt₃Sn³⁵ revealed similar features of Pt photo-deposited onto SnO₂³⁴.

Due to the semiconducting nature of most of the metal oxides, a synthesis of these oxides in the presence of carbon was chosen, giving rise to oxide-carbon composite material. Thus, a previous evaluation of the mass loading (0 to 100%) of each component established that the electrical conductivity is maintained up to a mass loading of 50% meeting the requirements for the use of oxides as supports for nanoparticulate catalysts³⁶. In this manner, the electronic conductivity of nanoparticulate catalysts supported on pure and/or doped oxide can be guaranteed by the presence of carbon, stimulated by the selective photo-deposition process of, e.g., platinum nanoparticles on the oxide sites, as compared to any chemical deposition synthesis. The SMSI effect was easily visualized in the CO stripping process, and the results regarding the oxidation energy was similar to that recorded on graphite (sp² sites). Again, the SMSI effect that produced the oxidation potential shift of adsorbed carbon monoxide monolayer was beneficial to enhance the kinetics of the ORR.

3. Concluding Remarks

In this essay, we try to summarize the important events about the phenomenon that leads to an electronic modification of the catalytic center which is favorable for the electrocatalytic enhancement of a reaction of technological interest. Surface electrochemistry (CO stripping) only detects a change in the electronic property, as well as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and XPS. However, we can say that the effect, either on graphitic sites or metal sites of the oxide is the formation of a covalent bond (hybridization) as estimated in the theoretical DFT calculations. On carbon, used as support, its graphitic domains store electrons in the π - π lattice, thus, the support acts as a mediator and stabilizer if coordination bonds are created between the d orbitals of the metal active sites and the π - π lattice. However, on the oxides, we consider that the reactivity to form, at the interface, a chemical bond of the catalytic center with the metal of the oxide, is the strong energy present during the nucleation process when electron-hole is generated during the photo-deposition process.

Acknowledgments

The author thanks his students and collaborators who worked for years at the University of Poitiers developing the support chemical synthesis strategies. The author also acknowledges financial support from the European Union (ERDF) ‘Région Nouvelle’

References

- 1- Tauste SJ. 1987. Strong metal-support interactions, *Acc. Chem. Res.*, 20: 389-394.
- 2- Tauster SJ, Fung SC, Baker RTK, Horsley JA. 1981. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts, *Science*, 211: 1121-1125.
- 3- Tauster SJ, Fung SC, R.L. Garten RL. 1978. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 170-175.
- 4- Schwab GM, Derleth H. 1967. Inverse Mischkatalysatoren, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 53: 1-8.
- 5- Solymosi F. 1968. Importance of the Electric Properties of Supports in the Carrier Effect, *Catalysis Reviews*, 1: 233-255.
- 6- Timperman L, Feng YJ, W. Vogel W, Alonso-Vante N. 2010. Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, 55: 7558-7563.
- 7- Lewera A, Timperman L, Roguska A, Alonso-Vante N. 2011. Metal–Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO₃ and TiO₂) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 115: 20153-20159.
- 8- Timperman L, Alonso-Vante N. 2011. Oxide Substrate Effect Toward Electrocatalytic Enhancement of Platinum and Ruthenium–Selenium Catalysts, *Electrocatalysis*, 2: 181-191.
- 9- Timperman L, Lewera A, Vogel W, Alonso-Vante N. 2010. Nanostructured platinum becomes alloyed at oxide-composite substrate, *Electrochem. Commun.*, 12: 1772-1775.
- 10- Vogel W, Timperman L, Alonso-Vante N. 2010. Probing metal substrate interaction of Pt

nanoparticles: Structural XRD analysis and oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. A-Gen*, 377: 167-173.

- 11- Gogotsi Y, Huang Q. 2021. MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices, *ACS Nano*, 15: 5775-5780.
- 12- Cancado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, Jorio A, Coelho LN, Magalhaes-Paniago R, Pimenta MA. 2006. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 88: 163106.
- 13- Campos-Roldán CA, Ramos-Sánchez G, Gonzalez-Huerta RG, Vargas García JR, Balbuena PB, Alonso-Vante N. 2016. Influence of sp^3 - sp^2 Carbon Nanodomains on Metal/Support Interaction, Catalyst Durability, and Catalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8: 23260-23269.
- 14- Alonso-Vante N. 2018. Photocatalysis an enhancer of electrocatalytic process, *Current Opinion in Electrochemistry*, 9: 114-120.
- 15- Ma J, Habrioux A, Morais C, Lewera A, Vogel W, Verde-Gómez Y, Ramos-Sanchez G, Balbuena PB, Alonso-Vante N. 2013. Spectroelectrochemical Probing of the Strong Interaction between Platinum Nanoparticles and Graphitic Domains of Carbon, *ACS Catalysis*, 3: 1940-1950.
- 16- Maillard F, Savinova ER, Simonov PA, Zaikovskii VI, Stimming U. 2004. Infrared spectroscopic study of CO adsorption and electro-oxidation on carbon-supported Pt nanoparticles: Interparticle versus intraparticle heterogeneity, *J. Phys. Chem. B*, 108: 17893-17904.
- 17- Herrero E, Chen QS, Hernandez J, Sun SG, Feliu JM. 2011. Effects of the surface mobility on the oxidation of adsorbed CO on platinum electrodes in alkaline media. The role of the adlayer and surface defects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 16762-16771.
- 18- Blyholder G. 1964. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide, *J. Phys. Chem.*, 68: 2772-2778.
- 19- Bagus PS, Pacchioni G. 1992. The contribution of metal sp electrons to the chemisorption of CO: theoretical studies of CO on Li, Na, and Cu, *Surf. Sci.*, 278: 427-436.
- 20- Wu M, Zhang Y, Zhang R, Ma J, Alonso-Vante N. 2022. Highly active oxygen evolution reaction electrocatalyst based on defective-CeO_{2-x} decorated MOF(Ni/Fe), *Electrochim. Acta*, 403: 139630.
- 21- Sun X, Gao X, Chen J, Wang X, Chang H, Li B, Song D, Li J, Li H, Wang N. 2020. Ultrasmall Ru Nanoparticles Highly Dispersed on Sulfur-Doped Graphene for HER with High Electrocatalytic Performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12: 48591-48597.
- 22- Babucci M, Guntida A, Gates BC. 2020. Atomically Dispersed Metals on Well-Defined Supports including Zeolites and Metal–Organic Frameworks: Structure, Bonding, Reactivity, and Catalysis, *Chem. Rev.*, 120: 11956-11985.
- 23- Sui X, Zhang L, Li J, Doyle-Davis K, Li R, Wang Z, Sun X. 2020. Enhancing metal–support interaction by in situ ion-exchanging strategy for high performance Pt catalysts in hydrogen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 8: 16582-16589.

- 24- Stevanović SI, Panić VV, Dekanski AB, Tripković AV, Jovanović VM. 2012. Relationships between structure and activity of carbon as a multifunctional support for electrocatalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14: 9475-9485.
- 25- Zhong H, Estudillo-Wong LA, Gao Y, Feng Y, Alonso-Vante N. 2021. Oxygen vacancies engineering by coordinating oxygen-buffering CeO₂ with CoO_x nanorods as efficient bifunctional oxygen electrode electrocatalyst, *Journal of Energy Chemistry*, 59: 615-625.
- 26- Jiménez-Morales I, Haidar F, Cavaliere S, Jones D, Rozière J. 2020. Strong Interaction between Platinum Nanoparticles and Tantalum-Doped Tin Oxide Nanofibers and Its Activation and Stabilization Effects for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Catalysis*, 10: 10399-10411.
- 27- Ramos-Sanchez G, Balbuena PB. 2014. CO adsorption on Pt clusters supported on graphite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 716: 23-30.
- 28- Lim DH, Wilcox J. 2012. Mechanisms of the Oxygen Reduction Reaction on Defective Graphene-Supported Pt Nanoparticles from First-Principles, *J. Phys. Chem. C*, 116: 3653-3660.
- 29- Lim DH, Wilcox J. 2011. DFT-Based Study on Oxygen Adsorption on Defective Graphene-Supported Pt Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 115: 22742-22747.
- 30- Ma J, Habrioux A, Luo Y, Ramos-Sanchez G, Calvillo L, Granozzi G, Balbuena PB, Alonso-Vante N. 2015. Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: effect on the oxygen reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 11891-11904.
- 31- Ma J, Habrioux A, Miyao T, Kakinuma K, Inukai J, Watanabe M, Alonso-Vante N. 2013. Correlation between surface chemical composition with catalytic activity and selectivity of organic-solvent synthesized Pt-Ti nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 8798-8804.
- 32- Jiang DE, Overbury SH, Dai S. 2012. Structures and Energetics of Pt Clusters on TiO₂: Interplay between Metal-Metal Bonds and Metal-Oxygen Bonds, *J. Phys. Chem. C*, 116: 21880-21885.
- 33- Estudillo-Wong LA, Ramos-Sanchez G, Calvillo L, Granozzi G, Alonso-Vante N. 2017. Support Interaction Effect of Platinum Nanoparticles on Non-, Y-, Ce-Doped Anatase and Its Implication on the ORR in Acid and Alkaline Media, *ChemElectroChem*, 4: 3264-3275.
- 34- Hussain S, Kongi N, Erikson H, Rähn M, Merisalu M, Matisen L, Paiste P, Aruväli J, Sammelselg V, Estudillo-Wong LA, Tammeveski K, Alonso-Vante N. 2019. Platinum nanoparticles photo-deposited on SnO₂-C composites: An active and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*, 316: 162-172.
- 35- Manzo-Robledo A, Boucher AC, Pastor E, Alonso-Vante N. 2002. Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt-Sn Nanoparticles: a DEMS Study, *Fuel Cells*, 2: 109-116.
- 36- Alonso-Vante N. 2018. Chalcogenide Materials for Energy Conversion. Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions, 1 ed., Springer International Publishing, Chapter 5.

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y ESPECTROSCÓPICAS DE LOS DITIENILETENOS Y SUS POLÍMEROS

THE ELECTROCHEMICAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF DITHIENYLETHYLENES AND THEIR POLYMERS

Tania Anjos,^a Zahraa S. S. Al-Taie,^b Susan J. Roberts-Bleming,^a
Maher Kalaji^a and Patrick J. Murphy^{*a(i)}

Recibido: 10-09-2021

a. School of Natural Sciences (Chemistry), Bangor University, Gwynedd, LL57 2UW, UK. Aceptado: 27-10-2021

b. Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq

kalaji@gmail.com; p.j.murphy@bangor.ac.uk

Resumen

Se describen la síntesis y las propiedades electroquímicas y espectroscópicas de los ditiéniletenos (cis-DTE y trans-DTE). La polimerización de los dos isómeros se llevó a cabo con éxito y los polímeros resultantes se analizaron por métodos electroquímicos y electroquímicos. El comportamiento voltamperométrico de los cis-PDTE y trans-PDTE electropolimerizados sugirió que se producían polarones y bipolarones tras la oxidación. Sin embargo, la formación de un estado conductor no se observó en las mediciones SNIFTIRS. Tras el dopaje químico con I₂, el cis-PDTE y el trans-PDTE mostraron una mayor estabilidad en el estado dopado y se observó una respuesta espectroscópica significativamente diferente para el trans-PDTE dopado químicamente, mostrando características IR similares a las de los polímeros conductores.

Palabras clave: ditiéniletenos, voltamperometría cíclica, SNIFTIRS, dopaje químico.

Abstract

The synthesis, electrochemical and spectroscopic properties of dithienylethylenes (cis-DTE and trans-DTE) are reported. The polymerisation of the two isomers was successfully carried out and the resultant polymers were analysed by electrochemical and spectroelectrochemical methods. The voltammetric behaviour of the electropolymerised cis-PDTE and trans-PDTE suggested that polarons and bipolarons were produced upon oxidation. Nonetheless, the formation of a conducting state was not observed in the SNIFTIRS measurements. Upon chemical doping with I₂, cis-PDTE and trans-PDTE showed increased stability in the doped state and a significantly different spectroscopic response was observed for the chemically doped trans-PDTE, exhibiting IR characteristics similar to those of conducting polymers.

Key words: dithienylethylenes, cyclic voltammetry, SNIFTIRS, chemical doping.

Tania Anjos: Is a graduate of the University of Lisbon, Sciences Faculty, Portugal (2002). She did her PhD at Bangor University (Electrochemical and spectroelectrochemical studies on polythiophene derivatives, 2007) and after joined the University of Oxford as Postdoctoral Research Fellow. She later worked in several EU-funded research projects at the University of Granada, Spain, and she is currently working at the Centre for Genomics and Oncological Research (GENYO), Pfizer - University of Granada - Junta de Andalucía. **Maher Kalaji:** Is a graduate of Southampton University (UK) where he obtained his PhD under the supervision of the late Dr Alan Bewick. He joined Bangor University in 1991 where he was later awarded a personal Chair and became Head of the School of Chemistry. After that, he moved to California and is currently in the Grand Duchy of Luxembourg. He was awarded and took part in many EU-funded research projects and authored a number of papers and patents in the field of sensors for use in security, environmental and health applications. He visited ULA on a number of occasions and collaborated for many years with the Electrochemistry Group of Prof Marquez in ULA/Merida through joint research grants and PhD students supervision. **Patrick J. Murphy:** Is a graduate of the University of Manchester Institute of Science and Technology, UK (BSc 1983, PhD 1986) and after postdoctoral work at Salford University (1986-1990) was appointed as a lecturer at Bangor in 1990, then to the post of Senior Lecturer in 1998 and a Readership in 2015. His research has centered on the development of new synthetic methodology and its application to the synthesis of natural products, the isolation of plant natural products, the development of new chemical catalysts and new reactions together with studies in several areas of organic and inorganic materials chemistry.

Introduction

Conjugated polymers obtained from the polymerisation of dithienylethylenes have attracted increasing interest due to their electrical and optical properties.¹⁻³ This class of compounds can be viewed as a combination of the structures of thiophene and polyacetylene^{4,5}. In such systems, the presence of double bonds produces both, a decrease in the overall aromatic character of the molecules allowing a better delocalisation of π -electrons over the polymeric chain, and a attracted increasing interest due to their electrical and optical properties. Limitation of the rotational disorder⁶⁻⁸. The combination of these two effects has been confirmed in polymers like poly-thienylenevinylene (PVT)^{5,9} and poly-dithienylethylene (PDTE)^{6,10}, shown in figure 1, which exhibit lower bandgaps by around 0.3 eV compared to that of polythiophene.

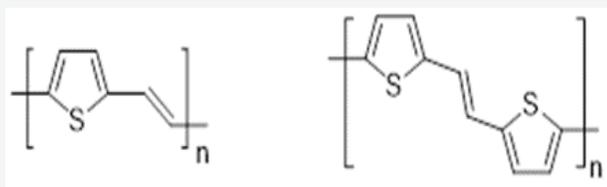
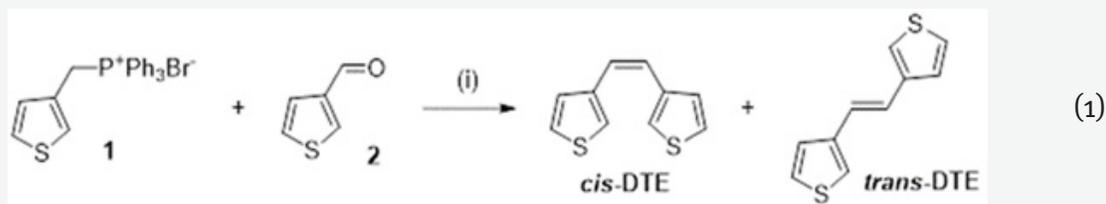


Figure 1 - Structures of poly(thienylenevinylene) (left) and poly-dithienylethylene (right).

A major drawback in the study of ethylene linked thiophene derivatives lies in the enhanced stability of the corresponding radicals which exerts detrimental consequences for the efficiency of the electropolymerisation process.⁴ The



(Reagents and conditions: (i) n-BuLi, 2 h, -78 °C).

3-methyl-thiophene.¹¹ The obtained product is then reacted with triphenylphosphine in toluene forming a phosphonium salt. The final step of the synthesis, the formation of cis-DTE and trans-DTE, is accomplished by a Wittig reaction as seen in equation 1.

existence of a poorly soluble precursor leads to a limited number of couplings, thus preventing the formation of extensively conjugated polymer chains.¹⁰

In this paper we report the investigations carried out on the two thienylethylenes isomers shown in Figure 2.

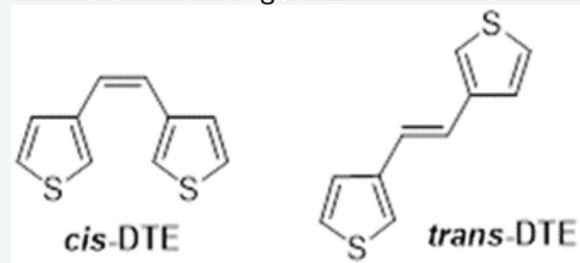


Figure 2 - Structures of cis-1,2-di(3-thienyl)ethylene cis-DTE and trans-1,2-di(3-thienyl) ethylene trans-DTE (right).

The interest in investigating the polymerisation of dithienylethylenes with the ethylenic double bond bridging two thiophene rings in the β -position arises from the possibility that the charge movement in the resultant polymers could occur either via the polythiophene backbone, through the ethylene bond or using both routes.

In addition, the presence of the ethylene linkage, acting as a “conjugated spacer” and reducing steric interactions on successive aromatic rings, could lead to an enhancement of the degree of coplanarity and therefore, increased polymer conjugation.⁹

Dithienylethylenes can be synthesised in three steps starting with the bromination of

Results and Discussion

The isomers were separated by column chromatography and characterised by ¹H, ¹³C and IR spectroscopy in addition to mass spectrometry (for detailed information

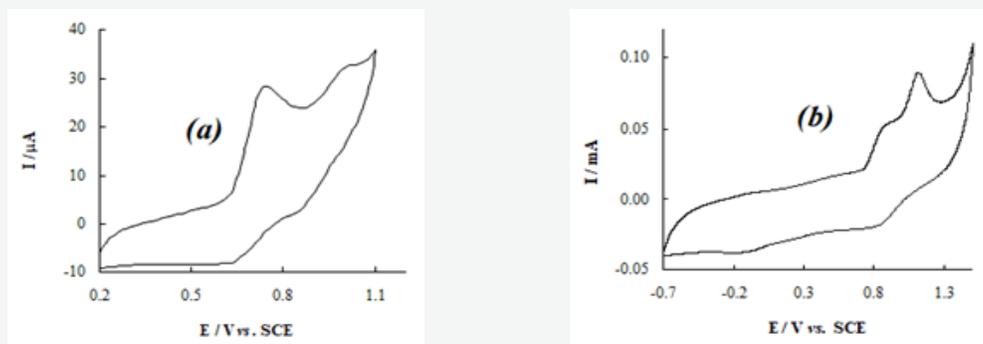


Figure 3 - (a) Voltammogram of a **trans-DTE** solution ($0.003 \text{ mol dm}^{-3}$) in electrolyte recorded at $u = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Cyclic voltammogram of **trans-PDTE** in monomer free solution ($0.1 \text{ M TBAPF}_6 / \text{MeCN}$) recorded at $u = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ using a Pt disc working electrode (0.44 cm^2).

please see the supporting information).

Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on **trans-DTE**

The redox properties and electro polymerization ability of **trans-DTE**, shown in Figure 3a, have been studied by cyclic voltammetry.²¹ For example, using a Pt ultramicroelectrode at low temperature, Chen et al.²² were able to distinguish the reversible formation of the polaron, bipolaron and even a metallic state in (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(3-methylthiophene).

Even though previous studies on the electroactivity of polythiophene films indicate that the formation of polarons and bipolarons usually occurs at essentially the same potential, variations in the electrolyte medium or temperature may facilitate the separation of the two processes by cyclic voltammetry.²¹ For example, using a Pt ultramicroelectrode at low temperature, Chen et al.²² were able to distinguish the reversible formation of the polaron, bipolaron and even a metallic state in (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(3-methylthiophene).

These redox couples correspond to the formation of a radical cation ($E^1_{\text{ox}} / E^1_{\text{red}}$), as previously observed³, and a dication ($E^2_{\text{ox}} / E^2_{\text{red}}$). The reversible one electron oxidation of oligothiophenes to radical cations and dications has been very well documented.¹²⁻¹⁶ However, electrochemical reversibility is very unusual in monomers with three or fewer thiophene rings.¹⁷

This fact can explain the large peak separation and therefore low reversibility observed in the voltammetric behaviour of **trans-DTE**. Polymerisation occurs at $E^3_{\text{ox}} = 1.34 \text{ V}$ (not shown) where an increase in the peak current with every potential cycle is due to the continuous growth of material on the electrode and consequent increase in the effective surface area of the electrode.^{18,19}

The cyclic voltammogram of electrochemically polymerised light-yellow **trans-PDTE** (Figure 3(b)) shows a one electron redox process at $E^1_{\text{ox}} = 0.89 \text{ V} / E^1_{\text{red}} = 0.83 \text{ V}$ and a second oxidation at $E^2_{\text{ox}} = 1.12 \text{ V}$. These peaks can be assigned to the sequential oxidation of the conjugated polymer chain to form polarons and bipolarons.²⁰⁻²³

Taking the potential towards more negative values reveals further reduction of the polymeric chain at $E^2_{\text{red}} = -0.11 \text{ V}$. This peak might be attributed to the removal of trapped positive charges remaining in the polymer after being cycled through the p-doped state²⁴⁻²⁶. The film was found to be stable from -1.0 to 2.0 V . Potential cycling outside this potential interval leads to polymer degradation.

The oxidation of **trans-PDTE** (Figure 3 (b)) takes place at a lower potential than that of polythiophene (1.1 V vs. SCE)²⁷. It can then be concluded that, as already seen for PVT²⁸ and PDTE²⁹, the introduction of the ethylene linkage between the thiophene rings induces a negative shift of the anodic peak potential.

The spectroelectrochemical investigation of **trans-PDTE** was performed in a monomer-free electrolyte solution and using the same range of potentials as those applied during the voltammetric characterisation of the film. The aim of this study was to achieve

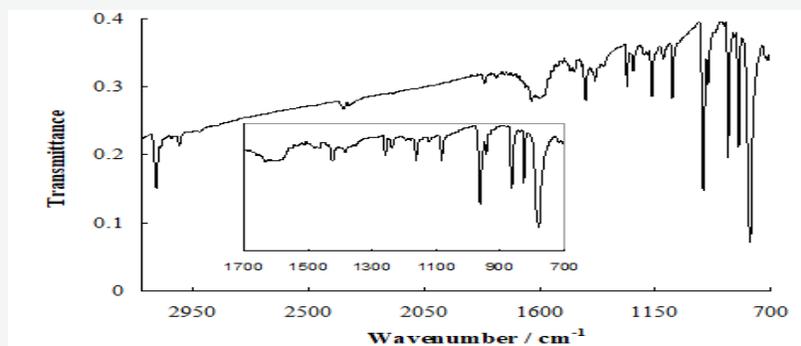


Figure 4 - Infrared spectrum of trans-DTE in KBr disc pellet and expansion of the IR spectrum between 1700 and 700 cm^{-1} .

a better understanding of the structural changes occurring during the oxidation of the polymer. In order to assign the peaks observed in the SNIFTIR spectra of **trans-PDTE**, the FTIR spectrum of the monomer **trans-DTE** was initially recorded (Figure 4). The FTIR spectrum of trans-DTE displays its strongest bands at 780 and 965 cm^{-1} . These signals are due to the out-of-plane $\text{C}_\beta\text{-H}$ deformation in the thiophene ring and C-H out-of-plane bending of the trans-vinylene linkage, respectively.^{15,28,30,31}

The C=C ethylene vibration is seen at of

the 945 and 1630 cm^{-1} .^{28,32} Vibrations between 1000-1400 cm^{-1} are in the range of the stretching frequencies of C-C , C=C and C-S bonds and of bending frequencies of C-H bonds in thiophene. The C-H stretching vibration and out-of-plane deformation due to α -hydrogen in the thiophene rings are found at 3095 and 703 cm^{-1} , respectively.³⁴⁻³⁶

Figure 5 shows the SNIFTIRS spectra of trans-PDTE collected at successively increasing positive potentials and normalised to the reference spectrum taken at 0 V.

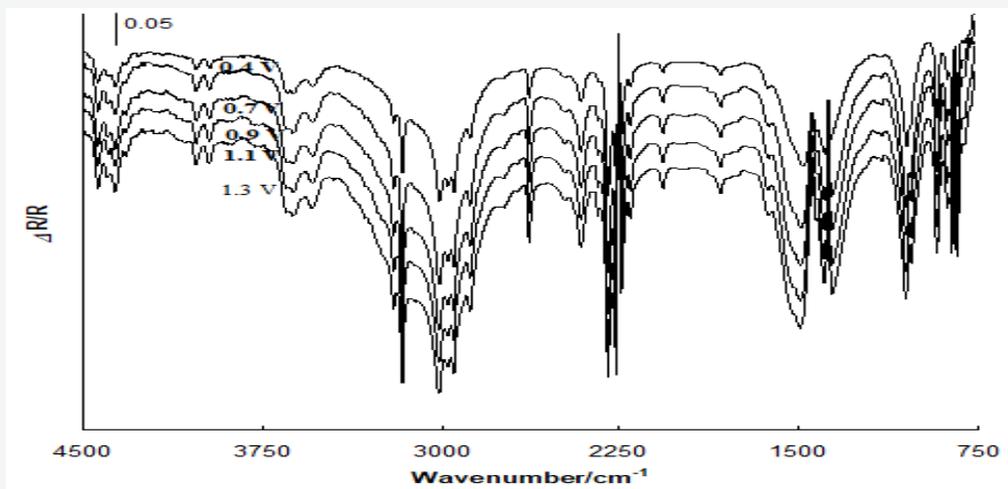


Figure 5 - SNIFTIRS spectra of trans-PDTE taken from 0.4 to 1.3 V. Reference spectra collected at 0 V. Spectra were shifted for clarity.

The spectra obtained between 4500 and 750 cm^{-1} show an increase in the intensity of the IR absorbance peaks as the polymer is oxidised from 0.4 to 1.3 V. Solvent bands are seen at 2250 cm^{-1} (acetonitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ stretch) and centred at 3000 cm^{-1} (symmetric and asymmetric stretching modes of CH_2 and CH_3 due to the electrolyte salt - tetrabutyl ammonium salt).^{18, 37}

The absence of the peaks at 3095 and 1082 cm^{-1} related with the $\text{C}_\alpha\text{-H}$ stretching vibration and in-plane deformation, respectively, indicates that the coupling of thiophene units occurs mainly through the α - α positions. However, a decrease in the intensity of the $\text{C}_\beta\text{-H}$ vibration at 780 cm^{-1} , better observed in Figure 6, is also seen in the spectra of **trans-PDTE** when compared

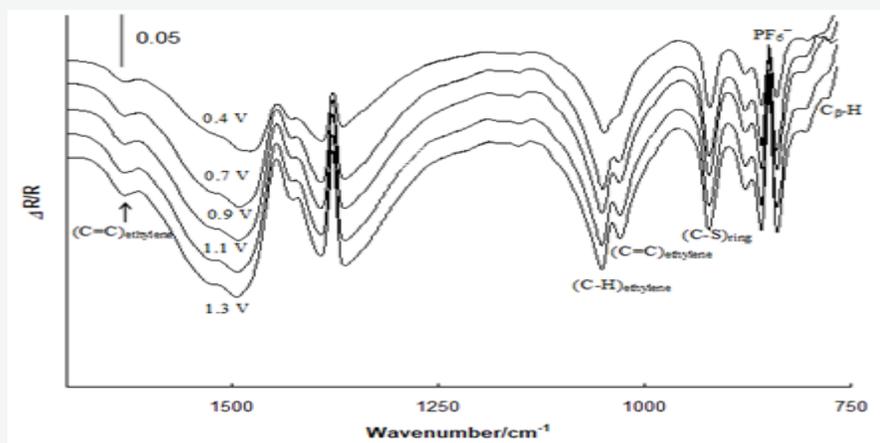


Figure 6 - SNIFTIRS spectra of trans-PDTE between 1750 and 750 cm^{-1} . Reference spectra collected at 0 V. Spectra were shifted for clarity.

with the IR of the monomer. This is attributed to the presence of cross-linked thiophene units or the occurrence of “mislinkages” through the β - positions.³⁸

SNIFTIRS peaks at 1631, 923/ 858 and 839 cm^{-1} are in good agreement with the $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ethylene}}$, $\nu(\text{C}-\text{S})_{\text{ring}}$ and $\gamma(\text{C}-\text{H})$ vibrations found in the FTIR spectrum of **trans-DTE**. Peaks at 1049 and 1032 cm^{-1} can be related with the out-of plane deformation $(\text{C}-\text{H})_{\text{ethylene}}$ and stretching vibration $(\text{C}=\text{C})_{\text{ethylene}}$ seen in the IR spectrum of the monomer at 965 and 945 cm^{-1} .

New absorption peaks are observed at 1365, 1390 and 1476 cm^{-1} (shifts to 1493 cm^{-1} as the polymer oxidised). The emergence of these bands upon p-doping is due to the displacement of the position of the double bonds forming quinoid structures.^{39,40} The incorporation of electrolyte anions (PF_6^-) into the film during oxidation of trans-PDTE is seen 848 cm^{-1} as an increasing positive band.^{18,41}

The SNIFTIR spectra of **trans-PDTE** seems to lack some of the characteristic features usually found in IR spectra of p-doped polythiophenes, i.e. the presence of the Infra Red Active Vibrations - IRAV (created from the coupling of the quinoid-type vibrations of the polymer backbone), or a broad absorbance band in the near infrared due to the existence of free charge carriers.⁴²

Their absence indicates that, even though polarons and bipolarons could be formed

as **trans-PDTE** is oxidised, their mobility throughout the chain must be considerably limited. This can be explained by the presence of mislinkages through the β -positions that would result in “defects” in the polymer backbone, reducing the conjugation length and interfering with the formation of bipolarons in the oxidised polymer.^{38, 43}

Another possible justification for the low conductivity exhibited by **trans-PDTE** is that a branched polymer is formed upon polymerisation (Figure 7). In such case, the occurrence of head-to-head couplings during the electropolymerisation can induce a considerable deviation from coplanarity between adjacent rings leading to poor π -orbital overlap and consequently, a reduction in the electrical conductivity.³⁸

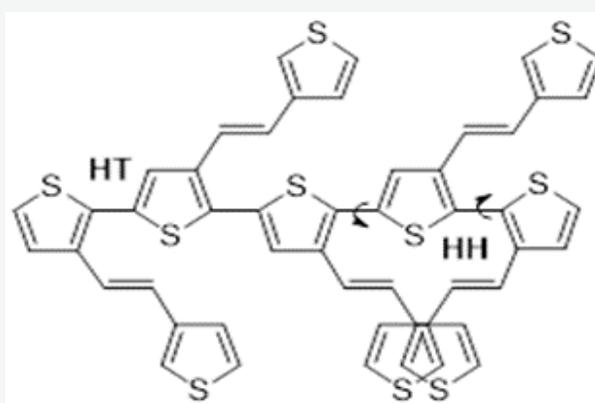
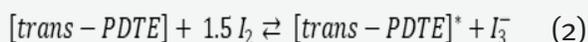


Figure 7 - Possible structure of **trans-PDTE** with head-to-tail (HT) and head-to-head (HH) coupling between thiophene units.

Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on Iodine-doped trans-PDTE

In order to improve the electrical properties of the neutral and doped state of **trans-PDTE**, iodine (an electron acceptor) was used as a chemical p-doping agent. Iodine has been frequently employed as an oxidant for the doping of conducting polymers due to the ease of the doping procedure.⁴⁴⁻⁴⁶

Upon exposure to iodine vapour, an ionic complex consisting of positively charged polymer chains and counter anions (I_3^-) is formed. The reaction between **trans-PDTE** and iodine can be summarised in equation 2.^{49,50}



The presence of charge transfer (CT) complexes in the form of I_3^- , or even I_5^- , next to the absorbed I_2 has been confirmed by several techniques such as Raman spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy.^{51, 52}

It is now widely accepted that the conductivity of conjugated polymers upon doping is governed by charge carriers generated by these charge transfer complexes.³⁰

The electrochemically prepared **trans-PDTE**, light-yellow in colour, was exposed to iodine vapour. Upon doping with I_2 , a colour change took place to dark-orange due to extra I_2 on the film surface. The doped polymer was carefully washed with acetonitrile to remove any excess iodine and analysed by cyclic voltammetry (Figure 8).

The voltammogram of iodine doped **trans-PDTE** is considerably similar to the one of the undoped polymer with the sequential oxidation to polarons and bipolarons taking place at $E^1_{ox} = 0.80$ and $E^2_{ox} = 1.09$ V, respectively. An extra oxidation peak is seen at $E^3_{ox} = 0.36$ V attributed to the oxidation of iodine.⁵⁰ The comparison of the voltammetric response of **trans-PDTE** (Figure 12) before and after exposure to iodine vapour reveals a decrease in the oxidation potential values. This is most likely caused by the presence of I_3^- ions incorporated into the film, which can

induce the existence of partially oxidised areas in **trans-PDTE** facilitating the formation of polarons and bipolarons. The reduction of I_2 doped **trans-PDTE** occurs at $E^1_{red} = 0.57$ V, a considerably lower potential value than the one observed for **trans-PDTE** before chemical doping ($E^1_{red} = 0.83$ V). This shift in the reduction peak potential indicates an increased stability of the p-doped state upon exposure to iodine vapour.⁵³ A second reduction peak, attributed to the removal of trapped positive charges remaining on the polymer can be seen at $E^2_{red} = -0.11$ V.^{24,26}

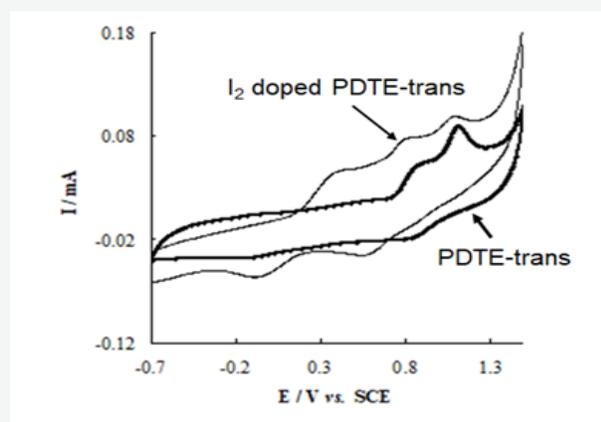


Figure 8 - Cyclic voltammogram of **trans-PDTE** in monomer free solution (0.1 M TBAPF₆ / MeCN), before and after I_2 doping recorded at $\nu = 0.1$ V s⁻¹ using a Pt disc working electrode (0.44 cm²).

The redox response of I_2 doped **trans-PDTE** was investigated by S-NIFTIRS. Using as reference the spectrum taken at 0 V, the stepwise oxidation is shown in Figure 9.

Trans-PDTE exhibits significantly different spectroelectrochemical behaviour after chemical doping displaying similar IR characteristics to those of polythiophenes. As the polymer is oxidised, a very large broad band, extending into the near IR region is seen. This band is caused by the transition of electrons from the valence band to new electronic states in the bandgap.^{23,35} In addition, new infrared vibrations bands (IRAV) at 1072, 1116, 1193 and 1373 cm⁻¹, not seen in the spectra of **trans-PDTE**, are observed. Previous studies have shown that these peaks are due to the selective enhancement of four thiophene ring modes associated with the formation of polaronic or bipolaronic structures in the polymer chain.⁵⁴

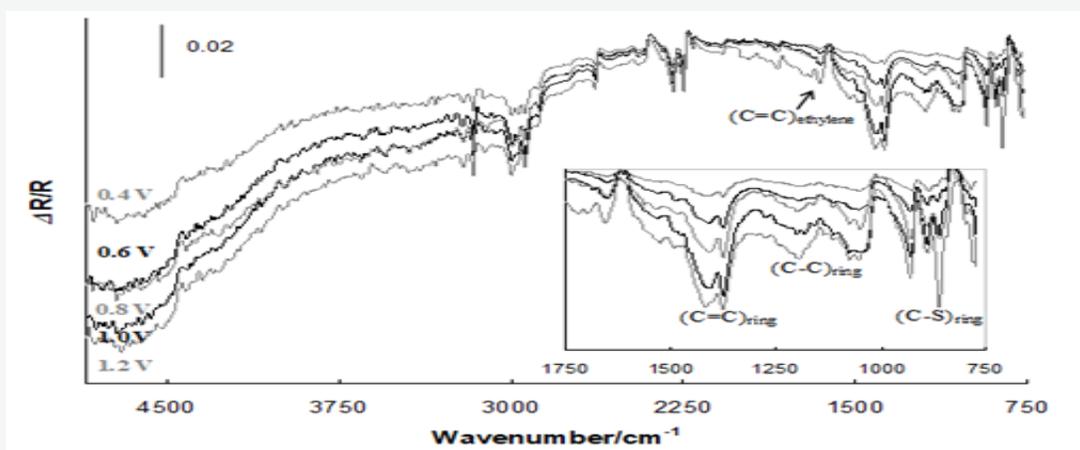


Figure 9 - SNIFTIRS spectra of iodine doped **trans-PDTE** taken from 0.4 to 1.2 V and expansion of the SNIFTIRS spectra between 1750 and 750 cm^{-1} . Reference spectra collected at 0 V. Spectra were shifted for clarity.

Peaks at 1521/1413 cm^{-1} and 1373/1193 cm^{-1} are assigned to C=C and C-C ring stretching vibrations.^{18,23} Strong C-S ring vibrations appear at 923, 888, and 860 cm^{-1} .⁵⁵ The C=C ethylenic stretching vibration can be seen at 1650 cm^{-1} .³²

From the cyclic voltammetry and SNIFTIRS data it is clear that, on exposure to I_2 vapour, changes occur in the electrical properties of **trans-PDTE**. Not only an increased stability in the doped state was achieved, but also, the previously not seen transition of electrons from the valence band to intermediate energy levels could be observed in the near infrared. Studies on polythiophenes have suggested that this can be explained by the occurrence of changes in the polymer morphology caused by charged species introduced through the oxidation by I_2 .⁵⁶ As the polymer is chemically oxidised, a certain amount of **trans-PDTE** salt is formed and therefore, the doped **trans-PDTE** becomes an ionomer. An ionomer refers to polymers containing ionic groups that have the capability to form intermolecular ionic bonds.^{56, 57} Association between ionic groups would lead to the formation of multiplets that can aggregate and form clusters.^{57, 58} This could prompt an enhancement in conductivity as the conducting entity would no longer be a single polymer chain, but rather, many chains. Increased spatial arrangement of the polymeric chains could also lead to a more stabilised doped state which is responsible for higher conductivity levels.⁵⁶

Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on **cis-DTE**

Dithienylethylene **cis-DTE** was also investigated by cyclic voltammetry and SNIFTIRS. The voltammogram of **cis-DTE** exhibits two redox couples corresponding to the formation of radical cations ($E^1_{\text{ox}} = 0.75 \text{ V} / E^1_{\text{red}} = 0.61 \text{ V}$) and dications ($E^2_{\text{ox}} = 1.04 \text{ V} / E^2_{\text{red}} = 0.88 \text{ V}$).

These peaks occur at potentials similar to those seen in the voltammogram of **trans-DTE**, which leads to the conclusion that the different structures of the two isomers do not influence their electroactivity. However, attempts to potentiodynamically grow a **cis-PDTE** film failed. Instead, it was possible to potentiostatically grow a film at 1.6 V over 4-5 minutes. The resultant light-yellow polymeric film was characterised in a monomer-free electrolyte solution. Figure 10 shows the voltammetric response obtained between different potential limits.

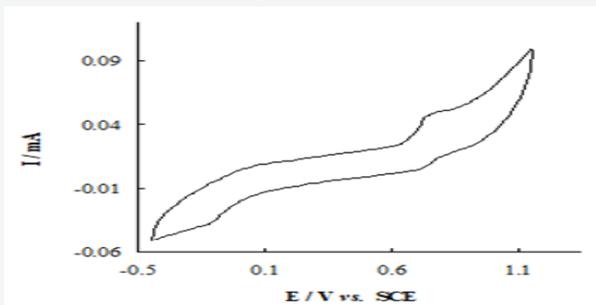


Figure 10 - Cyclic voltammogram of **cis-PDTE** in monomer free solution (0.1 M TBAPF₆ / MeCN) recorded at $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ using a Pt disc working

electrode (0.44 cm²).

The cyclic voltammogram of **cis-PDTE** shows a redox process at $E_{ox}^1 = 0.71$ V / $E_{red}^1 = 0.65$ V. In contrast with the electrochemical behaviour observed for **trans-PDTE**, the formation of a bipolaronic state at more positive potential values cannot be identified by voltammetry. The reduction of **cis-PDTE** occurs at $E_{red}^2 = -0.17$ V (Figure 10).

Reproducible voltammograms could only be obtained when cycling in the potential range between -0.6 and 1.3 V. **cis-PDTE** loses its electroactivity when cycled beyond this potential range. This is a significantly smaller window of potential stability when compared with **trans-PDTE** (from -1.0 to 2.0 V). In addition, the oxidation of **cis-PDTE** ($E_{ox}^1 = 0.71$ V) occurs at a lower potential than that of the **trans-PDTE** isomer ($E_{ox}^1 = 0.89$ V). These observations suggest that the electropolymerised **cis-PDTE** is "less stable" than the **trans-PDTE** isomer. The diminished stability of the cis isomer is consistent with reported data for both polyacetylene and

poly-dithienylethylene.^{59, 60}

For polyacetylene, the cis form was found to be thermodynamically less stable than the trans one, undergoing isomerisation upon doping.^{61, 62} In the case of dithienylethylene, the polymerisation of the trans and cis isomers has produced the same trans polymer.⁶⁰

SNIFTIRS studies were carried out to examine the changes in the spectral properties of **cis-PDTE** upon oxidation. The obtained difference spectra recorded from 0.5 to 1.1 V and referenced to the spectrum collected at 0 V are shown in Figure 11.

A significant increase of infrared vibrations is observed from 0.8 V, coinciding with the polymer oxidation at $E_{ox} = 0.71$ V seen in the cyclic voltammogram of **cis-PDTE** (Figure 10). Electrolyte absorption peaks appear around 2250 and 3000 cm⁻¹.¹⁸ Large peaks centred at 1420 and 1056 cm⁻¹ are assigned to $\nu(C=C)_{ring}$ and $\nu(C=C)_{ethylene}$, respectively.^{5, 63} The broadness of these peaks is probably

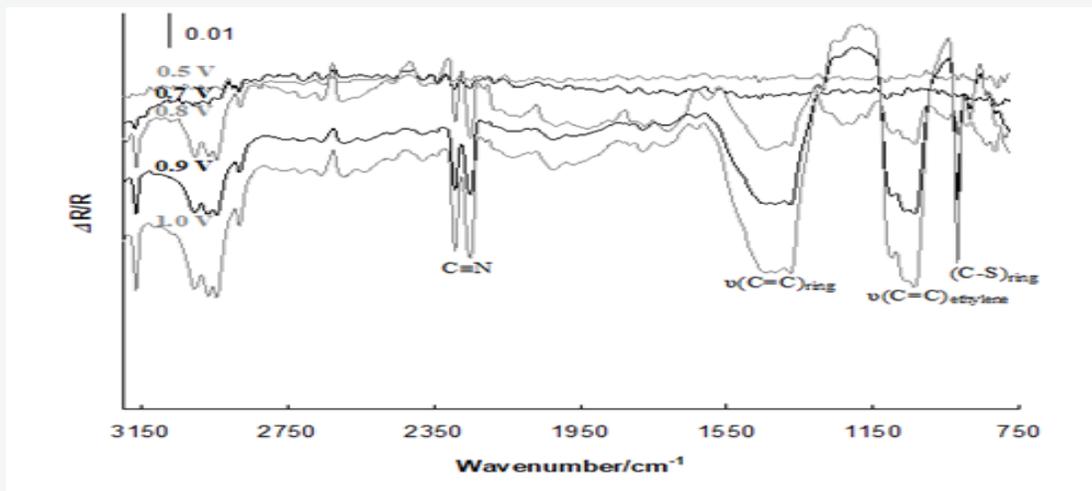


Figure 11 - SNIFTIRS spectra of **cis-PDTE** taken from 0.5 to 1.0 V. Reference spectra collected at 0 V. Spectra were shifted for clarity.

obscuring $(C-C)_{ring}$ and $(C-H)_{ethylene}$ vibrations expected in this frequency region. Vibration of the C-S bonds in the thiophene rings can be seen at 923 cm⁻¹. However, the notable absence of a large baseline shift extending into the near IR is indicative of a lack of electronic conductivity.

Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on Iodine-doped cis-PDTE

Figure 12 illustrates the voltammetric response obtained between different potential limits for the I₂-doped and undoped **cis-PDTE**.

The presence of iodine incorporated into the polymeric film is confirmed by the appearance of an oxidation peak at $E_{ox} = 0.33$ V. The oxidation of **cis-PDTE** does not appear to be affected by the exposure to I₂ vapour, taking place at $E_{ox}^1 = 0.70$ V. Two

clear reduction peaks ($E_{red}^1 = 0.55$ V, $E_{red}^2 = -0.25$ V) can be observed at lower potential values in comparison with the ones seen prior to chemical doping. This can imply an increased stability of the p-doped state upon exposure to iodine vapour as already

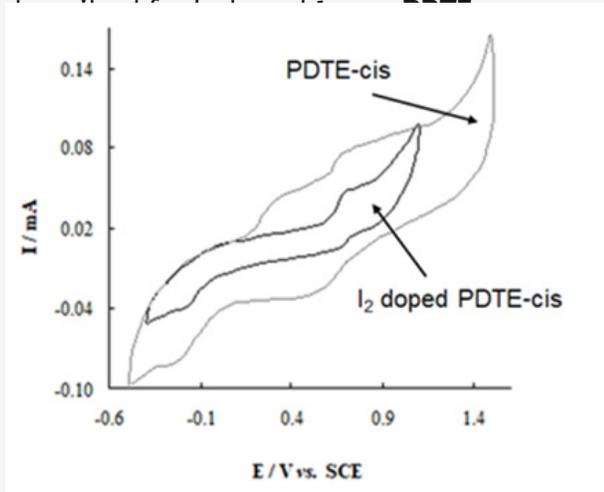


Figure 12 - Cyclic voltammogram of *cis*-PDTE in monomer free solution (0.1 M TBAPF₆ / MeCN) before and after I₂ doping recorded at $\nu = 0.1$ V s⁻¹ using a Pt

disc working electrode (0.44 cm²).

The redox behaviour of I₂ doped ***cis*-PDTE** film was investigated by SNIFTIRS. The obtained IR spectra taken during the stepwise oxidation are shown in Figure 13 alongside with the SNIFTIR spectrum of ***cis*-PDTE** at 0.9 V.

From Figure 13 it can be seen that the I₂-doped and the undoped ***cis*-PDTE** polymers exhibit similar IR responses upon oxidation. However, the peaks observed with the iodine doped film are much sharper. It is apparent that the chemical doping with iodine led to an enhancement of the IR characteristics of the polymer. This can be explained by the occurrence of morphology changes caused by the charged species resulting from I₂ doping, as previously suggested for I₂-doped ***trans*-PDTE**. However, in contrast with the spectroelectrochemical response of I₂-doped ***trans*-PDTE**, the chemical doping of ***cis*-PDTE** does not lead to the appearance of a baseline drop in the near infrared which is a typical feature of conjugated polymers as they become conductive.

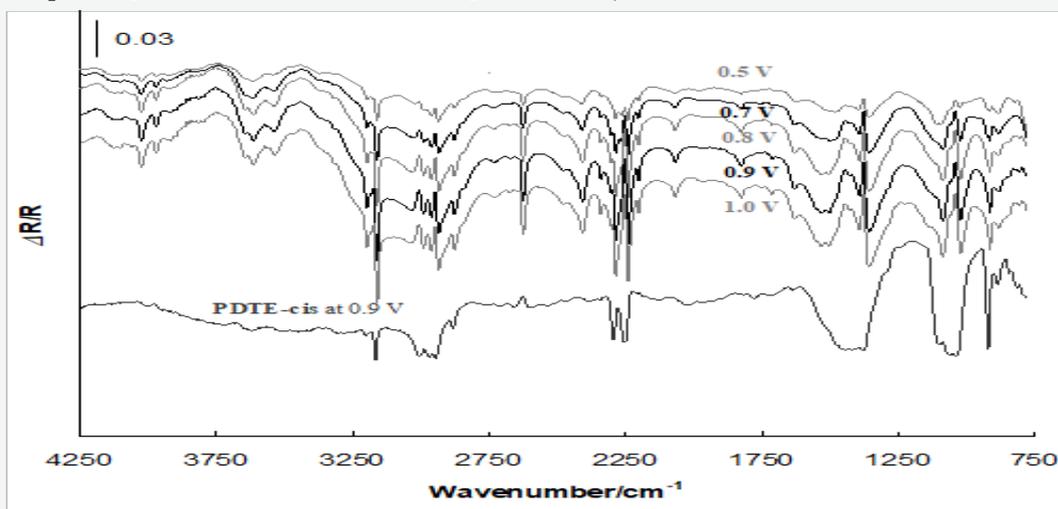


Figure 13 - SNIFTIRS spectra of iodine doped ***cis*-PDTE** taken from 0.5 to 1.0 V. Reference spectra collected at 0 V. Spectra were shifted for clarity.

Peaks due to the C=C, C-C and C-S ring vibrations can be seen at 1506, 1355 and 916 cm⁻¹, respectively. A closer look into the SNIFTIR spectra (Figure 14) reveals the presence of the C-H out-of-plane deformation and C=C stretching vibration (C=C) of the ethylene unit at 1089 and 1022 cm⁻¹, respectively.

As the polymer is oxidised, the intensity of the $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ethylene}}$ vibration is considerably increased. This spectral behaviour was not observed for ***trans*-PDTE** either before or after iodine doping implying that in the *trans* isomer the ethylene bond is not particularly affected by doping. Also, as previously mentioned, upon doping with I₂, ***trans*-**

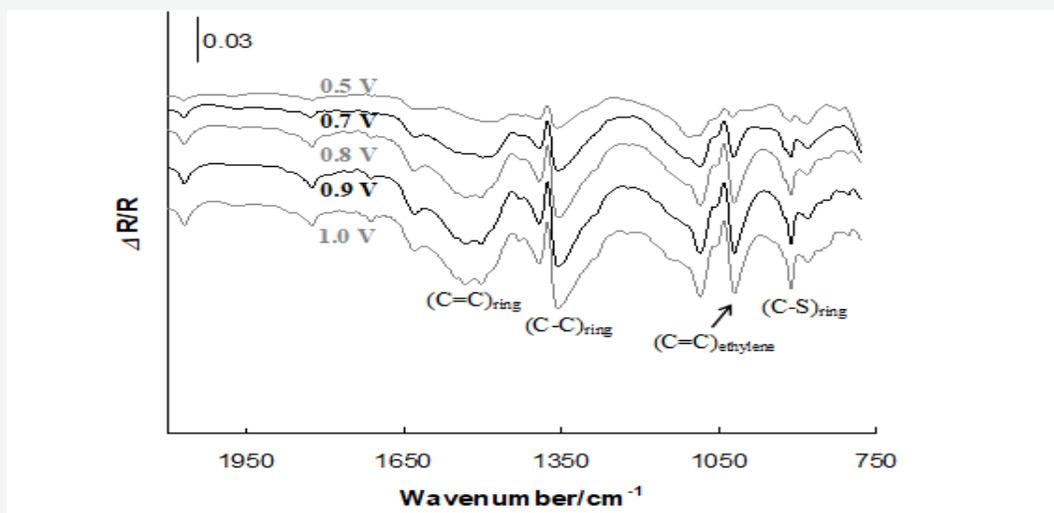


Figure 14 - SNIFTIRS spectra of iodine doped **cis-PDTE** from 2100 to 750 cm^{-1} . Reference spectra collected at 0 V. Spectra were shifted for clarity.

PDTE exhibits an IR response characteristic of polythiophenes. This suggests that the ethylene linkages are not part of the polymer backbone structure whereas the polymer backbone in **cis-PDTE** involves the ethylenic groups. Taking this into account, and bearing in mind that the coupling between the thiophene units occurs mostly through the α,α' positions, the most likely

representations of the polymer structures of **cis-PDTE** and **trans-PDTE** are shown in Figure 15.

Considering the polymer structures suggested in Figure 15, charge movement in **trans-PDTE** occurs all the way through the polythiophene backbone, whereas **cis-PDTE** localized charged species that do not extend into the chain.

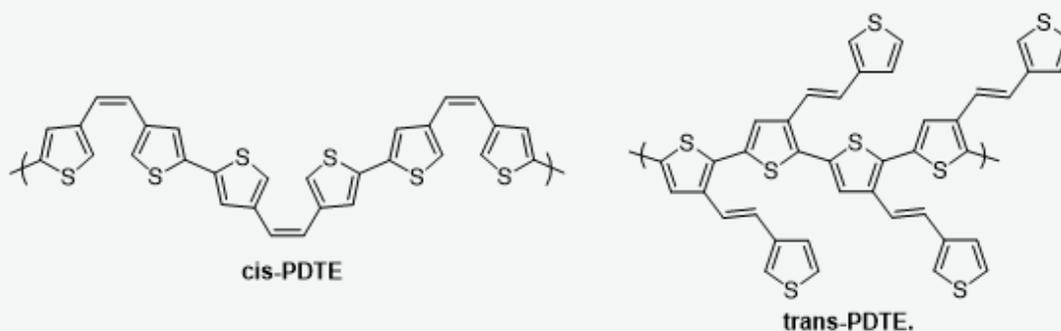


Figure 15 - Proposed structures for **cis-PDTE** and **trans-PDTE**.

Conclusion

Electrochemical and spectroelectrochemical investigations were carried out on two thienylethylenes isomers, **trans-DTE** and **cis-DTE**. The latter was more difficult to polymerise and a polymer film could only be obtained under potentiostatic control. SNIFTIRS data showed the emergence of new IR bands upon oxidation of the polymer films due to the formation of quinoid structures. However, the spectra of both isomeric films did not exhibit the IR features characteristic of conductive polymers.

Upon doping with I_2 , the SNIFTIR spectra of **trans-PDTE** displayed a spectral feature similar to those of other conducting polymers manifested by a large baseline shift extending into the near IR. On the other hand, the spectra of **cis-PDTE** did not show this behaviour. The comparison between the electrochemical responses of **trans-PDTE** before and after exposure

to iodine vapour showed a decrease in the oxidation and reduction potential values upon I₂ doping. These shifts are associated with the presence of I₃⁻ ions (incorporated into the polymer film) that can induce the existence of partially oxidised areas in **trans-PDTE**. With I₂ doping, a certain amount of **trans-PDTE** salt was formed and therefore the doped **trans-PDTE** would become an ionomer - a polymer containing ionic groups that have the capability to form intermolecular ionic bonds. Association between these ionic groups would lead to the formation of multiplets with the capability to aggregate and form clusters. This could result in an increase in the conductivity levels since the conducting entity would no longer be a single polymer chain, but rather, many chains. Increased spatial arrangement of the polymeric chains could also lead to a more stabilised doped state which would be responsible for higher conductivity levels.

The iodine doping of **cis-PDTE** brought about a negative shift of the reduction peak potential which indicates an increased stability of the p-doped state, as previously described for I₂ doped **trans-PDTE**. The SNIFTIRS data have shown an enhancement of the IR characteristics of the polymer upon iodine doping but, in contrast with the spectroelectrochemical behaviour of I₂ doped **trans-PDTE**, the chemical doping of **cis-PDTE** did not trigger the appearance of a baseline drop in the near infrared. The oxidation of I₂ doped **cis-PDTE** caused an increase in the intensity of the (C=C)ethylene vibration that could be monitored by SNIFTIRS. This IR behaviour has not been observed in **trans-PDTE** either before or after iodine doping indicating that in the trans isomer the ethylene bond is not particularly affected by doping. This leads to the suggestion that the ethylene linkages are involved in the charge transport mechanism across the polymer chains in the **cis-PDTE** film but not in **trans-PDTE**. Therefore, we conclude that the charge movement in trans-PDTE occurs through the polythiophene backbone whereas **cis-PDTE** exhibits a charge-transfer mechanism resembling that of polyacetylene.

Experimental Section

Synthesis of **cis-DTE** and **trans-DTE**

To a cooled (0 °C) stirred suspension of 1 (3.02 g, 6.82 mmol) in dry THF (30 ml), n-butyllithium (2.2 M, 3.5 ml, 7.5 mmol) was added and the reaction mixture stirred for 30 minutes. The reaction was then cooled to -78 °C and 2 (0.97 g, 8.65 mmol) was added dropwise. This solution was stirred for 2 hours at -78 °C and allowed to warm to room temperature slowly.

The reaction was quenched by the addition of water (50 ml), and was extracted with diethyl ether (3 x 50 ml). Solvents were removed in vacuo, and the crude product purified by column chromatography (0-3 % diethyl ether in hexane). Sample vials containing spots at R_f 0.42 (diethyl ether/hexane 10:90) were combined to give **cis-DTE** (0.18 g, 0.93 mmol), whilst spots at R_f 0.23 (diethyl ether/hexane 10:90) were combined to give **trans-DTE** (0.55 g, 2.86 mmol). The cis:trans ratio of the reaction was 1:3, with an overall yield of 56%.

cis-DTE 14%; oil; δH (CD₃CN, 400 MHz) 7.30 (2H, dd, J 5.0, 3.0 Hz, 2 x CH), 7.24 (2H, d, J 3.0 Hz, 2 x CH), 6.96 (2H, d, J 5.0 Hz, 2 x CH) 6.53 (2H, s, 2 x CH); δC (CD₃CN, 100 MHz) 139.5, 128.9, 126.5, 124.9, 124.9; ν_{max} 3097, 3008, 1772, 1694, 1630, 1573, 1427, 1348, 1262, 1213, 1155, 1123, 1079, 992, 943, 922, 839, 813, 787, 754, 738, 687, 654, 637, 585; **HRMS** (CI) Found 193.0143, C₁₀H₉S₂ ([M+H]⁺) requires 193.0140.

trans-DTE 42%; mp 163-5 °C (lit. 166-7 °C); δH (CD₃CN, 400 MHz) 7.41 (2H, dd, J 4.9, 2.7 Hz, 2 x CH), 7.37 (2H, d, J 4.9 Hz, 2 x CH), 7.34 (2H, d, J 2.7 Hz, 2 x CH), 7.08 (2H, s, 2 x CH); δC (CD₃CN) 141.2, 127.5, 125.8, 123.8, 123.2; ν_{max} 3092, 3003, 1816, 1767, 1578, 1467, 1420, 1269, 1235, 1163, 1082, 962, 943, 863, 823, 775, 713, 665, 640; **HRMS** (CI) Found 193.0146, C₁₀H₉S₂ ([M+H]⁺) requires 193.0140.

Cyclic Voltammetry

The voltammetric behaviour of **cis-DTE** and **trans-DTE** were investigated using monomer solutions of $0.003 \text{ mol dm}^{-3}$ in supporting electrolyte which was made of tetra-n-butyl ammonium hexafluoro phosphate (TBAPF₆ purity > 98%, AVOCADO Research Chemicals Ltd; 0.1 mol dm^{-3}) in acetonitrile (MeCN - purity > 99.9%, Riedel-de H en; stored over molecular sieves). All solutions were degassed with N₂ prior to any measurements. Experiments were performed in a three-electrode glass cell using a platinum disc as the working electrode (electrode area = 0.44 cm^2), a platinum foil as the counter electrode, and Ag/Ag⁺ as the reference electrode. The reference electrode was an Ag wire dipped into a degassed solution of the supporting electrolyte containing AgNO₃ (0.01 mol dm^{-3}). Throughout this paper, all potentials have been converted and quoted against the SCE.

Attempts to grow the polymeric films were carried out potentiostatically or potentiodynamically by cycling the electrode potential in an electrolyte solution containing the monomer units. Prior to each experiment, the electrochemical cell was de-gassed with N₂ for 30 minutes. All subsequent voltammetric measurements were carried out using a home-made potentiostat, and a waveform generator (HI-TEK instruments PP R1). The output was plotted using an X-Y recorder (LLOYD instruments PL3).

SNIFTIRS

Subtractively normalised interfacial Fourier transform infrared spectroscopy (SNIFTIRS) measurements were performed using a completely evacuated Bruker IFS 113v computer-controlled FTIR spectrometer. The optics bench was evacuated prior to any experiment to eliminate interference from atmospheric CO₂ and H₂O. The spectrometer operates with a silicon carbide source, which has a range of $6000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, an MCT (mercury-cadmium-telluride) liquid nitrogen cooled detector and a Ge/KBr beam splitter. A silicon disc was used as the infrared transparent window, separating the electrochemical cell from the evacuated spectrometer. The instrument was set-up to allow external reflection by focusing the IR beam onto the working electrode. The potential was applied to the working electrode using a potentiostat, HI TEK type DT2101, connected to a waveform generator (HI-TEK instruments PP R1). The electrode potential was then allowed to stabilise before collecting the IR data. The difference spectra were obtained by subtracting two spectra (S₂-S₁) collected at different potentials (E₂ and E₁, respectively) and dividing by the spectrum obtained at E₁ (S₁). The positive and negative bands in the normalised difference spectra indicate decreased and increased absorbances, respectively at E₂. Throughout these studies 100 interferograms were collected at each potential. Since no logarithm was applied, the difference spectra are shown as reflectance units ($\Delta R/R$). Further details of the SNIFTIRS set-up and of the cell used have been described elsewhere.⁶⁵

Chemical doping

Chemical doping was performed by exposing the electropolymerised films to iodine vapour for a period of 24 hours at 40 °C. Subsequently, the doped polymers were carefully washed with acetonitrile to remove any excess of I₂ and analysed by CV and SNIFTIRS.

Acknowledgements

The authors thank the Iraqi Government (ZSSA-T), Bangor University (SJR-B) and the European Social fund (TA) for funding and the EPSRC Mass Spectrometry Centre at Swansea. The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this paper.

References

- 1.- Galarini R, Musco A, Pontellini R, Bolognesi A, Destri S, Catellani M, Mascherpa M, Zhuo G. 1991. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 6:364.
- 2.- Viglianti L, Villafiorita-Monteleone F, Botta C, Mussini PR, Ortoleva E, Cauteruccio S, Licandro E, Baldoli C. 2017. *Chemistry Select.*, 2:2763.
- 3.- Bolzoni A, Viglianti L, Bossi A, Mussini PR, Cauteruccio S, Baldoli C, Licandro E. 2013. *Eur. J. Org. Chem.*, 7489.
- 4.- Roncali J. 1997. *Chem. Rev.*, 97:173.
- 5.- Yamada S, Tokito S, Tsutsui T, Saito S. 1987. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 19:1448.
- 6.- Roncali J. 2000. *Acc. Chem. Res.*, 33:147.
- 7.- Roncali J, Thobie-Gautier C, Elandaloussi EH, Frere P. 1994. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2249.
- 8.- Agina EV, Ponomarenko SA, Muzafarov AM. 2010. *Rus. Chem. Bull.*, 59:1080.
- 9.- Fu Y, Cheng H, Elsenbaumer RL. 1997. *Chem. Mater.*, 9:1720.
- 10.- Blanchard P, Brisset H, Illien B, Riou A, Roncali J. 1997. *J. Org. Chem.*, 62:2401.
- 11.- Lamy J, Lavit D, Buu-Hoi NP. 1958. *J. Chem. Soc.*, 4204.
- 12.- Guay J, Kasai P, Diaz A, Wu R, Tour JM, Dao LH. 1992. *Chem. Mater.*, 4:1097.
- 13.- Jestin I, Frere P, Mercier E, Levillain D, Stievenard, Roncali J. 1998. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:8150.
- 14.- Zotti G, Schiavon G, Berlin A, Pagani G. 1993. *Chem. Mater.*, 5:430.
- 15.- Berlin A, Zotti G. 1999. *Synth. Met.*, 106:197.
- 16.- Audebert P, Catel J, Coustumer G, Hapiot P. 1995. *J. Phys. Chem.*, 99:11923.
- 17.- Hicks RG, Nodwell MB. 2000. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:6746.
- 18.- Kvarnstrom C, Neugebauer H, Blomquist S, Ahonen HJ, Kankare J, Ivaska A. 1999. *Electrochim. Acta*, 44:2739.
- 19.- Reynolds JR, Ruiz JP, Nayak K, Marynick DS. 1991. *Macromolecules*, 24:678.
- 20.- Pringle JM, Forsyth M, MacFarlane DR, Wagner K, Hall SB, Officer DL. 2005. *Polymer*, 46:2047.
- 21.- Jerome C, Maertens C, Mertens M, Jerome R, Quattrocchi C, Lazzaroni R, Bredas JL. 1996. *Synth. Met.*, 83:103.
- 22.- Chen X and Inganas O. 1996. *J. Phys. Chem.*, 100:15202.

- 23.- Nalwa HS, ed., 1997. "Handbook of organic conductive molecules and polymers - Conductive polymers: Spectroscopy and Physical Properties", Vol. 3, J. Wiley & Sons Ltd., UK.
- 24.- Zotti G, Schiavon G, Zecchin S. 1995. Synth. Met., 72:275.
- 25.- Seshadri V, Wu L, Sotzing GA. 2003. Langmuir, 19:9479.
- 26.- Semenikhin OA, Ovsyannikova EV, Ehrenburg MR, Alpatova NM, Kazarinov VE. 2000. J. Electroanal. Chem., 494:1.
- 27.- Skotheim TA, ed., 1986. "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, Marcel Dekker Inc. New York.
- 28.- Onoda M, Iwasa S, Nakayama H, Laguna M. 1991. J. Chem. Phys., 95:8584.
- 29.- Schlick U, Teichert F, Hanack M. 1998. Synth. Met., 92:75.
- 30.- Groenewoud LMH, Engbers GHM, White R, Feijen J. 2001. Synth. Met., 125:429.
- 31.- Frere P, Raimundo J, Blanchard P, Delaunay J, Richomme P, Sauvajol J, Orduna J, Garin J and Roncali J. 2003. J. Org. Chem., 68:7254.
- 32.- Cataldo F. 1998. Polymer Degradation and Stability, 60:223.
- 33.- Hayes W, Pratt FL, Kaneto K, Yoshino K. 1985. J. Phys. C: Solid State Phys., 18:555.
- 34.- Pohjakallio M, Sundholm G, Talonen P. 1996. J. Electroanal. Chem., 401:191.
- 35.- Rasch B and Vielstich W. 1994. J. Electroanal. Chem., 370:109.
- 36.- Lopez Navarrete JT, Hernandez V, Casado J, Favaretto L, Distefano G. 1999. Synth. Met., 101:590.
- 37.- Tito DN. 2005. Ph.D. thesis, University of Wales, Bangor.
- 38.- Chan HSO, Ng SC. 1998. Prog. Polym. Sci., 23:1167.
- 39.- Neugebauer H. 2004. J. Electroanal. Chem., 563:153.
- 40.- Fernandes MR, Garcia JR, Schultz MS, Nart FC. 2005. Thin Solid Films, 474:279.
- 41.- Lankinen E, Sundholm G, Talonen P, Laitinen T and Saario T. 1998. J. Electroanal. Chem., 447:135.
- 42.- Tourillon G, Garnier F. 1983. J. Electrochem. Soc, 130:2042.
- 43.- van Mullekom HAM, Vekemans JAJM, Havinga EE, Meijer EW. 2001. Mat. Sci. Eng. R 32:1.
- 44.- Chiang CK, Fincher CR, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, Gau SC and MacDiarmid AG. 1977. Phys. Rev. Lett., 39:1098.
- 45.- Yamabe T, Tanaka K, Terama-e H, Fukui K, Imamura A, Shirakawa H, Ikeda S. 1979. J. Phys. C Solid State 12:257.

- 46.- Bildirir H, Paraknowitsch JP, Thomas A. 2014. Chem. Eur. J., 20:9543.
- 47.- Furukawa Y. 1996. J. Phys. Chem., 100:15644.
- 48.- Hall JW and Arbuckle GA. 1996. Macromolecules, 29.
- 49.- Chiu WW, Travas-Sejdic J, Cooney RP, Bowmaker GA. 2005. Synth. Met., 155:80.
- 50.- Levi MD, Vorotyntsev MA, Skundin AM, Kazarinov VE. 1991. J. Electroanal. Chem, 319:243.
- 51.- Tashiro K, Kobayashi M, Kawai T, Yoshino K. 1997. Polymer, 38:2867.
- 52.- Bildirir H, Osken I, Ozturk T, Thomas A. 2015. Chem. Eur. J., 21:9306.
- 53.- Havinga EE, Mutsaers CMJ. 1996. Chem. Mater., 8:769.
- 54.- Christensen PA, Hamnett A, Hillman AR, Swann MJ, Higgins SJ. 1992. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88:595.
- 55.- Pomerantz M, Cheng Y, Kasim RK, Elsenbaumer RL. 1997. Synth. Met., 85:1235.
- 56.- Zhang DY, Porter TL. 1995. Synth. Met., 74:55.
- 57.- Sato N, Mazaki Y, Kobayashi K, Kobayashi T. 1992. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 2:765.
- 58.- Tourillon G, Gamier F. 1984. J. Polym. Sci., 22:33.
- 59.- Song K, Peng M, Xu M, Wu L, Zhang L, Tung C. 2002. Tetrahedron Lett., 43:6633.
- 60.- Onoda M, Iwastita T, Kawai T, Yochino K. 1991. J. Phys. Soc. Jpn., 60:3768.
- 61.- Patil A, Heeger AJ, Wudl F. 1988. Chem. Rev., 88:183.
- 62.- Shirakawa H, Synth. Met., 125:3.
- 63.- Louarn G, Mevellec JY, Buisson JP, Lefrant S. 1993. Synth. Met., 55:587.
- 64.- Kellogg RM, Groen MB, Wynberg H. 1967. J. Org. Chem., 32:3093.
- 65.- Viana AS, Abrantes LM, Jin G, Floate S, Nichols RJ, Kalaji M. 2001. Phys. Chem. Chem. Phys; 3:3411

USO DE LA BENZOQUINONA PARA LA DETERMINACIÓN DE MOLÉCULAS DE TIOL EN UNA SUPERFICIE DE ORO MODIFICADA

USE OF BENZOQUINONE FOR THE DETERMINATION OF THIOL MOLECULES ON A MODIFIED GOLD SURFACE

Luisa Rojas de Astudillo¹, Rosa Brito Gómez² and Rolando J. Tremont³

¹ Departamento de Química, Universidad de Oriente, Avenida Universidad, Cumaná-Sucre, Venezuela.

² Department of Natural Science, Interamerican University of PR, Metropolitan Campus, P.O. Box 191293, P. R. 00919-1293.

³ Department of Chemistry, University of Puerto Rico at Humacao, CUH Station, 100 Road 908, Humacao, P. R. 00791-4300. Email: rolando.tremont@upr.edu

Recibido: 01-10-2021

Aceptado: 10-11-2021

RESUMEN

La 4-benzoquinona (BQ) se utiliza en la determinación electroquímica de moléculas de tiol, debido a la interacción del par redox hidroquinona/benzoquinona con los tioles. Este compuesto puede alterar las vías de señalización y afectar a la integridad cromosómica. Se han realizado numerosos intentos para comprender los mecanismos citotóxicos influenciados por la estructura química de la BQ que generan roturas del ADN y apoptosis. También es un fuerte veneno para la topoisomerasa II. Su toxicidad se debe principalmente al estrés oxidativo y/o a la formación de aductos tipo Michael con las proteínas y el glutatión (GSH). Debido a las importantes funciones fisiológicas de las quinonas, como la hidroquinona y la 1,4 benzoquinona, y de los tioles reducidos como el GSH, es necesario desarrollar métodos sensibles y selectivos para la medición de estas sustancias con el fin de estudiar los mecanismos celulares de la toxicidad inducida por sustancias químicas. Para ello, se estudió la modificación de la superficie del oro con 1-propanotiol (1-PT), 2-propeno-1-tiol (2-P-1-T) y 1,3-propanoditio (1,3-PDT), dejando el grupo tiol (-SH) en la superficie. Después, se hace reaccionar el BQ con el tiol (-SH) de la superficie de oro modificada. La adición de nucleófilos de azufre a quinonas ha sido estudiada y caracterizada como adición 1,4-reductiva de tipo Michael. Las quinonas, que contienen un doble enlace polarizado, se consideran aceptores de Michael, donde los donantes de Michael son nucleófilos de tiol. El producto final de esta reacción es la hidroquinona con un átomo de azufre en posición orto. Si una superficie metálica se modifica con un ditiol (para formar un tiolato con la superficie metálica, dejando un tiol libre, -HS) molécula, la reacción con BQ será fácil para producir la hidroquinona (H₂Q) moiety. Este último producto puede utilizarse para determinar electroquímicamente los compuestos que contienen tiol en su estructura.

Palabras clave: 2-propeno-1-tiol, 1,3-propanoditio, 1,4-benzoquinona, hidroquinona, XPS.

Rolando Tremont: Catedrático asociado de la Universidad de Puerto Rico UPR- Río Piedras). Ph. D. en Química Analítica, UPR-Río Piedras. MS, Química Analítica, UPR-Río Piedras. Licenciatura en Química, 1993, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela. Actualmente, se dedica a realizar estudios electroquímicos y análisis de superficie en la modificación de superficies metálicas con compuestos orgánicos e inorgánicos, usando técnicas de auto-ensamblaje de monocapas. **Rosa Brito:** Ph.D. en Química Analítica, UPR-Río Piedras. MS, Química Analítica, UPR-Río Piedras. Licenciatura en Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela. Se desempeña como investigadora en el Chemical Sensor Laboratory, en el Department of Natural Science, Interamerican University of PR, Metropolitan Campus

ABSTRACT

1,4-benzoquinone (BQ) is used in the electrochemical determination of thiol molecules because of the interaction of the hydroquinone/benzoquinone redox couple with thiols. This compound can alter signaling pathways and affect chromosomal integrity. Numerous attempts have been made to understand cytotoxic mechanisms influenced by the chemical structure of BQ generate DNA breaks and apoptosis. It is also a strong topoisomerase II poison. Its toxicity is mainly due to oxidative stress and/or forming Michael-type adducts with proteins and glutathione (GSH). Owing to the important physiological roles of quinones, such as hydroquinone, 1,4 benzoquinone, and reduced thiols such as GSH, it is necessary to develop sensitive and selective methods for the measurement of those substances to study cellular mechanisms of chemical-induced toxicity. For this purpose, was studied the modification of the gold surface with 1-propanethiol (1-PT), 2-propene-1-thiol (2-P-1-T) and 1,3-propanedithiol (1,3-PDT), leaving the thiol (-SH) group on the surface. After, it is putted to react the BQ with the thiol (-SH) from modified gold surface. The Addition of sulfur nucleophiles to quinones has been studied and characterized as 1,4-reductive addition of the Michael type. Quinones, containing a polarized double bond, are considered Michael acceptors, where the Michael donors are thiol nucleophiles. The final product of this reaction is hydroquinone with a sulfur atom in the ortho position. If a metal surface is modified with a dithiol (to form a thiolate with the metal surface, leaving a free thiol,-HS) molecule, the reaction with BQ will be easy to produce hydroquinone (H₂Q) moiety. The latter product can be used to determine electrochemically thiol-containing compounds in its structure.

Keywords: 2-propene-1-thiol, 1,3-propanedithiol, 1,4-benzoquinone, hydroquinone, XPS.

Rolando Tremont: Catedrático asociado de la Universidad de Puerto Rico UPR- Río Piedras). Ph. D. en Química Analítica, UPR-Río Piedras. MS, Química Analítica, UPR-Río Piedras. Licenciatura en Química, 1993, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela. Actualmente, se dedica a realizar estudios electroquímicos y análisis de superficie en la modificación de superficies metálicas con compuestos orgánicos e inorgánicos, usando técnicas de auto-ensamblaje de monocapas. **Rosa Brito:** Ph.D. en Química Analítica, UPR-Río Piedras. MS, Química Analítica, UPR-Río Piedras. Licenciatura en Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela. Se desempeña como investigadora en el Chemical Sensor Laboratory, en el Department of Natural Science, Interamerican University of PR, Metropolitan Campus

INTRODUCTION

Thiols play an important role in metabolic processes of all living cells and, take part in a wide variety of intracellular oxidation–reduction reactions^{1,2}. These compounds are commonly known as mercaptans, a class of organic compounds containing sulphhydryl groups (–SH) attached to a carbon atom³. Among mercaptans, glutathione (GSH), cysteine (Cys), homocysteine (Hcys), cysteinylglycine and γ -glutamylcysteine are the most important endogenous aminothiols in human biofluids⁴. The presence of N-acetylcysteine and thioglycolic acid in urine has been confirmed and these compounds are assumed to be endogenous constituents of human urine^{5,6}.

GSH, discovered in 1888, is a ubiquitous thiol-containing tripeptide, and the major component of cellular antioxidant defenses^{7,8}, protects cells from oxidative stress and nitrosative damage⁹. As a key modulator of cell functions has important roles in redox regulation of proteins and maintaining redox homeostasis that is critical for proper function of cellular processes, including apoptosis¹⁰. Its levels in human tissues normally range from 0.1 to 10 mM with high concentrations in liver (up to 10 mM) and in the spleen, kidney, lens, erythrocytes, and leukocytes¹¹. The GSH system, present in both cytoplasm and mitochondria, provides most of the H₂O₂ removing capacity in majority of cells¹².

Under oxidative conditions GSH is oxidized to its disulfide (GSSG) and exported from cells when its concentration increases. The decrease in GSH and the concomitant decrease in the GSH/GSSG ratio have been suggested to be important contributing factors to some human diseases such as lung inflammation, amyotrophic lateral sclerosis, chronic renal failure, malignant disorders, diabetes, Parkinson's disease, Alzheimer's disease, cataract formation as well as to the ageing process^{13,14,15}.

In children with severe malnutrition, it has consistently been shown that the concentration of GSH in plasma and whole blood is lower than normal in those

with edema but not in those without edema^{16,17}. These results point out that a lower concentration of GSH is indicative of impaired antioxidant capacity⁷.

Compared with GSH, Cys is a very abundant extracellular aminothiol⁷ that is found in large amounts (0.5–10 mM) inside the cell¹⁸. This amino acid participates in several biochemical processes, and is involved in several important cellular functions, including protein synthesis, detoxification, and metabolism¹⁹. It is crucial to determine the concentrations of Cys in plasma and urine because elevated level of Cys in plasma is considered as a vascular disease risk factor²⁰⁻²² and is associated with neurotoxicity²³. On the contrary, deficiency of Cys may result in some serious diseases such as hematopoiesis decrease, leucocyte loss, and psoriasis²⁴. Moreover, altered level of Cys has been implicated in hyperhomocysteinemia²⁵, which has been linked to the increased risks of Alzheimer's disease²⁶, neural tube defect²⁷, and osteoporosis²⁸. Hence, the detection of Cys continues to be of interest²⁹.

During the biosynthesis of the essential amino acid methionine to cysteine, homocysteine (Hcy) is formed as an intermediate, which is at the intersection of two main metabolic pathways: remethylation and trans-sulfuration, regulated by methylenetetrahydrofolate reductase and cystathionine beta-synthase³⁰. Several studies have revealed that elevated levels of total homocysteine in plasma in fasting is associated with an increased risk for atherosclerotic and thromboembolic vascular disease^{31,32}. One of the major mechanisms of Hcy toxicity seemed to be auto-oxidation of Hcy, which reduces disulfide to free thiol, followed by the metal-independent oxidation of the free thiol to generate oxidants such as superoxide and hydrogen peroxide³³.

Other thiols commonly used as drugs in the treatment of many diseases are Cysteamine, N-acetylcysteine, captopril, mesna, 2-mercaptopropionylglycine, D-penicillamine, thyreostats and thiopurines. However, severe adverse reactions to oral thiol-drugs use have been described in subjects in which

abrupt incremental dosing of the drugs was started⁴.

The information mentioned above suggests that there is a need for the development of simple yet selective protocols for thiol determination to implement preventative actions before the manifestation of physical symptoms. The classical method currently used to quantify thiols is the Ellman's test, which is a spectrophotometric method based on an exchange reaction between the thiol and the disulfide DTNB (5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid)). The sulfide produced shows a characteristic yellow color. However, this test and more generally spectrophotometric methods require a pre-treatment when thiols must be assayed in colored samples and their results may be influenced by variable levels of specific enzyme activities such as glutathione S-transferase or g-glutamyltransferase³⁴.

Other intensive studies have been evaluated to the detection of biological thiols, more particularly glutathione. Among them, several quinone systems have been investigated as potential indicators for reduced thiol species^{35,36}. The addition of thiols to quinone moieties represents the basis of numerous spectroscopic^{37,38} and pre-column chromatographic derivatization protocols^{39,36}.

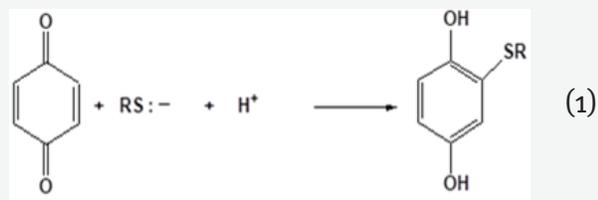
A simple protocol has also been described to determine biological thiols by a colorimetric analysis based on the interaction of the magenta color with 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid)³⁷. A nanosensor was developed to discriminate cysteine (Cys) from homocysteine (Hcy) and glutathione (GSH) with multiple signals: colorimetric, photoluminescence (PL), and up-conversion photoluminescence (UCP)³⁸.

Was establish a electrochemical platform based on the Au–Se interface (Au–Se electrochemical platform) for high-fidelity biological detection. Compared with that of the electrochemical platform based on the Au–S interface (Au–S electrochemical platform), the Au–Se electrochemical platform shows a higher charge transfer rate and excellent stability in millimolar levels of

GSH³⁹.

The analytical community has focused its attention on the redox properties of the aminothiols Hcy, Cys, and GSH^{5,42,43}. Electrochemical techniques hold much potential for the in vitro analysis of these aminothiols because such methods offer the advantage of minimal sample pretreatment, rapid analysis time, and simple experimental approach. Numerous electroanalytical strategies have been employed to aid the quantification of thiols and various merits and limitations of the approaches have been reviewed^{44,42,34}.

1,4-Benzoquinone (BQ) is also used in the electrochemical determination of thiol molecules because of the interaction of the hydroquinone/benzoquinone redox couple with thiols, thus benzoquinone behaves as an electron mediator for thiols detection in the electroanalytical approach^{35,45-47}. The addition of sulfur nucleophiles to quinones has been studied and characterized as 1,4-reductive addition of the Michael type (Eq. 1). Quinones, containing a polarized double bond, are considered Michael acceptors, where the Michael donors are thiol nucleophiles. The final product of this reaction is hydroquinone with a sulfur atom in the ortho position. If a metal surface is modified with a dithiol (to form a thiolate with the metal surface, leaving a free thiol, -HS) molecule, the reaction with BQ will be easy to monitor through the production of hydroquinone (H₂Q) moiety^{44,45}.



The product orientation in the addition of sulfur nucleophiles to quinones is determined by the substituent and the occurrence of the new sulfur substituent controls in large extent the subsequent chemistry.

The reduction potential of quinoid compounds is, among the intrinsic

properties of quinones, the most important factor affecting the rate of electron transfer between donor and acceptor. Moreover, the reduction potential represents the simplest control over free radical reactivity⁴⁸.

Because quinones are one- and two-electron redox species, following reduction potentials at pH 7 can be considered: the one-electron reduction potential [E(BQ/BQ•⁻)], the two-electron reduction potential [E(BQ/BQ²⁻)], and the reduction potential of the intermediate step [E(BQ•⁻/BQ²⁻)]. The latter, E(BQ•⁻/BQ²⁻), is not easily measured in protic media but it can be calculated according to the equation⁴⁹:

$$E(\text{BQ}\bullet^-/\text{BQ}^{2-}) = 2 E(\text{BQ}/\text{BQ}^{2-}) - E(\text{BQ}/\text{BQ}\bullet^-)$$

The reduction potential of quinones is influenced by the substituents, dissociation constants, H⁺ concentration, and solvent effects^{50,51}. The redox potential of quinones is dependent on the H⁺ concentration of the medium and the dissociation constants of the species. At pH 7, semiquinones, having pK values between 4 and 5, will be in their anionic form and participate readily in electron transfer reactions; the so-called stability of hydroquinones, however, will be partly because they are protonated at this pH, hence slowing down electron-transfer processes⁵². The latter product can be used to determine electrochemically thiol-containing compounds in its structure^{53,54}. Moreover, the gold electrodes have demonstrated to provide a suitable support

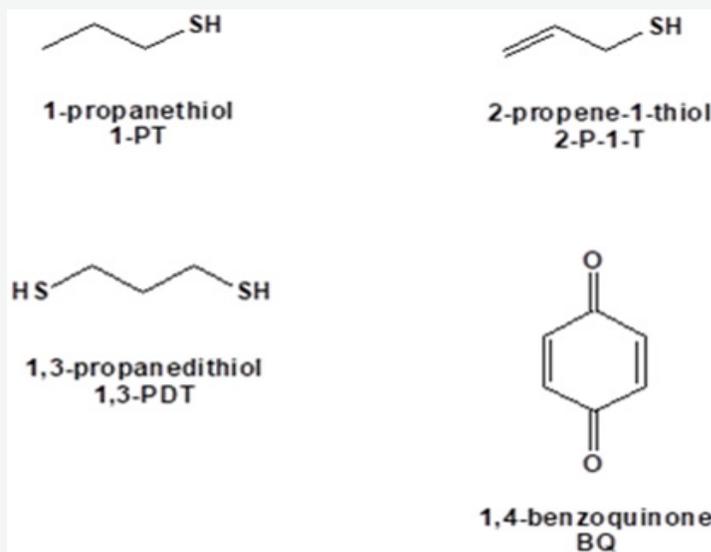


Figure 1-A. Structures of compounds used to modify gold surface.

for the thiol immobilization, the chemical modification of surface can be carried out with a very good reproducibility, suitable for the sensor development⁵⁵.

The electrochemical kinetics of the BQ/H₂Q redox couple in aqueous solutions has been the subject of numerous investigations⁵⁶⁻⁶³. In the electrochemical determination of thiols, by their ability to operate as biomarkers, BQ plays an important role in these studies. White et al.⁶⁴ studied different quinoid intermediates and their subsequent reaction with sulphhydryl thiols (RSH), using glassy carbon as the working electrode. Others researcher has studied

potentiometric response of the reaction of BQ and thiols⁶⁵⁻⁶⁹.

Self-assembled monolayers (SAMs) are ordered molecular assemblies formed by the adsorption of active surfactants on a solid surface. This is a technique that provides an elegant route to the preparation of well-defined organic assemblies on solid surfaces⁷⁰. The preparation of high-ordered monolayer by molecular self-assembly has been employed extensively as a surface derivatization procedure. This method has a wide use in the preparation of modified surfaces⁷⁰. The advantages of SAMs include their ease of preparation, stability, and the

possibility of introducing different chemical functionalities. The incorporation of the appropriate chemical functionality with some molecular level control into the highly ordered monolayer allows the preparation of surfaces with tailor-made properties¹⁰⁰.

The formation of high order monolayers is often done by the spontaneous adsorption of n-alkanethiols or their derivatives to gold surfaces¹⁰¹⁻¹¹⁵.

In our laboratory was studied the modification of the gold surface with 1-propanethiol (1-PT), 2-propene-1-thiol (2-P-1-T) and 1,3-propanedithiol (1,3-PDT), leaving the thiol (-SH) group on the surface (see fig 1-A and fig 1-B). After, it is putted to react the 1,4-benzoquinone (BQ) with the thiol (-SH) from surface, by Michael addition reaction, forming the hydroquinone (H₂Q) moiety. Here is presented results of the electrochemical behavior, using cyclic voltammetry, and a study of surface analysis, using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

For this chapter is of great interest to contribute with new modifications of gold surfaces and their possible applications in the field of biomarkers.

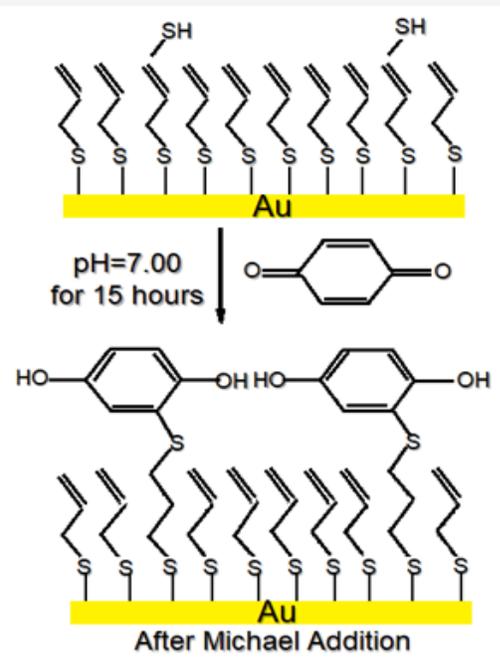


Figure 1-B. Scheme 1

ELECTROCHEMICAL AND XPS STUDIES OF GOLD SURFACE MODIFIED WITH BQ

Pre-treatment and substrates modification for electrochemical study.

The electrochemical cell employed was a conventional three-electrode cell using platinum gauze as a counter electrode. All potentials are reported with respect to Ag/AgCl reference electrode.

All substrates used were new and before their modification they were submitted to a cleaning treatment.

Electrode cleanness was verified by cycling the potential in a 1.0 M H₂SO₄ solution between hydrogen and oxygen regions until characteristic cyclic voltammogram (CV) were observed.

Was verified its cleanness by cyclic voltammetry before being chemically modified. Figure 2 shows a cyclic voltammogram of a clean gold electrode of 1.6 mm of diameter in 1.0 M H₂SO₄, at 100 mV/s scan rate. The current-potential behavior shown in this figure is characteristic of a clean Au surface in a clean test solution¹⁰⁶⁻¹⁰⁹.

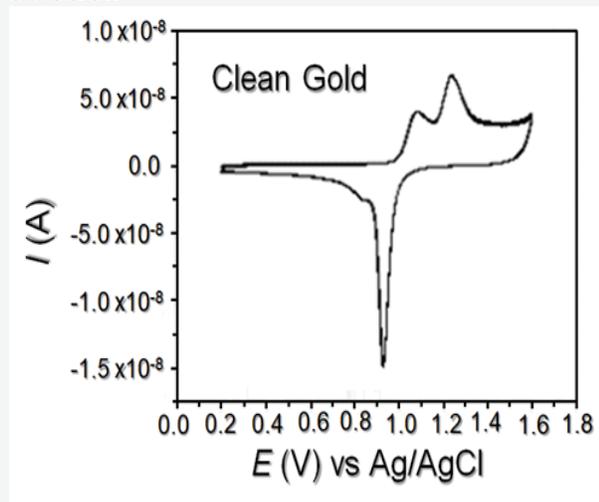


Figure 2. Cyclic voltammogram of clean gold surface in 1.0 M H₂SO₄ solution. Scan rate 100 mV s⁻¹. The solution was degassed with N₂ flow for least 30 min. Measurements were performed at 21 ± 1 °C.

Self-assembly of 1-PT (or 2-P-1-T) and 1,3-PDT was done on Au surfaces using commercial

gold disk electrodes of 1.6 mm of diameter to carry out the electrochemical measurements. The previously cleaned substrates were submerged in a 3.0 mM 1-PT (or 2-P-1-T) ethanol solution for 30 min. afterward, the substrates were washed with ethanol, dried under nitrogen gas flow, and submerged in a 3.0 mM 1,3-PDT ethanol solution for 5 h.

The modified electrodes were immersed in a 2.01 mM 1,4-benzoquinone (BQ) solution, in Britton-Robinson buffer (acetic, boric, and phosphoric acids, each at a concentration of 0.04 M and adjusted to pH 7 through the addition of sodium hydroxide)¹¹², for 15 h. In this last solution, the BQ compound react through a nucleophilic 1,4-Michael addition to form the corresponding reduced thiol conjugate on gold surface (shown in scheme 1), forming the hydroquinone (H₂Q) moiety.

Finally, the electrochemical study of this latter system formed on the gold surface, is done in Britton-Robinson buffer solution without the presence of BQ in the solution.

Results of cyclic voltammetry studies.

The electrochemical characterization of the modified gold surfaces can reveal the presence of a full coverage of the electrode. Figure 3 present a cyclic voltammogram (CV) in 2.5 mM K₃Fe(CN)₆ in 0.1 M KCl solution: (a) for clean gold, (b) gold surface modified with 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and (c) gold surface modified with 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h (d), in alcoholic solution. Is observed that increasing the number of organic molecules on the gold surface the reduction and oxidation current of ferricyanide species become smaller, indicating a blockade of the surface.

Using small molecules containing a thiol (-SH) group facilitates the transfer of electrons from the metal surface to the active group that is on this surface. Furthermore, if these molecules are unsaturated with one double bond (C=C), promotes electron transfer, which was demonstrated in this study.

Is placed the 1-PT (or 2-P-1-T) molecule on the gold surface to create pinholes between these molecules and then arranged inside these pinholes the 1,3-PDT molecule, leaving

a thiol group (-SH) on the surface, which reacts with the BQ to form hydroquinone moiety, staying anchored to the surface (see scheme 1). This system would be used to recognize molecules containing a thiol (-SH) group in its structure, with an activity electrochemistry.

Figure 4 shows voltammograms for a 2.01 mM 1,4-benzoquinone (BQ) solution, in Britton-Robinson buffer, at pH 7, on clean gold surface. As is obvious, in this potential window, in figure 3(b), a peak of reduction (E_{pc}) of +0.008 V and peak of oxidation (E_{pa}) of +0.121 V, with a peak-to-peak separation (ΔE_p) of 0.112 V, were observed. This behavior may be related to the one-electron redox potential [E(BQ/BQ•)], with kinetic limitation. An anodic peak current (i_{pa}) of 16.4 μA and a cathodic peak current (i_{pc}) of -21.4 μA, for an i_{pa}/i_{pc} of 0.76, describing this system as quasi-reversible electrochemically, also were observed. The BQ is reduced on clean gold surface, but in their oxidation chemical reactions coupled to the electrode process perturb the electron transfer.

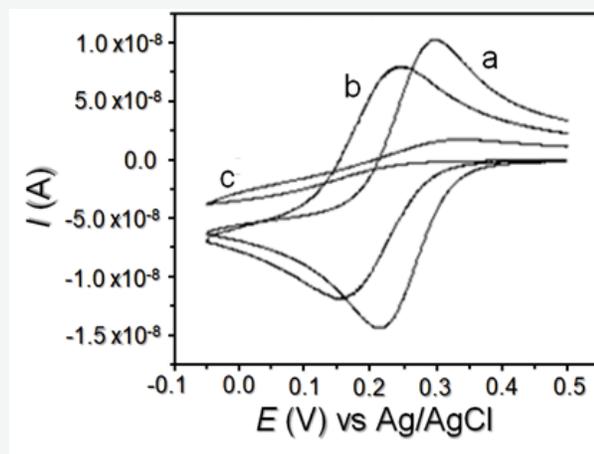


Figure 3. Cyclic voltammograms of 2.5 mM K₃Fe(CN)₆ in 0.1 M KCl solution: (a) for clean gold, (b) gold surface modified with 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and (c) gold surface modified with 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h (d), in alcoholic solution. Scan rate 100 mV s⁻¹. Measurements were performed at 21 ± 1 °C.

Gold surfaces were modified with 1-PT, 2-P-1-T, and 1,3-PDT. The gold modified surfaces were immersed in 2.01 mM 1,4-benzoquinone (BQ) solution, in Britton-

Robinson buffer, at pH 7, for 15 h, without applying any potential. Afterward, the gold modified surfaces dropped out of nucleophile solution, washed with water, and immersed in Britton-Robinson buffer without BQ molecules. In this process, the BQ reacts with the thiol (-SH) group of the 1,3-PDT molecules, to form hydroquinone (H₂Q) moiety (see scheme 1), after Michael addition.

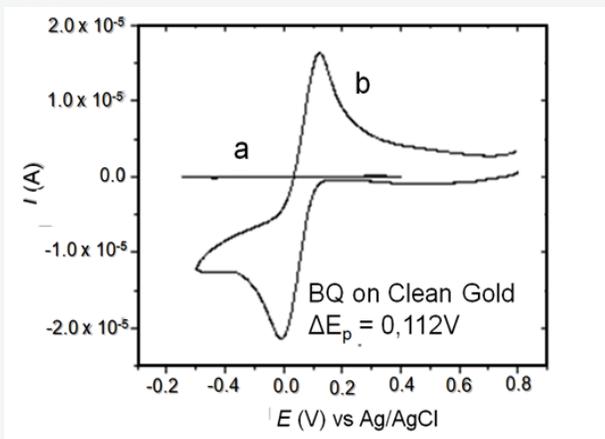


Figure 4. Cyclic voltammograms for a 2.01 mM 1,4-benzoquinone (BQ) solution, in Britton-Robinson buffer, at pH 7, on clean gold surface. The solution was degassed with N₂ flow for least 30 min. Scan rate 100 mV s⁻¹. Measurements were performed at 21±1 °C.

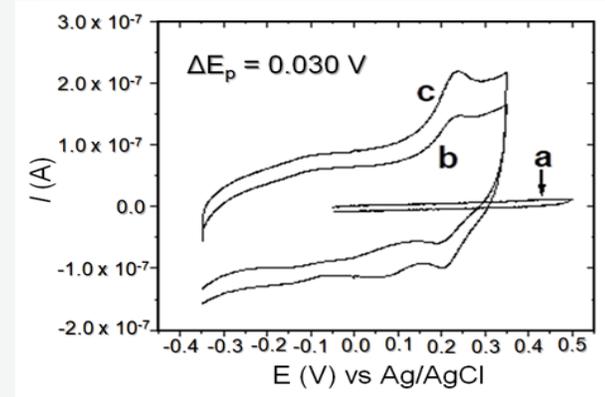
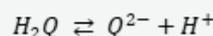


Figure 5. Cyclic voltammograms for the gold modified with: (a) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h; (b) 3.0 mM 1-PT for 30 min, 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h, and hydroquinone (H₂Q) moiety; (c) 2-P-1-T for 30 min, 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h and hydroquinone (H₂Q) moiety. The solution was degassed with N₂ flow for least 30 min. Scan rate 100 mV s⁻¹. Measurements were performed at 21 ± 1 °C

Figure 5 shows the CVs for the gold modified with (a) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM

1,3-PDT for 5 h; (b) 3.0 mM 1-PT for 30 min, 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h, and hydroquinone (H₂Q) moiety; (c) 2-P-1-T for 30 min, 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h and hydroquinone (H₂Q) moiety. The scan potential was from -0.35 V to +0.35 V, at 100 mV/s.

In figure 5(a) redox couple was not observed, indicating that the thiol (-SH) group on gold surface is not active at this potential window. In Figures 5(b) and 5(c), both have the same behavior en la oxidación and reducción of H₂Q on gold surface modified:



However, in the Figure 5c was increased the anodic and cathodic peak currents, possibly due to double bond (C=C) in 2-P-1-T. The only difference between these two systems is changing 2-P-1-T by 1-PT, maintaining the same 1,3-PDT and H₂Q on the surface. A cathodic peak potential (E_{pc}) of +0.210 V, an anodic peak potential (E_{pa}) of +0.240 V, and a peak separation (ΔE_p) of 0.030 V, were observed. This Peak-to-peak separation indicates that the overall process is kinetically fast for two-electron redox potential; however, an anodic peak current (i_{pa}) of 0.22 μA and a cathodic peak current (i_{pc}) of -0.10 μA, for a |i_{pa}/i_{pc}| of 2.2, shows a quasi-reversible system. There are substantial differences between the electrochemistry of BQ on clean gold surface and H₂Q moiety on gold surface modified. This system has lower reversibility than the BQ on clean gold surfaces.

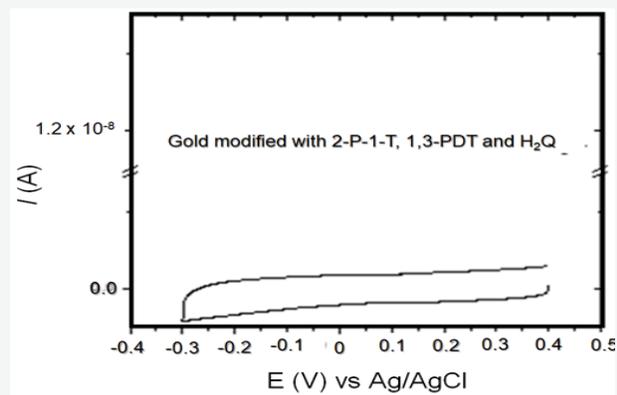


Figure 6. Cyclic voltammograms for the gold modified with 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h. The solution was degassed with N₂ flow for least 30 min. Scan rate 100 mV s⁻¹. Measurements were performed at 21 ± 1 °C.

To confirm that the Michael addition reaction between the BQ and the thiol (-SH) (from 1,3-PDT) was reached, voltammetric sweeps from +0.40 V to -0.30 V. Thus, is excluded the presence of BQ, indicating the formation of H₂Q moiety on the gold surface modified. Figure 6 shows the absence of redox behavior for the BQ molecule (as is observed in Figure 5) because this molecule is reduced to H₂Q on the modified gold surface.

Pre-treatment and substrates modification for surface analysis.

For X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies, the sample analyses were performed using the Al K α (15.0 kV at 350 watts) source of a PHI 5600 ci spectrometer. This instrument has a hemispherical analyzer, a toroidal monochromator, and a multichannel detector. The base pressure in the chamber during analysis was less than 1x10⁻⁹ Torr.

The binding energy values reported in this study were corrected using the C 1s signal of the atmospheric contaminants (285 eV).

High-resolution spectra were recorded at a take-off angle of 45° and 11.75 eV pass energy, with at least 5 minutes for each element.

Different experiment setups were used for the XPS studies. The conditions for each setup are summarized in results of surface analyses.

All substrates used were new and before their modification they were submitted to a cleaning treatment. MAXTEK[®] Au substrates were used. The polycrystalline gold electrodes used for the XPS measurements were prepared by polishing a 0.32 cm² geometric area electrode with 1.0, 0.3, and 0.05 mm Al₂O₃ paste, and then rinsed copiously with nano-pure water. Electrode cleanness was verified by cycling the potential in a 1.0 M H₂SO₄ solution, at 100 mV/s scan rate, between hydrogen and oxygen regions until characteristic CV were observed (See Figure 2). The electrode was polished with Al₂O₃ paste, again and washed copiously with nano-pure water. Finally,

they were dried with an argon gas flow. We verified its cleanness by cyclic voltammetry before being chemically modified.

The previously cleaned substrates were submerged in a 3.0 mM 2-P-1-T ethanol solution for 30 min. afterward, the substrates were washed with ethanol, dried under nitrogen gas flow, and submerged in a 3.0 mM 1,3-PDT ethanol solution for 5 h.

Finally, the modified electrodes were immersed in a 2.01 mM 1,4-benzoquinone (BQ) solution, in Britton-Robinson buffer for 15 h. In this last solution, the BQ compound react through a nucleophilic 1,4-Michael addition to form the corresponding reduced thiol conjugate on gold surface.

Results of spectroscopic studies.

XPS has been widely used to study the composition of self-assembled monolayers on metallic surfaces. This technique was used to confirm the 2-P-1-T, 1,3-PDT, and H₂Q organization on the gold surface. The XPS spectrum of the clean gold substrates is shown in Figure 7. This spectrum showed photoemission peaks that were attributed to the Au and C atoms that are present on the clean gold surface.

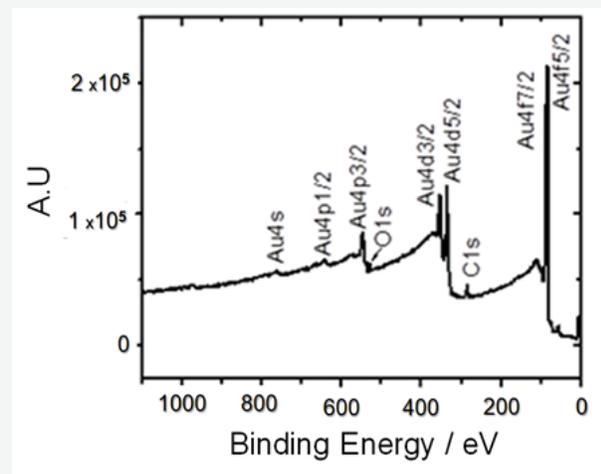


Figure 7. Survey of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for clean Au surface.

High-resolution XPS spectra for the core binding energy region of gold are shown in Figure 8. The spectra, taken under the same instrumental conditions, reveal how

the signal of gold is reduced when the Au surface was modified with 2-P-1-T, 1,3-PDT, and H₂Q. This indicates that in some way these molecules are adsorbed on the surface and are blocking the XPS detection of Au 4f peaks. In the figure 9 the presence of carbon on the gold surface is observed. The clean gold surface does not present this atom, the signal of carbon from atmospheric contamination only.

Figure 10 shows XPS spectra for the O (1s) region at take-off angles of 45°. Reveal how the Oxygen signal is increased when the

Au surface was modified with 2-P-1-T, 1,3-PDT, and H₂Q, respectively. The O (1s) peak (Figure 10a) appear at a binding energy in accordance with oxides and to a H₂O signal.¹¹¹⁻¹¹⁵ Changes in the area of each O (1s) signal were observed (Figure 10b and 10c), indicating that the concentration of the different types of compounds without oxygen is remarkable (2-P-1-T and 1,3-PDT compounds). After the reaction of the 1,3-PDT and BQ compounds, increases the presence of oxygen, indicating that the H₂Q has been formed on the modified surface.

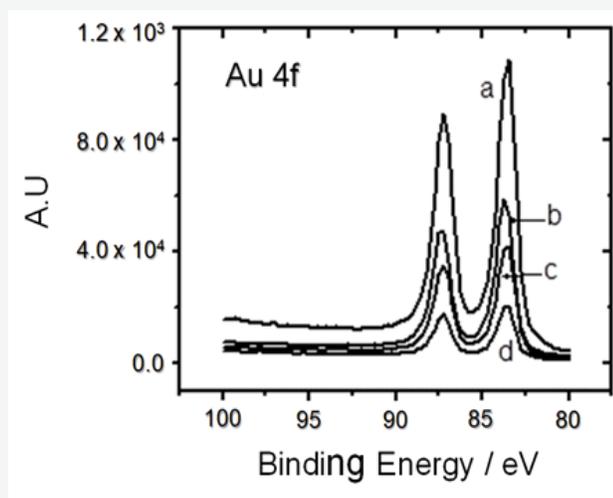


Figure 8. (a) Clean Gold; (b) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min; (c) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h (d) 2-P-1-T for 30 min, 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h and hydroquinone (H₂Q) moiety

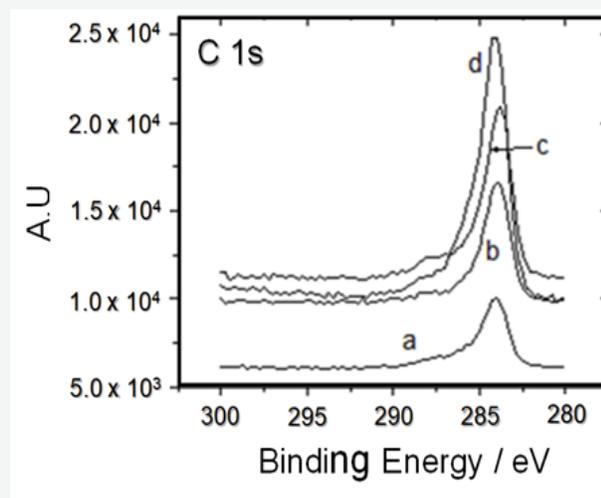


Figure 9. XPS spectra for the C (1s) region (a) Clean Gold; (b) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min; (c) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h (d) 2-P-1-T for 30 min, 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h and hydroquinone (H₂Q) moiety. The study made at a 45° take-off angle.

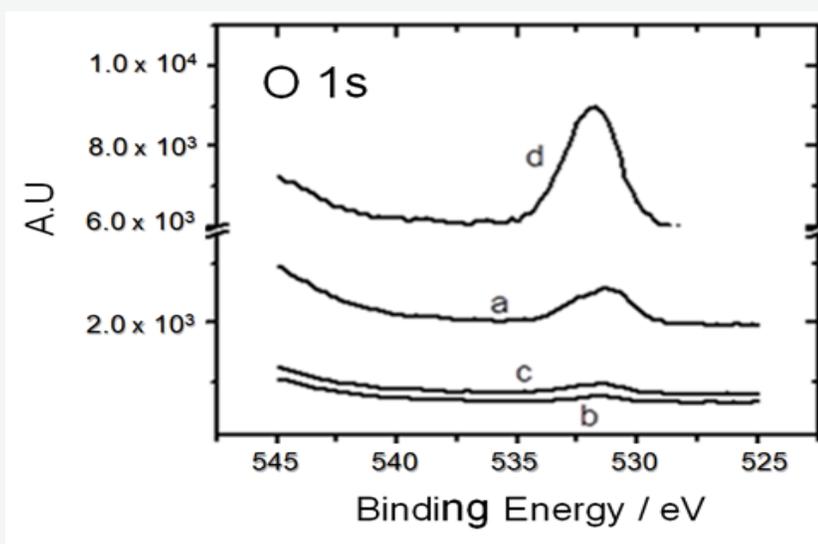


Figure 10. XPS spectra for the O (1s) region (a) Clean Gold; (b) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min; (c) 3.0 mM 2-P-1-T for 30 min and 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h (d) 2-P-1-T for 30 min, 3.0 mM 1,3-PDT for 5 h and hydroquinone (H₂Q) moiety. The study made at a 45° take-off angle.

CONCLUSION

The use of modified metal surfaces is very useful in the study of biomarkers due to their ability and stability in performance.

Owing to the important physiological roles of quinones, such as hydroquinone, 1,4-benzoquinone (BQ), and reduced thiols such as GSH, it is necessary to develop sensitive and selective methods for the measurement of those substances to study cellular mechanisms of chemical-induced toxicity. For this purpose, the BQ is used in the electrochemical determination of thiol molecules. The Addition of sulfur nucleophiles to quinones has been studied and characterized as 1,4-reductive addition of the Michael type. Quinones, containing a polarized double bond, are considered Michael acceptors, where the Michael donors are thiol nucleophiles. The final product of this reaction is hydroquinone with a sulfur atom in the ortho position. If a metal surface is modified with a dithiol (to form a thiolate with the metal surface, leaving a free thiol,-HS) molecule, the reaction with BQ will be easy to produce hydroquinone (H₂Q) moiety. The latter product can be used to determine electrochemically thiol-containing compounds in its structure

References

- 1.- Nelson DL, Cox MM. 2000. Lehninger Principles of Biochemistry, third ed. Worth Publishers, New York, NY, p. 842.
- 2.- Ahmad IM., Britigan BE., Abdalla MY. 2011. J Toxicol Environ Health; 74:43–51.
- 3.- Tepe, N., Shimko LA., Duran M. 2006. Bioresource Technol; 97:592–598.
- 4.- Kuśmierk K, Chwatko G, Głowacki R, Kubalczyk P, Bald E. 2011. J Chromatogr B, 879 (17-18):1290-1307.
- 5.- Wroński M. 1996. J Chromatogr B; 676:29-34.
- 6.- Kuśmierk K, Bald E. 2008. Chromatographia; 67:23-29.
- 7.- Badaloo A, Reid M, Forrester T, Heird WC, Jahoor F. 2002. Am. J. Clin. Nutr.; 76:646–52.
- 8.- Meister A. 1995. Methods Enzymol; 251: 3–7.
- 9.- Circu M., Yee Aw T. 2008. Free Rad Res; 42(8): 689-706.
- 10.- Pastore A., Federici G., Bertini E., Piemonte F. 2003. Clin. Chim. Acta; 333:19-39.
- 11.- Cross CE., Halliwell B., Borih ET., Proyer WA., Ames BN., Saul RL., McCord JM., Harman D. 1987. Ann. Intern. Med.; 107:526-545.
- 12.- Dalle-Donne I., Milzani A., Galgiano N., Colombo R., Giustarini D., Rossi R. 2008. Antioxid. Redox Signal; 10:445-473.
- 13.- Ballatori N, Krance SM, Notenboorn S, Shi S, Tieu K., Hammond CL. 2009. Biol Chem; 390:191–214.
- 14.- Giustarini D, Dalle-Donne I, Tsikas D, Rossi R. 2009. Crit Rev Clin Lab Sci; 46:241-281.
- 15.- Becker K, Leichsenring M, Gana L, Bremer HJ, Schirmer RH. 1995. Free Radic Biol Med;

18 :257-63.

- 16.- Jackson AA., Trans R. 1986. Soc Trop Med Hyg; 80: 911-3.
- 17.- Pastore A, Massoud R, Motti C, Lo Russo A, Fucci G, Cortese C, Federici G. 1998. Clin Chem; 44:825-832.
- 18.- Kosower NS., Kosower EM.1978. Int Rev Cytol; 54: 109-160.
- 19.- Martinez-Huitle CA., Carlesi Jara C., Cerro-Lopez M., Quiroz MA. 2010. Lat Am Appl Res; 40(1):47-51.
- 20.- Han Q., Xu M., Tang L., Sun X., Zhang N., Tan X., Tan Y., 2004.Hoffman RM., Clin Chem; 50:1229- 1231.
- 21.- Kumar A., John L., Alam M., Gupta A., Sharma G., Pillai B., Sengupta S. 2006. Biochem J; 396(Pt 1): 61-69.
- 22.- Wronska-Nofer T., Norfer JR., Stetkiewicz J., Wierzbicka M., Bolinska H., Fobker M., Schulte H., Assmann G., Eckardstein A. 2007. Nutr Metab Cardiovasc Dis; 17: 546-553.
- 23.- Janaky R., Varga V., Hermaan A., Saransaari P., Oja SS. 2000. Neurochem Res; 25:1397-1405.
- 24.- Shahrokhian S. 2001. Anal Chem; 73:5972-5978.
- 25.- Hortin GL., Sullivan P., Csako G. 2001. Clin. Chem; 47:1121-1124.
- 26.- Seshadri S., Beiser A., Selhub J., Jacques PF., Rosenberg IH., D'Agostino RB., Wilson PW., Wolf PA. 2002. N Engl J Med; 346:476-83.
- 27.- Steegers-Theunissen R., Boers GHJ., Trijbels FJ., Finkelstein JD., Blom HJ., Thomas CM., Borm GF., Wouters MG., Tom Eskes T. 1994. Metabolism; 43(12):1475-1480
- 28.- van Meurs JBJ., Dhonukshe-Rutten RAM., Pluijm SMF., van der Klift M., de Jonge R., Lindemans J., de Groot L., Hofman A., Witteman J., van Leeuwen J., Breteler M., Lips P., Pols H., Uitterlinden AG. 2004. N Eng J Med; 350:2033-2041.
- 29.- Wu G., Fang,YZ., Yang S., Lupton JR., Turner ND. 2004. J Nutr; 134:489-492.
- 30.- Finkelstein JD., Martin JJ. 2000. Homocysteine. Int J Biochem Cell Biol; 32:385.
- 31.- Boushey CJ., Beresford SAA., Omenn GS., Motulsky AG. 1995. J Am Med Asso; 274:1049-1057.
- 32.- Pahor M., Elam MB., Garrison JR., Kritchevsky SB., Applegate WB. 1999. Arch Intern Med; 159:237-245.
- 33.- Hogg N. 1999. Free Rad Biol Med; 27: 28-33.
- 34.- Etienne S., Matt M., Oster T., Samadi M., Beley M. 2008. Tetrahedron; 64:9619-9624.
- 35.- Hignett G., Threlfell S., Wain AJ., Lawrence N., Wilkins SJ., Davis J., Compton RG., Cardosi M. 2001. Analyst; 126:353-357.

- 36.- Tirelli A., Fracassetti D., De Noni I. 2010. *J Agric Food Chem*; 58:4565-4570.
- 37.- Ortega-Higueruelo FJ., Langa F. 2018. *ACS Omega*; 3, 6617-6623.
- 38.- Deng J., Lu Q., Hou Y., Liu M., Li H. 2015. *Anal. Chem*; 87, 2195-2203.
- 39.- Chen Y., Song X., Li Lu., Tang, Bo. 2020. *Anal. Chem*; 92, 5855-5861.
- 40.- Chrastil J. 1990. *Analyst*; 115: 1383-1384.
- 41.- Zaia DA., Ribas KC., Zaia CT. 1999. *Talanta*; 50:1003-1010.
- 42.- Shimada K., Mitamura K. 1994. *J Chromatogr*; 659:227-241.
- 43.- White PC., Lawrence NS., Davis J., Compton RG. 2002. *Electroanalysis*;14:89-98.
- 44.- Lawrence N., Deo R., Wang J. 2004. *Talanta*; 63:443-449.
- 45.- Lawrence NS., Beckett EL., Davis J., Compton RG. 2002. *Anal Biochem*; 303:1-16.
- 46.- Gracheva S., Digga A., Livingston C., Davis J. 2005. *Electroanalysis*; 17:205-209.
- 47.- Finley KT. 1974. In: Patai S., ed. *The chemistry of quinoind compounds*. London; John Wiley & Sons 877.
- 48.- Brunmark A., Cadenas E. 1989. *Free Radical Biology & Medicine* 7: 435.
- 49.- Williams RJP. 1985. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 311:593-603.
- 50.- Swallow AJ. 1982. London, Academic Press; 161.
- 51.- Wardmen P., Clarke ED. 1987. *Br. J. Cancer*; 55: 172.
- 52.- Hayon E., Simic M. 1974. *Acc. Chem. Res.*; 7: 114.
- 53.- Steenken S. 1979. *J. Phys. Chem.*; 83: 595.
- 54.- Digga A., Gracheva S., Livingstone C., Davis J. 2003. *Electrochem Commun*; 5:732-736.
- 55.- Zaborska W., Krajewska B., Kot M., Karcz W. 2007. *Bioorg Chem*; 35: 233-242.
- 56.- Bulgariu L., Bulgariu D. 2008. *Chem. Bull "POLITEHNICA" Univ Timisoara*; 53:1-2.
- 57.- Chambers J. 1974. *Q. Chem. Quinonoid Compd. Pt.*; 2: 737.
- 58.- Chambers J. 1988. *Q. Chem. Quinonoid Compd.*; 2: 719.
- 59.- Evans DH. 1978. *Encycl. Electrochem. Elem.*; 12: 1.
- 60.- Garrett RH., Grisham CM. 2005. *Biochemistry*, 3rd ed.; Thomson Brooks. Cole: Belmont, CA, 681.
- 61.- Aoki K., Chen J., Hua Z. 2007. *J. Electroanal. Chem.*; 610: 211.

- 62.- Quan M., Sanchez D., Wasylikiw MF., Smith DK. 2007. *J. Am. Chem. Soc.*; 129(42): 12847.
- 63.- Scott M Rosendahl., Ian J Burgess. 2011. 56 (11): 4361-4368.
- 64.- Rojas de Astudillo L., Rivera L., Brito-Gómez R., Tremont RJ. 2010. *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 640: 56–60.
- 65.- White PC., Lawrence N., Davis SJ., Compton RG. 2001. *Analitica Chimica Acta*; 447: 1.
- 66.- Digga A., Gracheva S., Livingstone C., Davis J. 2003. *Electrochemistry Communications*; 5: 732.
- 67.- Stone C G., Cardosi M., Davis FJ. 2003. *Analytica Chimica Acta*; 491: 203.
- 68.- Rohner T., Rossier JS., Girault H. H. 2002. *Electrochemistry Communications*; 4: 695.
- 69.- Wen-Wu Li., Heinze J., Haehnel W. 2005. *J. Am. Chem. Soc.*; 127(17): 6140.
- 70.- Shamsipur M., Kazemi SH., Alizadeh A., Mouavi MF., Workentin MS. 2007. *J. Electroanal. Chem*; 610: 218.
- 71.- Ulman A. 1996. *Chem. Rev.*; 96: 1533.
- 72.- Swalen JD., Allara DL., Andrade JD., Chandross EA., Garoff S., Israelachvili J., McCarthy TJ., Murria R., Pease RF., Rabolt JF., Wyanne KJ., Yu H. 1987. *Langmuir*; 3: 932.
- 73.- Laibinis PE., Whitesides GW., Allara DL., Tao YT., Parikh YT., Unzo RG. 1991. *J. Am. Chem Soc.*; 113: 7152.
- 74.- Bryant MA., Pemberton JE. 1991. *J. Am. Chem. Soc.*; 113: 8284.
- 75.- Bryant MA., Pemberton JE. 1991. *J. Am. Chem. Soc.*; 113: 3629.
- 76.- Bryant MA., Joa SL., Pemberton JE. 1992. *Langmuir*; 8: 753.
- 77.- Sheen CW., Shi JX., Martensson J., Parikh AN., Allara DL. 1992. *Chem. Phys. Lett.*; 114: 1514.
- 78.- DAllara L., Unzo GR. 1985. *Langmuir*; 1: 45.
- 79.- Moskovits M., Suh JS. 1985. *J. Am. Chem. Soc.*; 107: 6826.
- 80.- Schlotter NE., Porter MD., Bright TB., Allara DL. 1986. *Chem. Phys. Lett.*; 132: 93.
- 81.- Cohen SR., Naaman R., Savig J. 1986. *J. Phys. Chem.*; 90: 3054.
- 82.- Wasserman SR., Tao YT., Whitesides GM. 1989. *Langmuir*; 5: 1074.
- 83.- Finklea HO., Robinson LR., Blackburn A., Richter B., Allara DL., Bright T. 1986. *Langmuir*; 2: 239.
- 84.- Finklea HO., Hanshew DD. 1992. *J. Am. Chem. Soc.*; 114: 3173.
- 85.- Finklea HO., Ravenscroft MS., Snider DA. 1993. *Langmuir*; 9: 223.

- 86.- Chidsey CED., Loiacono DN. 1990. Langmuir; 6: 682.
- 87.- Becca AM., Miller CJ. 1992. J. Phys. Chem.; 96: 2657.
- 88.- Collinson M., Bowden EF., Tarlov MJ. 1992. Langmuir; 8: 1247.
- 89.- Finklea HO., Hanshew DD. 1993. J. Electroanal. Chem.; 347: 327.
- 90.- Terrettaz S., Becca AM., Traub MJ., Fettinger JC., Miller, CJ. 1995. J. Phys. Chem.; 99: 11216.
- 91.- Díaz TL, Malavé M., Rivera M., Castillo J., Cabrera CR., Brito R., Tremont RJ. 2008, Applied Surface Science. 254 (6), 1587-1592.
- 92.- Frei M., Diederich F., Tremont RJ., Díaz TL., Echegoyen L., 2006, Helvetica Chimica Acta; 89 (9): 2040–2057.
- 93.- Morales-Cruz AL., Tremont RJ., Martínez R., Romañach R., Cabrera CR. 2005. Applied Surface Science; 241(3-4): 371-383.
- 94.- Brito R., Tremont RJ., Cabrera, CR. 2004. J. Electroanalytical Chemistry; 574: 15-22.
- 95.- Tremont RJ., Cruz G., Cabrera CR. 2003. J. Electroanalytical Chemistry; 558: 65-77.
- 96.- Tremont RJ., Blasini D., Cabrera CR. 2003. Journal Electroanalytical Chemistry; 556:147-158.
- 97.- Brito R., Tremont RJ., Feliciano O., Cabrera CR. 2003. J. Electroanalytical Chemistry. 540: 53-62.
- 98.- Cabrera CR., Warner JD., Mueller CH., Van Keuls F., Miranda FA., Tremont RJ., Blasini D., Morales A. 2001 Materials Research Society (MRS) Proceedings. 666, F9.1/1-F9.1/6.
- 99.- Blasini DR., Tremont RJ., Cabrera CR., Batina N., González I. 2003. J. Electroanalytical Chemistry; 540: 45-52.
- 100.- Tremont RJ., Cabrera CR. 2002. J. of Applied Electrochemistry; 32: 783-795.
- 101.- Xu J., Li HL., Zhang YJ. 1993. J Phys. Chem; 97: 11497.
- 102.- Rubinstein I., Steinberg S., Tor Y., Shanzer A., Sagiv J. 1998. Nature; 332:426.
- 103.- Steinberg S., Tor Y., Sabatini E., Rubinstein I. 1991. J. Am. Chem. Soc.; 113: 5176.
- 104.- Steinberg S., Rubinstein I. 1992. Langmuir; 8: 1183.
- 105.- Finklea HO., Snider DA., Fedyk J. 1990. Langmuir; 6: 371.
- 106.- Finklea HO., Snider DA., Fedyk J., Sabatini E., Gafni Y., Rubinstein I. 1993. Langmuir; 9: 3660.
- 107.- Miller CJ., Cuendet P., Grätzel M. 1991. J. Phys. Chem.; 95: 877.
- 108.- Miller CJ., Grätzel M. 1991. J. Phys. Chem.; 95: 5225.

- 109.- Laibinis PE., Whitesides GW., Allara DL., Tao YT., Parikh YT., Unzo RG. 1991. J. Am. Chem Soc.; 113: 7152.
- 110.- Yang W., Gooding JJ., Hibbert DB. 2001. J. Electroanal. Chem.; 516: 10.
- 111.- Becka AM., Miller CJ. 1992. J. Phys. Chem.; 96: 2657.
- 112.- Miller CJ., Cuendet P., Grätzel M. 1991. J. Phys. Chem.; 95: 877.
- 113.- Stone CG., Cardosi M., Davis FJ. 2003. Analytica Chimica Acta; 491: 203.
- 114.- Moulder JF., Stickle WF., Sobol PE., Bomben KD. 1992. In Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy; Chastain J., Ed.; Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics: Eden Prelectrolyteie, M.N.
- 115.- Laibinis PE., Nuzzo RG., Whitesides GM. 1992. J. Phys. Chem.; 96, 5097.

REVISIÓN DE "LAS PRIMERAS ETAPAS DE LA CRISTALIZACIÓN DE LA SIDERITA DURANTE LA CORROSIÓN POR CO₂ DEL ACERO, EVALUADA MEDIANTE DISPERSIÓN IN SITU DE RAYOS X DE PEQUEÑO Y GRAN ÁNGULO".

REVISITING "FIRST STAGES OF SIDERITE CRYSTALLIZATION DURING CO₂ CORROSION OF STEEL EVALUATED USING INSITU SYNCHROTRON SMALL AND WIDE ANGLE X-RAY SCATTERING."

Omar Yépez

Voxel Innovations. 3420 Tarheel Drive, Suite 300 Raleigh, NC 27609 USA

Email: yepezoj@gmail.com

Recibido: 05-10-2021

Aceptado: 10-11-2021

RESUMEN

Las primeras etapas de la cristalización de la siderita son de suma importancia para desarrollar un mejor modelo de corrosión por CO₂. En la literatura, se ha informado de un gran esfuerzo experimental en el que se siguió la formación de siderita cristalina mediante difracción de rayos X, durante la aplicación de un potencial anódico constante en un electrodo de acero al carbono. Las condiciones permitieron la formación de escamas de siderita. Sorprendentemente, los transitorios de corriente obtenidos tenían la forma distintiva de un proceso de nucleación electroquímica. Sin embargo, tras revisar sus datos experimentales, se descubrió que, como se esperaba, la nucleación de siderita no es electroquímica. El carbonato de hierro se nuclea con unas tasas de frecuencia de nacimiento comparables a las de la nucleación proteica y mucho más lentas que las de la nucleación electroquímica. También se descubrió que la cinética de disolución del hierro (velocidad de corrosión) se ve afectada por dos procesos 1) la producción de una película de gel amorfo de carbonato de hierro y 2) la nucleación de siderita y el crecimiento de cristales.

Palabras clave: Corrosión por CO₂, nucleación de siderita y crecimiento de cristales, cronoamperometría.

ABSTRACT

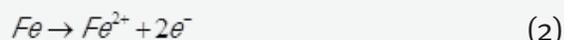
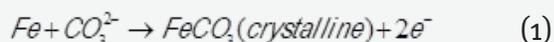
The first stages of siderite crystallization are of a paramount importance to develop a better CO₂ corrosion model. Literature has reported a tremendous experimental effort where they followed the formation of crystalline siderite by X-ray diffraction, while a constant anodic potential was applied on a carbon steel electrode. The conditions were for siderite scale to be formed. Surprisingly, the current transients obtained did have the distinct shape of an electrochemical nucleation process. However, after reviewing their experimental data, it was found that, as expected, siderite nucleation is not electrochemical. Iron carbonate nucleates with a birth frequency rates comparable to protein nucleation and far slower than electrochemical nucleation. It was also found that the kinetic of iron dissolution (corrosion rate) is affected by two processes: 1) the production of an iron carbonate amorphous gel film and 2) siderite nucleation and crystal grow.

Key words: CO₂ corrosion, siderite nucleation and crystal growth, chronoamperometry

Omar Yépez: Realizó su licenciatura en Química y su doctorado en Electroquímica en la Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela (1987-1995). Su área de interés es Electroquímica de los materiales. Ha incursionado en la actividad industrial en Venezuela y Estados Unidos de Norteamérica, donde labora actualmente

1. INTRODUCTION

CO₂ corrosion of mild steel in the oil and gas industry has been widely investigated. In those investigations, the experimental work on iron carbonate nucleation and scale formation has been performed. Williams et. Al¹. speculates that the possible reactions occurring are:



Reaction (1) claims that the crystallization of siderite is an electrochemical process, which produces two electrons. Also, reaction (3) is an independent reaction, which produces iron carbonate in a colloidal form.

The experiments supporting these reactions were performed after imposing different constant potentials on carbon steel in 0.5 M NaCl, at 80 °C and pH 6.5. Due to the imposed constant anodic potential, the current is only due to reaction (2). Surprisingly, the current transients presented the distinct shape of an electrochemical nucleation process. Given that Fe²⁺ is not nucleating and it is the

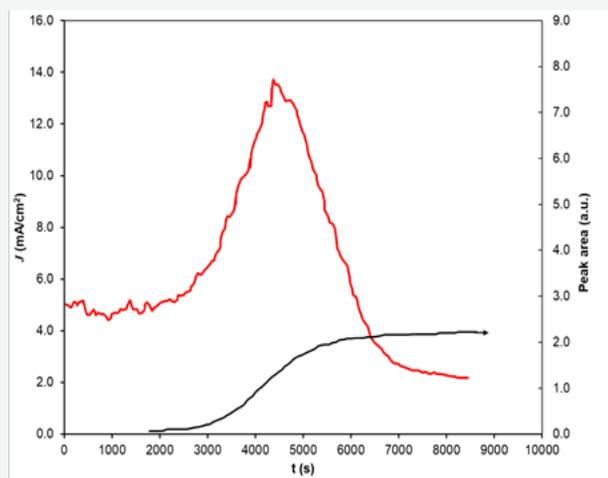


Figure 1 Digitized Figure 11³ from [Ko 2015]. The main axis is the current density of an electrochemical experiment with CO₂-saturated 0.5 M NaCl, pH=6.8 at 80°C under potentiostatic control at -500 mV (vs. Ag/AgCl). The corrosion products were followed by X-ray diffraction, only crystalline iron carbonate (siderite) was detected and the peak area of the siderite signal is presented in the secondary axis.

product of the only electrochemical reaction occurring. Why did those currents showed that behavior?

In this paper it is shown that indeed, the only electrochemical reaction is reaction (2). However, the non-electrochemical iron carbonate nucleation and crystal growth affects its kinetics.

All efforts in achieving a clear understanding on the fundamentals on CO₂ corrosion are of a paramount importance to get a better CO₂ corrosion model.

2. RESULTS and DISCUSSION

Figure 11³ was digitized to gain the experimental data on the current density and the Peak area of the X-ray diffraction signal for the siderite crystal growth. Figure 1 presents those results, it presents the behavior of the corrosion current of carbon steel by CO₂. The current remains constant at 5.0 mA/cm² for 2000 seconds. Then, it increases to arrive to a maximum current of 13.7 mA/cm² around 4500 seconds and then, it decreases to 2.0 mA/cm². Co-occurring with the increase of the current, the Peak area of the X-ray diffraction signal due to the formation of crystalline iron carbonate increases. It presents a slow beginning, then it accelerates and over time reaches a maximum constant value, which also coincides with the 2.0 mA/cm² relatively constant current.

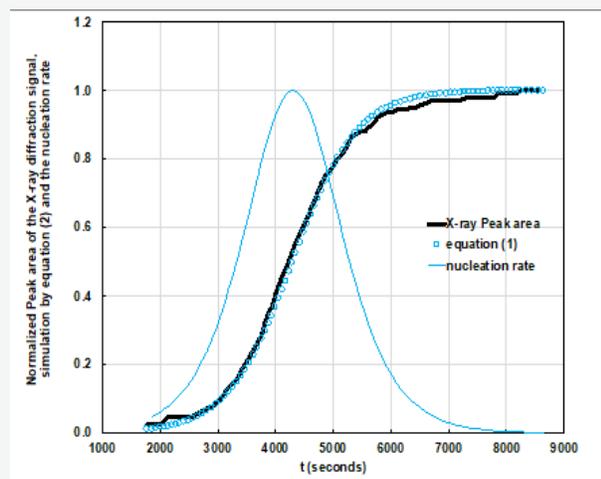


Figure 2 Comparison of normalized Peak area of the X-ray diffraction signal with the behavior predicted by equation (2). The nucleation rate is also shown.

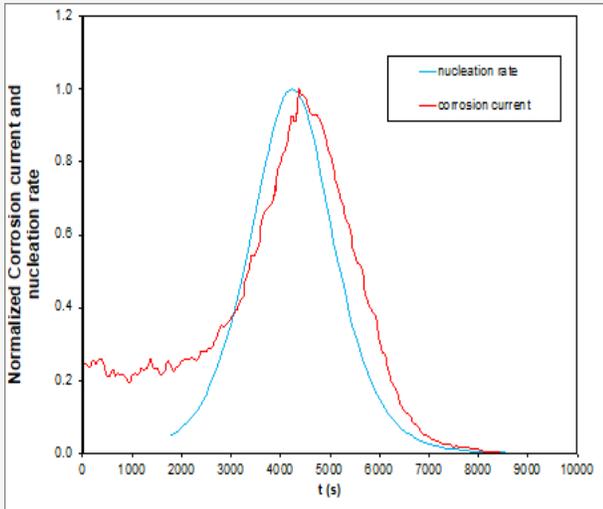


Figure 3: Normalized corrosion current and nucleation rate.

Experimental studies under constant supersaturation have indicated that after some initial time lag, the early crystal nucleation stage is slow, then speeds up gradually (nearly exponential upside), and slows down by approaching the final stage where saturation is established, i.e. a nucleation rate of zero⁴. This is precisely what the corrosion current is showing in Figure 1. During the initial time lag, the current remained constant for 2000 seconds and then, it increased and slowed down exponentially. The problem is that Fe^{2+} is not nucleating. Then, why is this current following a clear nucleation pattern?

The S-shaped progression presented by the Peak area of the X-ray diffraction signal (see Figure 1) can be described by the following logistic function⁴.

$$n = \frac{n_s}{1 + \exp[-k(t - t_c)]} \quad (4)$$

Where n is the iron carbonate nuclei number density, n_s is the saturated nuclei number density, k is the “birth” frequency and t_c is the time when the maximum nucleation rate is reached. Figure 2 presents the fitting of the experimental Peak area of the X-ray diffraction signal to equation (4). Also, Figure 2 presents the nucleation rate, dn/dt , which is just the time derivative of equation (4).

The “birth” frequency, k , obtained for iron

carbonate (see Figure 2) was 0.0018 s^{-1} . This is way lower than, for example, the electrochemical silver crystal nucleation measured by Milchev⁵, which renders $k = 9130 \text{ s}^{-1}$; or for the electrochemical mercury droplet nucleation⁶, $k = 1384 \text{ s}^{-1}$. Therefore, as expected, iron carbonate nucleation is not an electrochemical process. This iron carbonate “birth” frequency is comparable to ones found for protein nucleation, such as insulin and bovine β -lactoglobulin⁴.

Figure 3 compares the nucleation rate, dn/dt , observed in Figure 2 with the corrosion current in Figure 1. The corrosion current indeed follows the shape of the nucleation rate. However, it occurred around 300 s after the iron carbonate crystal formed. This is the iron carbonate crystal happened and, then the corrosion current increased.

As iron dissolution (2) occurs, Fe^{2+} reacts with bicarbonate anions in solution, producing $FeCO_3$ molecules,



These iron carbonate molecules are in a colloidal form, see reaction (3) and they also accumulate at the interface metal/solution producing an amorphous ferrous carbonate gel layer⁷, which blocks the surface,



In this gel layer, a heterogeneous nucleation process is occurring. This involves the formation of a critical nucleus, which is stable enough to allow the formation of the new phase, i.e. the crystal,



As the siderite crystal grows, it will consume the amorphous ferrous carbonate gel layer. This clears the metal surface from blockage.

In turns, a previously covered metal surface is exposed. Metal dissolution² enhances and the production of new iron carbonate molecules⁵ increases. This feeds the growing crystal⁷ directly. The whole process becomes autocatalytic and the corrosion current² increases exponentially.

As iron carbonate crystal grows, it covers the surface where the crystal born and it also consumed all extra iron carbonate molecules produced. Therefore, the iron carbonate supersaturation is destroyed and no chance to start another crystal occurs. Hence, all crystal growth stops.

As discussed, reaction (2) is indirectly affected by the production the amorphous ferrous carbonate gel film⁶ because it blocked the metal surface and by the nucleation and growth of the siderite crystal, because it destroys the blockage. If this is so, two co-occurring currents should suffice to account for the total corrosion current. One current will decrease progressively to

account for the blockage of the surface and the other should follow the nucleation rate. On Figure 4, this result is observed,

The remaining corrosion current occurring after the first nucleation and growth of the iron carbonate crystal is just going back to built a new supersaturation stage. This time with less metal surface to contribute to the formation of the amorphous ferrous carbonate gel layer.

3. CONCLUSIONS

The nucleation and crystal growth⁸ of iron carbonate indirectly affect the electrochemical dissolution of iron.

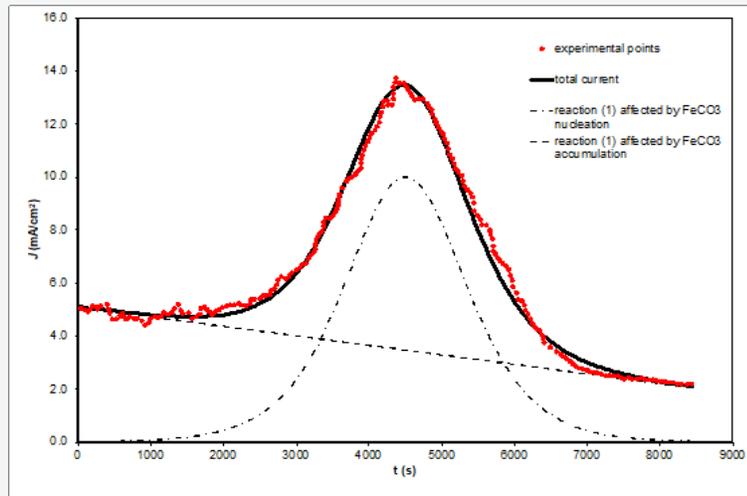


Figure 4: Simulation of the corrosion current, reaction (1), as the sum of two contributions.

(1) It is a process controlled by an energy barrier and this is why such accumulation occurs. The functional form of the nucleation rate is,

$$rate = N_0 \cdot Z \cdot j \cdot f(\theta) \exp(-\Delta F^* / kT)$$

where ΔF^* is the free energy cost of creating the critical nucleus. By definition the probability of an event occurring is proportional to the exponential of minus the free energy cost of the event over the thermal energy kT . Thus the exponential factor comes from the, very low, probability of forming a nucleus at the top of the energy barrier.

The prefactor is the product of four terms: the number density of active sites for nucleation per unit area N_0 , the rate at which molecules attach to the nucleus causing it to grow, j , a function of the contact angle between the critical nucleus and the surface, $f(\theta)$ and the Zeldovich factor Z . This last factor is there as the probability that a nucleus at the top of the barrier will go on to form the critical nucleus. If it is less than one, thus the rate at which a nucleus actually crosses the barrier and grows into a new phase is $Z j$. The angle θ is the contact angle the nucleus and the bulk phase make with the surface. This angle is determined by the interactions between the surface and the molecules in the nucleus⁷.

References

- 1.- Sear RP. 2007. "Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions". Journal of Physics: Condensed Matter. 19, 3, 033101.
- 2.- Miranda M, Palomar M, Batina N, Gonzalez I. 1998. "Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath",

- J. Electroanal. Chem., 443:81.
- 3.- Ko M, Ingham B, Laycock N, Williams DE. 2015. "In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of microstructure and boundary layer conditions on CO₂ corrosion of pipeline steels" Corr. Sci., 90:192.
 - 4.- Nanev CN, Tonchev VD. 2015. "Sigmoid kinetics of protein crystal nucleation", J. of Crystal Growth, 427:48.
 - 5.- Milchev A. 1998. DSc thesis (Bulgarian), Sofia, Bulgaria.
 - 6.- Toshev S, Gutzow I. 1972. Kristall und Technik. Cinética Sigmoidea de la Nucleación de Cristales de Proteínas" 7, 43-73.
 - 7.- Sk MH, Abdullah AM, Ko M, Ingham B, Laycock N, Arul R, Williams DE. 2017. "Local supersaturation and the growth of protective scales during CO₂ corrosion of steel: Effect of pH and solution flow" Corr. Sci. 126:26.
 - 8.- Milchev A. 2008. "Nucleation and growth of clusters through multi-step electrochemical reactions" J. Electroanal. Chem. 612:42 341.

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE UN SENSOR ELECTROQUÍMICO PARA PERÓXIDO DE HIDRÓGENO BASADO EN UN ELECTRODO DE GRAFITO MODIFICADO CON AZUL DE PRUSIA DEPOSITADO ELECTROQUÍMICAMENTE SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON HIDROXIAPÁTITA

PRELIMINARY EVALUATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR HYDROGEN PEROXIDE-BASE ON A PRUSSIAN BLUE MODIFIED GRAPHITE ELECTRODE ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED ON CARBON NANOTUBES DOPED WITH HYDROXYAPATITE

Andrés D. Moreno¹, Lenys Fernández^{2*}, Antonio Díaz Barrios¹, Gema González^{3,4} y Patricio J. Espinoza-Montero²

¹School of Chemical Sciences and Engineering, Yachay Tech University, Urcuquí 100650, Ecuador, ²Escuela de Ciencias Químicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Av. 12 de Octubre 1076, Apartado, Quito 17-01-2184, Ecuador; (L.F.), ³School of Physics and Nanotechnology, Yachay Tech University, Urcuquí 100650, Ecuador, ⁴Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Ingeniería Materiales y Nanotecnología, Caracas 1020-A, Venezuela.
email: lmfernandez@puce.edu.ec

Recibido: 11-11-2021

Aceptado: 03-12-2021

Resumen

Se evaluó un sensor electroquímico para la detección de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). El montaje del sensor se realizó utilizando un electrodo de grafito fabricado y modificado con una película de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) dopados con nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) y azul de Prusia (PB) como transductor electrocatalítico. La caracterización de los MWCNT funcionalizados (fMWCNT) y los HAp-fMWCNT modificados se realizó mediante espectroscopia infrarroja transformada de Fourier, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. El desempeño electroquímico del sensor se evaluó por voltametría cíclica (CV) y cronoamperometría, utilizando [Fe(CN)₆]^{3-/4-} como sistema redox de referencia. Los voltamogramas cíclicos mostraron la actividad electrocatalítica del PB hacia la reducción del peróxido de hidrógeno. Se encontró una dependencia lineal sobre el sensor de la corriente catalítica versus la concentración de H₂O₂ de 1 a 10 mM (R²=0,9763), con una sensibilidad de detección de 119 μA mM⁻¹cm⁻². Este reporte muestra la viabilidad del ensamblaje sobre electrodos de grafito para construir un sensor de H₂O₂ además, de evidenciar el potencial de los nanomateriales de carbono, como los fMWCNT dopados con HAp, para la construcción de dispositivos bioelectrónicos.

Palabras clave: sensor electroquímico; peróxido de hidrógeno; azul de Prusia; nanotubos de carbono dopados con hidroxiapatita; voltametría cíclica.

Andrés D. Moreno: received a B.Sc. degree in chemistry from the School of Chemical Sciences and Engineering, Yachay Tech University, Ecuador, his research interest lies on the development of electroactive materials for biosensors and the development of new techniques for electrode surface modification in electroanalytical sensing devices.

Lenys Fernández: Received her degree of Licentiate in chemistry and Ph.D. in Chemistry, from Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Since year 2000 to 2017 she had been working at Universidad Simón Bolívar (Chemistry Department), Caracas, Venezuela and actually she is professor at the School of Chemistry of the Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Her research interest includes development of electrochemical biosensors, clay-based sensors and development of electrochemical methods for environmental and industrial analysis

ABSTRACT

An electrochemical sensor for detection of hydrogen peroxide (H_2O_2) based on multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) doped with hydroxyapatite nanoparticles (HAp) was evaluated. The assembly of the sensor was performed using a graphite electrode (GE) manufactured and modified by layers with a film of HAp-MWCNT and Prussian Blue (PB) as electrocatalytic transducer. The characterization of functionalized MWCNT (fMWCNT) and modified HAp-fMWCNT was performed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Transmission Electron Microscopy. The electrochemical performance of the developed sensor were carried out by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry, using $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ as reference redox system. Cyclic voltammograms revealed the electrocatalytic activity of the PB toward reduction of hydrogen peroxide. A linear dependence on H_2O_2 concentration from 1 mM to 10 mM ($R^2 = 0,9763$), with a detection sensitivity of $119 \mu A mM^{-1}cm^{-2}$. This work demonstrates the feasibility of assembled of graphite electrode to build up a H_2O_2 sensor, and also evidence the great potential of carbon nanomaterials, such as MWCNT doped with Hap, for the construction of bioelectronics devices and biosensors.

Keywords: electrochemical sensor; hydrogen peroxide; prussian blue; hydroxyapatite-doped carbon nanotubes; cyclic voltammetry

Antonio Díaz Barrios: Chemist UDO, Master in Chemistry IVIC. PhD University of Manchester. Associate Researcher, IVIC. Senior Specialist, Head of Polymers Section at PDVSA-INTEVEP. Professor of under and Postgraduate of the USB. Research Manager, Couttenye & CO S.A. He currently works as Professor / Researcher at the School of Chemical Sciences and Engineering of YachayTech University, Urcuquí, Ecuador. One of his current research topics is the development of nanoparticle polymer hybrids and polymer gels for biomedical and industrial applications.

Gema González : Received her MSc and PhD in Materials Science and Materials Technology from Imperial College London. She worked as a Research Fellow in the Microstructural Group, HH Wills Physics Laboratory, at the University of Bristol. She was head of The Materials Engineering and Nanotechnology Center, IVIC, Caracas, Venezuela and Head of the Nanotechnology department at Yachay University. Her main research interest are nanomaterials, biomaterials and structure /property relationship.

Patricio J. Espinoza-Montero: Is a chemist from the Central University of Ecuador (2007), Quito-Ecuador; MSc. (2010) and PhD. (2014) from the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Mexico DF Since 2018, he is currently a Full-Research Professor, at the School of Chemical Sciences of the Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE). He is leading the Group of Fundamental and Applied Electrochemistry at PUCE (@GEFA_PUCE). He works in the lines of research: a) Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment (Electrooxidation, Photocatalysis, Photoelectrocatalysis); b) Sensors, Biosensors and Immunosensors; c) Development of polymeric membranes using Electrospinning; d) Microbial Fuel Cell.

Introduction

Hydrogen peroxide (H_2O_2) is a simple inorganic compound, and its determination plays an important role in various areas such as medicine, biology, environmental, mining, textile and industrial processes. In the area of Medicine, H_2O_2 reacts easily and can decompose into hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), which are highly reactive and harmful to the human body¹. Many of the cell damage and tissue malfunction are related to the overproduction of reactive species such as $\bullet\text{OH}$ and superoxide ($\text{O}_2^{\bullet-}$)². Hydrogen peroxide is also involved in several biological events and intracellular pathways and is the by-product of enzymatic processes such as those involving, for example, glucose oxidase, cholesterol oxidase, and alcohol oxidase³. Hydrogen peroxide is also a substrate for the enzyme horseradish peroxidase⁴.

On the other hand, carbon nanotubes (CNTs) have received a great deal of attention of research in recent years due their high surface areas, their excellent electrical, mechanical and electrochemical properties, therefore, the modification of these biosensors with CNTs create a new generation of ultrafast and ultrasensitive biosensors⁵.

Modification of CNT walls with different nanoparticles in biosensors also provide a faster electron transfer rate and catalytic activity towards many biomolecules⁶.

Some modified biosensors markedly improve their behavior to immobilize enzymes⁷. Hydroxyapatite (HAp) has a high capacity of adsorption of biomolecules, and also possess exceptional biocompatibility and bioactivity properties⁸. Therefore, the combination of CNTs doped with HAp nanoparticles can offer a synergistic effect as biosensors.

Considering the foregoing, this work deals with the development of an electrochemical sensor with a nanostructured system based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) doped with HAp nanoparticles for the detection of H_2O_2 . The electrochemical sensor measured an electrochemical

response when an inorganic electrocatalytic transducer (Prussian Blue) was electrodeposited directly onto the surface of the modified graphite electrode using a Hap-fMWCNT film. Prussian Blue (PB) will be used as an electrocatalyst towards hydrogen peroxide reduction^{9,10}.

MATERIALS AND METHODS

Materials and Reagents

All chemicals used in this work were from commercial sources with an analytical purity and used as received. Aqueous solutions were prepared using distilled/deionized water (18.4 M Ω resistivity) water. Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), potassium ferricyanide [$\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$], potassium chloride (KCl) and sodium chloride (NaCl) were from BDH Chemicals (Philadelphia, PA, USA), hydrochloric acid (HCl, 37%) was from Fisher Scientific (Waltham, MA, USA). Concentrated solution of hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%) was purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany).

Potassium phosphate monobasic (KH_2PO_4 , 99%) and sodium hydroxide (NaOH, 99.9%) were purchased from Fisher Scientific (Waltham, MA, USA). The electrolyte solution used for every experiment was a phosphate-buffered saline (PBS, 100 mmol.L⁻¹ KH_2PO_4 + 200 mmol.L⁻¹ NaOH, pH 7.4). All the carbon nanotubes were donated, with a previous characterization and functionalization¹¹.

A conventional three-electrode system was used, consisting of a platinum (Pt) wire as a counter electrode (CE) was from (Metrohm, Utrecht, Netherlands), an Ag/AgCl (sat. KCl) as a reference electrode (RE), polishing pads and 1 μm , 0.3 μm , 0.05 μm alumina polish (Al_2O_3) were from CH-Instruments (Austin, TX, USA). The working electrode (WE) was a graphite electrode (GE) fabricated using a commercial 2H-pencil leads (Staedtler, Germany) as a source of graphite. N-Dimethylformamide (DMF) was purchased from Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA, $M_w < 100.000 \text{ g mol}^{-1}$ in 35wt% aqueous solution) was purchased

from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany).

Apparatus

The following equipment was used: Branson 3800 ultrasound bath, Biologic SP-150 Potentiostat, EC-Lab V11.26 software, one-compartment electrochemical cell, GC electrode as working electrode, Ag/AgCl electrode as reference electrode, graphite as counter-electrode; Mettler Toledo pH meter, SIEMENS D5005 diffractometer (with a 1.54178 \AA wavelength in a 2θ range from 10° to 80° at a $0.02^\circ/0.52\text{s}$ speed), FTIR Nicolet iS10 spectrometer that uses 64 swept with a 2 cm^{-1} resolution, JEOL 1220 microscope at 100 kV and 200 kV voltages.

Synthesis of Hap-fMWCNT

The MWCNT functionalization was carried out to provide the CNTs walls with functional groups that allow the chemical bonding between the CNTs and the HAp, and to eliminate possible impurities on its surface. The procedure described by González et al.¹⁵ was used, briefly: 1.0 g of CNTs was added to a $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution using a 3:1 proportion, under reflux and magnetic agitation at 80°C for 6 hours.

The resulting material was filtered, and then washed with deionized H_2O , vacuum dried for 12 h at 60°C , and it was finally grounded in a mortar for its later functionalization. The formation of carboxyl and hydroxyl groups on the material's walls was done by mixing pre-functionalized CNTs with 80 mL of HNO_3 under ultrasonic agitation during 30 s. This mixture was refluxed at 80°C for 2 h, then diluted with H_2O , filtered, and dried at 60°C for 16 h. Then the functionalized carbon nanotubes (fMWCNT) were ground, and the final material was passed through a $125 \mu\text{m}$ particle-size sieve.

The coating of fMWCNT walls with HAp was carried out by means of biomimetic process using 1.5SBF (simulated body fluid). 1.5SBF was prepared by the method reported by Kokubo et al.¹⁶: 80 mg of fMWCNT was added to a simulated corporal fluid solution inside a sealed container that was then submerged into a water bath at 35 to 42°C . The aging

time of this solution was set at two levels, 36 (fMWCNT /HAp(36)) and 100 (fMWCNT /HAp(100)) days. Subsequently, the samples were later separated by decantation from the solution, and then dried under vacuum at 60°C during 14 h¹⁶.

Graphite electrode fabrication

A 2H pencil lead cut to a length of 8.0 cm was used as the source of graphite for the electrode assembly. The pencil lead was cleaned in an ultrasonic bath of acetone/water for 10 minutes and dried at room temperature. The graphite lead was placed into the center of a tubing glass of 7.0 mm of inner diameter and 6.5 cm of length and then sealed on one side with epoxy resin. To remove the excess of resin and smooth the surface of the electrode surface mechanical polishing with emery paper #500, #1200, #2500, and washing with distilled water was necessary. Finally, an electrode with a homogeneous surface is obtained. The 2H-GE surface requires a pretreatment to remove the impurities and residues, the most common treatment is alumina polishing. At first step, the 2H-GE surface requires an activation, through creation of defects¹², by mechanical polishing with an emery paper #A99-240. Afterwards, the 2H-GE was polished with water-alumina slurry of $1.0 \mu\text{m}$, $0.3 \mu\text{m}$ and $0.05 \mu\text{m}$ alumina powder with figure-eight motions on a cloth polishing pad during 5 minutes and rinsed with deionized water. Subsequently, to remove any residual alumina particles from the electrode surface, an ultrasonic vibration for 5 minutes in acetone/water solution (1:1) was required. Finally, the electrode was dried at 50°C for 5 minutes and cooled at room temperature. As a result, a 2H-GE with a diameter (\varnothing) of 2.0 mm is obtained, ready to be subjected to be modified and electrochemical tests.

Preparation of the modified electrode

A concentration of 5.0 mg mL^{-1} of fMWCNT and Hap-fMWCNT were suspended in DMF into a 1.5 mL vial and were sonicated for 10 min each one^{13,14}. The dispersed solutions were stored in a dark place at room temperature. Then, onto the surface of each graphite

electrodes (GE) previously treated, 10 μL of the fMWCNT and fMWCNT/HAp dispersions were pipetted covered uniformly the electrodes surface. The modified electrodes HAp-fMWCNT/GE were dried in an oven at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min and were then cooled. A solution of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) was prepared in 0.5 mol.L⁻¹ NaCl at a concentration of 1 mg.mL⁻¹.

Then, 10 μL of PDDA solution was dropped uniformly over the surface of the modified electrodes, and once again proceed to dry at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min. Finally, the fMWCNT/PDDA/GE and Hap-fMWCNTs/PDDA/GE modified electrodes were obtained. PDDA was used as an electrostatic stabilizer between the layers of carbon nanotubes and the surface of graphite electrode. The modification of the electrode was based on a layer-by-layer electrostatic assembly, such as the case of the positively charged PPDA layer attached electrostatically to negatively charged carbon nanotube layer.

Electrochemical deposition and activation of Prussian Blue at the modified electrodes

The electrochemical deposition of Prussian Blue (PB) film at the fMWCNTs/PDDA/GE and Hap-fMWCNT/PDDA/GE modified electrodes surface were carried out by chronoamperometry, respectively⁹. Therefore, for each electrodeposition of PB film, two aqueous solutions were employed. Solution 1: 2.5 mmol L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] + 2.5 mmol L⁻¹ FeCl₃.6H₂O + 0.1 mol.L⁻¹ HCl + 0.1 mol.L⁻¹ KCl. Solution 2: 0.1 mol L⁻¹ HCl + 0.1 mol L⁻¹ KCl with pH 2.0. Consequently, the PB film was deposited onto the modified electrode surface when dipped into solution 1, applying a constant potential of +0.4 V (vs. Ag/AgCl) for 60 s. Then, the electrode was carefully washed with distilled water and transferred into solution 2, where the activation, growth and stabilization the PB film was checked by electrochemical cycled for various times in the potential range of -0.15 V to +0.5 V (vs. Ag/AgCl), with a scan rate of 50 mV.s⁻¹, until obtained a stable voltammetric response (25 cycles). Then, the PB-modified electrode was washed several times with deionized water, dried at 50 $^{\circ}\text{C}$

for 10 min, and cooled at room temperature. As a final step of the layer-by-layer process, 10 μL of the polyelectrolyte (PDDA) solution was place onto the PB-modified electrode surface, acting as a supporting matrix of PB layer due to the maintenance of electrostatic force between layers. Then, the electrode was dried at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min. Finally, PB-fMWCNT/PDDA/GE and PB-Hap/MWCNTs/PDDA/GE modified electrodes were obtained. Then, they were stored at a temperature of 4 $^{\circ}\text{C}$, ready to be characterized and used electrochemically.

Voltammetric detection of hydrogen peroxide

The behavior of modified electrodes toward electrocatalytic reduction of H₂O₂ was investigated using cyclic voltammetry. The voltammetric response was analyze, adding aliquots of different H₂O₂ concentrations, into of PBS (pH 7.4), at a constant potential range from -1.0 V to +0.5 V (vs. Ag/AgCl) with a scan rate of 50 mV.s⁻¹. Hydrogen peroxide solution (0.1 M) (stock solution) was prepared by dissolving 250 μL of H₂O₂, 30 % in 25 mL of distilled water and stored at 4 $^{\circ}\text{C}$ when not in use. The working standard solutions from 1mM to 10 mM H₂O₂, were prepared by dilution of the stock solution with 0.1 M PBS (pH 7.4). All working solutions were freshly prepared before used and purged with pure N₂ gas, during 60 s, to eliminate de oxygen during the tests.

Results and Discussion

Characterization of the nanostructured material

Fourier transformed infrared spectroscopy Figure 1 shows that the nanostructured compounds fMWCNT/HAp(36) and fMWCNT/HAp(100) exhibit the same bands as Hap synthesized in the laboratory, with the exception of the band at 3570 cm⁻¹, which represents the OH⁻ groups of this substance. This result indicates the existence of some interaction between the fMWCNT and the HAp. Also, it is observed that the bands corresponding to HAp are more intense in the fMWCNT/HAp(36) material than in the fMWCNT/HAp(100) material, which shows

that there is a greater amount of HAp in fMWCNT/HAp(36). Significant differences of these compounds with respect to HAp can be observed in the right part of Figure 1, where the fMWCNT/Hap materials have

characteristic bands of the fMWCNT, in the region ranging from 400 to 515 cm^{-1} .

Figure 2 show the XRD patterns of the fMWCNT, HAp, fMWCNT/HAp(36) and fMWCNT/HAp(100). In the fMWCNT/Hap

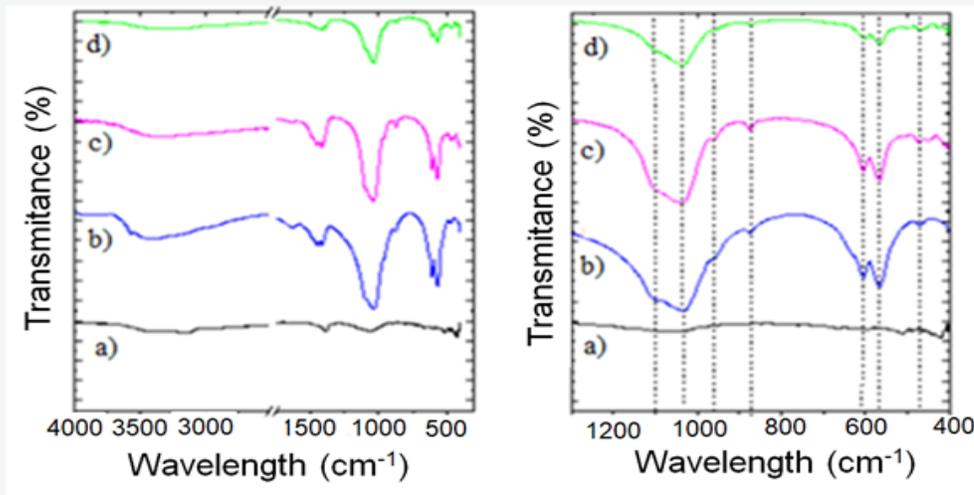


Figure 1. FTIR spectra of CNTf / HAp nanostructured systems: a) fMWCNT, b) HAp, c) fMWCNT/HAp(36) and d) fMWCNT/HAp(100).

(100) material the intensity of the peak of the plane (002) at $2\theta = 25.9^\circ$ increases with respect to that of HAp, since it overlaps with the peak of the fMWCNT. In addition, it is observed that the width of the peaks in both compound increases with respect to the HAp, being greater in the fMWCNT/HAp(100); It is expected that the crystal size will be smaller than that of the fMWCNT/HAp(36). The crystal size decreased in the following order $\text{HAp} > \text{fMWCNT/HAp(36)} > \text{fMWCNT/HAp(100)}$.

Transmission electron microscopy

In Figures 3 and 4 it is observed that the HAp particles are located in areas where the fMWCNT are agglomerated, which seems to indicate that the HAp is supported on the nanotubes and not chemically bound to them. Also, it is observed that there is more quantity of HAp in the fMWCNT/HAp(36) than in the fMWCNT/HAp(100) material, as obtained in the FTIR and XRD analyzes. HAp particles in these systems are spherical in shape, whereas of HAp particles synthesized without the fMWCNT are rod-shaped. The average size of HAp particles in the fMWCNT/HAp(36) material, shown in Figure 3-B, is 7.6 nm.

Electrochemical characterization

The $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ was used as reference redox system, to determine the electrochemical behavior of the electrode through cyclic voltammetry studies. Before start with the electrochemical characterization, in order to clean and active the surface of bare and modified 2H graphite electrodes, a cyclic voltammetry potential sweep between -1.2 V and +1.5 V in 0.1 mol L^{-1} PBS was carried out, a sweep rate of 100 mV s^{-1} , during 25

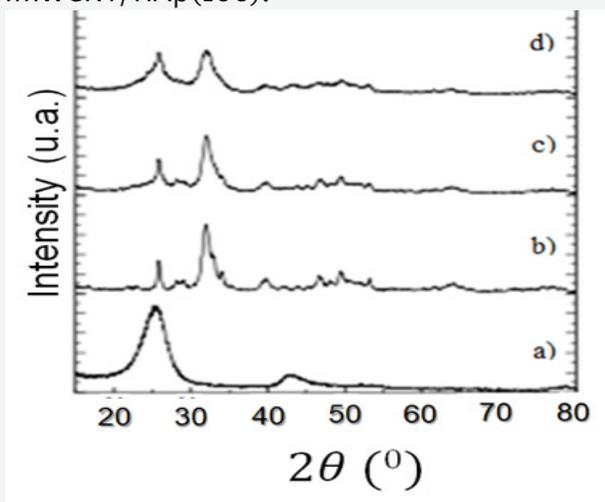


Figure 2. XRD patterns of the: a) fMWCNT, b) HAp, c) fMWCNT/HAp(36) and d) fMWCNT/HAp(100)

cycles. As illustrated in Figure 5, not peaks are shown on the cyclic voltammograms of bare and Hap (36)-MWCNTs/ PDDA/GE modified electrodes, in the range of potential range used, so there have not been reduction and oxidation reactions . However, on

the MWCNTs/PDDA/GE electrode, a high capacitive current and current signal (at 0.0 V) were obtained that can be associated with quinone groups present on the surface of the nanotubes.

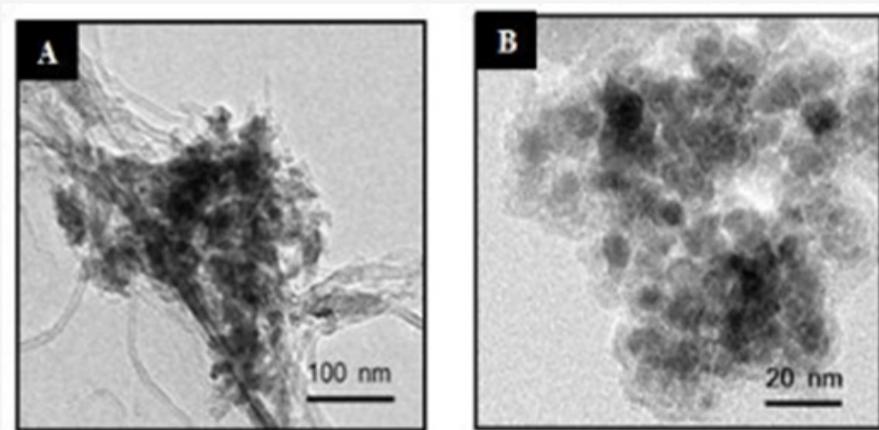


Figure 3. Transmission electron micrographs of the fMWCNT/HAp(36)

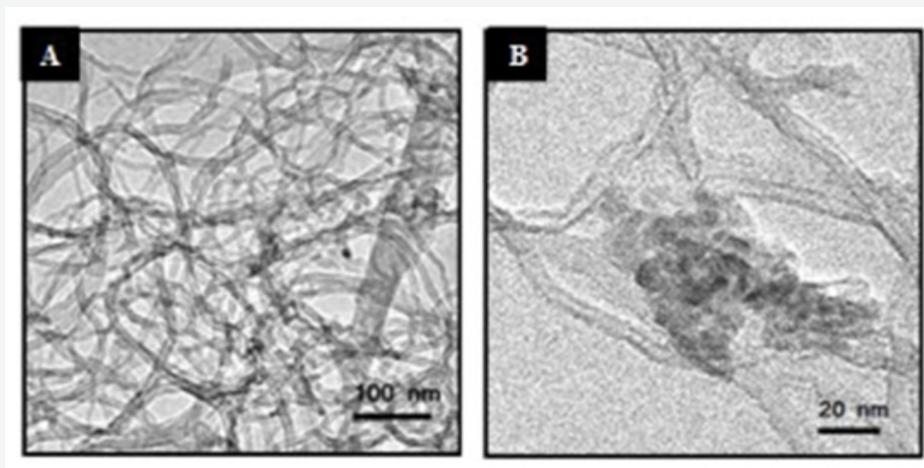


Figure 4. Transmission electron micrographs of the fMWCNT/HAp(100)

In this research the modification of Hap(36)-MWCNTs/PDDA/GE electrode implies coating its surface with Prussian Blue (PB), in order to enhance the properties of those electrodes to H₂O₂ electrocatalytic detection.

Once the PB film was electrodeposited at the surface of modified Hap(36)/MWCNTs/PDDA/GE, during 60 s, the films require electrochemically activation by cyclic scan in the same supporting electrolyte (0.1 M HCl +0.1 M KCl), in the potential range of -150 mV and +500 mV, at a scan rate of 50 mVs⁻¹, for the purpose of growing and stabilizing the Prussian Blue film. Figure 6 shows typical cyclic voltammograms obtained after

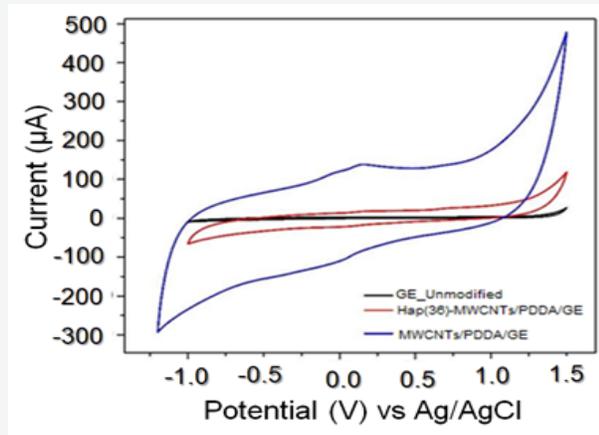
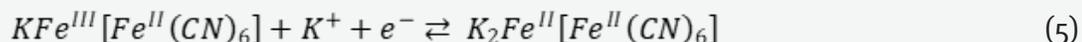


Figure 5. Cyclic voltammogram of bare and modified electrodes in 0.1 mol L⁻¹ PBS, at scan rate of 100 mV s⁻¹.

b) in MWCNTs/PDDA/GE electrode, the peak current had almost disappeared, because MWCNTs are not good electrocatalysts for reducing H_2O_2 ¹⁷, c) in PB-MWCNTs/PDDA/GE not remarkable peak and current response is observed; however, d) the voltammogram at PB-Hap(36)/MWCNTs/PDDA/GE electrode shows a reduction current peak located at -0.35V(vs.Ag/AgCl) with a reverse remarkable current response. In the presence of H_2O_2 at the electrode PB-Hap(36)/MWCNTs/PDDA/GE, the reversed current decreased and the forward current increased with the increase in the H_2O_2 concentration (Data not showed),



demonstrating that the electrocatalytic reduction of hydrogen H_2O_2 on this electrode. According to the results, it might be can say that hydroxyapatite nanoparticles could accelerate the catalytic rate at low potentials, due their zeolite structure which can allow diffusion of small molecules, such O_2 and H_2O_2 , into the lattices²⁰. Therefore, this indicate that modifications of 2H-GE electrode with PB-Hap(36)/MWCNTs/PDDA film show a synergistic effect and might be sensitive by cyclic voltammetry in presence of H_2O_2 . The electrocatalytic mechanism of Prussian blue for H_2O_2 reduction could be

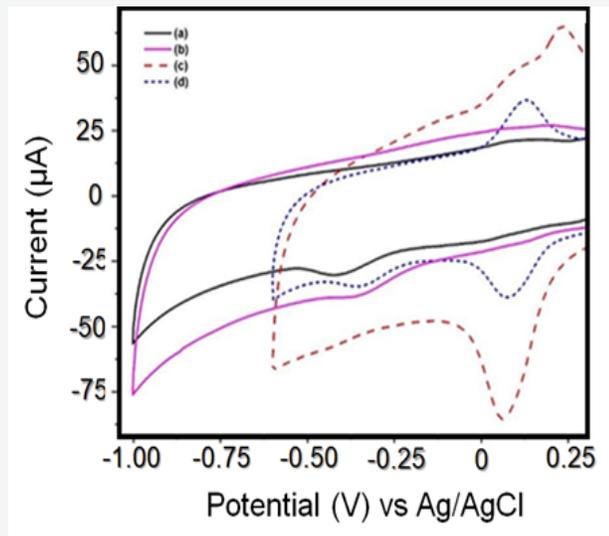


Figure 7. Cyclic Voltammograms of 2H-GE modified by a) Hap(36)/fMWCNTs/PDDA, b) fMWCNTs, c) PB-fMWCNTs and d) PB-Hap(36)/fMWCNT in 0.1 M PBS in 1mM H_2O_2 , at pH 7.4. Scan rate of 50 mVs^{-1} .

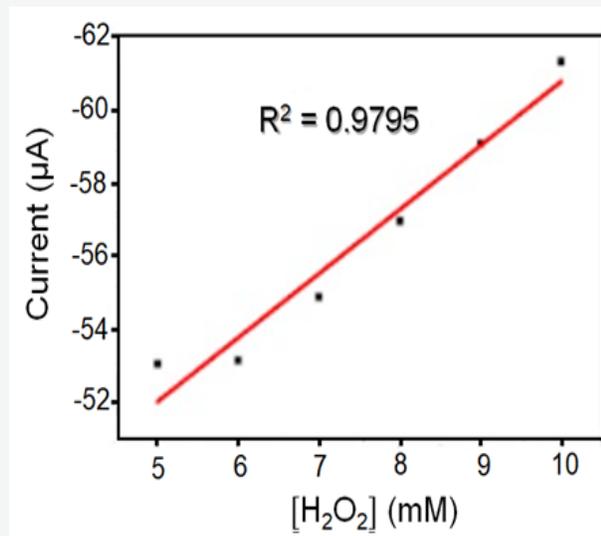


Figure 8. H_2O_2 calibration plot at PB-Hap(36)/MWCNTs/PDDA/GE. Detection potential +0.75 mV vs Ag/AgCl

expressed as follows:

A linear dependence on H_2O_2 concentration from 1 to 10 mM ($R_2 = 0.9795$), with a detection sensitivity of $119 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$

shows Figure 8. Based on a signal-to-noise ratio of 3, a detection limit of 1.01 mM H_2O_2 was obtained, and based on a signal-to-noise ratio of 10, a quantification limit of 6.44 was obtained.

Conclusions

The modification of the Graphite electrode fabricated based on commercial 2H pencil graphite lead by carbon nanomaterials allows to obtain the sensor labeled as PB-Hap/MWCNTs/PDDA/GE, which showed a good electrocatalytic response to the reduction of hydrogen peroxide with a sensitivity of $119.77 \mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ in a range of concentration of 1 to 10 mM with a detection limit of 230 μM . According to preliminary results, it is a simple, robust and

reliable sensor for sensing H₂O₂ and has many potential applications in environmental, biomedical and industrial monitoring.

Acknowledgments

The authors would like to thank to Pontificia Universidad Católica del Ecuador and CEDIA (Corporación Ecuatoriana para el Desarrollo de la Investigación y la Academia) for the financial support.

References

- 1- S. G. Rhee, T. S. Chang, W. Jeong, and D. Kang, 2010. "Methods for detection and measurement of hydrogen peroxide inside and outside of cells," *Mol. Cells*, vol. 29, no. 6, pp. 539–549.
- 2- M. B. Grisham, 2013. "Methods to detect hydrogen peroxide in living cells: Possibilities and pitfalls," *Comp. Biochem. Physiol. - A Mol. Integr. Physiol.*, vol. 165, no. 4, pp. 429–438.
- 3- W. Chen, S. Cai, Q. Q. Ren, W. Wen, and Y. Di Zhao, 2012. "Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: A review," *Analyst*, vol. 137, no. 1, pp. 49–58.
- 4- A. J. S. Ahammad, 2013. "Biosensors & Bioelectronics Hydrogen Peroxide Biosensors Based on Horseradish Peroxidase and Hemoglobin," pp. 1–11.
- 5- G. A. Rivas et al., 2007. "Carbon nanotubes for electrochemical biosensing," *Talanta*, vol. 74, no. 3, pp. 291–307.
- 6- M. C. Nanotubes-, L. Acid, H. S. Han, J. You, H. Jeong, and S. Jeon, 2014. "Electrochemical Sensing of H₂O₂ by the Modified Electrode with Pd Nanoparticles on," pp. 4050–4057.
- 7- M. Zhang, R. Yuan, Y. Chai, W. Li, H. Zhong, and C. Wang, 2011. "Glucose biosensor based on titanium dioxide-multiwall carbon nanotubes-chitosan composite and functionalized gold nanoparticles," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 34, no. 9, pp. 1143–1150.
- 8- M. P. Ferraz, F. J. Monteiro, and C. M. Manuel, 2004. "Hydroxyapatite nanoparticles: A review of," pp. 74–80.
- 9- A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, and L. Gorton, 2000. "Amperometric Biosensor for Glutamate Using Prussian Blue-Based 'Artificial Peroxidase' as a Transducer for Hydrogen Peroxide," vol. 72, no. 7, pp. 1720–1723.
- 10- F. Ricci and G. Palleschi, 2005 "Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes," vol. 21, pp. 389–407.
- 11- G. González, C. Albano, V. Hermán, I. Boyer, A. Monsalve, J. Brito, 2012. Nanocomposites Building Blocks of TiO₂-MWCTf and ZrO₂-MWCNTf. *Materials Characterization*, 64, 96-106, 2012 (SCI). R. Bowling, R. T. Packard, and R. L. McCreery, 1989. "Mechanism of Electrochemical Activation of Carbon Electrodes: Role of Graphite Lattice Defects," *Langmuir*, vol. 5, no. 3, pp. 683–688.
- 12- Z. Q. Gong, A. Ngilmi, A. Sujari, and S. A. Ghani, 2012 "Electrochimica Acta Electrochemical fabrication, characterization and application of carboxylic multi-walled carbon

- nanotube modified composite pencil graphite electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 65, pp. 257–265.
- 13- I. G. David, D.-E. Popa, and M. Buleandra, 2017. “Pencil Graphite Electrodes: A Versatile Tool in Electroanalysis,” *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2017, no. Cv, pp. 1–22.
 - 14- C. Albano, Y. Sarmiento, G. Gonzalez. 2012. Synthesis and Characterization of Nanostructures: MWCNTf/TiO₂ and MWCNTf/TiO₂/HAp. *Macromol. Symp.*, vol. 321–322, pp. 76–79.
 - 15- S, T. Kokubo, Takadama, H. 2006. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, vol. 27, no.15, pp.2907-2915.
 - 16- K. Balasubramanian, M. Burghard, *Biosensors Based on Carbon Nanotubes*. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 385, no.3, pp. 452–468.
 - 17- D. Du, M. Wang, Y. Qin, Y. Lin, 2010. One-Step Electrochemical Deposition of Prussian Blue-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Thin-Film: Preparation, Characterization and Evaluation for H₂O₂ Sensing. *J. Mater. Chem.*, vol.20, no.8, pp. 1532–1537.
 - 18- K. Itaya, N. Shoji, I. Uchida, 1984 Catalysis of the Reduction of Molecular Oxygen to Water at Prussian Blue Modified Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 12, pp. 3423–3429.
 - 19- K. Itaya, I. Uchida, Neff V. D. , 1986. Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues. *Acc. Chem. Res.*, vol. 19, no. 6, pp. 162–168.
 - 20- A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, 2001. Electroanalytical Applications of Prussian Blue and Its Analogs. *Russ. Chem. Bull.*, vol.50 , no.10, pp. 1811–1817.
 - 21- N. B. Li, J. H. Park, K. Park, S. J. Kwon, H. Shin, J. Kwak, 2008. Characterization and Electrocatalytic Properties of Prussian Blue Electrochemically Deposited on Nano-Au/PAMAM Dendrimer-Modified Gold Electrode. *Biosens. Bioelectron.*, vol. 23, no.10.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE 2-HEXADECILOXIANILINA

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF 2-HEXADECYLOXYANILINE

Raimond Pabón, Elkis Weinhold*, Reynaldo Ortíz, Olga P. Márquez, Jairo Márquez

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Electroquímica,
Mérida 5101-Venezuela. Email: elkisweinhold@gmail.com

Recibido: 13-11-2021

Aceptado: 05-12-2021

RESUMEN

En este trabajo, se evaluó el comportamiento electroquímico de 2-hexadeciloxianilina, con la finalidad de generar un polímero u oligómero que posea grupos funcionales con características conductoras similares a la polianilina y grupos colgantes que le confieran propiedades especiales al material electro sintetizado. El proceso Redox del monómero es irreversible. Para la evaluación electroquímica del monómero se utilizó la voltametría cíclica y electrólisis preparativa, dichas técnicas confirmaron que hay un crecimiento de la película al potencial de 1,3V Vs Ag/Ag⁺ en soluciones 0,001 M de 2-hexadeciloxianilina, obteniéndose una película de apariencia bastante homogénea y propiedades conductoras, sobre la superficie del electrodo de platino. El electrodo modificado fue utilizado en la realización de voltametrías cíclicas de la cupla Fe(II)/Fe(III).

Palabras Claves: Polianilina, Polímeros Conductores, Polímeros tipo Peine.

ABSTRACT

In this work, the electrochemical behavior of 2-hexadecyloxyaniline was evaluated in order to generate a polymer or oligomer that has functional groups with conductive characteristics similar to polyaniline and pendant groups that confer special properties to the electro synthesized material. The redox process of the monomer is irreversible. For the electrochemical evaluation of the monomer, cyclic voltammetry and preparative electrolysis were used, these techniques confirmed that there is a growth of the film at the potential of 1,3 V Vs Ag/Ag⁺ in 0,001M solutions of 2-hexadecyloxyaniline, obtaining a film of highly homogeneous appearance and conductive properties, on the surface of the platinum electrode. The modified electrode was used to perform cyclic voltammetry of the Fe(II)/Fe(III) couple.

Keywords: Polyaniline, Conductor Polymers, Comb-Like Polymers.

Elkis Weinhold: . Doctora. en Química Aplicada, opción Electroquímica (Universidad de Los Andes. Venezuela. Licenciatura en Química (Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela). Profesora activa de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Mérida, Venezuela). **Olga Márquez:** Licenciatura en Química: Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas y Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Venezuela. Doctorado (Ph.D. en Electroquímica): Southampton University (Inglaterra) Postdoctorado: (Electroquímica) State University of New York at Buffalo. USA. Profesoar Titular e investigadora Jubilada, en ejercicio, en la Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad de Los Andes (ULA), Mérida - Venezuela. Su interés académico se ha centrado en: Electrocatálisis, Electroanalítica, Electroorgánica, Energía y Petróleo. **Jairo Márquez:** Licenciatura en Química: Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas y Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Venezuela. Doctorado (Ph.D. en Electroquímica): Southampton University (Inglaterra) Postdoctorado: (Electroquímica) State University of New York at Buffalo. USA. Profesor Titular e investigador Jubilado, en ejercicio, en la Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad de Los Andes (ULA), Mérida - Venezuela. Su interés académico se ha centrado en: Electroquímica fundamental, Electrocatálisis, Electroquímica Industrial (incluyendo minería), Química electroorgánica, Energía solar, Electroquímica del petróleo

Introducción

Los polímeros¹ son moléculas grandes, generalmente orgánicas que se forman por la unión sucesiva de especies pequeñas denominadas monómeros (del griego monoy mero que significa una parte). De manera que es razonable que el producto de combinación de muchos monómeros sea llamada, polímero (literalmente poly muchas, mero partes); este término (polímero) designa una combinación de un número no específico de unidades, la cual se da por medio de un proceso químico mediante calor, luz o un catalizador, permitiendo la unión sucesiva de los monómeros. Estos procesos de combinación de monómeros son conocidos en algunos casos como polimerización.

Los polímeros pueden ser clasificados según su estructura molecular, algunos de ellos son: polímeros tipo escaleras, red, espiral, lineales y los ramificados o tipo peine, estos por mencionar algunos polímeros que existen, según su estructura o forma.

Particularmente, el interés de este trabajo se enfoca en aquellos polímeros, cuyas ramificaciones originan propiedades y comportamientos particulares, proporcionándole una mayor aplicabilidad al material, un ejemplo de estos lo constituyen los polímeros tipo peine (figura 1)

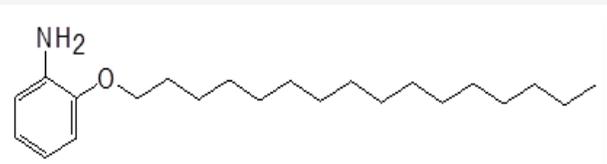


Figura 1. 2-hexadeciloxianilina (monómero).

La capacidad que poseen algunos polímeros ramificados para cristalizar fue descrita por primera vez por Greenberg y Alfrey en 1954¹, explicación que presentó problemas al momento de describir el empaquetamiento molecular de los polímeros ramificados de cadena lateral larga, ya que ellos poseen una capacidad intrínseca para ordenarse, basados en dos tipos de unión estructural como lo es: la cadena base y las de una cadena lateral larga. La capacidad de cómo se ordenan, se relaciona con el rol que juega cada unión estructural de una macromolécula

ramificada en las propiedades físicas y químicas del polímero.

Muchas sustancias y algunos polímeros pueden presentar un comportamiento de cristal-líquido bajo ciertas condiciones, siempre y cuando su estructura molecular lo permita. Así los polímeros de cadenas largas ramificadas² son utilizados para el estudio de la estructura, características, conformaciones y propiedades de los compuestos molecularmente pequeños, donde la cadena base es un “factor de restricción”.

Durante años los polímeros han sido utilizados en la industria como excelentes aislantes, sin embargo, en las últimas décadas se ha desarrollado una nueva clase de polímeros, los cuales muestran como propiedad la conducción de la electricidad. Dichos polímeros representan una nueva clase de materiales, conocida como metales sintéticos, los cuales son de gran interés tanto en el campo industrial como en el de investigación.

El descubrimiento de este tipo de polímeros estimuló a un gran número de investigadores a profundizar en las características y propiedades conductoras de estos compuestos, encontrándose que una característica común en las estructuras de los polímeros conductores fue, que la cadena hidrocarbonada tiene enlaces sencillos alternados con dobles o triples enlaces (es decir, una estructura conjugada). El poliacetileno constituye un ejemplo de este tipo de estructuras; éste fue reportado por primera vez por Shirakawa³ en 1977 como un polímero con propiedades conductoras, cuya conductividad incrementaba en un orden de 10^9 veces al ser dopado con vapores de yodo o bromo.

La aparición de los polímeros conductores ha experimentado un gran auge en distintos campos de industrialización (para la aplicabilidad de los mismos) e investigación incluyendo el campo de la ciencia de la salud. Entre algunas aplicaciones⁶ de este tipo de materiales se tiene: la inmovilización de una enzima, la electrónica, equipos electrocrómicos, celdas fotoquímicas,

sensores de gas y de Ion, como diodos ligeros de emisión, biosensores, etc. En la Figura 2 se muestran algunas aplicaciones de estos polímeros.

Muchos polímeros pueden ser oxidados y reducidos de manera reversible. En algunos casos este cambio redox está acompañado por una inserción o remoción de un ión apropiado desde el seno de la solución a la estructura del polímero generado; constituyendo así, el dopaje y desdopaje del mismo. Este proceso juega un papel importante en la conductividad del polímero, ya que ésta puede incrementar en varios órdenes de magnitud durante este proceso y únicamente el polímero dopado es electrónicamente conductor.

Entre otros polímeros conductores que han sido objeto de estudio se tiene el poli(acetileno), poli(tiofeno), poli(pirrol) y poli(anilina).

Investigadores han procurado desarrollar dispositivos moleculares más complejos de estos polímeros conductores, es por ello que han adicionado otros grupos funcionales, realizando sustituciones en el monómero de cada polímero efectuando así, sustituciones electrofílicas y nucleofílicas, logrando obtener algunos derivados químicos de polímeros con diversas características de conductividad; también han realizado la copolimerización para generarle al compuesto resultante diferentes propiedades físicas y que éste continúe



Figura 2.- Representación de algunas de las aplicaciones que poseen los polímeros conductores.

mostrando propiedades conductoras. La síntesis electroquímica se ha convertido en el método preferido para la preparación de polímeros conductores debido a su simplicidad y reproducibilidad.

Con la adición de otros grupos funcionales en la anilina, se logra obtener polímeros con diversas características de conductividad. Mikhael et al.⁴ y Raffka et al.⁵ realizaron la alquilación sobre el nitrógeno de la anilina y sobre uno de los carbonos del anillo aromático, también efectuó la acilación sobre el nitrógeno de PANI. Mikael⁶ y colaboradores prepararon el ácido poli(o-aminobenzilfosfónico) y sus sales de sodio por métodos químicos; ellos obtuvieron un polímero conductor con valores de conductividad tres veces menor a la poli(anilina) dopada con ácido. También se ha modificado parcialmente la PANI con propanosulfonas para la construcción de sensores basados en los

cambios de conductividad. También es concebible que un polímero conductor mezclado o entrecruzado, se podría utilizar para el desarrollo de membranas altamente selectivas, estos estudios han sido divulgados por Norby et al^{6,7}. La conductividad de PANI, es una característica importante en las capas de interfaces entre la membrana y el electrodo que contienen los catalizadores, ensamblados en una celda de combustible.

Un ejemplo de modificación se reporta en la incorporación de PANI a policloropreno en medio ácido, bien sea por mezcla de los polímeros previamente formados (mecánica) o por polimerización in situ de la polianilina en la base aislante^{8,9} y así muchos otros como: etilen-propilen-dieno (EPDM), estiren-butadieno (SBR) y nitrilo que han sido utilizados como polímeros aislantes^{8,9}. Sin embargo, la mayoría de los dopajes hechos sobre estos compuestos se

realiza de manera mecánica, reportándose bajos valores de conductividad (entre 10^{-6} - 10^{-9}) para el copolímero generado.

Estos materiales (polímeros conductores) están encontrando usos cada vez mayores en un número de sectores industriales, incluyendo los campos bioelectrónico (para biosensores o la manipulación individual de células), de la optoelectrónica, la microelectrónica y como capas disipantes de carga, es decir, las capas resistentes a la corrosión, etc. Los polímeros conductores o eléctricamente conductores (ECPs)¹⁰ (como la PANI, politiofenos, poliacetilenos, etc.) también son nombrados entre los polímeros conjugados, porque son macromoléculas que contienen un sistema espacial resonante extendido, que es la razón de la naturaleza semiconductor intrínseca de estos materiales. Generalmente, los polímeros conjugados llegan a ser eléctricamente conductores por medio de reacciones de dopaje (con vapores de bromo y de yodo, según lo divulgado para el poliacetileno o por reacciones ácido-base)¹¹.

Por vía electroquímica, se electropolimeriza in situ la PANI, en una solución ácida del polímero aislante y elástico, obteniéndose de manera más directa y en un período de tiempo corto, polímeros homogéneos y más conductores (10^{-7} a 10^{-1} S/Cm).

En el 2005, Falcou y colaboradores¹², reportaron la polimerización de anilinas sustituidas y su aplicación en la síntesis de poli(N-alkil-anilinas) y poli(o-alkil-anilinas). Prepararon por procedimientos químicos los polímeros de o-propil-anilina, o-hexil-anilina, o-nonil-anilina y o-undecil-anilina, mostrando valores de conductividad del orden de 10^{-9} S/cm para los polímeros en su forma básica y del orden de 10^{-6} cuando fueron dopados. Los espectros de FT-IR para los diferentes polímeros muestran que a medida que la cadena del sustituyente incrementa, la resolución de las bandas es menor, asignando las señales en 820 y 890 cm^{-1} a la trisustitución sobre el anillo en las posiciones 1,2 y 4.

Ortíz y colaboradores¹³ realizaron la polimerización electroquímica de la

2,5-dimetoxianilina sobre acero inoxidable. Emplearon soluciones del monómero en ácido fosfórico y barridos repetitivos de potencial para lograr la síntesis. Obtuvieron una película delgada, adherente y con marcada actividad electroquímica. Se evaluaron las propiedades anticorrosivas del material al observar el desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos. A partir de la evaluación por FTIR de la película propusieron una unión cabeza-cola para la estructura polimérica.

Los estudios respecto a anilinas sustituidas son variados, pero dado que experiencias previas en el laboratorio muestran que compuestos aromáticos con sustituyentes alcoxi generan polímeros conductores y que se puede sintetizar electroquímicamente un polímero conductor a partir de la orto-metoxianilina, se pretende aquí, evaluar la formación de un polímero con base anilina, con sustitución en posición orto de un grupo éter, con una longitud de cadena alquílica mayor a los reportados hasta ahora.

Materiales y métodos

En los experimentos voltamétricos, cronoamperométricos y de electrólisis se utilizó una celda de dos compartimentos y tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió de una placa de platino, el contraelectrodo también una placa de platino y el electrodo de referencia un alambre de plata, sumergido en solución de nitrato de plata 10^{-3} M (pseudo referencia), en el sistema solvente-electrolito soporte.

Para estas experiencias se preparó una solución patrón de 2-hexadeciloxianilina (sintetizada en el laboratorio) de $2,73 \times 10^{-2}$ M en diclorometano (grado HPLC; Fisher Chem Alert Guide) con el electrolito soporte de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 10^{-3} M (sintetizado en el laboratorio); a partir de esta solución fueron preparadas las diferentes concentraciones de monómero en solución para la realización de cada experiencia.

Todas las experiencias fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato modelo 263 acoplado a una pc equipada con un software

para el tratamiento de los datos.

Resultados y discusión

Respuestas voltamétricas de la 2-hexadeciloxianilina

Inicialmente se evaluó la respuesta voltamétrica del sistema electroquímico (monómero en diclorometano (CH_2Cl_2) / tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TFBTBA)), a diferentes velocidades de barrido y a la concentración de 1×10^{-3} M del monómero; la superposición de los voltagramas se puede observar en la figura 3. A ésta concentración se define un pico anódico que comienza en 0,75V para la velocidad de barrido más baja (5 mV/s) y se desplaza hasta 0,87V para la velocidad de barrido de 400 y 500 mV/s. Lo mismo ocurre con el potencial de pico catódico, el cual comienza en 0,75 V y finaliza en 0,5 V para la velocidad de barrido más alta. Para esta concentración también se observó que la velocidad óptima de barrido para una

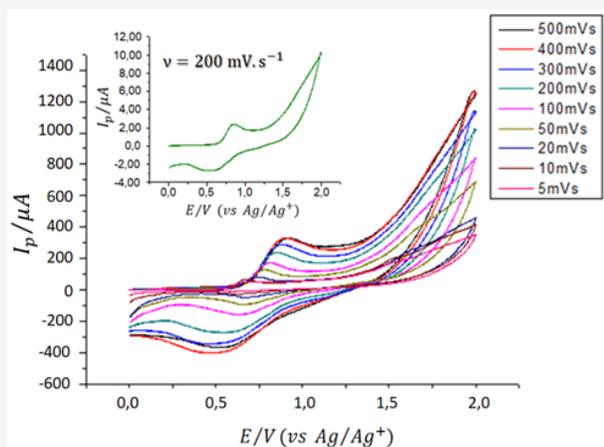


Figura 3.- Respuesta voltamétrica para una solución de 2-hexadeciloxianilina 10^{-3} M, en diclorometano, sobre platino a diferentes velocidades de barrido

de diagnóstico de Nicholson y Shain¹⁴. Inicialmente se construyó el gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$; Como se puede apreciar en la figura 4, la respuesta no es una línea recta que pase por el origen, en la escala de velocidades de barrido trabajadas, aunque a altas velocidades parece mostrar una línea que pasa por el origen lo que indicaría que este proceso a tiempos cortos no permite que ocurra la reacción química

mejor definición de los picos es 200 mV/s, lo que indica que en las etapas iniciales, el proceso de reacción no es lento. Las señales de picos correspondientes a la oxidación (pico anódico) y reducción (pico catódico) se observan a potenciales $E_{pa} = 0,75$ V Vs Ag/Ag⁺ aproximadamente y $E_{pc} = 0,40$ V Vs Ag/Ag⁺, respectivamente. En estas respuestas podemos observar que los procesos involucrados son irreversibles ya que la diferencia entre los potenciales de oxidación y reducción es mucho mayor de $59/n$ mV, para la primera cupla. Adicionalmente, se puede apreciar que los valores de carga asociados con cada proceso son diferentes. Para que un proceso sea reversible, los valores de las cargas asociadas a los picos de oxidación y reducción deben ser iguales y la diferencia de los potenciales de picos anódicos y catódicos menores o iguales a $59/n$ mV.

Las figuras 4 y 5 muestran el análisis del primer pico de oxidación de los voltagramas de la figura 6, siguiendo los criterios

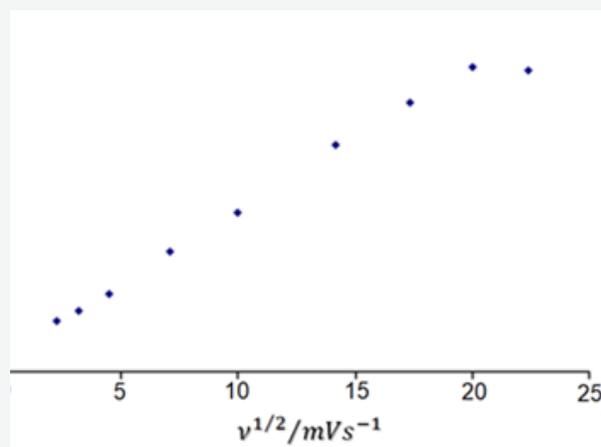


Figura 4. Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ para la respuesta voltamétrica de la figura 3

acoplada en el sistema bajo estudio, por lo tanto, ese proceso no corresponde a una transferencia electrónica pura controlada por difusión. Al hacer la respuesta gráfica independiente de la velocidad de barrido (figura 5) se puede apreciar que en las etapas iniciales del mecanismo hay involucrada una transferencia electrónica (zona independiente de la velocidad en el gráfico) y posteriormente ocurre una reacción

química acoplada (zona de aumento de la respuesta), lo cual nos indicó que en las etapas iniciales del mecanismo de oxidación del monómero el proceso corresponde a una transferencia electrónica seguida de al menos una reacción química. Este tipo de proceso es llamado EQ.

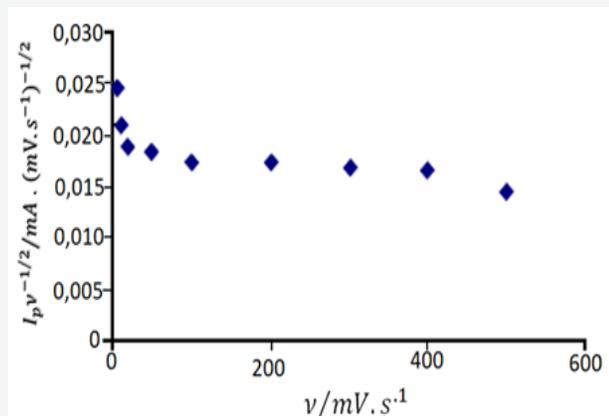


Figura 5. Gráfico de $I_p/v^{1/2}$ vs v para la respuesta voltamétrica de la figura 3

En la Figura 6, se muestra la superposición de las respuestas voltamétricas para las diferentes concentraciones evaluadas, a la velocidad de barrido de 200 mV/s; en el gráfico podemos apreciar que a mayores concentraciones mayores valores de corriente (I_p), lo que concuerda con la ecuación de Randles-Seckvic.

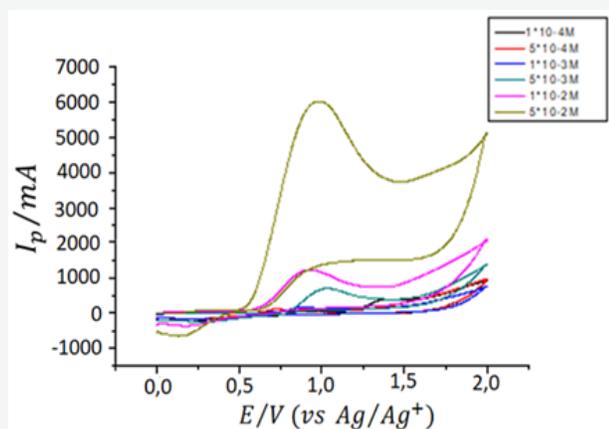


Figura 6.- superposición de las voltametrías para las diferentes concentraciones de 2-hexadeciloxianilina en diclorometano, sobre platino con una velocidad de barrido $v=200$ mV/s.

Al comparar la respuesta voltamétrica de barridos repetitivos de la

2-hexadeciloxianilina de 10^{-3} M, con la respuesta reportada¹⁵⁻¹⁷ para la anilina, se puede establecer ciertas similitudes entre el comportamiento de formación de la polianilina y el depósito de color verde que se genera en estas experiencias.

Es conocido que durante el crecimiento voltamétrico de la polianilina se observa una cupla a potenciales cercanos a 0,40 V, atribuible a la formación de diradicales catiónicos. En nuestro caso, los voltagramas para los ciclos posteriores al primero (figura 7) muestran picos de oxidación y reducción diferentes a éste. La señal o pico A, aproximadamente a 0,70 V, creemos corresponde a la iniciación de la oxidación del monómero, donde la especie formada corresponde al radical-catión del monómero; este pico, a medida que se realizan los barridos repetitivos, disminuye haciéndose menos perceptible.

La señal u onda B en 1,70 V se atribuye a la formación de un diradical catión el cual logra reaccionar con las otras especies monoméricas que se encuentran en el medio, mostrando posteriormente los picos D y E como respuesta de la película que está creciendo en la superficie del electrodo. Ambos picos (D y E) pueden ser atribuidos a un posible radical y diradical catión de la nueva especie que se está generando.

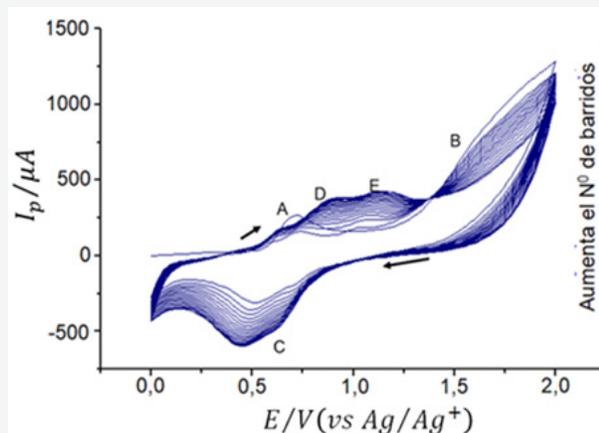


Figura 7.- Respuesta voltamétrica, sobre platino para una solución de 2-hexadeciloxianilina 1×10^{-3} M, en CH_2Cl_2 / TFBTBA, a $v=200$ mV/s, 19 ciclos.

La realización de mayor número de ciclos, continúa mostrando un incremento de manera lenta en los valores de corriente,

pero la forma y potenciales de los mismos no varía. Esto nos sugiere que el grosor de la película sigue aumentando y conserva su propiedad conductora.

Para verificar que las señales de oxidación y reducción obtenidas en las experiencias anteriores se deben al crecimiento del depósito que se aprecia a simple vista luego de la finalización de los ciclos, se realizó una evaluación de la respuesta voltamétrica del electrodo modificado con el depósito. Para esta experiencia se utilizó el mismo medio electrolítico empleado en su electrosíntesis, pero en ausencia del monómero, así se

pudo evaluar el comportamiento redox del material depositado, es decir la respuesta del sistema luego del dopaje.

Fotografía y microscopía electrónica:

En la figura 9, se puede apreciar la fotografía tomada a la superficie electrodica que está modificada con el depósito obtenido en condiciones potencioestáticas. Se puede apreciar que el depósito es visiblemente homogéneo, su morfología muestra una capa semejante a un plástico, el cual puede removerse del electrodo sin perder su propiedad mecánica.

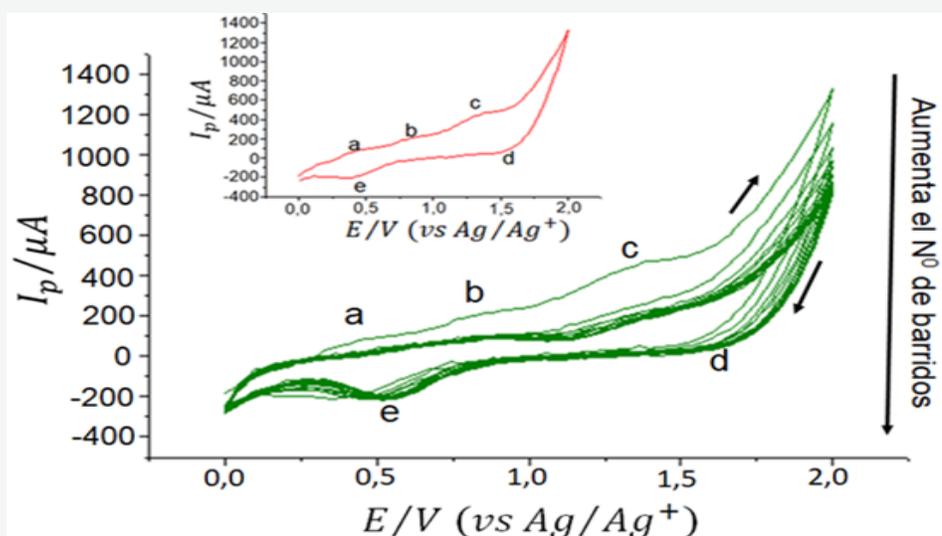


Figura 8.-Respuesta voltamétrica del material depositado sobre la superficie del electrodo de platino en el medio electrolítico $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFBTBA}$ (dopaje). Inserto se encuentra el primer ciclo.

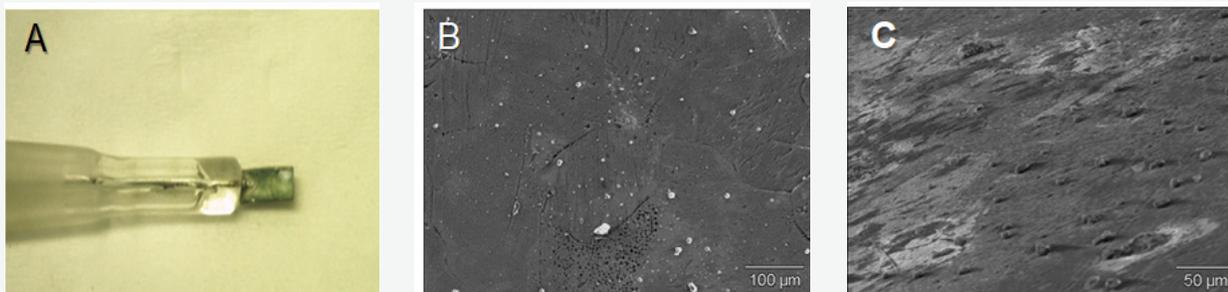


Figura 9: Microfotografías de la superficie del electrodo de platino modificado con la película, luego de la aplicación de un pulso de potencial de 1,3 V en un tiempo de 1800 s. (A) Fotografía del electrodo, (B) microfotografía a 100 μm , (C) microfotografía a 50 μm ,

Se tomaron microfotografías de barrido electrónico de la superficie del electrodo de platino modificado con la película, luego de la aplicación durante 1800 s de un pulso de potencial de 1,3 V Vs Ag/Ag^+ . En la figura 9, se puede apreciar la

superficie del material electrodepositado con diferentes acercamientos. Se puede ver que la película es bastante compacta y homogénea; a 100 μm se observa un buen recubrimiento de la superficie de platino (A), a un mayor acercamiento (B) se continúa

observando una superficie homogénea del recubrimiento; cuando se realiza la toma de la microfotografía sobre una zona en la que aparentemente hay pequeños agujeros, podemos apreciar que la forma de los mismos es romboide y con espaciamentos semejantes entre los mismos (C).

Con las microfotografías tomadas podemos decir que el material se deposita aparentemente en forma de capas, como ocurre con otros polímeros conductores^{18,19}; sin embargo, el crecimiento de esta película corresponde con la morfología de polímeros conductores como el polipirrol y la poli(anilina)²⁰, aunque esta última dependiendo de la concentración, el tiempo de electrodeposición y velocidad de barrido, puede crecer de manera microfibrilar o presentar un crecimiento uniforme y homogéneo de la película.

Evaluación del electrodo de platino modificado con la película electrodepositada, en el sistema Fe(II)/Fe(III)

Posterior a la evaluación voltamétrica del monómero, se realizó una evaluación del comportamiento de un electrodo de platino modificado con un depósito del compuesto, el cual se obtuvo a partir de 70 ciclos voltamétricos repetitivos en el sistema monómero/electrolito de soporte. Se registró la respuesta voltamétrica de una solución 0,01 M de ferrocianuro de potasio en agua de conductividad y KCl 0,1 M como electrolito de soporte. La figura 10 muestra las respuestas obtenidas en presencia y ausencia del depósito.

En la ventana de potencial evaluada se puede observar la definición de los picos de oxidación y reducción de la cupla Fe(II)/Fe(III). En presencia del depósito se aprecian menores valores de corrientes tanto anódicas como catódicas, sin embargo, los valores de potencial de la cupla para el electrodo modificado son muy cercanos a los valores de potencial del electrodo de platino (0,35 V para el barrido anódico y 0,17 V para el barrido catódico del electrodo modificado, mientras que para el electrodo de platino es de 0,30 V para el barrido

anódico y 0,15 V para el barrido catódico). Lo que lleva a pensar solo dos opciones o el material depositado presenta propiedades conductoras, y actividad catalítica similar al platino o esta respuesta voltamétrica es producto del electrodo de platino.

Ya que el material electrodepositado mantiene una apariencia muy uniforme sobre la superficie del electrodo de platino, pero como ya se ha demostrado esta película presenta una serie de huecos en su superficie que pudiesen estar presentando respuesta electroquímica del electrodo de platino y no de la película electrodepositada, dado a este hecho pensamos que los valores de corriente sean aproximadamente 40% inferiores en el electrodo modificado (10,13 mA) que sobre platino sin depósito (16,41 mA), ya que el depósito pudiese estar bloqueando al electrodo de platino; aun así esto no descarta que este material electrosintetizado, sea conductor, tal y como también se demostró en las voltametrías cíclicas repetitivas, las cuales mostraban que los niveles de corriente se veían incrementado a medida que el número de ciclos aumentaba, esto permite inferir que, lógicamente, el material electrosintetizado tiene propiedades conductoras.

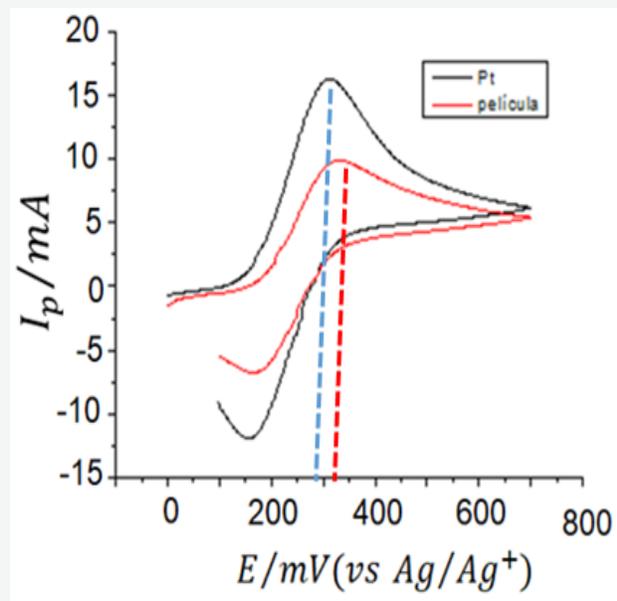


Figura 10.- Respuestas voltamétricas: Solución acuosa 1×10^{-2} M en ferrocianuro de potasio y 0,1M en KCl; sobre electrodos de platino y platino modificado con la película. $v = 100$ mV/s.

Conclusiones

- El proceso redox de la 2-hexadeciloxianilina, es irreversible y muestra Epa que se desplaza desde 0,75 V hasta 0,87 V dependiendo de la velocidad del barrido de potencial. También muestra Epc que va desde 0,75 V hasta 0,5 V.
- Es posible realizar la electrooxidación de 2-hexadeciloxianilina sobre electrodo de platino, generándose sobre la superficie un compuesto de color verde, de apariencia homogénea, dicho compuesto presenta propiedades conductoras y de acumulador de carga, al menos durante la escala de tiempo de los experimentos realizados.
- De las respuestas voltamétricas, se determinó que en las etapas iniciales del mecanismo de reacción están involucradas una transferencia electrónica y al menos una reacción química acoplada, lo cual coincide con las primeras etapas de los mecanismos que se han propuesto para la polimerización de metoxibencenos²¹⁻²⁸.
- Se logró la formación de un depósito de color verde sobre la superficie del electrodo de trabajo, mediante la realización de voltametrías repetitivas a 200 mV/s en soluciones 0,001 M de 2-hexadeciloxianilina.
- Se logró la formación del depósito en la superficie del electrodo, aplicando un potencial constante de 1,3V Vs Ag/Ag⁺ en soluciones 0.01 M de 2-hexadeciloxianilina, obteniéndose una película de apariencia bastante homogénea.
- La evaluación del comportamiento del sistema Fe(II)/Fe(III) mediante el uso de un electrodo de trabajo de platino modificado con un depósito homogéneo del material, mostró valores de potencial redox muy cercanos a los del platino y valores de corrientes 40% inferiores al electrodo sin modificar, indicando que posiblemente el nuevo electrodo modificado es menos conductor que el electrodo de platino.

Referencias

- 1- Lárez C. 2001. Breve Introducción a los Polímeros. Universidad de los Andes. Mérida.
- 2.- Platé N, Shibaev V. 1993 Comb-Like Polymers. Structure and properties.
- 3.- Shirakawa H, Louis E, MacDiarmid AG. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivates of polyacetylene, (CH)_x. Chem. Soc. Chem. Com. 578-580.
- 4.- Mikahel M, Padias A. 1997. N-alkylation and N-acylation of polyaniline and its effect on solubility and electrical conductivity Polymers chemicals. 35.1673-1679.
- 5.- Raffa K, Leung A. 2003. Microelectrochemical Enzyme Transistor Based on an N-Alkylated Poly(Aniline) and Its Application to Determine Hydrogen Peroxide at Neutral pH. Analytica. Chem. 75. 4983-4987.
- 6.- Norby T. 1999. "Solid State Protonic Conductors - Principles, Properties, Progress, and Prospects". Solid State Ionics. 125. 1-11.
- 7.- Norby T, Larring Y. 2000. Mixed hydrogen ion - electron conductors for hydrogen permeable membranes. Solid State Ionics. 48. 136-139.
8. Bluma G, Amorim G. 2005. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber.

Synthetic Metals. 1-8.

- 9.- Pinho M, Gorelova M. 1999. Electroconducting composites based on polyaniline and monomer-swollen polychloroprene. *J. Appl. Polymer. Sci.* 71. 2329-2334.
- 10.- Dispenza C, Lo Presti C, Belfiore C. 2006. Electrically conductive hidrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone). *Polymer.* 47. 961-971.
- 11.- Pron A, Rannou P. 2002. Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Prog Polym. Sci.* 135-90.
- 12.- Falcou A, Hourquebie P, Marsacq D. 2005. A new chemical polymerization process for substitute anilines application to the synthesis of poly (N-alkyl anilines) and poly (O-alkyl anilines) and comparison of their respective properties. *Synthetic Metals.* 1-8.
- 13.- Ortiz R, Hernandez Y, Weinhold E. 2001. E de la 2,4-dimetoxianilina sobre acero inoxidable. *Rev.Téc.Ing.Univ.Zulia.* 24. 3: 217-223.
- 14.- Bard A, Faulkner L. 1980. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons, New York.
- 15.- Yang H, Bard A. 1992. The application of fast-scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in an aqueous solution. *Journal electroanalytical chemistry.* 339. 423-449.
- 16.- Genis E, Tsintavis C. 1985. Redox mechanism and electrochemical behavior of polyaniline deposits. *Journal electroanalytical chem.* 195.109-128.
- 17.- Acosta J. 1981. *Fundamentos de Electrónica.* Alhambra. Madrid-España.
- 18.- Márquez OP, Márquez J. 1992. Polymers in electrochemistry and electropolymerization. *Trends in Electrochemistry.* 1. 287-301.
- 19.- Chiang C, MacDiarmid A. 1986. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic metals* 13. 193-205.
- 20.- Ayesterán G, Millan E. 2003. Síntesis y estudio electroquímico de la polianilina en presencia del poliácido itacónico. (Tesis de Lic.) Universidad de los Andes. Mérida.
- 21.- Martínez Y., Hernández R., M. Kalaji, j. Márquez, OP Márquez 1998. Electrosynthesis and characterization of poly (1,3-dimethoxybenzene), *Synthetic Metals*, 93,9-15
- 22.- Y. Martínez, R. Hernandez, M. Kalaji, O.P. Márquez, J. Marquez (2004). SNIFTIRS studies of the electrochemical oxidation of 1,3-dimethoxybenzene on platinum in acetonitrile/tetrabutylammonium electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563 (1), 145-152.
- 23.- Stilwell, DE. 1998 *Electrochemistry of Conductive Polymers.* *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (9), 2254-262
- 24.- Laguna A. 2004. Electrosíntesis de un polímero discótico: poli (decahexadexoxi) veratrol. (Tesis de Lic.) Universidad de Los Andes. Mérida.

- 25.- Borrás C., Weinhold, E. Cabrera, W., Márquez, O.P. Márquez, J., Lezna R.O.1997. Mechanistic Aspects of the Electrochemical Formation of Polyveratrole. Journal of The Electrochemical Society, 144 (11), 3871-3878.
26. Weinhold E. 1999. tesis doctoral: Electrosíntesis de Poliveratrol. Universidad de Los Andes. Mérida. 94-105.
- 27.- Weinhold, E.; Márquez, ÓP.; Márquez, J. 2007. Veratrole anodic oxidation in presence of perchlorate. Avances en Química, 2 (1), 2007, 9-14.
- 28.- J. Márquez, OP. Márquez 2007. Síntesis electroquímica y propiedades de polimetoxibenceno Rev. LatinAm. Metal. Mater.27 (1) 3-12.

APLICACIÓN DEL MÉTODO TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS PARA DETERMINAR LA ACIDEZ TOTAL EN CATALIZADORES DE LAS UNIDADES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO PROVENIENTES DEL SISTEMA DE REFINACIÓN VENEZOLANO

APPLICATION OF POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD TO DETERMINE THE TOTAL ACIDITY OF FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING CATALYSTS FROM THE VENEZUELAN REFINING SYSTEM.

Zogehil Puentes D.¹, Reyna Z. Chaive T.², Aleixandre Chirinos D.³, Angel B. Rivas H.², Erich E. Salazar C.².

INTEVEP S.A. 1Laboratorio de conversión catalítica de destilados, Gerencia de Refinación. 2Laboratorio de tamices moleculares, Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización. 3Laboratorio de nitrógeno y titulaciones, Gerencia de Soporte Tecnológico. Los Teques, 1201, Miranda - Venezuela.
Email: puentesz@pdvsa.com

Recibido: 05-01-2022

Aceptado: 06-02-2022

RESUMEN

El método de titulaciones potenciométricas es usado como una alternativa a los métodos convencionales de análisis para la determinación de la acidez total de catalizadores de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (CAT-A, CAT-B y CAT-C) provenientes del Sistema de Refinación Venezolano. El método permitió explicar el comportamiento catalítico mostrado durante su evaluación de desempeño, donde la cantidad de coque generada está relacionada directamente con el aumento de la acidez, lo que sugiere que están ocurriendo reacciones de craqueo sucesivo o sobrecraqueo, que dependiendo de la configuración de la unidad puede o no ser favorable. El orden de acidez mostrado es CAT-A < CAT-B < CAT-C. Los catalizadores evaluados pueden ser jerarquizados, de acuerdo a su tendencia a formación de coque, de la siguiente manera: CAT-C > CAT-B > CAT-A.

Palabras Claves: Titulaciones potenciométricas, catalizadores de FCC, sitios ácidos, craqueo catalítico.

ABSTRACT

The potentiometric titrations method has been used as an alternative to determine the total acidity of the catalysts: CAT-A, CAT-B, and CAT-C (Fluidized Catalytic Cracking (FCC) catalyst from Venezuelan Refining System). The method allows understanding the catalytic performance and its relationship with the acidity. The amount of coke generated in the FCC unit is directly related to an increasing in the catalyst acidity, suggesting that successive cracking or overcracking reactions takes place. The acidity order found for the catalysts is CAT-A < CAT-B < CAT-C. Therefore, a coke formation trend (CAT-C > CAT-B > CAT-A) can be predicted to occur according to the reported acidity trend.

Keywords: Potentiometric titrations, FCC catalysts, acid sites, catalytic cracking.

Zogehil Puentes: . Msc. en Electroquímica Fundamental y Aplicada ULA. Licenciatura en Química ULA (Mérida, Venezuela), profesional I&D principal de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización del Instituto Venezolano del Petróleo (INTEVEP, Los Teques, Venezuela), pericias: Catálisis y Electroquímica, email: puentesz@pdvsa.com. **Reyna Z. Chaive:** Msc. en Química UCV. Licenciatura en Química UCV (Caracas, Venezuela), profesional I&D asociado de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización del Instituto Venezolano del Petróleo, (INTEVEP, Los Teques, Venezuela), pericia: Catálisis, email: chaiver@pdvsa.com. **Aleixandre Chirinos:** Licenciado en Química UCV (Caracas, Venezuela), profesional I&D asociado de la Gerencia de Soporte Tecnológico del Instituto Venezolano del Petróleo, (INTEVEP, Los Teques, Venezuela), pericia: Evaluación de crudos, email: chirinosaar@pdvsa.com

Introducción

En la industria de refinación del petróleo uno de los principales procesos es el craqueo catalítico fluidizado (FCC por sus siglas en inglés), proceso que consiste en la ruptura de cadenas de hidrocarburos mediante el uso de un catalizador. Los catalizadores para el proceso de FCC son polvos finos y porosos compuestos principalmente por una mezcla de: zeolita Y, una matriz y un aglomerante (binder), con sitios ácidos activos, los cuales inician las reacciones de craqueo que causan la ruptura de los enlaces, disminuyendo el tamaño de las moléculas de hidrocarburo que son alimentadas, a saber: gasóleo de vacío / gasóleo de vacío hidrocraqueado (VGO/HVGO, por sus siglas en inglés) y residuo atmosférico a la unidad de FCC.¹

Durante este proceso una fracción de esta alimentación es convertida en coque que reversible o irreversiblemente desactivan sitios ácidos, bien sea por bloqueo de los poros, envenenamiento o ambos, resultando en una pérdida de la actividad catalítica.

Por lo tanto. Realizar una caracterización fisicoquímica de los catalizadores es fundamental para explicar y prever algunas de sus principales propiedades como: la actividad, la selectividad y la estabilidad. Para la determinación del tipo de los centros ácidos se han desarrollado métodos químicos y físicos. Las principales características son: naturaleza, fuerza y densidad de los centros ácidos. Con respecto a la naturaleza existen dos tipos de centros ácidos: centros de Brönsted (donadores de electrones) y centros Lewis (aceptores de electrones). Los métodos convencionales de caracterización de la acidez son: i) Método de titulación, ii) Espectroscopia de infrarrojo, iii) Adsorción de bases (en general, piridina) seguida por espectroscopia de infrarrojo, iv) Desorción a temperatura programada de amoníaco, v) Métodos colorimétricos y vi) Reacciones químicas con moléculas modelo, entre otros.^{2,3}

En este trabajo para la caracterización de la acidez total de tres catalizadores comerciales de las unidades de craqueo catalítico identificados como CAT -A, CAT

-B y CAT-C provenientes del Sistema de Refinación Venezolano, se emplea un método alternativo llamado titulación potenciométrica.⁴⁻¹⁰

El método permite determinar la acidez global o total de forma práctica, económica y sencilla en un tiempo menor a los métodos convencionales, con solo contar con un medidor de pH que con un simple cambio de modalidad puede realizar medidas potenciométricas. Posteriormente, estas mediciones pueden ser correlacionadas con la formación de coque en la superficie de los catalizadores, para así entender el comportamiento que presentan estos sólidos catalíticos durante la evaluación de su actividad catalítica.^{9,11,12}

Metodología experimental

Titulaciones potenciométricas

Para llevar a cabo la determinación de sitios ácidos totales se utilizó el método de titulación potenciométrica usando una celda electroquímica que consta de un electrodo de trabajo de vidrio marca Metrohm y un electrodo de referencia de Ag/AgCl acoplado a un titulador automático Metrohm, modelo 785 DMP Titrino, con un agitador Metrohm modelo 728. La estabilidad del potencial del electrodo de referencia se mide rutinariamente versus un electrodo normal de hidrógeno. Se seleccionaron tres catalizadores de FCC denominados CAT-A, CAT-B y CAT-C, a los cuales se les eliminó el agua fisisorbida a 120^oC por un tiempo de 1 hora^{13,14}, luego se pesó aproximadamente 0,10 – 0,15 gramos de cada muestra y se colocaron en las celdas electroquímicas respectivas.^{9,12}

Se agregó 50 mL de acetonitrilo y se agitó vigorosamente para formar un slurry durante 10 min; el titulante empleado es una solución 0,025N de n-butilamina (n-BTA) en acetonitrilo. La neutralización de los sitios ácidos se realiza adicionando 0,2 mL del titulante y tomando las medidas cada 2 minutos. Se adiciona la solución titulante hasta observar que las lecturas permanecen constantes. El tiempo total de análisis es de 6 horas. Es de resaltar que no se utilizó agua

y otro agente inorgánico como el hidróxido de sodio (NaOH) para la determinación de la acidez con esta metodología debido a que en estos medios normalmente ocurren reacciones de extracción de silicio, es decir, el catalizador cambia sus propiedades físicas y químicas y las mediciones de acidez no serán las correctas.¹⁵

En la Figura 1 se muestra el sistema experimental utilizado.



Figura 1. Sistema de titulaciones potenciométricas.

Determinación del contenido de carbono

Para la determinación del contenido de carbono, se usó un analizador elemental por combustión marca LECO, modelo CS-600, que emplea aceleradores de combustión (iron chip y lecocel II). En el portamuestra se colocan 0,1-0,2 g de muestra con 1g de cada uno de los aceleradores y se coloca en contacto con una corriente de oxígeno de 10-12 L/min a una temperatura de 600°C para producir CO₂ a partir del carbono depositado en el sólido. Estas especies son detectadas y cuantificadas por medio de un detector de infrarrojo. El valor del carbono obtenido se relaciona con la masa de la carga para obtener el porcentaje (%) de coque presente.¹⁶

Resultados y discusión

Basados en la metodología experimental, a continuación, se presentan los resultados, mostrando el comportamiento de las medidas de las titulaciones potenciométricas de cada catalizador para la determinación de su acidez total.

En la Figura 2 se observan los resultados de las titulaciones potenciométricas de los tres catalizadores de craqueo catalítico: CAT-A, CAT-B y CAT-C, donde se observa la disminución del potencial en función de la adición de agente titulante. Algunos autores^{9,11,17} establecen intervalos para el tipo de sitio ácido de sólidos en función de los valores de potencial medido. En la Tabla 1 se resumen los cuatro (4) tipos de sitios ácidos para los dos electrodos de referencia frecuentemente más utilizados, empleando un electrodo de trabajo de vidrio.

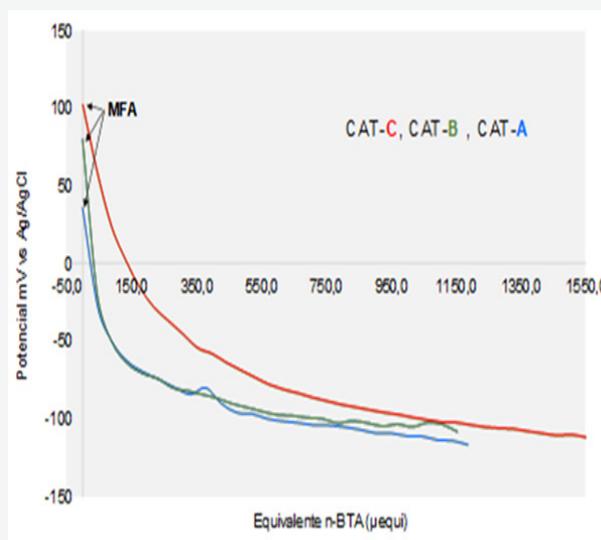


Figura 2. Titulación potenciométrica de los catalizadores de craqueo catalítico provenientes de las unidades del sistema de refinación venezolana CAT-A, CAT-B y CAT-C.

Tabla 1. Tipo de sitios ácidos en función del potencial medido.^{9, 11, 17}

Tipo de sitio ácido	E (mV) vs Calomel saturado	E (mV) vs Ag/AgCl (KCl saturado)
Muy fuerte	>100	>145
Fuerte	0 < E < 100	45 < E < 145
Débil	-100 < E < 0	-55 < E < 45
Muy Débil	< -100	< -55

La primera medida obtenida con el potenciómetro corresponde a la máxima fuerza ácida (MFA) de la muestra. Se puede observar para la serie estudiada que el catalizador C presenta una mayor MFA respecto a CAT-A y CAT-B.

Las distribuciones ácidas obtenidas para cada una de las muestras se presentan en

la Tabla 2, donde se puede apreciar que sólo los catalizadores B y C poseen sitios ácidos fuertes, siendo este último (CAT-C) el sólido que presenta aproximadamente 3 veces más sitios ácidos fuertes respecto al CAT-B. De igual forma, el CAT-C presenta el mayor número de sitios débiles y muy débiles (valores de potencial negativos) respecto a los sólidos estudiados, incluso el número total de sitios ácidos supera significativamente a los CAT-A y CAT-B, como se observa en las Figura 2 y Tabla 2 respectivamente.

Tabla 2. Tipos de sitios ácidos de los catalizadores CAT-A, CAT-B, CAT-C

Tipos de sitios ácidos	CAT-A	CAT-B	CAT-C
Masa (g±0,0001)	0,1060	0,1081	0,1129
Número total de sitios ácidos (µeq/g cat)	760	1028	1694
Muy fuertes	0	0	0
Fuertes	0	15	62
Débil	107	93	299
Muy débil	653	920	1333

Aunque en el proceso de FCC la acidez juega un rol importante, la interacción de las moléculas de hidrocarburos con la superficie del sólido también lo es, una mayor densidad de sitios ácidos podría conducir a la formación de coque y a su vez a la desactivación más rápida del catalizador.

Para determinar la cantidad de coque formado en la superficie del sólido se determina el porcentaje de coque en los sólidos luego de una evaluación catalítica con una carga o alimentación estándar y a una relación catalizador/carga (Cat/Oil) de 4. Se establece que el CAT-C posee el mayor porcentaje de coque, y que la tendencia a la retención de coque sigue el mismo comportamiento respecto a la acidez de los sólidos (Figura 3). La producción de coque es importante dentro del balance energético de las unidades de craqueo catalítico pues permiten: i) Calentar la alimentación a la temperatura de reacción, ii) Proveer energía al sistema ya que la reacción de craqueo catalítico es endotérmica, iii) Calentar el aire de combustión, iv) Permite mantener la temperatura del regenerador, v) Proveer el calor perdido en el reactor/regenerador y vi) Calentar el vapor a la salida del

regenerador. Sin embargo, un aumento en el coque adsorbido en el catalizador puede afectar el calor de combustión, aumentando la temperatura del regenerador comprometiendo la metalurgia de las unidades cuando este excede los valores de diseño de la misma.¹⁸

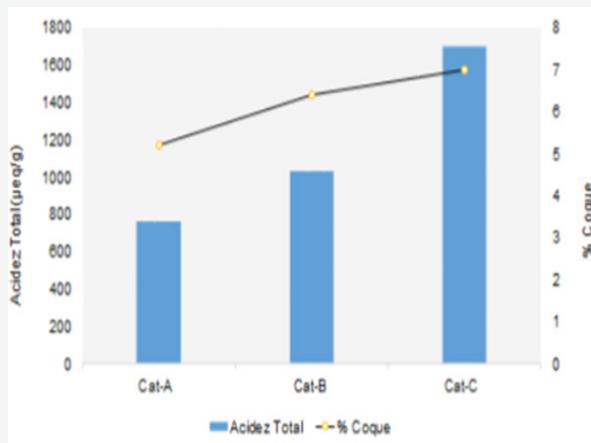


Figura 3. Acidez total y cantidad de coque generado durante la evaluación de desempeño de los catalizadores de craqueo catalítico provenientes de las unidades del Sistema de Refinación Venezolano: CAT-A, CAT-B y CAT-C.

Por tanto, los catalizadores evaluados pueden ser jerarquizados, de acuerdo a su tendencia a formación de coque, de la siguiente manera:

CAT-C > CAT-B > CAT-A

La medida de acidez en catalizadores de FCC, como se ha mencionado, es importante en las reacciones de craqueo catalítico en cuanto a la interacción del hidrocarburo sobre la superficie del catalizador pues debe existir un proceso de adsorción-desorción reversible que permita la interacción del reactante con el sitio activo y la liberación deseada de los productos de reacción para así disminuir la oclusión y formación de coque en los poros del catalizador, evitando así la desactivación y por ende una menor conversión.¹⁹

En este trabajo también se muestra un estudio de despojabilidad con nitrógeno que simula la capacidad de desorción de los productos y carga sin reaccionar de la superficie del catalizador en el tiempo, una vez que ha concluido el proceso reactivo

de craqueo a la relación catalizador/carga deseada. Para ello se evalúa la cantidad de coque presente en el catalizador gastado una vez concluida la reacción, en función del tiempo de despojamiento (Figura 4).

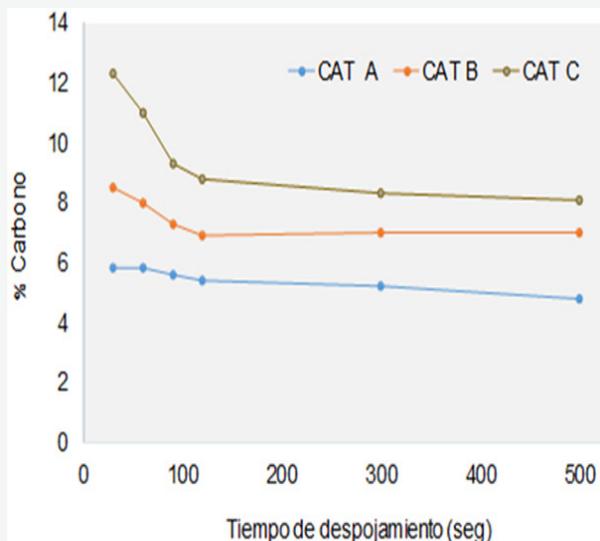


Figura 4. Estudio de despojabilidad durante la evaluación de desempeño de los catalizadores de craqueo catalítico provenientes de las unidades del sistema de refinación venezolano: CAT-A, CAT-B y CAT-C.

El contenido de coque en el catalizador sería indicativo de la cantidad de hidrocarburo remanente en el catalizador luego del proceso de despojamiento en la unidad comercial. Los catalizadores alcanzan un contenido de coque aproximadamente constante. La rapidez (cantidad de

hidrocarburos retirada por unidad de tiempo) con que se alcanza este valor de coque final, indica la facilidad con que se realiza el despojamiento. La capacidad de despojabilidad de cada catalizador será un indicativo de los requerimientos de vapor y tiempos de residencia necesarios durante la etapa de despojamiento en la unidad comercial.

En la Figura 4 se puede observar que el catalizador CAT-C presenta una mayor facilidad para el despojamiento de los hidrocarburos ocluidos, con respecto a los catalizadores CAT-A y el CAT-B (en ese orden), debido a que la rapidez de despojamiento (pendiente de la gráfica) en tiempos de despojamiento cortos (<100 seg) es más pronunciada. Esto significa que requiere tiempos de despojamiento cortos para lograr una disminución significativa la cantidad de hidrocarburos ocluidos (hidrocarburos y coque).

Todos los catalizadores evaluados muestran un comportamiento similar (estable) después de los 120 segundos de despojamiento, sin embargo, la cantidad de coque quimisorbido en el CAT-C no es favorable para algunas unidades de craqueo, ya que se ve comprometida la metalurgia por el aumento de la temperatura en el regenerador. Un control en la acidez de estos catalizadores se haría favorable para su uso en determinadas unidades de FCC.

Conclusión

La técnica de titulación potenciométrica permitió determinar la acidez total para los catalizadores CAT-A, CAT-B y CAT-C, mostrando que los catalizadores tienen diferentes sitios ácidos que varían entre fuertes y débiles. La tendencia en acidez obtenida fue: CAT-C > CAT-B > CAT-A

Los estudios de acidez y los análisis de determinación de coque obtenido muestran que el rendimiento de coque aumenta cuando la acidez se incrementa y esto puede ser o no favorable para el uso de estos catalizadores en las diferentes unidades de craqueo catalítico fluidizado, ya que se ve comprometida la metalurgia por el aumento de la temperatura en el regenerador en las unidades de FCC del Sistema Refinador Venezolano.

Referencias

- 1.- Vogt ETC, Weckhuysen BM. 2007. Fluid Catalytic cracking: recent development on the grand old lady of zeolite catalysis. Chem. Soc. vol. 44, no. 4, 457-509. ISSN 0161-4940.

- 2.- Droguett S. 1983. Elementos de catálisis Heterogénea. Editorial O.E.A. 109
- 3.- Malinowski S, Szczepanska S. 1963 Studies on Solid Catalysts with a Basic Character I. Journal of Catalysis vol. 2, 310–314.
- 4.- Tanabe K. 1971. Solid acids and bases. Their Catalytic Properties. 1st Edition. Academic Press.
- 5.- Goldstein M. 1968. Measurement of acidity of surfaces in experimental methods, in catalytic research, volume I. Anderson, Robert. Academic press.
- 6.- Deeba M, Keith H. 1979. The Measurement of Catalyst Acidity. I. Titration measurements. Journal of catalysis, vol. 60, 417–429.
- 7.- Cid R, Pecchi G. 1985. Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. Applied Catalysis, vol. 14, 15–21.
- 8.- Clark R, Ballou E, Barth R. 1960. The relation of catalyst acidity to the electrode potential recorded in an automatic titration. Analytica Chimica Acta, Vol. 23, 189–195.
- 9.- García R, Robles S. 2008. Determinación de acidez superficial en materiales sólidos mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Revista Enlace Químico, Universidad de Guanajuato, vol. 1, 1–10.
- 10.- Purwaningsih A, Kristanti A, Mardho D, Saraswati D, Putri N, Saputri N, Hartati. 2019. Determination of brønsted acid sites in porous aluminosilicate solid catalysts using volumetric and potentiometric titration method. IOP Conference Series. Earth and Environmental Science; Bristol Vol. 217, Iss. 1. doi:10.1088/1755-1315/217/1/012002
- 11.- García R. 2010. Evaluación de la acidez superficial de óxidos de circonio modificados con tungsteno y molibdeno. Revista Boliviana de Química, vol. 27, pp. 1–6.
- 12.- Rodríguez I, Castillo A, García R, Melo J, Alonzo G, Silva R. 2009. Uso del Caolin activado como soporte de un prototipo de catalizador en la isomerización de n-pentano. Revista Afinidad. Vol. 66. 307-313.
- 13.- Guillén Y, López A, Delgado B, Mora K, Escobar V. 2009. “Control de los parámetros de cristalización en la síntesis de zeolita Ofretita” Actas del XVII Congreso Venezolano de Catálisis, Choroní, Venezuela.
- 14.- Morales-Pacheco P, Domínguez JM, Bucio L, Álvarez F, Sedran U, Falco M. 2011. Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. Catalysis Today. Vol. 166. 25-38.
- 15.- Tao Y, Kanoh H, Abrams L, Kaneko K. 2006. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. Chemical Reviews. 106 (3), 896-910.
- 16.- Galiasso R, Bradas C, García W, Ramírez de Agudelo M, Rodríguez E. 1985. Hidrotratamiento de gasóleos livianos craqueados. Revista Técnica Intevep. Vol. 5 N° 2. 175-188
- 17.- Escobar A. 2011. Obtención de un catalizador ácido derivado de almidón de yuca para la síntesis de ésteres grasos. Universidad del Cauca. Facultad de ciencias naturales, exactas y de la educación. Departamento de Química. Popayán.

- 18.- Cerqueira H, Caeiro G, Costac L, Ribeiroc F. 2008. Deactivation of FCC catalysts. Review. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 292. 1–13.
- 19.- Montgomery J. 1999. Guía para craqueo catalítico fluidizado. Columbia, Maryland:© 1993 W.R Grace & Co.–Conn; parte 3, 215-231.

INMOVILIZACIÓN ORIENTADA DE ANTICUERPOS CONTRA *Brucella spp* EN ELECTRODOS DE ORO MODIFICADOS CON TIOUREA

ORIENTED IMMOBILIZATION OF ANTIBODIES AGAINST *Brucella spp* IN THIOUREA-MODIFIED GOLD ELECTRODES

Pedro Matheus Romero,¹ Pedro Navarro Díaz.²

¹Laboratorio de Análisis Instrumental. Departamento de Análisis y Control.

Facultad de Farmacia y Bioanálisis. ²Laboratorio de Electroquímica.

Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.

Email: prmateus23@gmail.com

Recibido: 07-01-2022

Aceptado: 10-02-2022

RESUMEN

Se realizó la inmovilización del bioreceptor inmunológico (anticuerpo específico contra *Brucella spp*) en la superficie del electrodo modificado mediante la formación de monocapas autoensambladas sobre la superficie de oro, con el fin de realizar la detección de *Brucella spp* en soluciones acuosas contaminadas *in vitro*. Para formar las monocapas orientadas y ordenadas sobre la superficie del metal, se planteó el uso de compuestos anfifílicos con átomos de azufre en uno de sus extremos y grupos aminos en el otro. Al unir los átomos de azufre a la superficie de oro, el extremo con los grupos aminos de la molécula anfifílica queda libre para fijar el fragmento constante (Fc) de los anticuerpos conformados por grupos carboxílicos. De esta forma, se planteó inmovilizar el elemento de reconocimiento mediante la preparación de monocapas autoensambladas de tioles sobre superficies de oro. Esta metodología permite exponer al medio ligandos con afinidad específica (anticuerpos) por un analito particular (antígeno), proporcionando una estructura molecular ordenada bidimensional que se obtiene tras la quimisorción oxidativa de tioles sobre superficies de oro, la cual permitió la inmovilización de los anticuerpos (Ac^+) que interaccionaron con el antígeno. Los resultados obtenidos mediante voltametrías cíclicas (VC), mostraron que una vez establecidos algunos parámetros relacionados con la efectividad de la unión antígeno-anticuerpo (pH, velocidad de barrido y tiempo de incubación del Ac^+), se obtiene una mayor estabilidad en dicha unión.

Palabras Claves: inmunosensores, electrodos modificados, inmovilización orientada, *Brucella spp*, anticuerpo, especificidad, selectividad.

Pedro Matheus Romero: Licenciatura en Química: Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Venezuela. Magister Scientiae (MSC. en Química Aplicada, Mención Electroquímica): Universidad de Los Andes (Venezuela). Doctorado (Dr. en Tendencias Actuales en Química Inorgánica y Avanzada): Universidad Autónoma de Madrid (España). Profesor Titular a Dedicación Exclusiva en la Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Departamento de Análisis y Control. Universidad de Los Andes (ULA), Mérida - Venezuela. Su interés académico está dirigido a: Electroquímica fundamental, Sensores y Biosensores y Análisis Instrumental. **Pedro Navarro Díaz:** Es profesor de la Facultad de Ciencias, departamento de Química de la Universidad de Los Andes (ULA). Obtuvo la licenciatura en Química en la ULA. Obtuvo su doctorado en la Universidad de Lyon, Francia. Su interés en investigación se ha enfocado en electroanalítica, en la preparación de electrodos de pasta de carbón, modificados. Realiza investigación en equilibrios en solución, utilizando técnicas electroquímicas. En el área de ciencias de la salud, realiza estudios de determinación de elementos trazas en muestras clínicas.

ABSTRACT

Immobilization of the immunological bioreceptor (specific antibody against *Brucella* spp) was performed on the surface of the modified electrode by forming self-assembling monolayers on the gold surface, in order to perform the detection of *Brucella* spp in contaminated aqueous solutions in vitro. To form the monolayers oriented and ordered on the metal surface, the use of amphiphilic compounds with sulfur atoms at one end and amino groups at the other one, is proposed. By joining the sulfur atoms to the gold surface, the end with the amino groups of the amphiphilic molecule is free to fix the constant fragment (Fc) of the antibodies made up of carboxylic groups. In this way, it has been proposed to immobilize the recognition element by preparing self-assembled monolayers of thiols on a gold surface. This methodology allows exposing to the medium, ligand with specific affinity (antibodies) for a particular analyte (antigen), providing an ordered two-dimensional molecular structure that is obtained after oxidative chemisorption of thiols on gold surfaces, which allowed the immobilization of antibodies (Ac+) that interacted with the antigen. The results obtained by cyclic voltammetry (CV) showed that some the parameters related to the effectiveness of the antigen-antibody binding have been established (pH, scanning speed and Ac+ incubation time), greater stability is obtained in said binding.

Key words: immunosensors, modified electrodes, targeted immobilization, *Brucella* spp, antibody, specificity, selectivity.

Introducción

Los microorganismos se encuentran presentes inevitablemente en el ambiente y en todo tipo de alimentos y materiales biológicos. Por ello es muy importante su detección temprana para la prevención y control de las enfermedades. Son diversos los agentes patógenos para el ser humano que pueden encontrarse en alimentos, tales como en la leche o en los productos lácteos, tanto químicos como biológicos.

En la mayoría de los alimentos, los más frecuentes son los agentes biológicos, principalmente las bacterias, entre las que se encuentra *Brucella* spp que son bacterias intracelulares, inmóviles y de crecimiento lento. Este microorganismo es el causante de la brucelosis, enfermedad infectocontagiosa de curso crónico que afecta tanto al hombre como a los animales domésticos, la fauna silvestre y los mamíferos marinos.^{1,2}

La brucelosis es una de las infecciones más fáciles de contraer en un laboratorio, aunque las personas que no trabajan con animales o tejidos, se suelen infectar al ingerir productos lácteos no pasteurizados. La detección inmunológica de bacterias, virus, parásitos y toxinas ha demostrado ser más sensible, específica y reproducible, debido en gran parte a la producción de anticuerpos específicos de manera rápida y económica. Debido a la gran competencia de la resistencia bacteriana, se tiene la necesidad de implementar una estrategia que detecte la presencia de *Brucella* spp en soluciones acuosas contaminadas in vitro con técnicas más sensibles y rápidas, cuyos resultados sean utilizados como alarma para la detección de diferentes microorganismos. En este aspecto, el desarrollo de biosensores, específicamente inmunosensores, ha favorecido la detección de diversos microorganismos en el área alimentaria, bioanalítica y medioambiental.³⁻⁵

Por consiguiente, el diseño de inmunosensores se ha basado en una serie de pasos que permitan la detección del microorganismo de interés; estos pasos son: selección y preparación del transductor, selección del bioreceptor

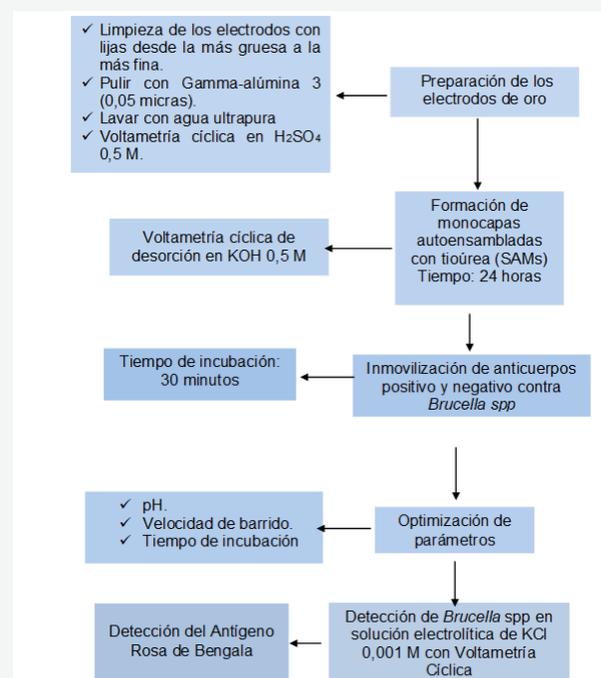
inmunológico (anticuerpo), inmovilización del bioreceptor inmunológico en la superficie del transductor y transducción del evento de bioreconocimiento (unión antígeno-anticuerpo).⁶⁻⁸

Entre las ventajas de los biosensores se destacan: alta sensibilidad, selectividad y reproducibilidad, ampliación de la vida media del dispositivo utilizando materiales estables y resistentes, son de fácil manejo, bajo costo y corto tiempo de análisis, lo que los hace versátiles en el control de procesos, son muy eficientes, fáciles de operar y transportar, automatizables, incorporables en sistemas microscópicos y con su uso se pueden realizar análisis múltiples, además de que los resultados se pueden obtener en tiempo real.⁹

En esta investigación se realizó la inmovilización del bioreceptor inmunológico en la superficie del electrodo modificado con monocapas autoensambladas sobre la superficie de oro, con el fin de realizar la detección de *Brucella* spp en soluciones acuosas contaminadas in vitro.

Desarrollo

El estudio se realizó según el diagrama que se presenta a continuación:



Materiales y Métodos

1. La preparación de las superficies de oro, así como la caracterización y determinación del área efectiva del electrodo y la formación de monocapas autoensambladas de tiourea (SAM/TOU), fueron realizadas según protocolos realizados por Matheus y colaboradores.¹⁰⁻¹³

Una vez que se modificaron los electrodos y antes de medir la respuesta de *Brucella* spp en las soluciones acuosas contaminadas in vitro, se revisaron las condiciones de trabajo con respecto a pH, velocidad de barrido y tiempo de incubación, utilizando para ello el anticuerpo como control positivo (Ac^+) y el antígeno Rosa de Bengala (antígeno Brucelar Amortiguado) del kit MICSA/MÉXICO. Luego de la optimización de los parámetros antes mencionados, se realizaron VC para comprobar la inmovilización del anticuerpo positivo anti-*Brucella* y la posterior detección del antígeno Brucelar Amortiguado.

Para las medidas electroquímicas, se utilizó un celda construida en vidrio que consta de un sólo compartimiento, con una tapa también de vidrio, con tres orificios para introducir los electrodos, y otros dos orificios para la entrada y salida de gases; esta celda está conectada a un cilindro de Nitrógeno y al potenciostato analizador Autolab-USB modelo PGSTAT12/30 conectado a un PC Pentium 4. Como electrodos de trabajo se usaron hilos de oro con 99,99 % de pureza, de 0,50 mm de diámetro y una longitud aproximada de 15 mm e hilos de oro modificados con tiourea 5 mM (Au/SAM/TOU) con las mismas características. Como electrodo auxiliar se utilizó un hilo de platino con 99,9 % de pureza y como electrodo de referencia Ag/AgCl, en solución saturada de KCl 3M. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, presión atmosférica y atmósfera saturada de Nitrógeno.

El material de vidrio fue previamente lavado con solución sulfocrómica (10 gramos de $K_2Cr_2O_7$ disueltos en 90 mL de agua y 360 mL de ácido sulfúrico); debe tenerse extremo cuidado al manipular esta solución. Posteriormente el material fue lavado con

abundante agua destilada y finalmente con agua ultrapura (18 M Ω).

2. Optimización del pH.

Se realizaron VC utilizando electrodos de oro modificados con tiourea 5 mM a diferentes valores de pH. Los electrodos utilizados fueron incubados durante 30 minutos en una solución de 500 μ l de buffer fosfato con 50 μ l de Ac^+ a temperatura ambiente.

3. Optimización de la Velocidad de Barrido.

Con el fin de seleccionar la velocidad de barrido apropiada para observar la respuesta electroquímica de la unión entre la monocapa de tiourea y Ac^+ contra *Brucella* spp, a los electrodos de oro modificados (Au/TOU) se les realizaron VC en KCl 0,001 M siendo estos previamente incubados durante 30 minutos en una solución de 500 μ l de buffer fosfato (a pH 6,42) con 50 μ l de Ac^+ . Estas voltametrías fueron realizadas a velocidades de: 5, 20, 50 y 100 mV/s.

4. Optimización del tiempo de incubación en el anticuerpo positivo (Ac^+) contra *Brucella* spp.

Posterior a la formación de la monocapa de tiourea se procedió a seleccionar el tiempo de incubación de los electrodos de oro modificados en el Ac^+ contra *Brucella* spp. Las VC se realizaron en solución de KCl 0,001 M a ventana de potencial desde 0 a +800 mV vs Ag/AgCl.

5. Inmovilización del Ac^+ contra *Brucella* spp y posterior adición de diferentes volúmenes del Antígeno Rosa de Bengala.

Los electrodos de oro modificados con tiourea fueron incubados durante 30 minutos en una solución de 500 μ l de buffer fosfato (a pH 6,42) conteniendo 200 μ l de Ac^+ .

Seguidamente se agregaron a la solución de KCl 0,001 M presente en la celda, volúmenes del Antígeno Rosa de Bengala (antígeno Brucelar amortiguado) proveniente del kit MICSA / MÉXICO. Estos volúmenes fueron: 20, 40, 80 y 100 μ l.

Resultados

1. Preparación y caracterización electroquímica de los electrodos de oro.

La preparación de los electrodos de oro se llevó a cabo según el procedimiento descrito. En la figura 1, se presenta la VC en H_2SO_4 0,5 M de un electrodo de hilo de oro 11, a 100 mV/s y ventana de potencial desde +0,6 V hasta +1,6 V, donde se observan los picos anódico y catódico del óxido. Estos picos se encuentran próximos a +1,32 V y +0,81 V respectivamente, característicos de una superficie de oro policristalina limpia.

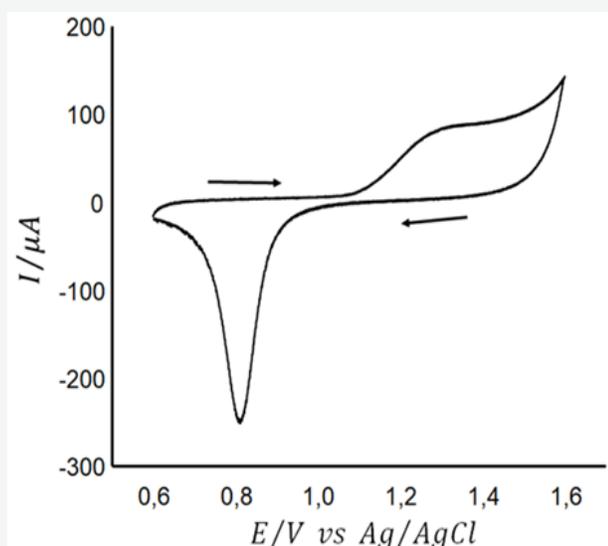


Figura 1. Voltametría cíclica en H_2SO_4 0,5 M de un electrodo de hilo de oro. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

2. Formación de monocapa de tioles (SAMs) y la estabilidad de unión Au/TOU.

Con el fin de comprobar la presencia de la monocapa y la estabilidad de la unión Au/TOU, se incubaron los electrodos de oro en tiourea 5 mM durante 24 horas. En la figura 2 se observan las VC en KOH 0,5 M, a ventana de potencial que va desde -1,2 hasta -0,2 V vs Ag/AgCl a 100 mV/s. En la voltametría (A) se evidencia la desorción reductiva de la monocapa de tiourea a potencial de aproximadamente -0,93 V, observándose una buena definición de la señal, característica del desprendimiento de la monocapa de tiourea sobre el oro. Al realizar cuatro barridos consecutivos

(voltametría B) observamos que la señal a -0,93 V, aún permanece bien definida, aunque como es lógico pensar, con menor intensidad que en el primer barrido. En conclusión, las monocapas de tiourea sobre oro presentan una gran estabilidad y se mantienen incluso cuando los electrodos son sometidos a diferentes ensayos electroquímicos (sucesivas VC). Cuando se realizó la desorción de la monocapa 3 meses después de haber modificado el electrodo, aún se aprecia la señal a -0,93 V con una menor intensidad, confirmando la gran estabilidad que presentan dichas monocapas (experimentos no reportados).

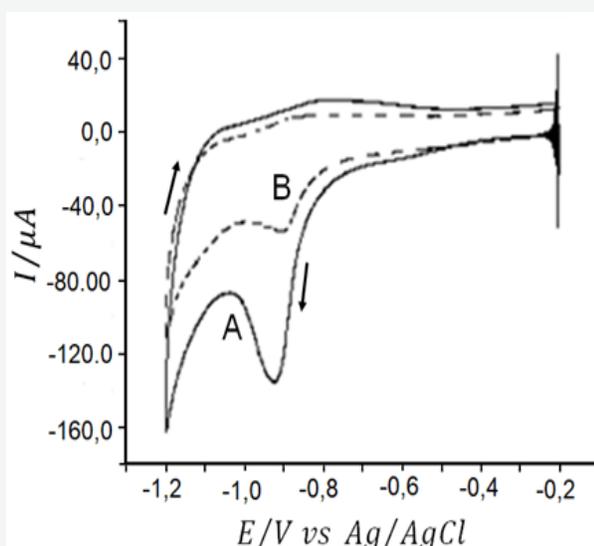


Figura 2. Voltametrías cíclicas de desorción en KOH 0,5 M de un electrodo de hilo de oro modificado con tiourea (Au/TOU). Velocidad de barrido 100 mV/s. (A) primer barrido y (B) cuarto barrido.

Optimización del pH

En la figura 3 se observan las variaciones de la intensidad de corriente con respecto a los diferentes pH en estudio (3,65; 6,42; 7,00 y 9,40), datos obtenidos de las VC realizadas a los electrodos de oro modificados con tiourea 5 mM en solución de KCl 0,001 M, con ventana de potencial entre 0 y +800 mV vs Ag/AgCl, con velocidad de barrido de 100 mV/s. Antes de realizar las VC y por un tiempo de 30 minutos los electrodos fueron incubados en una solución de 500 μl de buffer fosfato con 50 μl de Ac^+ .

El análisis de la VC realizada a pH 6,42

muestra una señal de oxidación a 645 mV correspondiente a la corriente de pico anódica ($I_{pa} = 22,2 \mu A$). Así mismo, se aprecia una señal de reducción a 110 mV que corresponde a la corriente de pico catódica ($I_{pc} = 13,3 \mu A$). A pH 3,65, 7,00 y 9,40 las señales de oxidación y reducción se observan levemente desplazadas a potenciales más positivos con una I_{pa} y un I_{pc} de menor intensidad (gráficas no presentadas).

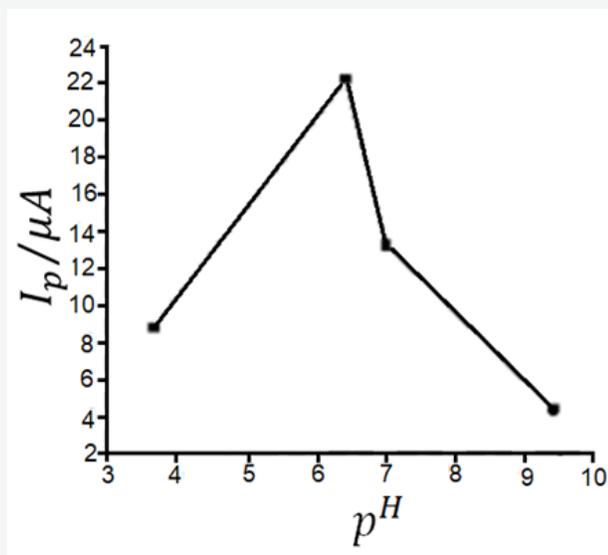


Figura 3. Intensidad de corriente de pico anódica (μA) vs pH en electrodo de Au/TOU incubado durante 30 minutos en Ac^+ .

4. Optimización de la velocidad de barrido.

Con el fin de seleccionar la velocidad de barrido apropiada para que ocurra la respuesta electroquímica de la unión entre la monocapa de tioúrea y Ac^+ contra *Brucella* spp, a los electrodos de oro modificados se les realizaron VC en KCl 0,001 M con ventana de potencial entre 0 y +800 mV vs Ag/AgCl, siendo estos electrodos incubados durante 30 minutos en una solución de 500 μl de buffer fosfato (a pH 6,42) con 50 μl de Ac^+ .

Estas voltametrías fueron realizadas a velocidades de: 5, 20, 50 y 100 mV/s (resultados no presentados) y mostraron que a medida que aumenta la velocidad de barrido, se obtienen corrientes de pico, tanto anódica como catódica, con mayor intensidad y mejor definición. En la figura 4 se observan las variaciones de la intensidad de corriente de pico anódica con respecto a

las diferentes velocidades de barrido.

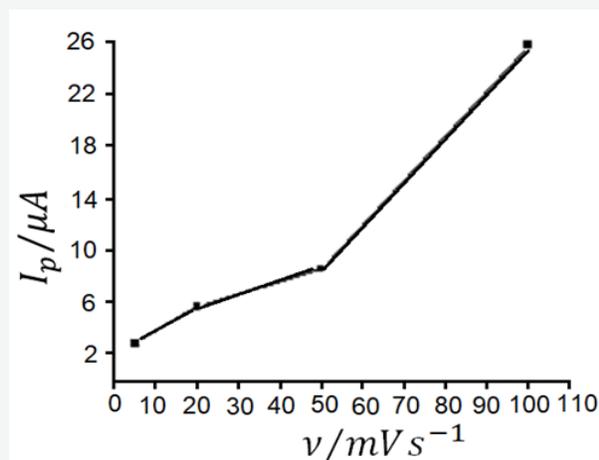


Figura 4. Intensidad de corriente de pico anódica (μA) vs velocidades de barrido, sobre electrodos de oro modificados con TOU incubados durante 30 minutos en Ac^+ a pH 6,42.

5. Optimización del tiempo de incubación de los electrodos de oro modificados con tioúrea en el anticuerpo positivo (Ac^+) contra *Brucella* spp.

Posterior a la formación de la monocapa de tioúrea se procedió a seleccionar el tiempo de incubación de los electrodos de oro modificados en el Ac^+ contra *Brucella* spp. Las VC se realizaron en solución de KCl 0,001 M a ventana de potencial desde 0 a +800 mV vs Ag/AgCl. En la figura 5 se observan las variaciones de la intensidad de corriente con respecto a los diferentes tiempos de incubación en el Ac^+ (datos obtenidos de las VC realizadas).

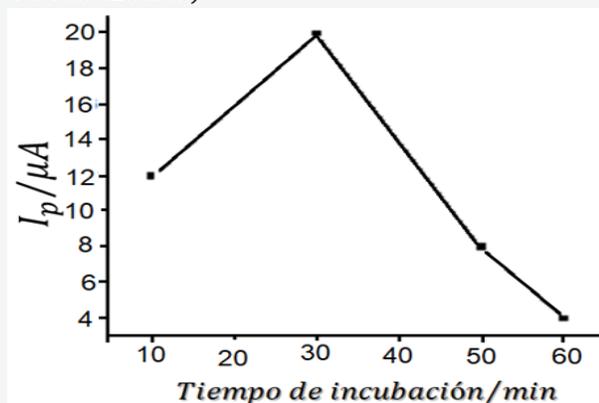


Figura 5. Intensidad de corriente de pico anódica (μA) en función de los diferentes tiempos de incubación (minutos) en Ac^+ para un electrodo Au/TOU a pH 6,42.

6. Inmovilización del Ac⁺ contra Brucella spp y posterior adición de diferentes volúmenes del Antígeno Rosa de Bengala.

Una vez realizada la preparación de los electrodos y su posterior incubación en Ac⁺ durante 30 minutos, se procedió a realizar VC agregando a la solución de KCl 0,001 M diferentes volúmenes del antígeno Rosa de Bengala.

Estas VC se realizaron a ventana de potencial de 0 a +850 mV vs Ag/AgCl y velocidad de barrido de 100 mV/s. En la Tabla 1 se observan los resultados obtenidos en las VC realizadas, donde: (A) con 20 μ l de antígeno Rosa de Bengala, (B) con 40 μ l de antígeno Rosa de Bengala, (C) con 80 μ l de antígeno Rosa de Bengala y (D) con 100 μ l de antígeno Rosa de Bengala.

La figura 6 muestra los resultados obtenidos cuando se representan las corrientes de pico anódicas en función de los volúmenes de antígeno Rosa de Bengala agregados a la solución electrolítica de KCl 0,001 M, en electrodo de Au/TOU incubado durante 30 minutos en Ac⁺ a pH 6,42.

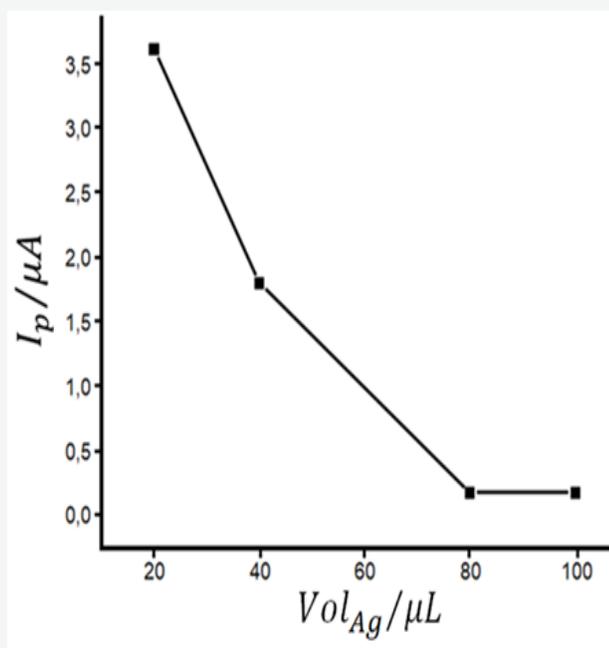


Figura 6. Intensidad de corriente de pico anódica, en función de los diferentes volúmenes del antígeno Rosa de Bengala agregados a la solución electrolítica de KCl 0,001 M, en electrodo de Au/TOU incubado durante 30 minutos en Ac⁺ a pH 6,42.

Discusión

Optimización del pH

Con respecto a lo observado en la figura 3, se puede decir que el pH de 6,42 es el más apropiado para la inmovilización del Ac⁺ dado que se obtiene una mayor intensidad de corriente (22,2 μ A), indicativo de que existe transferencia de e⁻ cuando se realiza la inmovilización del Ac⁺. A pH 3,65, 7,00 y 9,40 se aprecian valores de intensidad de corriente más bajos; 8,8, 13,3 y 4,4 μ A, respectivamente. Esto confirma los resultados obtenidos por diferentes autores en cuanto al valor de pH más apropiado para las condiciones de vida óptima de Brucella spp en diferentes medios^{2,14-16} En este sentido, podríamos decir que a medida que el pH se hace más ácido o más básico, disminuye la posibilidad de unión del Ac⁺ al electrodo modificado.

Optimización de la velocidad de barrido

Los resultados obtenidos en la figura 4 indican que la velocidad de barrido más apropiada es de 100 mV/s., por ser a esta velocidad donde se obtiene la máxima corriente de pico (25,7 μ A), debido a que es importante establecer un compromiso entre una buena definición de la señal y un máximo valor de corriente (resultados obtenidos de las VC).

Cuando se realizaron ensayos a velocidades de barrido superiores a 100 mV/s., no se observaron picos de corriente, lo que indica que probablemente la superficie del electrodo modificado se saturó con el Ac⁺, lo que impidió el transporte de los electrones desde el electrodo al analito.

Optimización del tiempo de incubación de los electrodos de oro modificados con tioúrea en el anticuerpo positivo (Ac⁺) contra Brucella spp.

Los resultados obtenidos indican que cuando el tiempo de incubación alcanza los 30 minutos la corriente de pico anódica (I_{pa}) alcanza 20 μ A, lo que indica la detección y posible inmovilización del Ac⁺, siendo el tiempo mínimo necesario para obtener una

buena definición de la señal de corriente de pico con buena intensidad de corriente. Al hacer la incubación en el Ac⁺ durante 10 minutos, 50 minutos y 1 hora, las corrientes de pico disminuyen.

Al incubar durante 1 hora, pareciera que se alcanza la saturación del medio y comienza a desprenderse parte del Ac⁺ inmovilizado.

Inmovilización del Ac⁺ contra *Brucella spp* y posterior adición de diferentes volúmenes del Antígeno Rosa de Bengala.

Los resultados obtenidos en la tabla 1 muestran que a medida que aumenta el volumen del antígeno en solución, disminuye la corriente de pico anódica (I_{pa}) y el potencial de pico anódico (E_{pa}) se desplaza a valores menos positivos. De igual forma cuando se

analizó la figura 6, se pudo observar que a medida que se aumentan los volúmenes del antígeno Rosa de Bengala agregados a la solución electrolítica, disminuyen los valores de intensidad de corriente hasta llegar a la saturación del electrodo (a partir de los 80 μ l). Por tanto, a medida que ocurre la adsorción del inmunocomplejo en el electrodo de trabajo, este se bloquea impidiendo el flujo de electrones con facilidad, produciendo una disminución en la corriente de pico. Como se pudo observar el volumen mínimo necesario para obtener la corriente de pico más alta fue de 20 μ L. Sería interesante medir las corrientes de pico a volúmenes de Rosa de Bengala menores a 20 μ L y así poder obtener con exactitud el límite de detección y el límite de cuantificación.

Tabla 1. Valores de E_{pa} , I_{pa} , E_{pc} e I_{pc} para cada voltametría cíclica conteniendo diferentes volúmenes del antígeno Rosa de Bengala.

Electrodo	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μ A)	E_{pc} (mV)	I_{pc} (μ A)
A	+583,30	+3,63	+165,58	-9,09
B	+532,76	+1,81	+200,35	-1,81
C	+523,09	+0,18	+200,35	-0,18
D	+326,19	+0,18	+200,35	-0,18

Conclusión

Los estudios de pH, velocidad de barrido y tiempo de incubación del Ac⁺, mostraron que para alcanzar una mayor estabilidad de la unión antígeno-anticuerpo, se debe utilizar un pH de 6,42, una velocidad de barrido de 100 mV/s y un tiempo mínimo de incubación de 30 minutos.

Se encontró que el volumen mínimo necesario del antígeno Rosa de Bengala fue de 20 μ L, ya que con este volumen se obtuvo la corriente de pico más alta. Una vez que se agregó mayor cantidad del antígeno, disminuyen los valores de intensidad de corriente hasta llegar a la saturación del electrodo. Sería interesante medir las corrientes de pico a volúmenes de Rosa de Bengala menores a 20 μ L y así poder obtener con exactitud el límite de detección y el límite de cuantificación.

La voltametría cíclica mostró ser una herramienta muy útil para el diagnóstico de *Brucella spp* ya que se pudo inmovilizar y detectar la presencia del Ac⁺ y comprobar la unión antígeno-anticuerpo.

El tiempo requerido para el análisis de muestras utilizando el biosensor diseñado en

esta investigación (Au/TOU/Ac+) es de aproximadamente 30 minutos, lo que representa una ventaja frente a las técnicas microbiológicas clásicas, donde son necesarias aproximadamente 48 horas.

► Las monocapas de tiourea autoensambladas por quimisorción sobre oro, constituyen una herramienta versátil para la modificación de superficies y continúan siendo un medio ideal para la inmovilización de Ac⁺. Esta monocapa es estable por tiempo prolongado a pesar de someterse a sucesivos ensayos electroquímicos y puede ser utilizada 24 horas después de ser preparada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes y a su Grupo de Investigación por facilitar sus instalaciones y equipos para la realización de este trabajo.

Referencias

- 1.- Prescott L, Harley J, Klein D. 2002. Microbiology. 5ta. Ed. Madrid (España). Editorial McGraw Hill. Pp. 189.
- 2- Cloeckert A, Verger J, Grayon M, Paquet J, Garin B, Foster G. 2001. Classification of *Brucella* spp. isolated from marine mammals by DNA polymorphism at the omp 2 locus. *Microbes Infect.* 3 (9): 729-38.
- 3- Hu R, Luan J, Kharasch E, Singamaneni S, Morrissey J. 2017. Aromatic functionality of target proteins influences monomer selection for creating artificial antibodies on plasmonic biosensors. *ACS Appl. Mater Interfac.* 9 (1): 145-151.
- 4- Xu M, Wang R, Li Y. 2017. Electrochemical biosensors for rapid detection of *Escherichia coli* O157:H7. *Talanta.* 162: 511-522.
- 5- Wang Ch, Kim J, Zhu Y, Yang J, Lee G-H, Lee S et al. 2015. An aptameric graphene nanosensor for label-free detection of small-molecule biomarkers. *Biosens. and Bioelec.* 71:222-229.
- 6- Zacco E. 2006. Diseño de nuevos materiales de afinidad universal. Aplicación en sensores. Grupo de Sensores y Biosensores. Barcelona, España, Departamento de Química, Universidad Autónoma de Barcelona.
- 7- Matheus P, Hernández N, Navarro P, Pacheco E. 2017. Estudio voltamétrico de la inmovilización de anticuerpos anti-*Escherichia coli* ATCC 25922 en electrodos de oro desnudos y modificados con tiourea. *Revista del Instituto Nacional de Higiene "Rafael Rangel"*. 48 (1-2): 51-66.
- 8- Matheus P, Abad J, Navarro P, Belandria O, Hernández N, Fernández VM. 2009. Efecto de la polietilenimina en la actividad catalítica de la peroxidasa de rábano (horseradish peroxidase) inmovilizada en electrodos de oro modificados con monocapas autoensambladas de tioles (SAMs). *Avances en Química.* 4 (1): 37-43.
- 9- Jiménez C, León D. (2009) Biosensores: aplicaciones y perspectivas en el control y calidad de procesos y productos alimenticios. *Vitae.* 16 (1), 144-154.
- 10- Matheus P. 2003. Diseño y preparación de electrodos enzimáticos basados en

interacciones específicas: Desarrollo de estrategias para su estabilización [Tesis Doctoral]. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental. Madrid (España).

- 11- Matheus P, Abad J, Fernández VM. 2007. Modificación de superficies de oro para la inmovilización orientada de peroxidasa de rábano recombinante. *Rev. Técn. Fac. Ing. Univ. Zulia.*; 30 (3): 225-35.
- 12- Matheus P, Abad J, Belandria O, Fernández L, Fernández VM. 2008. Influencia del Estado de Oxidación del ion cobalto en la estabilidad de electrodos modificados con monocapas SAM-TOA-ANTA-Con+-HRP-NHis. *Avances en Química.* 3 (2): 69-77.
- 13- Matheus P, Sánchez J, Navarro P, Pacheco E, Belandria O. 2018. Modificación de Superficies de Oro con tiourea como herramienta para la Inmovilización y Detección de Vitamina K3. *Acta Bioclínica.* 8 (16): 102-122.
- 14- Heidenreich B. 2010. Detection of Brucella in meat with an electrochemical biochip. *Journal of Food Protection.* 73 (11): 20-33.
- 15- Seco P, Verger J, Grayon M, Cloeckeaert A, Marin C, Zygmunt M. 2003. Epitope mapping of the Brucella melitensis BP26 immunogenic protein: usefulness for diagnosis of sheep brucellosis. *Clinical and Diagnostic Laboratory Immunology.* 10 (4): 647-51.
- 16- Valdés Y, Hernández A. 2001. Procedimientos para la detección e identificación de anticuerpos eritrocitarios. *Rev. Cubana Hematol. Inmunol. Hemoter.* 17 (2): 98-107.

LA ELECTROQUIMICA EN LA EVALUACION DE LA CORROSION EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO

ELECTROCHEMISTRY IN THE ASSESSMENT OF CORROSION IN REINFORCED CONCRETE STRUCTURES

Valentina Millano, Miguel Sánchez, Oladis Troconis

Universidad del Zulia, Universidad del Zulia, Zulia-Venezuela

Email: millanov@gmail.com +58 414 6694686

Recibido: 11-01-2022

Aceptado: 15-02-2022

RESUMEN

Las armaduras originalmente se encuentran pasivadas dentro del concreto hasta que se inicia el proceso de corrosión. La acción degradante de los agentes agresivos comienza en la superficie del concreto penetrando progresivamente hacia el interior a medida que incrementa la porosidad, permeabilidad y tensiones internas. A medida que avanza el grado de deterioro produce pérdida de masa y capacidad resistente. Durante el proceso de corrosión en estructuras de concreto reforzado, la zona anódica y la catódica están localizadas en la superficie del acero de refuerzo, mientras que el concreto actúa de electrolito, estableciendo una celda electroquímica. En la evaluación de la velocidad de corrosión se utilizan ensayos naturales, simulados y acelerados. Sin embargo, se prefiere utilizar técnicas electroquímicas de ensayos de corrosión acelerada que permite simular una velocidad de corrosión en breves periodos de tiempo. La medida del potencial eléctrico, ruido electroquímico y tomografía electroquímica se pueden medir espontáneamente. Mientras que resistencia a la polarización lineal, polarización cíclica, voltametría cíclica, Impedancia electroquímica, pulso galvanostático, y otras, requieren aplicar una perturbación eléctrica para conseguir una cantidad de corrosión significativa mediante la formación de iones Fe^{++} , en un tiempo relativamente corto, y así determinar la consecuencia de la corrosión en la armadura.

Palabras Claves: Técnicas electroquímicas, corrosión, concreto reforzado

Valentina Milano: Profesora Titular de la Universidad del Zulia, en cátedras como Ciencia de los Materiales, Corrosión y Físico-Química en la Licenciatura de Ingeniería Química, y en la Maestría de Corrosión de la División de Graduados de la Facultad de Ingeniería de LUZ. Sus áreas de especialidad abarcan la electroquímica fundamental y aplicada, Materiales y corrosión en estructuras de concreto armado. Se ha desempeñado en cargos como Jefe de los Laboratorios de Materiales y Microscopía Electrónica de Barrido del Centro de Estudios de Corrosión-LUZ. **Oladis Troconis:** Es Ingeniera Química de la Universidad del Zulia (LUZ), tiene una Maestría en Ingeniería Química por la Universidad de Oklahoma en USA. Es Doctora en Electroquímica Fundamental y Aplicada por la Universidad de los Andes en Venezuela y recibió el Doctor Honoris Causa por la Universidad del Zulia. Trabaja en la Facultad de Ingeniería de LUZ, donde fue Fundadora y primera Directora del Centro de Estudios de Corrosión; allí continúa como Asesora del mismo. Actualmente, se encuentra como Científico Visitante en la Universidad de Texas en San Antonio, USA Su interés en investigación se ha centrado en la corrosión y su control, así como la prevención de problemas patológicos en estructuras de concreto armado y metálicas, Corrosión Atmosférica y Protección Catódica. **Miguel Sánchez:** Ingeniero Químico de la Universidad del Zulia (LUZ). Maestría en Gas (LUZ), Dr. En Electroquímica de la Universidad de Los Andes, Venezuela (ULA). Profesor titular de LUZ. Especialista en corrosión de la industria petrolera. Experticia en: concreto reforzado, inhibidores de corrosión, técnicas electroquímicas. Editor de la revista Ingeniería LUZ. Profesor invitado en: INIFTA (Argentina), INTEVEP (Venezuela). Universidad de Florida (UA).

ABSTRACT

The reinforcements are originally passivated within the concrete until the corrosion process begins. The degrading action of aggressive agents begins at the surface of the concrete, progressively penetrating inwards as porosity, permeability and internal stresses increase. As the degree of deterioration progresses, it produces loss of mass and resistant capacity. During the corrosion process in reinforced concrete structures, the anodic and cathodic zones are located on the surface of the reinforcing steel, while the concrete acts as an electrolyte, establishing an electrochemical cell. In the evaluation of the corrosion rate, natural, simulated and accelerated tests are used. However, it is preferred to use electrochemical accelerated corrosion test techniques that allow a corrosion rate to be simulated in short periods of time. Measurement of electrical potential, electrochemical noise and electrochemical tomography can be measured spontaneously. While resistance to linear polarization, cyclic polarization, cyclic voltammetry, electrochemical impedance, galvanostatic pulse, and others, require applying an electrical disturbance to achieve a significant amount of corrosion through the formation of Fe^{++} ions, in a relatively short time, and so on. determine the consequence of corrosion in the reinforcement.

Keywords: Electrochemical techniques, corrosion, reinforced concrete.

Introducción

El concreto armado es uno de los materiales de construcción más utilizado en el mundo, debido a su alta resistencia mecánica y baja porosidad. El refuerzo con barras de acero ha mejorado el comportamiento de los elementos estructurales sin modificar las propiedades macroscópicas de la matriz cementosa.¹ Con un adecuado diseño y adaptado a su entorno, el concreto reforzado es un material extremadamente duradero ya que el concreto es una barrera protectora para las barras de refuerzo. El concreto no fisurado le proporciona una alta protección al refuerzo de acero debido a su alta alcalinidad de la solución de poros ($\text{pH} = 12,5 - 13,5$)^{2,3,4} permitiéndole la formación de una fina capa superficial de óxido de hierro hidratado, que lo protege de la corrosión.

En la vida útil de la estructura del concreto armado, las barras de acero embebidas en el concreto sufren problemas de corrosión. La condición de la superficie del acero y la falta de homogeneidad local en la interface acero-hormigón parecen tener un efecto importante en el inicio de la corrosión. Los productos de corrosión ocupan un volumen mayor que el refuerzo de acero original que induce presión interna alrededor de la barra de refuerzo y tensiones de tracción desarrollarse en el concreto lo que afecta el desempeño de la estructura.⁵ Los daños de la corrosión inducida está vinculada con la formación y acumulación de productos de corrosión, que están estrechamente relacionado con el agrietamiento por expansión de la capa del concreto, que incluyen desconchado, deslaminación del concreto y reducción de la sección transversal del acero de refuerzo.^{1,6}

Por lo tanto, la corrosión de las barras de acero tiene una influencia significativa en la durabilidad de las estructuras del concreto armado. Esta corrosión puede provocar daños estéticos, reducción de la capacidad portante de la estructura, e incluso puede conducir a consecuencias fatales, como la falla estructural.^{1,2,6,7} Junto con los impactos estructurales, la corrosión también puede afectar la economía del país. La corrosión del acero en las estructuras provoca

pérdidas considerables a la sociedad debido a las necesidades de mantenimiento y reparación.⁸

Un significativo porcentaje de las estructuras de concreto son estructuralmente deficientes debido a la corrosión y deben ser sometidas a reparación y rehabilitación para recuperar el desempeño funcional y estructural.⁹ Este costo de reparación y rehabilitación contribuye directamente al costo de la corrosión. Además, el costo indirecto causa pérdida de productividad, retrasos en el tráfico, etc., incidiendo aproximadamente en un valor 10 veces mayor que la de costo de la corrosión. El costo directo e indirecto de la corrosión es más de tres veces el PIB mundial.¹⁰ Por lo tanto, los impactos de la corrosión se pueden definir tanto en términos estructurales como económicos.

Los fenómenos más perjudiciales a los cuales se encuentra sometido el concreto reforzado son la carbonatación y la entrada de iones de cloruro en el concreto, que provocan el agrietamiento/desprendimiento de la capa de concreto y degradación de la barra de acero.^{11,12,13,14}

Por lo tanto, la corrosión de las barras de acero es uno de los principales mecanismos de deterioro que amenaza la durabilidad del hormigón armado en las estructuras. El ataque de cloruro es uno de los agentes químicos más peligrosos que afectan las estructuras de concreto, al acumularse en alto contenido, particularmente cuando las estructuras se encuentran expuestas en medio marino, donde los iones de cloruro atraviesan la capa del concreto y pueden llegar a la superficie del acero.¹⁵

Este mecanismo no se entiende completamente ya que el evento ocurre dentro del concreto y la película es demasiado delgada para ser examinada. Un aspecto resaltante es que la intrusión de iones de cloruro depende fundamentalmente de la porosidad y permeabilidad del hormigón.

El proceso de corrosión de la barra de acero en el concreto se puede dividir en dos etapas: 1. etapa de iniciación, y 2. etapa de propagación de la corrosión, donde ocurre

la velocidad de la reacción de corrosión. La velocidad de corrosión está relacionada con la reducción efectiva de la sección transversal de la barra de acero, que influye significativamente en la capacidad de carga de la estructura. Generalmente, la corrosión del acero se considera en estado pasivo si la densidad de corriente es inferior a $0,1 \mu\text{Acm}^{-2}$, y en estado activo para valores superiores a $1 \mu\text{Acm}^{-2}$.¹⁶

Con base en el modelo de Tuutii,¹⁷ otros modelos consideraron el cambio en la tasa de corrosión durante la vida útil del concreto reforzado,¹⁸⁻²⁰ o incluyeron etapas adicionales para diferenciar la expansión del óxido, el agrietamiento de la cubierta y el desconchado/delaminación en la definición de la vida útil.²¹⁻²³ Sin embargo, el nivel de deterioro no es lineal ya que el agrietamiento y el desprendimiento del concreto pueden acelerar la velocidad de corrosión, mientras que la producción de productos de corrosión en el concreto agrietado puede llenar los poros, disminuyendo así la velocidad de corrosión.

En los últimos años, la velocidad de corrosión de las barras de acero en el concreto ha sido ampliamente estudiada y se han propuesto varios modelos de predicción basados en el principio electroquímico,²⁴ en el que, la velocidad de corrosión a menudo se representa por la densidad de corriente de corrosión.²⁵ Se han desarrollado modelos numéricos para describir el proceso de corrosión electroquímica, en el que la distribución del potencial de corrosión dentro de la cubierta de hormigón se calcula mediante una ecuación diferencial parcial de segundo orden,²⁶ quienes propusieron un modelo numérico con condiciones de contorno no lineales determinadas por el proceso de polarización electroquímica y transporte de masa proceso. Kim y Kim²⁷ propusieron un modelo numérico para velocidad de corrosión localizada en el hormigón, considerando la influencia de iones de cloruro alrededor de las barras de acero.

Bo et al.²⁸ propusieron un modelo numérico mejorado, considerando las influencias de temperatura y humedad relativa en proceso

de control de la reacción de corrosión. Arpit et al.²⁹ expuso un modelo para barras de acero usando la ecuación de Butler Volmer, basándose en la cinética de la reacción electroquímica.

Sin embargo, para los modelos simplificados, así como el modelo numérico, los parámetros de corrosión electroquímica son difíciles de determinarse, y por lo general se adoptan valores empíricos para la predicción de la velocidad de corrosión, que afecta la precisión y predicción de resultados. Los parámetros de corrosión electroquímica son la clave para predecir la velocidad de corrosión de las barras de acero. La relación ánodo/cátodo (A/C) es también un parámetro esencial en el proceso electroquímico. Cuando A/C es 0,2 la velocidad de corrosión del acero puede ser unas 100 veces mayor que la de A/C.³⁰ Sin embargo, la relación A/C es difícil de determinar, debido a la incertidumbre del área del cátodo y del ánodo en la barra de acero.

Angst et al.³¹ muestra que la corrosión de las barras de acero se produce en la superficie en contacto con los poros del concreto. Esta región de poros es vital, ya que estos poros en la zona interfacial proporcionan el acceso primordial para el ingreso de cloruro, y por tanto puede inducir la corrosión de las barras de acero. Además, el coeficiente de difusión de cloruro en la zona de interfase es 6-12 veces mayor que en el resto la de la pasta^{32,33} disminuyendo la resistividad del hormigón y acelerando el proceso de corrosión debido a la alta porosidad.³⁴

Así, se puede resumir que la corrosión de las barras de acero en el concreto está estrechamente relacionada con los poros en la zona de interacción interfacial acero/concreto. Por lo tanto, para poder determinar con precisión los parámetros electroquímicos, es necesario considerar el efecto de la porosidad en la zona de interacción interfacial del acero-hormigón. Teniendo en cuenta la corrosión uniforme en el concreto reforzado expuesto a la atmósfera, los dos principales factores que influyen en el proceso de corrosión son el contenido de agua y la estructura de poros

en la interfase acero-hormigón. Sin embargo, independientemente del mecanismo de despasivación, es decir, carbonatación o corrosión inducida por cloruro, se espera que la corrosión no uniforme sea el proceso principal para las estructuras de concreto reforzado debido a las variaciones locales en la exposición ambiental o la presencia de barras de refuerzo interconectadas con diferentes propiedades.

Luego, los estudios futuros pueden centrarse en su efecto sobre la corrosión de macroceldas para obtener más información sobre los mecanismos de corrosión de las estructuras de concreto reforzado. Con respecto al monitoreo de la corrosión usando métodos eléctricos, la técnica de potencial de media celda con mapeo de potencial es precisa para ubicar áreas con un alto riesgo de corrosión.³⁵

Los desarrollos recientes en la medición de la resistividad del hormigón han demostrado que el uso de la tomografía de resistividad eléctrica³⁶⁻⁴² permite considerar adecuadamente la heterogeneidad inherente del hormigón y proporciona más información sobre los fenómenos de transporte en el material. Sin embargo, durante la etapa de propagación de la corrosión, la resistencia a la polarización sigue siendo el parámetro más importante a determinar ya que proporciona información cuantitativa de la velocidad de corrosión.⁴³⁻⁴⁶

Si los métodos convencionales de configuración de tres electrodos pueden proporcionar una determinación precisa en el caso de una corrosión uniforme, a menudo fallan en el caso de la macrocelda de corrosión en los experimentos de campo.

Avances recientes han demostrado que una configuración de cuatro electrodos sin ninguna conexión a la barra de refuerzo puede usarse para la evaluación y prueba no destructiva de corrosión. Aún se requieren estudios para cuantificar la velocidad de corrosión, este método parece ser sensible a la corrosión localizada y, por lo tanto, más adecuado para las investigaciones de campo. Finalmente, el acoplamiento de simulaciones numéricas con métodos

complementarios de ensayos eléctricos y otros no destructivos es esencial para consolidar los resultados y proporcionar un mejor diagnóstico de la vida útil de las estructuras de concreto reforzado.⁴⁷

Dado que la corrosión del acero de refuerzo es uno de los principales fenómenos de deterioro que afectan la durabilidad de las estructuras de concreto armado. En caso que se promuevan daños estructurales, la corrosión también aumentará el costo asociado con ella. Por lo tanto, la protección del refuerzo de acero en estructuras de concreto de la corrosión es una necesidad inevitable. Diversas técnicas de protección en la práctica para mitigar la corrosión del acero de refuerzo en la estructura de concreto, como el uso de reparación con parches, recubrimientos protectores, método de corriente impresa y ánodos de sacrificio.⁴⁸

Entre estos, la técnica de protección electroquímica que utiliza ánodos de sacrificio se puede sugerir como una herramienta muy eficaz para la mitigación de la corrosión. El sistema de protección catódica con ánodo de sacrificio es menos popular técnica de control de la corrosión debido a la falta de conocimiento sobre los beneficios de esta y el amplio uso de otras prácticas de control de la corrosión. En consecuencia, el estudio de la corrosión, su mitigación y el seguimiento son importantes para estructuras de concreto armado.

La corrosión localizada es un fenómeno común en una amplia gama de materiales y ambientes, incluida la corrosión del acero reforzado y pretensado en concreto,⁴⁹⁻⁵³ por lo tanto existe la necesidad de métodos que cuantificar in situ la tasa de corrosión local. Para la medición no destructiva de velocidad de corrosión instantánea, generalmente, solo se emplean técnicas electroquímicas.⁵⁴⁻⁵⁹

Por ser el concreto un medio poroso, sólido y opaco complica la medición no invasiva de la velocidad de corrosión por varias razones. Primero, cualquier sensor de medición en las técnicas electroquímicas, deben colocarse a una mínima distancia del acero, para evitar la dilución de las señales adquiridas, y por lo

tanto la limitación de la precisión y fiabilidad de la medida. En segundo lugar, dado que el acero se corroe y no poder ser inspeccionado visualmente, el área de comportamiento anódico de la galvánica celda de corrosión permanece desconocida.

Por lo tanto, es difícil relacionar la corriente de corrosión medida a un área, y posteriormente convertirlo a una densidad de corriente de corrosión, o tasa de corrosión en términos del espesor o pérdida de masa por unidad de tiempo. Estos aspectos han recibido una atención considerable en el campo de la inducción de cloruro corrosión del acero en el hormigón desde la década de 1980.^{56,60-64}

Numerosos investigadores se han enfocado en superar el problema de la superficie anódica desconocida, que potencialmente induce errores en la obtención de la velocidad de corrosión hasta en varios órdenes de magnitud. En estas búsquedas se incluyen intentos de confinar la corriente de polarización aplicada durante las mediciones electroquímicas para obtener la velocidad de corrosión.^{59,60,65,66}

Sin embargo, la factibilidad y el éxito de estos enfoques ha sido cuestionado repetidamente, tanto en la validación experimental⁵⁹⁻⁶⁵ y en el razonamiento teórico.⁶⁷⁻⁷⁰ El área superficial anódica desconocida en la corrosión localizada de metales incrustados en medios porosos sigue siendo la principal limitación para la cuantificación no destructiva en la determinación de la velocidad de corrosión localizada.

Este problema fundamental es relevante en las diferentes técnicas electroquímicas, que se limita en general a la interpretación de resultados obtenidos en las mediciones mediante las técnicas resistencia de polarización lineal, mediciones de pulso galvanostático, impedancia de espectroscopia electroquímica, etc.

Actualmente se ha venido desarrollando la tomografía electroquímica, que supera estas limitaciones al combinar un modelo numérico directo, que describe el campo de

potencial eléctrico en el medio poroso, con mediciones electroquímicas tomadas en la superficie utilizando un método inverso estocástico para determinar la velocidad de corrosión, y la ubicación y el tamaño del sitio anódico.⁷¹

Además, esta técnica ofrece información sobre parámetros como las densidades de corriente de intercambio y permite la cuantificación de la incertidumbre de la solución obtenida.

PARTE EXPERIMENTAL

En Laboratorio:

Las técnicas de recolección de datos empleadas fueron, técnicas electroquímicas de Medición del Potencial de Corrosión (E^{cor}), Polarización Lineal (R_p), Polarización Cíclica (PC), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)^{71,72}; y como técnicas no electroquímica, se realizó la Inspección visual de los aceros expuestos a solución de agua de poro; Perfil de cloruros en las probetas de concreto armado expuestas a medios con iones cloruros, y el avance de la carbonatación en las probetas expuestas a dióxido de carbono.

Los parámetros experimentales característicos, para la aplicación de las técnicas electroquímicas de medición de velocidad de corrosión, son los siguientes: Espectroscopia de Impedancia electroquímica Potenciostática (EIE): se aplicó una perturbación sinusoidal en el orden de 105 Hz hasta 10-2 Hz con 10 mV rms.

Polarización Lineal: esta técnica fue aplicada luego de la técnica de EIE, con un rango de potencial de perturbación de ± 10 mV vs potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 0,28 mV/s.

En campo:

Para la evaluación de la actividad electroquímica de la armadura se utilizará un corrosímetro portátil, denominado por su fabricante como GECOR10. Este está conformado por 3 componentes de vital importancia: la unidad de medida y dos

sensores diferenciados. La unidad de medida LG-ECM-06 controla el sistema, realización de las medidas y procesamiento de los datos. Esta unidad, conectada al sensor ECM-10A mide la intensidad de corrosión, i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sobre un área definida de la armadura, así como el potencial de corrosión, E_{corr} (mV) con respecto a un electrodo de cobre-sulfato de cobre (CSE). Con el sensor LG-ECS-10B se registra la resistividad del concreto (kohm.cm), la temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$) y la humedad relativa (% H.R).

Como primer paso para realizar esta medición se debe confirmar la conductividad eléctrica de las barras con sus respectivos cables, para garantizar la veracidad de la data recolectada. La medición de los potenciales de corrosión (E_{corr}), se realizarán periódicamente utilizando un electrodo de Cu/CuSO_4 . Para evaluar el comportamiento de las barras según las medidas electroquímicas, se utilizarán los criterios descritos en Durar.⁷³

Soluciones y celdas

Los electrodos a utilizar en los ensayos en agua de poro, fueron elaborados al igual que para las probetas de concreto, con barras corrugadas de acero al carbono, con la misma composición que las barras utilizadas en las probetas de concreto armado. Se empleó Teflón (PTFE) de alta densidad específica como material soporte para la construcción del cuerpo y sus componentes.

La solución de agua de poro KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH ,^{74,75} utilizada en los experimentos, fue preparada con diferentes concentraciones de iones cloruro. Para cada experimento se utilizó un volumen de 150 mL de la solución fresca, suficiente para cubrir más de la mitad del cuerpo del electrodo de trabajo. Es importante resaltar que para cada ensayo se midió el pH de la solución, encontrando promedios de 12,8 de pH. Las concentraciones de iones cloruro usadas para la solución de agua de poro fueron de 0,5 M.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aplicaciones y casos en campo:

En las aplicaciones en campo, las técnicas electroquímicas más utilizadas son la polarización línea para determinar o cuantificar la velocidad de reacción, es decir, de la corrosión, en los casos en particular, de la corrosión del acero embebido en concreto; de la mano de la técnica de potencial de actividad electroquímica que permite conocer la probabilidad de riesgo para la ocurrencia de la reacción en estudio.⁷³

En un caso de corrosión en sótanos, Figura 1, los problemas por corrosión se debieron a elevadas concentraciones de cloruros, que alcanzaron la armadura desde el subsuelo debido a altas corrientes freáticas y salobres.

En la Figura 2, se observan que los daños por corrosión (a) manchas, (b) acero expuesto y



(a)



(b)

Figura. 1. (a) Vista panorámica de las Residencias Mata de Coco. (b) Vista de la Columna M-22, cara Sur y Este, evidenciando delaminación del concreto con corrosión severa del refuerzo

(c) grietas, se presentan preferencialmente desde la parte inferior hacia la superior. El nivel de riesgo encontrado en las 236 columnas evaluadas, de un total de 299, fue de 57 columnas (24%) con daños severos, 83 columnas (41%) con daños moderados y el resto de las columnas en buen estado aparente (35%).

La concentración de cloruros encontradas en muestras de aguas estancadas en el sótano de la residencia, estuvo comprendida en un intervalo entre 1179 – 1371 mg Cl⁻/l, mientras que los cloruros en el concreto sobrepasaron los 4000 mg Cl⁻/Kg cemento⁷³ (Figura 3), que inician y mantiene un proceso activo por corrosión del acero.

En la Figura 3, se aprecia como los núcleos extraídos a bajas alturas en las columnas

(Figura 3 a) de 30 a 97 cm, presentan un aumento de la concentración de cloruros hacia su interior, es decir hacia las mayores profundidades. Por su parte en la Figura 3b se muestran los resultados para núcleos extraídos a 200 cm de altura, donde se aprecia concentraciones bajas de cloruros y que estas disminuyen hacia su interior.

El comportamiento electroquímico encontrado es correspondiente a los daños evidenciados, ya que muestran actividad del acero por corrosión en muchas de las columnas inspeccionadas, como por ejemplo lo observado en la Tabla 1 para la columna J29 con velocidades de corrosión de hasta 0,123 μA/cm² y potenciales entre -223,9 a -609,6 mV vs CuSO₄, correspondientes a criterios de riesgo elevado por corrosión.



(a) Columna en estado moderado, J18, cara sureste

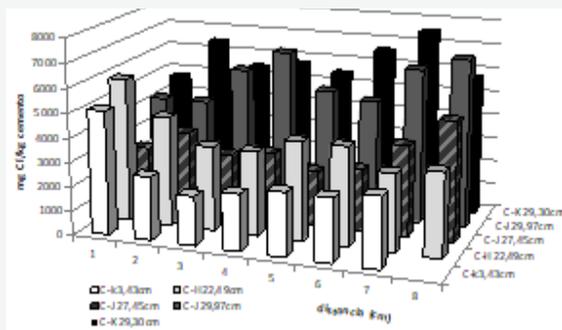


(b) Columna en estado severo, K22, cara sureste

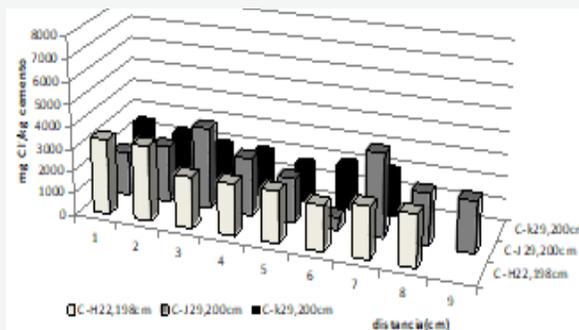


(c) Columna en estado moderado, J29, cara norte

Figura 2. Daños por corrosión presenten en las columnas del sótano.



(a)



(b)

Figura 3: Perfil de concentración de cloruros de los núcleos extraídos de la parte inferior de las columnas, (a) entre 30 a 97 cm de altura; (b) a 200 cm de altura.

Tabla 1. Medidas electroquímicas de potencial (mV) y velocidad de corrosión (icor, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en la columna J -29.

Potencial (mV vs Cu/CuSO4)				
Altura (cm)	Cara Norte		Cara Este	Cara Oeste
	Barra Este	Barra Oeste	Barra Norte	Barra Norte
200	-283,5* (icorr = 0,068 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-373,3	-263,1	-309,9
175	-290,8	-301,6	-223,9	-257,4
160	-283,0* (icorr = 0,027 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-	-	-
150	-248,6	-260,4	-275,1	-313,5
125	-223,1	-243,3	-46,3	-402,5
114	-234,0* (icorr = 0,123 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-	-	-
100	-294,1	-352,5	-354,2	-246,4
75	-301,4	-343,4	-357,8	-344,9
50	-460,3	-462,6	-460,3	-447,0
25	-609,6	-571,0	-609,6	-549,1

Es importante mencionar, que se halló espesores de concreto carbonatado en un intervalo entre 0 a 3 cm, encontrándose las menores o nulos espesores carbonatados a las menores alturas, mientras que los espesores más altos carbonatados se registraron para las mayores alturas, típico de las condiciones de un estacionamiento no ventilado.⁷⁶

En otro caso en un sótano, los daños por corrosión correspondieron solo a problemas

por carbonatación del concreto, Figura 4, con espesores que están entre 11,8 a 72,9 mm siendo el espesor del concreto de 60 mm. Mientras que los cloruros a nivel de barra solo alcanzaron los 431 a 1309 ppm en base cemento, pero altas porosidades entre 16 y 19, con bajas resistencias a la compresión 148 a 295 Kg/cm², que evidencian la baja calidad y alta porosidad del concreto que potencia y facilita la carbonatación del concreto.⁷⁶



Figura. 4. Vista Frontal de la cara Sur de la Columna 1 (a), columna 3 superior (b) y columna 3 superior (c) del Sótano Nivel II, evidenciando delaminación del concreto y refuerzo expuesto, por daños por corrosión.

Este último caso de corrosión que se presenta, muestra los daños de corrosión por carbonatación del concreto encontrados en el Estadio Olímpico José Encarnación “Pachencho” Romero, durante trabajos de inspección en agosto del 2004, perteneciente al Polideportivo de Maracaibo, Figura 5, el cual consta de dos tribunas, una techada (Figura 5a) y otra no techada (Figura 5b).

Estas tribunas están conformadas por 21 y 43 ejes respectivamente, y casi 2000 gradas.

Durante la inspección se observaron daños por corrosión en la parte externa e interna preferencialmente Figura 6, evidenciando desde grietas, concreto con pérdida de adherencia hasta acero expuesto.



Figura 5. Estadio Olímpico José Encarnación “Pachencho” Romero, Maracaibo, Venezuela, construido en 1968.



Figura 6. Daños por corrosión en tribuna no techada en la parte inferior



Figura 7. Perfiles de concreto carbonatado en núcleos extraídos(a) y gradas en sitio (b)

El intervalo del recubrimiento de concreto encontrado fue muy variado, desde 20 a 40 mm, y el espesor de concreto carbonatado (Figura 7a) coincide con este intervalo en la mayoría de los casos, evidenciando un gran porcentaje de concreto carbonatado, Figura 7b. Por su parte, el comportamiento electroquímico registrado evidencio

actividad por corrosión, con velocidades de corrosión elevadas y potenciales electronegativos referidos a riesgo por corrosión por carbonatación, Figura 8, comportamiento y daños característicos de riesgos de corrosión en un medio ambiente urbano tropical.⁷⁷

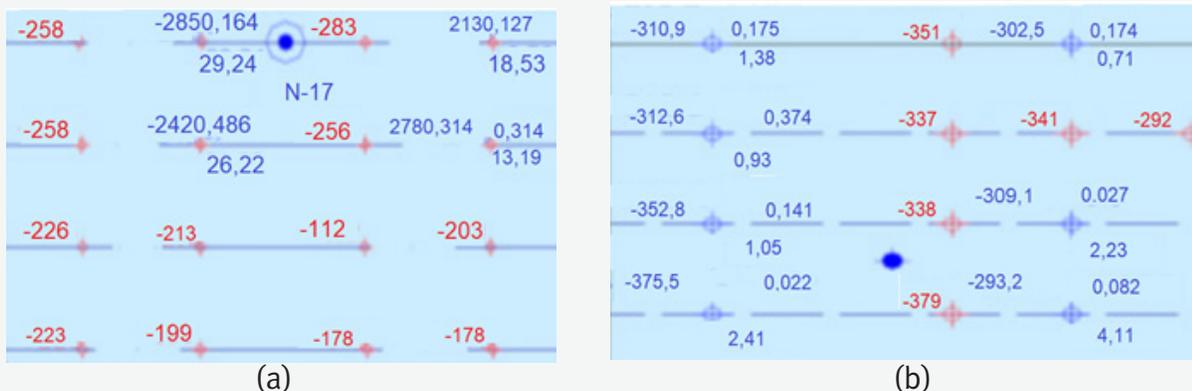


Figura 8. Comportamiento electroquímico de gradas en tribuna no techada. (a) Grada 17 eje 33-34 (b) Grada 12 eje 6-7

Aplicaciones y casos en laboratorio:

En los casos de estudio de la corrosión en laboratorio, se muestran resultados del comportamiento del acero al carbono sumergido en solución de agua de poro de concreto (simulada químicamente) y embebido en mortero. Algunas de las técnicas más utilizadas para estudiar no solo la velocidad de reacción sino los procesos fisicoquímicos que pueden ser vinculados a las reacciones, es la de impedancia electroquímica.

La Figura 9 muestran los espectros de impedancia para los aceros al carbono sometidos o no a esfuerzo mecánico en agua de poro sin NaCl y con 0,5 M de cloruro(2). Para los dos casos en el diagrama de Nyquist (Figuras 9a y 9d) se distingue una sola constante de tiempo para los aceros, evidenciado por la formación de un semicírculo a altas o mayores resistencias para los refuerzos sin carga sugiriendo un estado pasivo, mientras que los aceros sometidos a esfuerzo mecánico muestran un semicírculo bien definido, de menor diámetro demostrando mayor actividad electroquímica, lo que representa un aumento de la velocidad de corrosión.⁷⁸

Por su parte en el diagrama de Bode, Figuras 9b y 9e, se aprecia igualmente el efecto que tiene la carga mecánica sobre la actividad electroquímica de los refuerzos, ya que el comportamiento del módulo de impedancia y/o resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) alcanzan valores mayores para los aceros sin carga mecánica aplicada, como por ejemplo para el caso de estos aceros en

agua de poro sin cloruros donde se obtuvo una resistencia a la transferencia mayor a los 100.000 Kohm.cm², mientras que los aceros sometidos a carga mecánica alcanzan valores tan bajos como 0,98 Kohm.cm², registrándose una considerable diferencia entre ambas condiciones donde el módulo de impedancia de los aceros sometidos a carga es de por lo menos diez (10) órdenes menor.^{78,79} Los cambios del ángulo de fase (Figuras 9c y 9f) alcanzan valores entre 78 grados y 59,1 grados, indicando posibles reacciones farádicas en la interfase metal-electrolito y complementándose con los valores de capacitancia que se encuentran en el orden de los $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

La técnica de Polarización lineal, también es utilizada en laboratorio para cotejar y validar las mediciones en campo. En las Figuras 10 y 11 se muestran los potenciales y velocidades de corrosión de los refuerzos de aceros al carbono sin y con esfuerzo mecánico en agua de poro con NaCl. Para el caso del acero sin esfuerzo aplicado y en agua de poro sin NaCl se determinó un valor promedio de potencial de corrosión de -137,7 mV vs Ag/AgCl y una velocidad de corrosión promedio de 0,03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, correspondiente a valores de baja a despreciable potencialidad corrosiva, que indican formación y estabilidad de la película pasiva sobre el refuerzo. Sin embargo para estos mismos aceros al carbono pero sometido a esfuerzo mecánico se obtuvo un potencial a -323,3 mV vs Ag/AgCl y una velocidad de corrosión correspondiente a 320 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicativos de una alta probabilidad de corrosión del acero, debido posiblemente al esfuerzo mecánico aplicado el cual estaría perturbando la pasividad del

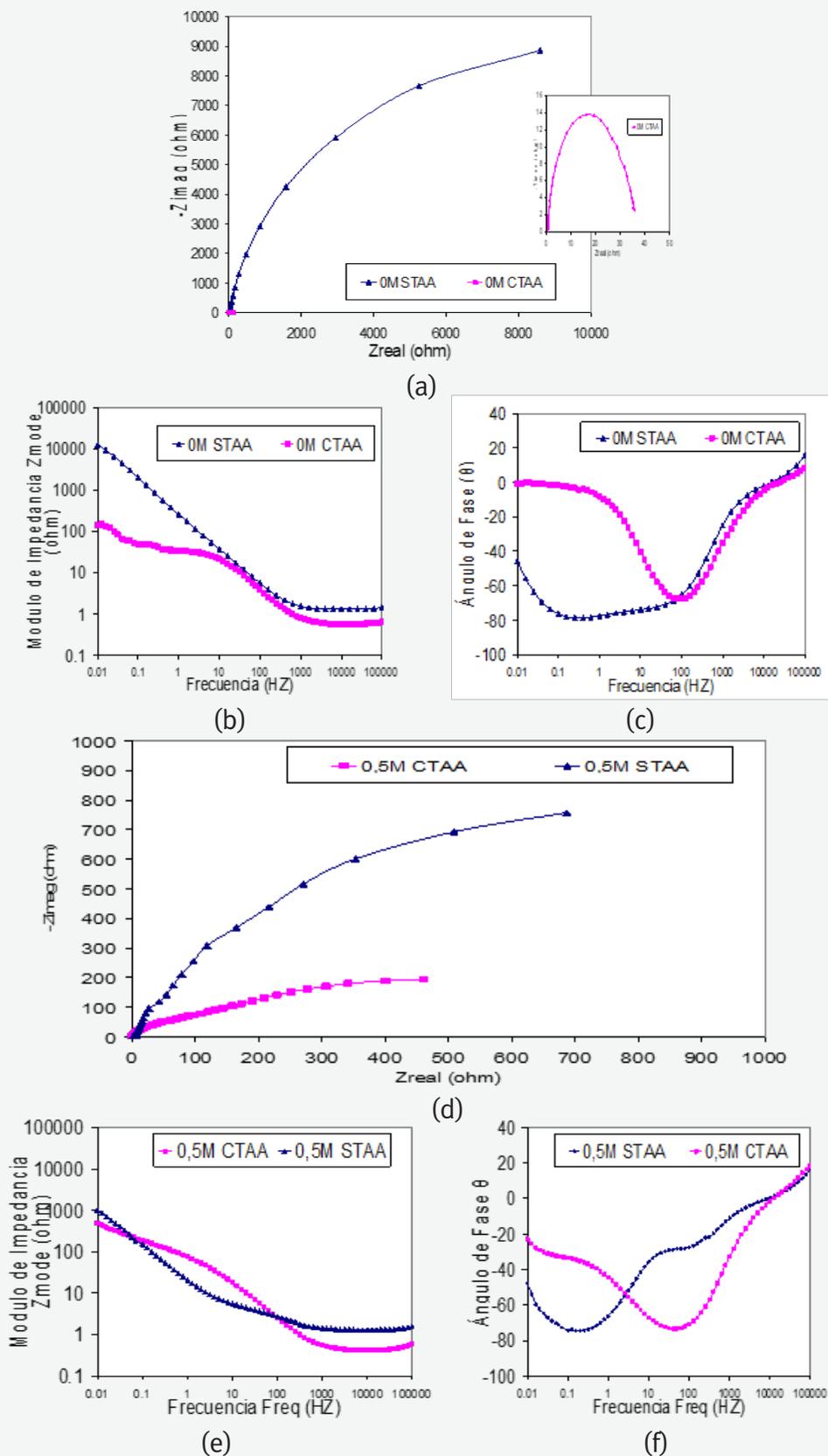


Figura 9. Diagrama de Nyquist (a, d) y Bode (b, c, e, f) de los refuerzos de aceros al carbono (AA) en agua de poro Sin cloruros (0M) y con 0,5M de cloruros sometidos o no a esfuerzo mecánico.

refuerzo, posiblemente por un desarreglo interno del material ejercido por el esfuerzo lo que no permite la formación de la película pasiva en el periodo de tiempo evaluado aun en ausencia de agentes agresivos como el cloruro.

Mientras que para los aceros en agua de poro con 0,5M la actividad electroquímica aumenta proporcionalmente a la concentración de cloruros evaluada y a la condición de la aplicación del esfuerzo mecánico; ya que para el caso de los aceros en agua de poro con 0,5M se obtuvieron valores de -362,2 mV vs Ag/AgCl y 0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y -385,95 mV vs Ag/AgCl, 2,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para los aceros sin y con esfuerzo mecánico aplicado, respectivamente.

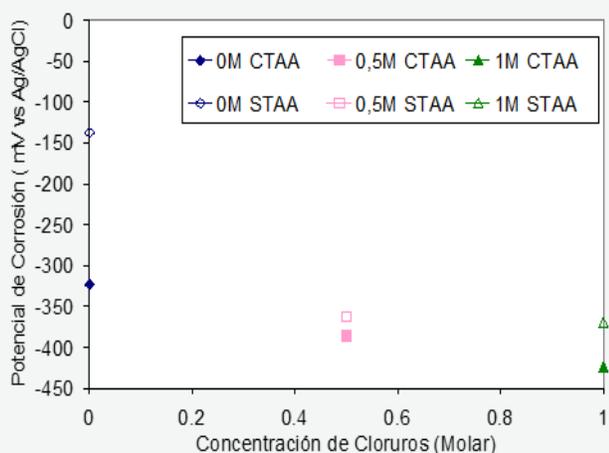


Figura 10. Potenciales de corrosión para los refuerzos de aceros al carbono (AA) en agua de poro sin y con cloruros en concentraciones de 0,5M y 1M sin y con esfuerzo mecánico.

Sin embargo, los aceros sometidos a esfuerzo mecánico alcanzan valores con un orden de magnitud mayor al encontrado en los refuerzos sin carga aplicada, lo que sugiere al igual que para los aceros sin la presencia de cloruros un efecto de la actividad electroquímica de la carga mecánica aplicada sobre el refuerzo de acero al carbono pero menos acentuada⁷⁹.

La evaluación a través de la técnica de impedancia electroquímica mostró el mismo comportamiento evidenciando claramente la susceptibilidad de los refuerzos bajo la acción de la carga, independientemente de la concentración o no de cloruros en el medio.

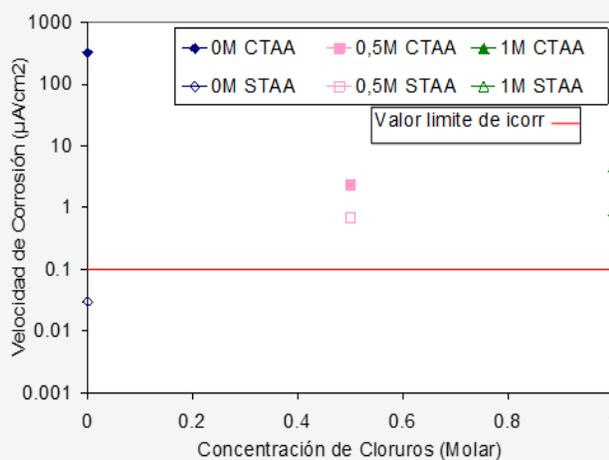


Figura 11. Velocidad de corrosión de los refuerzos de aceros al carbono (AA) en agua de poro con 0,5M y 1M de cloruros sometidos o no a esfuerzo mecánico.

Conclusión

1. Los factores que afectan más la velocidad de corrosión son los agentes agresivos, la humedad, la temperatura y la formación de macropares galvánicos.
2. Los productos de corrosión, debido al aumento de volumen que presentan, ejercen tensiones sobre el concreto circundante, y si estos esfuerzos sobrepasan el límite de tracción del concreto producen el agrietamiento, y en casos severos desprendimiento y consecuentemente se aumentan las vías de entrada de agentes agresivos.
3. En la evaluación de la velocidad de corrosión del concreto reforzado se utilizan ensayos naturales, simulados y acelerados.
4. La corrosión de la armadura en el concreto es el principal factor que afecta la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado.

5. Durante el proceso de corrosión en las estructuras de concreto reforzado, la zona anódica y la catódica están localizadas en la superficie del acero de refuerzo, mientras que el concreto actúa de electrolito formando una celda electroquímica. La desigualdad en el estado energético entre las dos zonas de la superficie de la armadura (diferencia de potencial) provoca el flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

6. La medida del potencial eléctrico, ruido electroquímico y tomografía electroquímica se pueden medir espontáneamente.

7. La resistencia a la polarización lineal, polarización cíclica, voltametría cíclica, Impedancia electroquímica, pulso galvanostático, pulso coulombostático y otras, requieren para alcanzar una cantidad de corrosión significativa en un tiempo relativamente corto, aplicar una perturbación para provocar la formación de iones Fe^{++} .

Referencias

- 1.- Van Damme H. 2018. Concrete material science: Past, present, and future innovations, *Cem. Concr.* 1414 Res. 112, 5–24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.002>.
- 2.- Mehta PK. 2001. Reducing the Environmental Impact of Concrete. *Concrete International.* 23(10):61-66.
- 3.- Malhotra VM, Carrette GG. 1982. Silica fume: a pozzolan of new interest for use in some concretes. *Concrete Construction.* May:445-446.
- 4.- Kayali O, Zhu B. 2005. Corrosion performance of medium-strength and silica fume high strength reinforced concrete in a chloride solution. *Cement and Concrete Composites.* 27(1):117-124.
- 5.- Mackechnie JR, Alexander MG. 2001. Repair principles for corrosion-damaged reinforced concrete structures. *Research Monograph* 5 1–36.
- 6.- Angst UM. 2018. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete *Mater. Struct.* 1–20.
- 7.- Broomfield JP. 1997. *Corrosion of steel in concrete.* St. Edmundsbury Press Limited.
- 8.- Bhattacharjee B. 2012. Some issues related to service life of concrete structures. *Indian Concr. J.* 8623– 29.
- 9.- Michel A, Otieno M, Stang H, Geiker MR. 2016. Propagation of steel corrosion in concrete: Experimental and numerical investigations. *Cem. Concr. Compos.* 70.
- 10.- Koch G, Varney J, Thompson N, Moghissi O, Gould M, Payer J. 2016. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies. *Study NACE International* 1–30.
- 11.- Yu B, Liu ZJ, Chen Z. 2017. Probabilistic evaluation method for corrosion risk of steel reinforcement based on concrete resistivity. *Construct. Build. Mater.* 138, 101–113. [doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.01.100](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.100).
- 12.- Song HW, Saraswathy V. 2007. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures—A Review. *International Journal of Electrochemical Science.* 2, 1-28.

- 13.- Zacharopoulou A, Zacharopoulou E, Batis G. 2014. Protection Systems for Reinforced Concrete with Corrosion Inhibitors. *Open Journal of Metal*. 4, 86-92. <https://doi.org/10.4236/ojmetal.2014.44010>.
- 14.- O'Reilly M, Darwin D, Browning J, Xing L, Lock Jr CE, Virmani YP. 2013. Effect of Corrosion Inhibitors on Concrete Pore Solution Composition and Corrosion Resistance. *ACI Materials Journal*. 110, 577-586.
- 15.- Hanson CM, Poursaee A, Jaffer SJ. 2012. Corrosion of Reinforcing Bars in Concrete. *The Masterbuilder*, December 2012.
- 16.- Andrade C, Alonso C, Gulikers J, Polder R, Cigna R, Vennesland O, Salta M, Raharinaivo A. 2004. Elsener, Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in 1716 concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct.* 37 (2004) 623–642. 1717 <https://doi.org/10.1007/BF02483292>. 1718.
- 17.- Tuutti, K. 1982. Corrosion of steel in concrete. Sweden: CBI, 468 p.
- 18.- Qing Li C. 2004. Reliability based service life prediction of corrosion affected concrete structures, *J. 1719 Struct. Eng.* 130 1570–1577. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-1720 9445 \(2004\) 130:10\(1570\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-1720 9445 (2004) 130:10(1570)). 1721.
- 19.- Raupach M. 2006. Models for the propagation phase of reinforcement corrosion – an overview, 1722 *Mater. Corros.* 57, 605–613. <https://doi.org/10.1002/maco.200603991>. 1723.
- 20.- Otieno B, Beushausen HD, Alexander MG. 2011. Modelling corrosion propagation in 1724 reinforced concrete structures – A critical review, *Cem. Concr. Compos.* 33, 240–245. 1725 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.11.002>. 1726.
- 21.- Chen D, Mahadevan S. 2008. Chloride-induced reinforcement corrosion and concrete cracking 1727 simulation, *Cem. Concr. Compos.* 30, 227–238. 1728 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.10.007>. 1729.
- 22.- Chen F, Baji H, Li CQ. 2018. A comparative study on factors affecting time to cover cracking as a 1730 service life indicator, *Constr. Build. Mater.* 163, 681–694. 1731 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.120>. 1732.
- 23.- Alexander M, Beushausen H. 2019. Durability, service life prediction, and modelling for reinforced 1733 concrete structures – review and critique, *Cem. Concr. Res.* 122, 17–29. 1734 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.018>.
- 24.- Otieno MB, Beushausen HD, Alexander MG. 2011. Modelling corrosion propagation in reinforced concrete structures - a critical review. *Cement Concr.Compos.* 33 (2), 240–245. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.11.002.
- 25.- Isgor C OB, Razaqpur AG. 2006. Modelling steel corrosion in concrete structures. *Mater. Struct.* 39 (3), 291–302. doi:10.1007/s11527-005-9022-7.
- 26.- Kranc SC, Sagüés AA. 2001. Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete. *Corrosion Sci.* 43 (7), 1355–1372. doi:10.1016/S0010-938X(00)00158-X.
- 27.- Kim C CY, Kim JK. 2008. Numerical analysis of localized steel corrosion in concrete. *Construct. Build. Mater.* 22 (6), 1129–1136. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.02.007.

- 28.-Bo YU, Zhan L, Liu J et al. 2016. Influences of temperature and humidity on control mode and rate of reinforcing steel corrosion. *J. Build. Mater.* 19 (05), 844–849. doi:1007-9629(2016)05-0844-06.
- 29.- Arpit CG, Homayoon S, Eshmaiel G, Olubanwo AO, Khorami M. 2019. Predicting the corrosion rate of steel in cathodically protected concrete using potential shift. *Construct. Build. Mater.* 194, 344–349. doi:10.1016/j. conbuildmat.2018.10.153.
- 30.- Chi CG. 2009. Research on electrochemical corrosion behavior of 70/30Cu-Ni alloy in seawater. Nanjing, China: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics.
- 31.- Angst UM, Geiker MR, Alonso MC, Polder R, Isgor OB, Elsener B et al. 2019. The effect of the steel–concrete interface on chloride-induced corrosion initiation in concrete: a critical review by RILEM TC 262-SCI. *Mater. Struct. Constr.* 52 (4), 88. doi:10.1617/s11527-019-1387-0.
- 32.- Wu K, Shi H, Xu L, Ye G, De Schutter G. 2015. Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties. *Cement Concr. Res.* 79, 243–256. doi:10.1016/j. cemconres.2015.09.018.
- 33.- Zhu Z, Chen H, Liu L, Li X. 2017. Multi-scale modelling for diffusivity based on practical estimation of interfacial properties in cementitious materials. *Powder Technol.* 307, 109–118. doi:10.1016/j. powtec.2016.11.036.
- 34.- Soylev TA, François R. 2003. Quality of steel-concrete interface and corrosion of reinforcing steel. *Cement Concr. Res.* 33 (9), 1407–1415. doi:10. 1016/s0008-8846(03)00087-5.
- 35.- American Society for Testing and Materials.1991. Standard Method for Half Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. ASTM C876. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia.
- 36.- Andrade C. 2018, “Diseño y evaluación de la vida útil a través de resistividad eléctrica concreta”, *Revista ALCONPAT*, 8 (3), pp. 264-279, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v8i3.349>.
- 37.- Andrade C. 2004. “Calculation of initiation and propagation periods of service-life of reinforcements by using the electrical resistivity”. International RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur, 22-24, RILEM Publications SARL.
- 38.- Andrade C, Bolzoni F, Fullea J. 2011. Analysis of the relation between water and resistivity isotherms in concrete, *Materials and Corrosion*, 62, no.2 130-138, <https://doi.org/10.1002/maco.201005777>.
- 39.- Andrade C, Castellote M, D’Andrea R. 2011. Measurement of ageing effect of chloride diffusion coefficients in cementitious matrices, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 412, Issue 1, pp 209-216. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.236>.
- 40.- Andrade C, D`Andréa R. 2010. *Revista ALCONPAT*, 8 (3), 2018: 264 – 279 Diseño y evaluación de la vida útil a través de resistividad eléctrica concreta C. Andrade 278. Concrete mix design based on the electrical resistivity- 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. Ancona- Italy June. Ed. Coventry University UK.
- 41.- Andrade C, D’Andrea R, Rebolledo N. 2014. “Chloride ion penetration in concrete: The

reaction factor in the electrical resistivity model”, *Cement and Concrete Composites*, Volume 47, pp 41-46, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.022>.

- 42.- Andrade C, Fullea J, Alonso C. 2000. The use of the graph corrosion rate-resistivity in the measurement of the corrosion current- Proceedings of the International Workshop on “Measurement and interpretation of the on-site corrosion rate. MESINA- RILEM Proc. No. 18. Ed. Andrade C, Alonso C, Fullea J, Polimon J, Rodriguez J. Rilem Publications S.A.R.L. 157-166.
- 43.- Stern M, Geary AL. 1957. Electrochemical polarization. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 104(1), pp. 56–63.
- 44.- Andrade C, Gonzalez JA. 1978. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Werkst. Korros.*, 29, p. 515.
- 45.- Feliú S, González JA, Feliú S Jr, Andrade C. 1990. Confinement of the electrical signal for in situ measurement of polarisation resistance in reinforced concrete. *ACI Materials Journal*, September–October, pp. 457–460.
- 46.- Alonso C, Castellote M, Andrade C. 2002. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. *Electrochimica Acta*, 47, pp. 3469–3481.
- 47.- Rodrigues R, Gaboreau S, Gance J, Ignatiadis I, Betelu S. 2020. Re- inforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring. *Construction and Building Materials*, Elsevier, pp.121240. [10.1016/j.conbuildmat.2020.121240](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121240). hal-02979786.
- 48.- Chousidis N, Rakanta E, Ioannou I, Batis G. 2015. Anticorrosive Effect of Electrochemical Manganese Dioxide By-Products in Reinforced Concrete. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3, 9-20.
- 49.- Page C. 1975. Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures. *Nature* 258, 514–515.
50. Raupach M. 1996. Chloride-induced macrocell corrosion of steel in concrete—theoretical background and practical consequences. *Constr. Build. Mater.* 10, 329–338.
- 51.- Kranc S, Sagüés AA. 2001. Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete. *Corros. Sci.* 43, 1355–1372.
- 52.- Elsener B. 2002. Macrocell corrosion of steel in concrete—implications for corrosion monitoring. *Cem. Concr. Compos.* 24, 65–72.
- 53.- Angustia UM. 2018. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. *Mater. Struct.* 51, 1–20.
- 54.- Andrade C, González J. 1978. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Mater. Corros.* 29, 515–519.
- 55.- Hansson CM. 1984. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. *Cem. Concr. Res.* 14, 574–584.

- 56.- Rodriguez P, Ramirez E, Gonzalez J. 1994. Methods for studying corrosion in reinforced concrete. *Mag. Concr. Res.* 46, 81–90.
- 57.- Elsener B. 1995. Corrosion rate on reinforced concrete structures determined by electrochemical methods. *Mater. Sci. Forum* 192, 857–866.
- 58.- Videm K, Myrdal R. 1997. Electrochemical behavior of steel in concrete and evaluation of the corrosion rate. *Corrosion* 53, 734–742.
- 59.- Nygaard PV. 2009. Non-Destructive Electrochemical Monitoring of Reinforcement Corrosion. (Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU) (BYG-Rapport; No. R- 202).
- 60.- Escalante E, Ito S, Cohen M. 1980. Measuring the Corrosion Rate of Reinforcing Steel in Concrete. Technical Report (National Bureau of Standards).
- 61.- Gonzalez J, Molina A, Escudero M, Andrade C. 1985. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates—i. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete. *Corros. Sci.* 25, 917–930.
- 62.- Feliu S, Gonzalez J, Andrade C, Feliu V. 1989. Polarization resistance measurements in large concrete specimens: mathematical solution for a unidirectional current distribution. *Mater. Struct.* 22, 199–205.
- 63.- Kranc SC, Sagües A. 1993. Polarization current distribution and electrochemical impedance response of reinforced concrete when using guard ring electrodes. *Electrochim. Acta* 38, 2055–2061.
- 64.- Elsener B. 2005. Corrosion rate of steel in concrete—measurements beyond the Tafel law. *Corros. Sci.* 47, 3019–3033.
- 65.- Feliu SF, González JA, Andrade MC. 1990. Confinement of the electrical signal for in situ measurement of polarization resistance in reinforced concrete. *Mater. J.* 87, 457–460.
- 66.- Poursaeed A, Hansson C. 2008. Galvanostatic pulse technique with the current confinement guard ring: the laboratory and finite element analysis. *Corros. Sci.* 50, 2739–2746.
- 67.- Clément A, Laurens S, Arliguie G, Deby F. 2012. Numerical study of the linear polarisation resistance technique applied to reinforced concrete for corrosion assessment. *Eur. J. Environ. Civ.* 16, 491–504.
- 68.- Angst U, Büchler M. 2015. On the applicability of the Stern–Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion. *Mater. Corros.* 66, 1017–1028.
- 69.- Laurens S et al. 2016. Steady-state polarization response of chloride-induced macrocell corrosion systems in steel reinforced concrete—numerical and experimental investigations. *Cem. Concr. Res.* 79, 272–290.
- 70.- Angst U, Büchler MA. 2020. New perspective on measuring the corrosion rate of localized corrosion. *Mater. Corros.* 71, 808–823.
- 71.- Andrade C, Castelo V, Alonso C, González JA. 1986. “The Determination of the Corrosion Rate of Steel Embedded in concrete by the polarization resistance and AC Impedance

- Methods”. ASTM STP 906, V. Chaker, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 43-63.
- 72- Clayton CR, Olefjord I, Marcus P, Oudar J. 1995. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, Inc, New York, 157.
- 73.- González Fernández JA. 1989. “Control de la Corrosión, Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas”. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid. España.
- 74.- T de Rincón O, Andrade C, y Colaboradores. 1998. “Manual de Inspección, Evaluación y Diagnostico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado”. CYTED. Segunda Edición.
75. Albani OA, Zerbino JO, Vilche JR, Arvia AJ. 1986. A comparative electrochemical and ellipsometric study of the iron electrodes in different alkaline electrolytes. *Electrochim. Acta* 31, 1403.
76. Pedferri P, Bertolini L, Bolzoni F, Pastore T. 1997. Behavior of Stainless Steel in Concrete, Workshop Maracaibo.
77. Linares D, Sánchez M. 2003. Construcción, operación y puesta en funcionamiento de una cámara de carbonatación acelerada. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. 26(1), p.34-44.
78. Castro-Borges P, Veleza L, Balancán-Zapata M, Mendoza-Rangel JM, Juárez-Ruiz LA. 2013. “Effect of Environmental Changes on Chemical and Electrochemical Parameters in Reinforced Concrete. The Case of a Tropical Marine Atmosphere”, *J. Electrochem. Sci.*, Vol.8, No.5, pp.6204-6211.
79. Feliú V, González JA, Andrade C, Feliú S. 1998. Equivalent Circuit for Modelling the Steel-Concrete Interface. I. Experimental Evidence and Theoretical Predictions. *Corrosion Science*. 40, 975-993. <http://hdl.handle.net/10261/226888>

ELECTROQUÍMICA - UNA DISCIPLINA ACADÉMICA QUE SUSTENTA DIVERSAS INDUSTRIAS, GRANDES Y PEQUEÑAS

Derek Pletcher

Chemistry, the university, southampton SO17 1BJ, UK
Email: D.Pletcher@soton.ac.uk



Recibido: 05-08-2021

Aceptado: 24-09-2021

Dedicado a la celebración del 50 aniversario de la creación del laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Los Andes en Mérida - Venezuela

La electroquímica es el estudio y la explotación de la transferencia de electrones a través de la interfaz entre una fase conductora de electrones y una fase conductora de iones y los cambios químicos que se producen. Las aplicaciones de la electroquímica se remontan a hace mucho más de cien años y siguen desarrollándose otras nuevas. Aunque los principios subyacentes son los mismos, las aplicaciones difieren mucho en cuanto a su objetivo y escala (desde microdispositivos hasta grandes procesos industriales), así como en cuanto a los materiales de los electrodos y el medio electrolítico. En consecuencia, el diseño y la ingeniería de las tecnologías parecen bastante diferentes.

Dos de los primeros procesos a gran escala fueron la extracción de aluminio por electrólisis de sales fundidas y la fabricación de cloro e hidróxido de sodio por electrólisis de salmuera acuosa. Ambos han visto evolucionar la tecnología para reducir su impacto en el medio ambiente, disminuir el consumo de energía y aumentar la vida útil de los componentes de la celda. La industria de clorosoda es un buen ejemplo de ello. Durante el reemplazamiento de las celdas de mercurio por las de membrana se produjeron grandes cambios. Las celdas de membrana de alto rendimiento han requerido el desarrollo de membranas perfluoradas, permeables a los iones de sodio, de bajo sobrepotencial, de cátodos para el desprendimiento de hidrógeno y de revestimientos de ánodos estables que permiten el desprendimiento del cloro. Más recientemente, los cátodos reductores de oxígeno han desplazado a los cátodos de desprendimiento de hidrógeno para reducir aún más el consumo de energía. En conjunto, estos avances han conducido a una producción sin el riesgo de la contaminación por mercurio y a una reducción del consumo de energía de más del 50 %, mientras que el mantenimiento rutinario de las celdas sólo es necesario cada pocos años. En la actualidad, las plantas de clorosoda se encuentran en unos 650 emplazamientos en muchos países de todo el mundo, con una tasa de producción anual de unas 60×10^6 toneladas de cloro al año. Por supuesto, la electrólisis puede emplearse para fabricar otros metales (por ejemplo, Na, Li, Mg, Cu, Zn y Au) y diversos productos químicos (por ejemplo, hidrógeno, flúor, clorato de sodio, permanganato de potasio, adiponitrilo).

Otras dos aplicaciones de la electroquímica con una larga historia son las baterías y la galvanoplastia. Las baterías, tanto primarias como secundarias, se utilizan desde hace más de 100 años, pero el desarrollo más interesante de los últimos años ha sido el de las baterías de litio. Hace unos 50 años, las baterías de litio eran una curiosidad de laboratorio, pero ahora son muy apreciadas por su fiabilidad y adaptabilidad. Las baterías pequeñas alimentan nuestros teléfonos, ordenadores y otros dispositivos portátiles, mientras que las más grandes alimentan herramientas y utensilios domésticos. Las baterías de litio también son fundamentales en el movimiento mundial hacia los coches eléctricos, cuyos modelos actuales funcionan con unidades de 40 a 100 kWh. La competencia de las baterías de litio son las celdas de combustible, también con la electroquímica como disciplina principal.

Muchos metales se electrodepositan de forma rutinaria, con desarrollos recientes como la deposición de recubrimientos con propiedades muy específicas y el papel del enchapado en la fabricación de componentes electrónicos. Y esto se consigue utilizando baños modernos libres de componentes tóxicos o peligrosos.

La electroquímica contribuye a la lucha contra el calentamiento global y los daños a nuestro medio ambiente de otras maneras. Las baterías y celdas de combustible son componentes vitales de una economía energética verde, ya que el almacenamiento de energía es esencial para superar las diferencias de tiempo en que se puede generar electricidad mediante tecnologías eólicas, solares y mareomotrices y las demandas de los consumidores. Varias empresas comercializan equipos para la depuración del agua basados en la generación in situ de hipoclorito u ozono, mientras que la eliminación de nitratos se consigue mediante electrodiálisis. También existe tecnología electroquímica para el tratamiento de efluentes industriales antes de su vertido. Esta tecnología se centra en los contaminantes orgánicos e inorgánicos. Los equipos para la eliminación de iones metálicos de bajo nivel (p. ej., cobre, metales pesados, metales preciosos) suelen tener un gran éxito y se basan en electrodos tridimensionales.

A menor escala, los microsensores, basados en la voltamperometría, la potenciometría o los electrodos selectivos de iones ofrecen la posibilidad de controlar los flujos de procesos y efluentes. Además, las salidas (de corriente o de potencial) son ideales para la supervisión y el control a distancia (¡incluso desde otro continente!). Los sensores voltamperométricos tienen aplicación en la monitorización de atmósferas (por ejemplo, de oxígeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono), en flujos de agua y acuosos (por ejemplo, de oxígeno y cloro) y en medicina (por ejemplo, de glucosa). El potencial de oxidación/reducción (POR) es una medida estándar en el control de la calidad del agua. La aplicación más común de los electrodos selectivos de iones es el control del pH, pero hay una amplia gama de otros electrodos selectivos de iones que se utilizan en los flujos de proceso.

ELECTROCHEMISTRY – AN ACADEMIC DISCIPLINE UNDERPINNING DIVERSE INDUSTRIES, LARGE AND SMALL

Electrochemistry is the study and exploitation of electron transfer across the interface between an electron conducting phase and an ion conducting phase and the chemical changes that result. Applications of electrochemistry date back much further than a hundred years and new ones continue to be developed. Although the underlying principles are the same, the applications differ greatly in objective and scale from (microdevices to large industrial processes) as well as both electrode materials and electrolyte medium. In consequence, the design and engineering of the technologies appear quite different.

Two of the early large-scale processes were the extraction of aluminium by a molten salt electrolysis and the manufacture of chlorine and sodium hydroxide by the electrolysis of aqueous brine. Both have seen developments of the technology to reduce their impact on the environment, to decrease energy consumption and increase the lifetime of cell components. This is well illustrated by the chlor-alkali industry. Vast changes occurred during the displacement of mercury cells by membrane cells. High performance membrane cells have required the development of perfluorinated, sodium ion permeable membranes, low overpotential, hydrogen evolving cathodes and stable chlorine evolving anode coatings. Most recently, oxygen reducing cathodes have been displacing hydrogen evolving cathodes in order to further reduce energy consumption. Together, these advances have led to production without the threat of mercury pollution and a reduction in energy consumption of more than 50 % while routine cell maintenance is necessary only every few years. At present, chlor-alkali plants are to be found at some 650 sites in many countries throughout the world with a total annual production rate of some 60×10^6 tonnes of chlorine per year. Electrolysis

can, of course, be employed to manufacture other metals (eg. Na, Li, Mg, Cu, Zn and Au) and diverse chemicals (eg. hydrogen, fluorine, sodium chlorate, potassium permanganate, adiponitrile).

Two other applications of electrochemistry with very long histories are batteries and electroplating. Both primary and secondary batteries have been widely used for over 100 years. but the exciting development of recent years has been that of lithium batteries. Some 50 years ago, lithium batteries were a laboratory curiosity but they are now highly regarded for their reliability and adaptability. Small batteries power our telephones, computers and other portable devices while larger ones power tools and household implements. Lithium batteries are also central to the worldwide movement towards electric cars with present models being powered with 40 – 100 kWh units. The competition to Li batteries are fuel cells, again with electrochemistry as a core discipline. Many metals are routinely electroplated with recent developments being the deposition of coatings with very specific properties and the role of plating in the manufacture of electronic components. And this is achieved using modern baths free from toxic or hazardous components.

Electrochemistry contributes to the fight against global warming and damage to our environment in other ways. Batteries and fuel cells are a vital component of a green energy economy as energy storage is essential to overcome the differences in time when electricity can be generated by wind, solar and tidal technologies and the demands of consumers. Several companies market equipment for water purification based on the in situ generation of hypochlorite or ozone while nitrate removal is achieved by electrodialysis. There is also electrochemical technology for the treatment of industrial effluent prior to discharge. This targets both organic and inorganic contaminants. Particularly successful is equipment for the removal of low-level metal ions (eg. copper, heavy metals, precious metals) usually based on three dimensional electrodes.

On the smaller scale, microsensors based on voltammetry, potentiometry or ion selective electrodes all offer opportunities for monitoring of process and effluent streams. Moreover, the outputs (current or potential) are ideal for remote monitoring and control (even from another continent!). Voltammetric sensors find application for monitoring atmospheres (eg. for oxygen, carbon dioxide and carbon monoxide), in water and aqueous streams (eg. for, oxygen, chlorine) and in medicine (eg. for glucose). ORP (oxidation/reduction potential) is a standard measurement in water quality control. The commonest application of ion selective electrodes is monitoring pH but a diverse range of other ion selective electrodes find use in process streams.

ELECTROQUIMIENERGÍA (EQ.E) Y ELECTROQUIMIMATERIA (EQ.M): UNA PROPUESTA

ELECTROCHEMENERGY (EQ.E) AND ELECTROCHEMMATTER(EQ.M): A PROPOSAL

Jairo Márquez*, Olga P Márquez

Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes
Mérida-5101-Venezuela
jokkmarquez82@gmail.com

Recibido: 01-10-2021

Aceptado: 14-10-2021

Resumen

En electroquímica, dos áreas son frecuentemente tratadas y exitosamente utilizadas, son las denominadas, “Productor de Energía” y “Productor de Sustancias”, y tal como sus nombres lo indican, en el primer caso tenemos energía como producto de reacción, utilizable directamente si es requerida o almacenada (ej. combustibles, baterías) para uso posterior. En el otro caso, se trata de síntesis electroquímica de sustancias, generalmente por vía electrolítica, con consumo de energía. Sin embargo, en Electroquímica existen muchos otros procesos de aplicación diaria e igualmente exitosos, unos referidos a captura, conversión, almacenamiento, suministro, etc., de energía y otros produciendo, convirtiendo, purificando, modificando, sustancias, tal como se mostrará en este artículo, y que se podría agrupar, según esta propuesta, en áreas más abarcadoras: Electroquimienergía y Electroquimimateria, a los efectos de mayor precisión en su ubicación, interés y manejo.

Palabras clave: Productor de energía, Productor de sustancias, Electroquimienergía, Electroquimimateria

Abstract

In electrochemistry, two fields are frequently addressed and successfully used: the so-called "Energy Producer" and "Substance Producer", and as their names indicate, in the first case we have energy as a reaction product, usable directly if required or stored (e.g. fuels, batteries) for later use. In the other case, it is concerned with the electrochemical synthesis of substances, generally by electrolytic means, with energy consumption. However, in Electrochemistry there are many other processes of daily application and equally successful, some concerning with capture, conversion, storage, supply, etc., of energy and others producing, converting, purifying, modifying, substances, as it will be shown in this paper, and which could be grouped, according to this proposal, in more encompassing areas: Electrochemenergy and Electrochemmatter, for the purposes of higher precision in their location, interest, and management.

Keywords: Energy producing, Substance producing, Electrochemenergy, Electrochemmatter

Jairo Márquez: Licenciatura en Química: Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas y Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Venezuela. Doctorado (Ph.D. en Electroquímica): Southampton University (Inglaterra) Postdoctorado: (Electroquímica) State University of New York at Buffalo. USA. Profesor Titular e investigador Jubilado, en ejercicio, en la Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad de Los Andes (ULA), Mérida - Venezuela. Su interés académico se ha centrado en: Electroquímica fundamental, Electrocatálisis, Electroquímica Industrial (incluyendo minería), Química electroorgánica, Energía solar, Electroquímica del petróleo. **Olga Márquez:** Licenciatura en Química: Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas y Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Venezuela. Doctorado (Ph.D. en Electroquímica): Southampton University (Inglaterra) Postdoctorado: (Electroquímica) State University of New York at Buffalo. USA. Profesora Titular e investigadora Jubilada, en ejercicio, en la Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad de Los Andes (ULA), Mérida - Venezuela.

Introducción

Cuando se habla de materia y energía, necesariamente se ubica en el Universo, con sus componentes, espacio vacío, materia, energía y tiempo. Y si se incorpora a este análisis el famoso trabajo del gran Físico Albert Einstein, resumido en su ecuación universal $E = mc^2$, se entiende que el relleno espacial está compuesto de materia y energía, y que estos a su vez, son interconvertibles. La energía por su parte, identificada con la capacidad de realizar un trabajo, es cuantificada mediante la expresión $E = h \nu$, mientras que la materia se identifica con su unidad básica, el átomo o la molécula (almacén también de energía química). La energía que recibimos en el planeta tierra, procedente del Sol, es producto de una reacción nuclear en su seno, conversión de hidrógeno en helio, neutrones y energía, y responsable de la mayor fuente energética en dicho planeta y energías renovables y no renovables con que se cuenta¹⁻⁴.

La electroquímica es un área inter- y multidisciplinaria, y por tanto con variada aplicación en las ciencias naturales, ciencias de la salud, ingenierías y educación, entre otras. La electroquímica estudia procesos iónicos, procesos electródicos y fenómenos interfaciales y sus aplicaciones son variadas y extensas⁵⁻⁸. El proceso de transferencia de carga ocurre en la interface electroquímica y esto origina una corriente de naturaleza electrónica en el circuito externo (electrodos y alambres conductores) y naturaleza iónica en el medio electrolítico. El proceso que origina esa corriente como consecuencia de la reacción electroquímica que allí ocurre, sigue las leyes de Faraday y es conocido como un proceso farádico o faradaico. En referencia a sus aplicaciones de uso y producción, son dos las sub áreas identificadas como “productor de energía” y “productor de sustancias”, pero al hacer un estudio más detallado al respecto, se detecta una amplia variedad de otros procesos electroquímicos en su área de estudio e investigación, ubicables en estas sub áreas⁹. Se trata de procesos electroquímicos de uso cotidiano y que se pretende ubicar apropiadamente; en ellos la electroquímica funge como vector,

ruta, procedimiento, camino y tecnología a seguir.

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Son relevantes las reacciones redox (óxido-reducción) en electroquímica y como consecuencia de ello, resultarán especies oxidadas (pérdida de electrones) y especies reducidas (ganancia de electrones). Si en el proceso redox se produce una diferencia de potencial eléctrico, como consecuencia de una reacción química, se trata de una celda Galvánica (productor de energía). Si, por el contrario, una reacción química es provocada como consecuencia de la aplicación externa de una diferencia de potencial, se tiene una celda electrolítica. Los procesos electroquímicos se caracterizan por su variedad, selectividad, relativo bajo consumo energético, controlable baja contaminación, procesos limpios, simples, sencillos, bajo costo, alta pureza, relativamente económicos.

Son variados los procesos involucrados en el área de la electroquimienergía; parte es expresado en esquemas y tablas en la sección a continuación.

ELECTROQUIMIENERGÍA

Son dos los tipos básicos de sistemas electroquímicos (productores de energía y de sustancias): (1) aquellos en los que la reacción global da lugar a productos cuyo contenido energético es menor que el de los reactivos de partida, es decir, en los que el proceso global tiene lugar “dirigido” por la espontaneidad termodinámica ($\Delta G < 0$). En estos sistemas electroquímicos, una parte significativa del cambio de energía libre se convierte directamente en energía eléctrica, sin tener que sufrir ningún ciclo térmico. A este tipo de sistemas electroquímicos se les denomina “productores de energía”. (2) aquellos en los cuales la reacción global conduce a la formación de sustancias cuyo contenido de energía libre es más elevado que el de las sustancias de partida (es decir, en los que el proceso global es forzado a ocurrir en contra de la espontaneidad ($\Delta G > 0$). A estos sistemas electroquímicos se les denomina “productores de sustancias”,

ocurre la transformación (o transferencia) directa de energía eléctrica (o química) en energía química, la cual queda “acumulada” en los enlaces químicos de los productos obtenidos. La figura 1 se refiere a la captura de energía solar (celda solar con semiconductores electroquímicos sintetizados), su conversión en energía eléctrica, su conversión y almacenamiento en el combustible hidrógeno/otros combustibles (energía química), en baterías

(energía química), Supercondensadores (carga eléctrica) y suministro y conversión en celdas de combustible (energía química a eléctrica).

La energía solar es una energía limpia, que utiliza una fuente, o combustible, inagotable y que no cuesta dinero⁸. Los sistemas electroquímicos (EQ) tienen mucho que aportar en este campo: desde el diseño y elaboración de dispositivos para la captura



Figura 1.- Parte de la actividad electroquímica en el campo energético⁹

de energía, pasando por acumuladores estáticos, con flujo, almacenamiento en químicos y aplicaciones en electrólisis, en fotoelectroquímica, celdas de combustible y suministro de electricidad en lugares remotos. Con más detalle, se puede aludir a las celdas fotogalvánicas delgadas, celdas fotoelectroquímicas, celda solar (fotovoltaica) con semiconductores catalizadores o fotosíntesis electroquímica asistida), combustibles químicos¹⁰⁻¹³. Debido a su sencillez, disponibilidad, accesibilidad, fiabilidad y operatividad, la energía solar fotovoltaica se emplea comercialmente para la generación eléctrica en el mismo lugar de la demanda, también el suministro eléctrico en zonas de difícil acceso, instalaciones de asociaciones, industrias locales, aplicaciones variadas, etc.

La captura directa de energía solar es utilizada para su conversión en otros tipos

de energía, por ejemplo, calor de baja temperatura, para calefacción de agua y ambientes, energía térmica elevada para electrólisis. La conversión en energía eléctrica puede hacerse con celdas fotogalvánicas delgadas, donde la luz es capturada por un absorbente, A, en una capa delgada de solución de electrolito que se encuentra entre dos electrodos.

La síntesis electroquímica de electrodos semiconductores con varias composiciones y morfologías, juega un papel crítico para la conversión de energía solar, por la generación de pares electrón-hueco con la absorción de fotones. El diseño, síntesis y caracterización de semiconductores, cristales metálicos y electrodos monocristalino para uso en dispositivos electroquímicos y fotoelectroquímicos (Celdas fotoelectroquímicas, celdas solares y electrocatálisis) es un reto importante, así como el almacenamiento de energía en compuestos químicos y baterías¹⁴⁻¹⁶.

El hidrógeno, como vector energético, es el combustible más limpio conocido en la tierra. Puede producirse por electrólisis, gasificación, reformado, fotoelectrólisis, fotoelectroquímica, fotobiólisis, hidroelectricidad, termólisis, entre otros.

Tiene la ventaja de ser almacenable para su uso posterior. Son diversas las vías de producción electroquímica y con las técnicas electroquímicas, para control de parámetros de síntesis (potencial, densidad de corriente, tiempo de reacción, incorporación de catalizadores, etc.) y control de propiedades de catalizadores

(semiconductores) como composición química, morfología, conductividad, brecha energética, estequiometría, dopaje n o p, etc.¹⁷⁻²¹.

La propuesta actual de fuentes alternas de energía requiere también del desarrollo de dispositivos almacenadores de energía, por ejemplo, en condiciones de emergencia, de requerido alto almacenamiento, limitaciones de accesibilidad directa, funcionamiento ecológico y costo razonable. Están en desarrollo las baterías redox, entre ellas, la de Vanadio, que puede funcionar adicionalmente como celda de combustible.

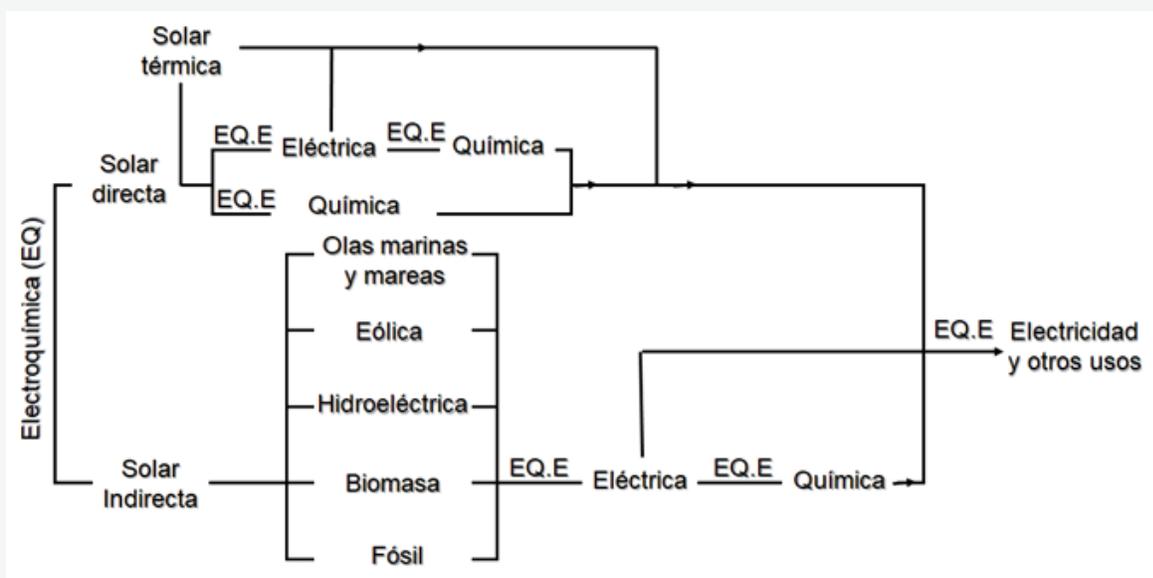


Figura 2.- Asistencia electroquímica en captura y conversión de energía solar (ref. 9, modificada)

La celda redox de vanadio es un sistema para generar energía eléctrica, mediante reacciones químicas reversibles que ocurren en cada semicelda. Se basa en la cualidad que ofrece el vanadio de tener varios estados de oxidación, altamente coloreados. El anolito y el catolito están separados físicamente mediante una membrana de intercambio iónico que a su vez permite el contacto eléctrico entre ellos²².

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química en energía eléctrica. Uno de los usos más importantes del hidrógeno para la generación de electricidad, es en las celdas de combustible (Hidrógeno +

Oxígeno → Energía + Agua). Las celdas de combustible están destinadas a ser la nueva forma de generación eléctrica dado que con ellas se superan serios problemas que acechan a nuestro planeta como son: la escasez de combustible, contaminación y calentamiento global (efecto invernadero), y la excesiva centralización de la producción de la energía eléctrica. Se utiliza hidrógeno puro como combustible y aire como oxidante y se evalúa el rendimiento global del sistema.²³⁻²⁵ La figura 2 muestra las rutas de captura, conversión, almacenamiento, suministro, de energía procedente del Sol y de fuentes (energía solar indirecta) renovables y no renovables, para el suministro de energía química y eléctrica.

En la Tabla 1 se amplía el campo de la electroquimienergía al área Médica (Catabolismo: reacciones químicas conducentes a la degradación de nutrientes orgánicos a productos sencillos, con producción de energía, ATP, para suministro y normal funcionamiento del cuerpo humano, y restablecimiento, si es necesario,

de su equilibrio (Homeóstasis) cuando este se pierde. También se incluye, áreas de informática y de análisis.

Se ubican combustibles poco contaminantes en el área de energía (también de materia), por su condición de almacenadores y suplidores de ésta, cuando es requerida.

Tabla 1: Otros procesos electroquimienergéticos.^{3,4,18,21-28}

ELECTROQUIMIENERGÍA	
Catabolismo	Homeóstasis
Captura, Conversión, Almacenamiento, suministro, producción de Energía	Captura de Energías renovables
Electrosíntesis de Combustibles	Sensores, detectores, Plantas energéticas
Celdas Solares con materiales poliméricos (materiales electrónicos y dispositivos optoelectrónicos)	Dispositivos para suministro continuo de Energía. Otros dispositivos
Baterías recargables de Estado Sólido	Materiales Laser
Supercapacitores	Nanosensores, nanotransportadores, nanoinformática

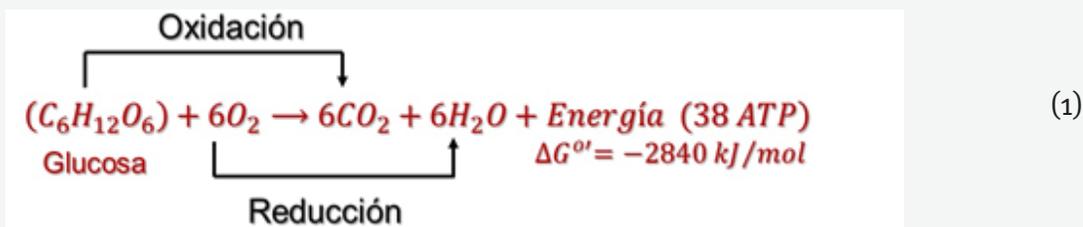
De igual manera lo hacemos con sensores, según el tipo de utilidad práctica.

Actualmente se desarrolla la fabricación por Láser de electrodos para supercapacitores de alto rendimiento, relevantes debido a su uso rápido y reversible de la energía, alta densidad de potencia, ciclo de vida largo, bajo coste de mantenimiento y respeto por el medio ambiente. La metodología

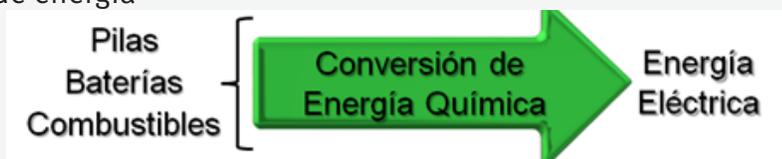
desarrollada podría ser también aplicable a baterías y sensores químicos²⁹. Con el mecanizado láser de electrolitos se mejora el rendimiento electroquímico de pilas de combustible de óxido sólido.

Se presentan ahora, cinco ejemplos representativos, del campo electroquimienergético:

1. Catabolismo



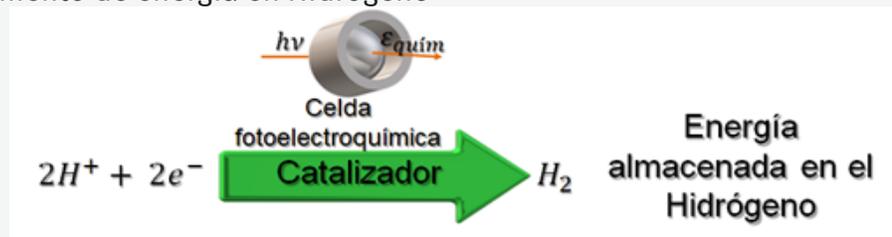
2. Conversión de energía



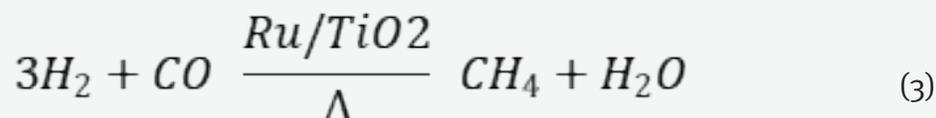
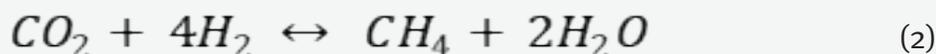
3. Sensores Electroquímicos



4. Almacenamiento de energía en Hidrógeno



5. Almacenamiento de energía en combustibles



ELECTROQUIMIMATERIA

La electroquimimateria se resume parcialmente en la figura 3³⁰⁻⁴⁶. Se representan procesos consumidores de energía tales como:

1. La electrosíntesis, por ejemplo, la producción de macromoléculas a partir de especies más simples (anabolismo en Medicina)
2. Las separaciones, extracciones, recuperación, purificación de sustancias en minerales, sales, aleaciones, óxidos, etc.,
3. Procesos de tratamiento electroquímico (recuperación, descontaminación, detoxificación, etc.).
4. Degradación electroquímica
5. Proceso de desalinización.
6. Reciclado y recuperación de metales.
7. Eliminación de metales pesados en aguas residuales
8. Electro galvanizado.

9. Eliminación de impurezas en reactivos químicos.
10. Electrorremediación de suelos.
11. Síntesis electroorgánica en química fina y productos farmacéuticos.

Tratamiento electroquímico:

se puede utilizar en el procesamiento de residuos altamente tóxicos. El proceso puede funcionar a temperatura ambiente y presión ambiental. Es una tecnología respetuosa con el medioambiente porque solamente usa electricidad. Es de Bajo costo y tecnología segura y eficiente.

Desalinización:

Eliminación de sales (amonio, sodio, sulfato, fosfato) en efluentes acuosos. Recuperación de ácidos y álcalis a partir de soluciones salinas (p.e. ácido sulfúrico, hidróxido sódico o sosa cáustica) a partir de sulfato

sódico, etc.). Ciclos de ácidos y álcalis.

Desarrollo de procesos electroquímicos para el reciclado y la recuperación de metales (Au, Ag, Pb, Zn, Ni...):

El uso de los procesos electroquímicos permite obtener metales con una alta pureza y supone una alternativa más ecológica a la pirometalurgia clásica, pues evita la emisión de gases, sulfuros y partículas metálicas

Eliminación de metales pesados en aguas residuales:

Actualmente, la existencia de metales pesados en aguas residuales constituye uno de los problemas de contaminación, más importantes, debido a la elevada toxicidad y a sus propiedades acumulativas. Respecto

a su origen, se generan casi exclusivamente en los efluentes industriales (por ejemplo, en procesos metalúrgicos, baños metálicos, tintes, colorantes, baterías, entre otros).

Otro ámbito de investigación es la síntesis electroorgánica de compuestos de química fina y de productos farmacéuticos, además de la electroquímica aplicada al medio ambiente.

El ser humano necesita el aporte continuo de una serie de sustancias que le van a permitir el normal desarrollo y funcionamiento de sus órganos y tejidos. Las funciones de los nutrientes son varias: — Energética, proporcionando la energía necesaria para la actividad vital. — Material, como fuente de materia (átomos) para construir las propias biomoléculas. — Catalítica (vitaminas,



Figura 3.- Parte de actividad en el campo de la electroquímica

cofactores, iones), para favorecer las conversiones metabólicas. La Bioquímica se encarga del análisis del enorme conjunto de reacciones bioquímicas que se llevan a cabo dentro de la célula (características químicas, transformaciones, composición, interrelación, de biomoléculas en células y tejidos) con la finalidad de producir energía y/o la síntesis de moléculas que el organismo necesita, lo que se denomina, catabolismo y anabolismo respectivamente. En Medicina, parte del Metabolismo Celular se ubica en la rama anabólica, que agrupa las reacciones químicas conducentes a la síntesis de macromoléculas (polisacáridos,

proteínas, ácidos nucleicos, lípidos, etc.) imprescindibles para el funcionamiento y desarrollo orgánico, a partir de moléculas precursoras sencillas (monosacáridos, aminoácidos, nucleótidos). La figura 3 muestra un esquema de procesos de materia.

Síntesis electroquímica y electrólisis en general; Separación, extracción, purificación de especies químicas; Conversión de sustancias.

Los productos obtenidos en celdas electrolíticas son sustancias, tales como

hidrógeno y oxígeno en el caso de electrolisis del agua, que son altamente inestables si son puestas en contacto mutuo, o metales puros (electrometalurgia del aluminio), que son inestables en presencia de agentes atmosféricos (aportan oxígeno, humedad, y sustancias que permiten la formación de

productos derivados del metal de partida, pero con menor contenido de energía libre). La tabla 2 complementa los procesos de la electroquimimateria.

La **galvanoplastia** consiste en la electrodeposición de metales en el

Tabla 2.- Procesos electrolíticos con consumo energético, tales como: electrosíntesis; remediación, control y mejoras ambientales; extracción, separación y purificación de especies; reciclaje de especies³⁰⁻⁴⁶.

ELECTROQUIMIMATERIA	
Homeóstasis	Anabolismo
Mantenimiento, protección, belleza corporal	Producción de Drogas y Medicamentos
Tratamiento de enfermedades	Procesos instalados para descontaminación atmosférica, acuifera y de suelos
Tratamiento de desechos, purificación de procesos y remediación ambiental	Dstrucción de desperdicios tóxicos
Generación y regeneración in situ de reactivos	Reconversión de gases para protección atmosférica
Industria Cloro/Soda	Producción de Hidrógeno
Manufactura de orgánicos	Manufactura de inorgánicos
Polímeros	Caracterización de materiales
Electrólisis: Recubrimientos, fraccionamiento, polimerización, etc.	
Sensores: Seguimiento y análisis in situ de diversas sustancias	
Procesos electroquímicos para extracción, purificación y producción de metales (ej. Fe, Au, Al, Cu, Zn, Sn, Mn, Ni, Mg, Li, etc.) y otros materiales y compuestos químicos necesarios para la vida	
Identificación, cuantificación, purificación, determinación de parámetros de materiales	
Vida Social y Hogareña (dispositivos alumbrado, equipos electrónicos, juguetería, seguridad y campo de la informática)	

revestimiento de un electrodo para crear sobre éste una superficie con características distintas a las del material base.

El electroformado es el proceso por el cual artículos son fabricados por acumulación de metal, mediante electrodeposición (galvanizado, enchapado, recubrimiento metálico), este se diferencia de la galvanoplastia debido a que el electroformado se realiza con el uso de moldes³⁵.

El marcado electrolítico se utiliza en los materiales que son buenos conductores eléctricos. Principalmente se utiliza para el marcado en acero inoxidable, acero, aluminio y metales duros. El marcado electroquímico es un proceso mediante el cual se marcan y rotulan superficies de metal conductor con ayuda de una corriente eléctrica, así como fluidos electrolíticos suaves.

El proceso electrometalúrgico (extracción y refinación de metales con el uso de corriente eléctrica) puede ser usado para la extracción

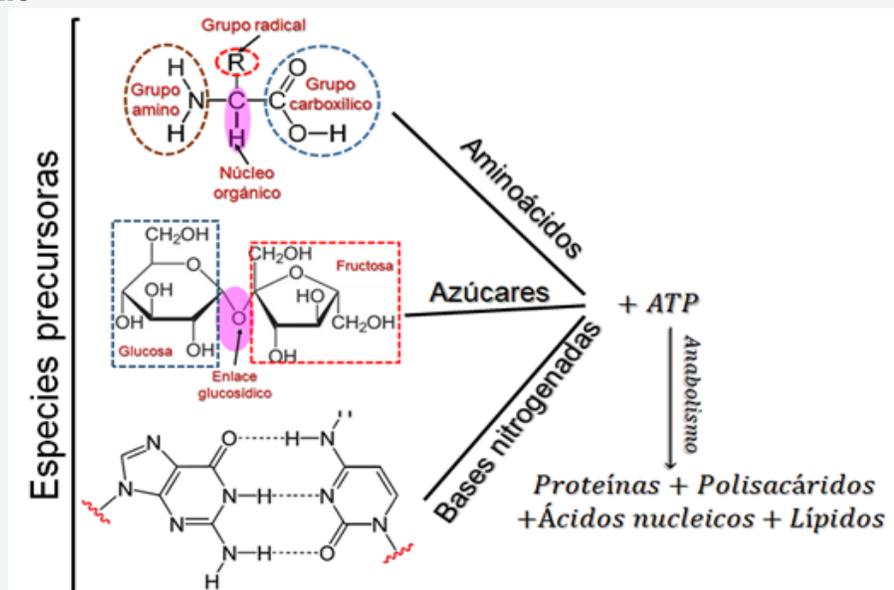
primaria de un metal de su mena (electro obtención) y para su posterior refinamiento (electrorefinación, obtención de metales de alta pureza) ^{35,36}.

La electrodiálisis consiste en el empleo de membranas selectivas de cationes o de aniones, para discriminar iones por su carga. La apropiada ubicación de estas membranas dentro de un campo eléctrico, induce el transporte de iones y permite la disolución o concentración de una sal. Aplicaciones:

-Desalinización de sueros, -Desalinización de azúcares y leches, -Desalinización de aguas salobres, -Disminución de la acidez de jugos de frutas, -Eliminación de NO, para potabilizar agua, -Regeneración de ácidos y bases a partir de sus sales, -Obtención de sal de mesa a partir de agua de mar, -Estabilización del vino.

Ejemplos representativos del campo de la electroquímica:

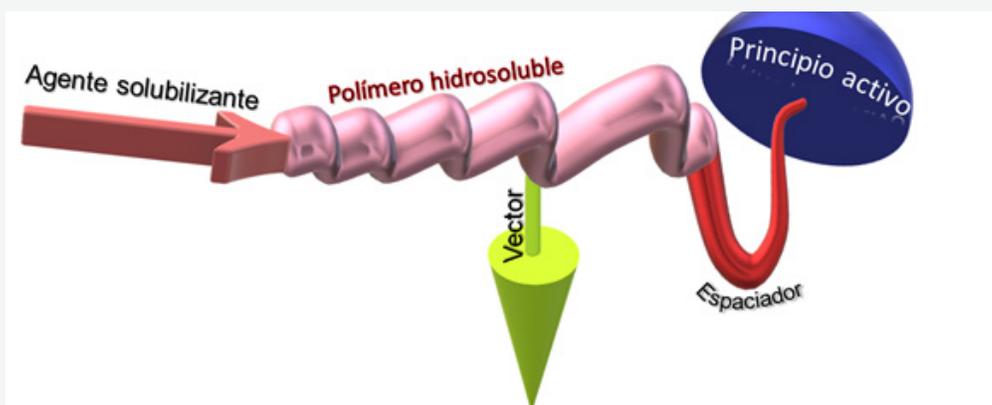
1. Anabolismo



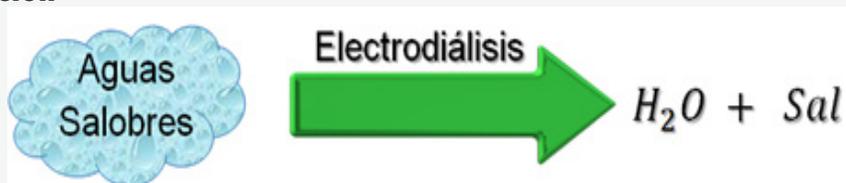
2. Nanocomposito de Níquel



3. Nanotransporte y liberación de fármacos con polímeros inteligentes electrosintetizados



4. Desalinización

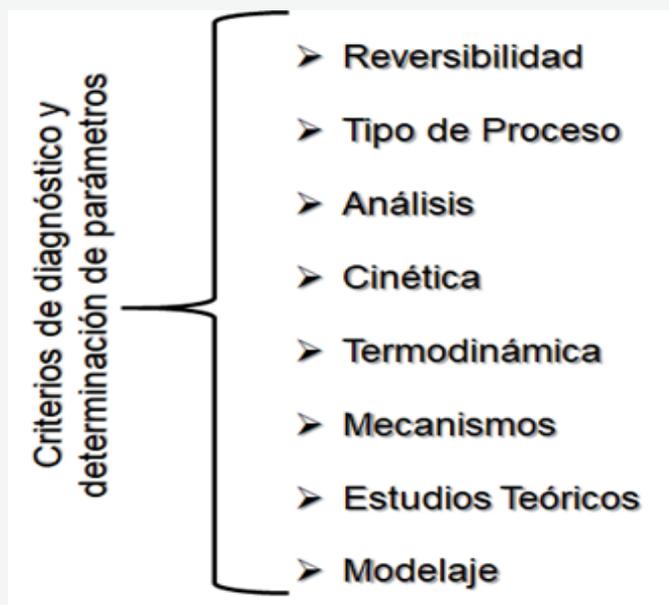


5. Obtención – Extracción -- purificación de metales



OTRAS APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS:

Parámetros considerados de uso común en las ramas propuestas



Conclusiones

Cuando en este trabajo se propone la acuñación del término “Electroquimienergía”, se refiere a la agrupación de procesos regidos por la espontaneidad termodinámica ($\Delta G < 0$) y a ellos sumamos procesos de síntesis de combustibles para el almacenamiento y disponibilidad de energía para consumo. Es decir, se refiere al productor de energía (catabolismo en medicina), se refiere a procesos de conversión energía-energía, como la obtención de energía eléctrica o energía química en celdas solares, con semiconductores sintetizados vía electroquímica; se refiere a conversión energía química a eléctrica en pilas y baterías, celdas de combustible; se refiere a procesos de almacenamiento de energía en combustibles; nos referimos a procesos espontáneos inorgánicos, degradación electroquímica directa o indirecta (ej. formación de óxidos metálicos).

Cuando se propone la acuñación del término “Electroquimimateria”, se refiere a la agrupación

de procesos no espontáneos ($\Delta G > 0$). ; se refiere al productor de sustancias (anabolismo en Medicina), procesos de conversión materia-materia, como la obtención de macromoléculas a partir de moléculas pequeñas y consumo de energía; nos referimos a procesos de obtención, refinación, purificación, por ejemplo de metales; ; se refiere a la electrodeposición de metales (galvanoplastia); ; se refiere al electroformado (acumulación de metal con el uso de un molde, por electrodeposición (galvanizado, enchapado, recubrimiento metálico); ; se refiere a la síntesis electroquímica de productos farmacéuticos, la electroquímica aplicada al medio ambiente, al tratamiento de aguas, a la remediación de suelos, tratamientos médicos.

Finalmente, los autores agradecen de antemano, a científicos, profesionales y grupos que se interesen por esta temática, con el deseo de que quienes se identifiquen con la propuesta, se animen a contribuir con su mejora. Se espera vuestro “feedback” en el tema.

Referencias

- 1- Márquez OP, Márquez J. 2018. Solid Catalysts for Renewable Energy production. Chapter 11 in Synthesis of electrocatalysts for electrochemistry in energy. IGI-global, (S González & F Imbert, Eds.), PA, USA.
- 2- Casadevall C, Call A, Codolá Z, Acuna-Pares F, Lloret-Fillol J. 2016. Catalizadores para la conversión de energía solar en enlaces químicos. An. Quím. 112(3), 133-141.
- 3- Barbir, F. 2005. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. Sol. Energy 78, 661–669.
- 4- Ponce de León C, Frías-Ferrer A, González-García J, Szánto DA, Walsh FC. 2006. Redox flow cells for energy conversion. Journal of Power Sources. 160 716-732.
- 5- Bard AJ, Faulkner RL. 2001. Electrochemical methods Fundamentals and Applications., John Wiley and Sons, Inc.
- 6- Bockris JO´M, Reddy AKN. 2020. Modern Electrochemistry, Vol. 2. Edit. Reverte.
- 7- Pletcher D, Walsh FC. 1993. Industrial Electrochemistry. Blackie Academic & Professional.
- 8- Márquez J, Márquez OP. 2012. Recent Advances in Electrochemical Research, Cap. 6, Solar energy and electrochemistry. RJ Tremont editor, 169-222.
- 9- Márquez J, Márquez OP. 2018. Electroquimienergía. RITE 1(2):9-25.
- 10- Velmurugan J, Mirkin MV. 2010. Fabrication of Nanoelectrodes and Metal Clusters by Electrodeposition. Chem. Phys. Chem. 11, 3011–3017.
- 11- Márquez J, Márquez OP. 2015. Nanotecnología: Fundamentos y Aplicaciones, Cap. 5 en “Nanotecnología y Electroquímica”. Avances en Química. ISBN: 978-980-12-8382-9.
- 12- Márquez J, Márquez OP. 2012. Electrochemical synthesis of micro- and nano-electrodes and arrays. Analytical applications. In: Recent Advances in Electrochemical Research. Cap 1, R. Tremont (Ed.), Transworld Research Network, India. Cap 1, 1-37.
- 13- Murray RW. 2008. Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes and Nanopores. Chem. Rev. 108, 2688-2720.

- 14- Mayer MT, Lin Y, Yuan G, Wang DW. 2013. Forming Heterojunctions at the Nanoscale for Improved Photoelectrochemical Water Splitting by Semiconductor Materials: Case Studies on Hematite. *Acc. Chem. Res.* 46, 1558-1566.
- 15- Manfredy L, Márquez OP, Márquez J, López Rivera SA, Martínez Y, Balladores Y. 2014. Electrosynthesis and Characterization of a CuInS₂ good absorber semiconductor for thin film solar cell. *ARPN J SCI TECH.* 753-JST, 4(8).
- 16- Márquez OP, Márquez J. 2012. Electrochemical synthesis, electrical and optical properties and application of organic semiconductors. *Recent Advances in Electrochemical Research*, Tremont R (Ed.), Transworld Research Network, India.
- 17- Díaz Acosta CM. 2014. Preparación de Fotoánodos para la construcción de Celdas Solares Gratzel empleando placas de Ti recubiertas con nanotubos de TiO₂. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
- 18- Márquez J, Márquez OP, Weinhold E, Márquez K. 2021. Hidrógeno desde la Energía Solar (Con Electroquímica). *RITE* 4(1)20-37.
- 19- Lewis NS. 2001. New Directions and Challenges in Electrochemistry: Frontiers of Research in Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 508, 1-10.
- 20- Meissner D. 1999. Solar Technology - Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, German: Electronic Release.
- 21- Oregan B d, Graetzel M. 1991. A Low-Cost High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature*, 353, 63-46.
- 22- Márquez K, Márquez OP, Márquez J. 2014. Diseño de Celda Redox de Vanadio y Sistema con Flujo de Electrolito. *Observador del conocimiento.* 2(6) 111-118.
- 23- Barreras F, Lozano A. 2012. Hidrógeno: Pilas de Combustible de tipo PEM. Universidad de Zaragoza, España. www.energia.es.
- 24- Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. 2001. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *FUEL CELLS*, 1(2) 133-161.
- 25- Carrette L, Friedrich KA, Stimming U. 2001. Fuel Cells: Fundamentals and Applications. *FUEL CELLS*, 1(1) 5-39.
- 26- Brooks KP, Hu J, Zhu H, Kee RJ. 2007. Methanation of carbon dioxide by Hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, (62)1161-1170.
- 27- Görke O, Pfeifer P, Schubert K. 2005. Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor. *Catalysis Today* (110)132-139.
- 28- Panagiotopoulou P, Kondarides DI, Verykios XE. 2008. Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (88)470-478.
- 29- García Lebière P, Pérez del Pino A, Guillem Domènech D, Constantin L, Martínez-Rovira I, Ibraheem Yousef and Enikő György. 2021. Laser fabrication of hybrid electrodes composed of nanocarbons mixed with cerium and manganese oxides for supercapacitive

- energy storage. *J. Mater.Chem. A*, DOI: [https://doi.org/10.1039/ DoT A06756C](https://doi.org/10.1039/DoT A06756C).
- 30- Sequeira CAC, Santos FMD. 2009. Electrochemical Routes for Industrial Synthesis, *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(3), 387-406.
 - 31- Michael J, Sircar S. 2011. *Fundamentals of Medical Physiology*. Joel Michael Editor, Thieme Medical Publishers, Inc.
 - 32- Tojanovic de Malpica D. 2012. *Bioquímica Básica (Propedéutico de Odontología)*. Escuela de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad central de Venezuela, Caracas – Venezuela.
 - 33- Santa CF, López Osorio BL. 2013. Materiales poliméricos en nanomedicina: transporte y liberación controlada de fármaco. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 37 (142): 115-124. ISSN 0370-3908.
 - 34- Núñez RO, Jáuregui Haza UJ. 2012. Las Nanopartículas como portadores de fármacos: Características y perspectivas. *CENIC.* 3(43), 43-68.
 - 35- Restrepo O. 2018. Notas de clase de la asignatura: Metalurgia Extractiva. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia.
 - 36- Sancho J, Verdeja L, Ballester A. 2000. *Metalurgia Extractiva Vol. II. Procesos de Obtención. Ciencias Químicas: Química Básica*. Editorial Síntesis.
 - 37- Paunovic P. 2011. *Electrometallurgy: electrochemical, economic and environmental (3e) aspects*. Faculty of Technology and Metallurgy University Ss. Cyril and Methodius. Skopje, Republic of Macedonia.
 - 38- Ballester A, Verdeja LF, Sancho J. 2000. "Metalúrgica extractiva". Ed. Síntesis S. A. 1a Ed. Madrid (España). ISBN: 8477388032
 - 39- Tian JH, Yang Y, Zhou XS, Schöllhorn B, Maisonhaute E, Chen ZB, Yang FZ, Chen Y, Amatore C, Mao BW, Tian ZQ. 2010. Electrochemically Assisted Fabrication of Metal Atomic Wires and Molecular Junctions by MCBJ and STM-BJ Methods. *Chem. Phys. Chem.* 11, 2745 – 2755.
 - 40- Kim SN, Rusling JF, Papadimitra kopoulos F. 2007. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules. *Adv Materials.* 19, 3214–3228.
 - 41- Pumera M, Sanchez S, Ichinose I, Tang J. 2007. Electrochemical nanobiosensors. *Sensors and Actuators B-Chem.* 123, 1195–1205.
 - 42- Said N, Twomey K, Ogurtsov VI, Arrigan DWM, Herzog G. 2011. Fabrication and electrochemical characterization of micro and nanoelectrode arrays for Sensor Application. *J. Phys: Conference Series.* 307(1), 012052.
 - 43- Kubo I. 2002. Potentiometric phosphate-sensing system utilizing phosphate-binding protein. *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 273-275.
 - 44- Laschi S, Mascini M. 2002. Disposable electrochemical immunosensor for environmental applications. *Ann. Chim.* 92, 425- 433.
 - 45- Mascini M, Palchetti I, Marrazza G. 2001. DNA electrochemical biosensors. *Fresenius J.*

Anal. Chem. 369, 15-22.

- 46- Barry RC, Lin Y, Wang J, Liu G, Timchalk ChA. 2009. Nanotechnology-Based Electrochemical Sensors for Biomonitoring Chemical Exposures. J Expo Sci Environ Epidemiol.19 (1): 1–18.

FORTALECIENDO AL SISTEMA ELÉCTRICO NACIONAL CON SOL Y AIRE: EL PAPEL DE LA ELECTROQUÍMICA

STRENGTHENING THE NATIONAL ELECTRIC SYSTEM WITH SUN AND AIR: THE ROLE OF ELECTROCHEMISTRY

Ricardo M Hernández-R¹, Yris J Martínez¹, Arturo J Hernández-R²

¹Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes Mérida 5101, Venezuela

²Grupo de Estudios en Energías Renovables (Zuhé-GEER), Mérida 5101 - Venezuela
Email: rmhrula@gmail.com

Recibido: 01-10-2021

Aceptado: 14-10-2021

Resumen

Se presenta la dimensión y evolución del Sistema Eléctrico Nacional (SEN) Venezolano desde 1990, sus debilidades en términos de su extensión y de la distancia que separa al principal centro generador de los pueblos y ciudades del país. El 60% de la energía del SEN es producida fundamentalmente por un gran sistema hidroeléctrico, con un muy pequeño aporte de energía renovable no convencional (solar y eólica); el 40% restante se produce a partir de sistemas termoeléctricos. Los convenios suscritos por el país y las tendencias mundiales en generación de energía, producto de los acuerdos por el cambio climático, obligan a la sustitución de las instalaciones termoeléctricas por sistemas de energías renovables. La extensión del SEN lo hace susceptible de sufrir eventos que pueden causar una interrupción mayor del servicio. Se plantea así la necesidad de diversificar los sistemas de generación, mediante la incorporación de micro-redes (mRi) interconectadas que permitan reducir las exigencias de carga al SEN, creando zonas protegidas. Las mRi requieren sistemas de acumulación para llenar la intermitencia de los sistemas eólicos y solares. Esta estrategia requiere la formación de profesionales capaces de efectuar el diseño y construcción de las instalaciones energéticas, y establecer los programas de mantenimiento necesarios. Es necesaria además la formación y estímulo a investigadores en esta área del conocimiento, para que realicen los estudios y desarrollos requeridos para lograr la independencia tecnológica. Se destaca la muy poca actividad de investigación en el área de la energía electroquímica y la necesidad de incentivar estudios en la amplia variedad de sistemas de acumulación electroquímica existentes; esto permitirá la apropiación y generación de conocimientos necesarios para desarrollar un parque tecnológico-industrial para el reciclaje y reutilización de los sistemas de acumulación agotados y el desarrollo de nuevos sistemas de acumulación, de acuerdo a las necesidades del país.

Palabras clave: Sistema Eléctrico, venezolano, Energía renovable, fotovoltaico, solar, Eólico, Electroquímica, Baterías.

Ricardo María Hernández Romero: (Ph.D, MSc.) Departamento de Química, Grupo de Electroquímica. Profesor Titular, Av. Alberto Carnevali, La Hechicera, Núcleo Universitario “Pedro Rincón Gutierrez”, Facultad de Ciencias. Mérida, Mérida, Venezuela. **Yris Josefina Martínez:** (Dra), Departamento de Química, Grupo de Electroquímica. Profesor Titular, Av. Alberto Carnevali, La Hechicera, Núcleo Universitario “Pedro Rincón Gutierrez”, Facultad de Ciencias. Mérida, Mérida, Venezuela. **Arturo de Jesús Hernández Romero:** (Ing.), Grupo de Estudios en Energías Renovables (Zuhé-GEER), Investigador independiente. Urb. Sta María, Mérida, Mérida. Venezuela

Abstract

The dimension and evolution of the Venezuelan National Electric System (SEN) since 1990, its weaknesses in terms of its extension and the distance that separates the main generating center from the towns and cities of the country are presented. 60% of the SEN's energy is produced fundamentally by a large hydroelectric system, with a very small contribution from non-conventional renewable energy (solar and wind); the remaining 40% is produced from thermoelectric systems. The agreements signed by the country and global trends in energy generation, as a result of climate change agreements, require the replacement of thermoelectric installations by renewable energy systems. The extension of the SEN makes it susceptible to events that can cause a major disruption of the service. This raises the need to diversify generation systems, through the incorporation of interconnected microgrids (mRi) that allow reducing the load requirements to the SEN, creating protected areas. The mRi require accumulation systems to fill the intermittency of the wind and solar systems. This strategy requires the training of professionals capable of carrying out the design and construction of energy facilities, and establishing the necessary maintenance programs. It is also necessary to train and encourage researchers in this area of knowledge, so that they carry out the studies and developments required to achieve technological independence. The very little research activity in the area of electrochemical energy and the need to encourage studies in the wide variety of existing electrochemical storage systems are highlighted; This will allow the appropriation and generation of knowledge necessary to develop a technological-industrial park for the recycling and reuse of exhausted accumulation systems and the development of new accumulation systems, according to the needs of the country.

Keywords: Electrical System, Venezuelan, Renewable energy, photovoltaic, solar, Wind, Electrochemical, Batteries.

Introducción

Según la Agencia Internacional de Energía (por sus siglas en inglés: IEA)¹ para el año 1990 la energía eléctrica producida en Venezuela era de 59.321 GWh; de los cuales, 36.983 GWh (62,34%) eran hidroeléctricos y 22.338 GWh (37,66%) termoeléctricos (15.514 GWh a partir de gas natural y 6.824 GWh provenientes de gasoil).

Casidos décadas después, en 2009 la energía eléctrica en el país había aumentado hasta 113.767 GWh, de los cuales a la generación hidroeléctrica correspondió 76.780 GWh

(67,5%), a la termoeléctrica correspondió un 36.985 GWh (32,5%); a partir de este año comienzan años siguientes la generación de energía eléctrica en el país comienza a sufrir altibajos producto de una crisis causada por una suma de circunstancias; consecuencia de la inestabilidad política y como efecto de las medidas coercitivas del gobierno de los Estados Unidos de América, alcanzando un máximo de generación en 2013 cuando se generan 123.225 GWh; con un 67,8% de generación hidroeléctrica y un 32,1% de generación termoeléctrica (17,1% a base de gas y 15,03% a partir de combustibles de petróleo). Ver figura 1.

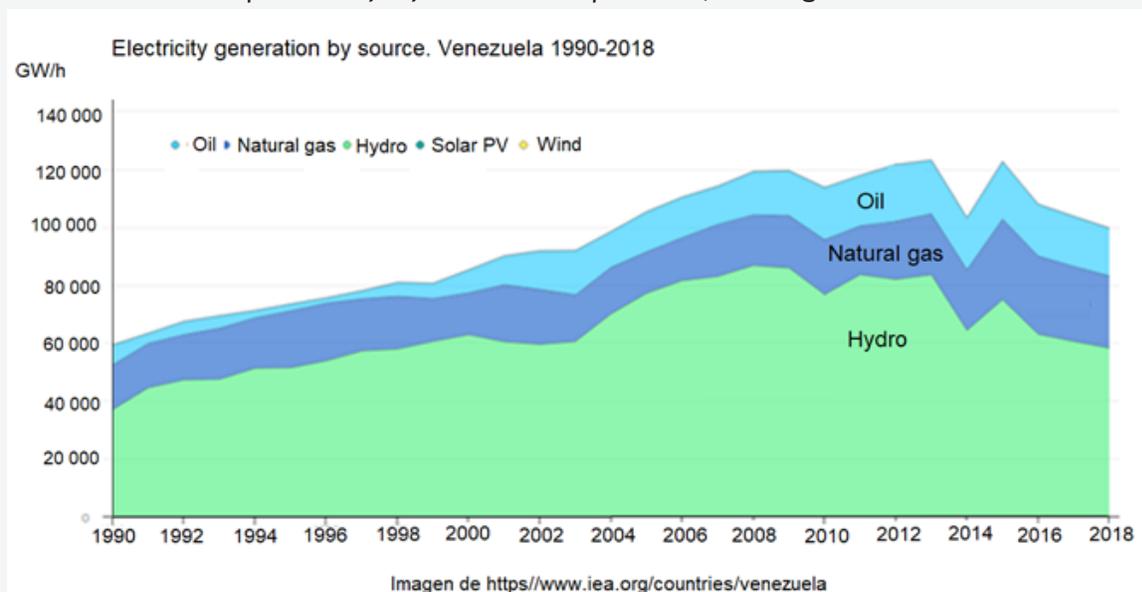


Figura 1.- Producción de energía eléctrica en Venezuela entre 1990 y 2018.

Para 2019, la cantidad de energía eléctrica producida en Venezuela disminuyó a 85.167 GWh de estos, el 58,3% fueron hidroeléctricos y el 41,6% termoeléctricos (21.298 GWh a partir de gas natural y 14.135 GWh provenientes de combustibles del petróleo) y 97 GWh de energía fueron obtenidos a partir de recursos renovables (9 GWh fotovoltaicos y 88 GWh eólicos).

Para 2020, según el Anuario estadístico 2021 de Enerdata, una empresa de consultoría e inteligencia energética, la producción de Energía Eléctrica en Venezuela cayó a 93.000 GWh; de los cuales 61% es renovable, proveniente toda de la generación hidroeléctrica, sin registro de producción eólica o solar.²

Como hemos visto, la energía eléctrica en Venezuela se produce fundamentalmente por generación hidroeléctrica (alrededor de un 60%) y por generación termoeléctrica (alrededor de un 40%). La suma de toda esa energía converge en un único sistema: el Sistema Interconectado Nacional (SIN) concebido para dar energía eléctrica a toda Venezuela. La Figura 2 muestra la extensión de las líneas de transmisión y las interconexiones del SIN.³

La energía generada por fuentes hidroeléctricas proviene fundamentalmente del sur de Venezuela, de la **Central Hidroeléctrica Simón Bolívar**, en la represa de Guri, en el estado Bolívar. Desde allí la energía eléctrica es transmitida hacia el resto

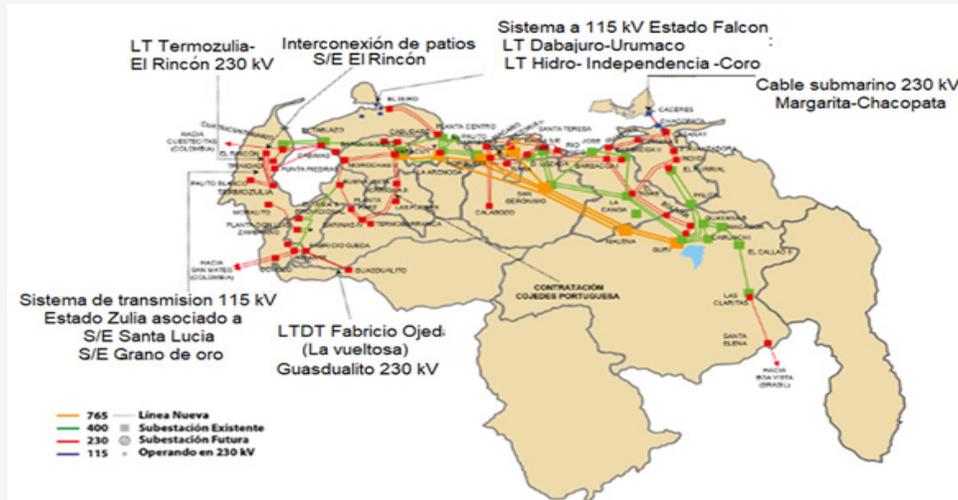


Figura 2 . Sistema Interconectado Nacional (SIN), líneas de transmisión e interconexión. <http://www.corpoelec.gov.ve/transmision>

del país a través de una de las pocas redes existentes en el mundo capaz de operar a un nivel de extra alta tensión (765 kilovoltios), que recorren unos 2.230 kilómetros. Estas líneas de 765 KV son el mayor contribuyente de energía eléctrica a la red de transmisión; **aportan el 85%** de la energía que se envía hacia el centro del país desde el Guri. La mayoría de las ciudades más grandes de Venezuela reciben energía de la subestación San Gerónimo B, conectada a la central hidroeléctrica Simón Bolívar, a través de una de las líneas de alta tensión eléctrica. Por otro lado, la generación termoeléctrica, proviene de unas 20 centrales distribuidas por toda la geografía nacional, incluyendo Planta Centro, la más grande de América Latina.

Como puede apreciarse, este Sistema Interconectado Nacional (SIN) o Sistema Eléctrico Nacional (SEN) es altamente vulnerable debido fundamentalmente a dos factores:

- 1) La mayor parte de la generación de electricidad ocurre en un solo complejo hidroeléctrico; en consecuencia, cualquier falla en dicho complejo genera un gran efecto en el SEN.
- 2) Dicho complejo hidroeléctrico se encuentra en una región muy distante de los centros que requieren de su energía; por lo cual, se emplean largas líneas de transmisión hasta sitios neurálgicos de interconexión; todo lo

cual deben ser monitorizados y mantenidos en un esquema las 24 horas del día durante los 365 días del año.

Indudablemente este es un sistema de costoso mantenimiento, cuyo costo en tiempos de bonanza y paz puede ser asumido, debido a las ventajas que ofrece su potencial; sin embargo, en situaciones adversas, sean de origen natural (fenómenos climáticos; como las sequías, El Niño o la Niña) o de origen antrópico (por intervención humana) representa una importante vulnerabilidad que requiere de ingentes esfuerzos de protección y mantenimiento. Ante tal riesgoso escenario, era necesario diseñar una reconfiguración paulatina del SEN incorporando sistemas alternos menos vulnerables y de menor costo en mantenimiento.

Lamentablemente, la inestabilidad política y la crisis económica del país, el bloqueo financiero y comercial, aunado al deterioro natural de los equipos, la acción vandálica de delincuentes, los eventos naturales adversos y la reducción de los recursos destinados al mantenimiento del sistema, han causado un deterioro acelerado y un importante incremento de la inestabilidad del SEN. Esta situación crítica requiere de una acción urgente para corregir fallas y estabilizarlo, para preservar la calidad de vida de la población y las capacidades de generación de bienes y servicios de los sectores industriales, públicos y privados.

En este contexto, es importante resaltar las tendencias globales en la generación de energía. El mundo está en medio de una revolución mundial de energías renovables con instalaciones de nuevos sistemas de energía solar y eólica aumentando rápidamente. Los costos de generación de energía renovable han caído drásticamente durante la última década; durante la cual, la generación de energía renovable se convirtió en la opción más económica.

La década de 2010 a 2020 representa un período notable de reducción de costos para las tecnologías de energía solar y eólica. Durante este período los costos de la electricidad de la energía solar fotovoltaica a escala de servicios públicos cayeron un 85% entre 2010 y 2020; en general, el costo de la electricidad proveniente de la energía solar y eólica se redujo a niveles muy bajos. Desde 2010, a nivel mundial, se ha agregado un total acumulado de 644 GW de capacidad de generación de energía renovable con costos estimados que han sido más bajos que la opción más barata de combustibles fósiles en cada año respectivo. En 2020, el promedio ponderado del Costo Nivelado de Electricidad (CNDE) global de las nuevas instalaciones de energía eólica terrestre disminuyó un 13 %, en comparación con 2019.

El CNDE (LCOE por sus siglas en inglés) de una tecnología dada es la relación entre los costos de por vida y la generación de electricidad de por vida; en otras palabras, es una valoración económica del coste total medio para construir y operar un activo generador de energía durante su vida útil dividida por la salida de energía total del activo durante ese tiempo de vida. Durante el mismo período, el CNDE de la energía eólica marina disminuyó un 9 % y el de la energía solar fotovoltaica (FV) para servicios públicos en un 7%.

Cada vez más, los nuevos proyectos solares y eólicos están ofreciéndose a menor precio que las centrales eléctricas de carbón existentes más baratas y menos sostenibles. El análisis de costos realizados por la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA, por sus siglas en inglés),

sugiere que los 800 GW de la capacidad de generación a base de carbón existente tienen costos operativos más altos que los nuevos sistemas de energía solar fotovoltaica y energía eólica terrestre a escala de servicios públicos, incluyendo los 0,005 USD/kWh de costos de integración. Reemplazar estas plantas de carbón reduciría los costos anuales del sistema en 32 mil millones de dólares estadounidenses por año y reduciría las emisiones anuales de CO₂ en alrededor de 3 gigatoneladas de CO₂.⁴

El efecto invernadero, el cambio climático y las necesidades de generación de energía limpia son asuntos que ocupan titulares estelares en la actualidad. Recientemente el grupo de países más desarrollados, que conforman el G20, propusieron como meta conseguir que la economía mundial retome el camino de desarrollo "sostenible y equilibrado". Para alcanzar esta meta es imprescindible avanzar en una transición energética desde las contaminantes energías fósiles hacia las energías renovables, más limpias; para lo cual los 20 líderes de las economías más importantes y de los países emergentes reafirmaron el objetivo del Acuerdo de París de 2015: "limitar el aumento de la temperatura del planeta por debajo de los 2 C° y continuar sus esfuerzos para limitarla a 1,5°C respecto de los niveles preindustriales".⁵

En el marco de la Convención sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas, 40 países, entre los que se cuentan EEUU, la Unión Europea, China y varios países considerados vulnerables al cambio climático, se han unido a la "Agenda de Logros de Glasgow", comprometiéndose a facilitar tecnología limpia y asequible, a nivel global, para 2030.⁶ La iniciativa se enmarca en la propuesta de la "estrategia cero neto" (Net Zero Strategy). La estrategia de "cero neto" se refiere al equilibrio entre la cantidad de gas de efecto invernadero producido y la cantidad eliminada de la atmósfera. Se alcanza el cero neto cuando la cantidad de gases de efecto invernadero que agregamos no es mayor que la cantidad que se quita. Para lograr esto se requiere reducir las emisiones tanto como sea posible, así como equilibrar las que quedan

eliminando una cantidad equivalente. En el marco de ésta estrategia el G20 acordó dejar de subvencionar, a partir de finales de 2021, nuevas centrales térmicas de carbón en el extranjero.⁷

Asimismo, se pretende facilitar que países y empresas se coordinen para reforzar su acción climática. Con ello, estos países intentan aumentar la velocidad de desarrollo y despliegue de energías limpias y al mismo tiempo, rebajar sus costos en esta década. Hasta el presente, de las 191 Partes del Acuerdo de París, más de 80 países han presentado un nuevo plan de acción nacional o han actualizado el actual, lo que se conoce como Contribuciones Determinadas a nivel Nacional (National Determined Contributions-NDC), según se estipula en el acuerdo.

Las Políticas de Estado Venezolano para incorporar las fuentes de energías renovables

En este contexto Venezuela, como signataria de la Convención Marco De Las Naciones Unidas Sobre el Cambio Climático desde 1994, junto con otros 33 países de América Latina y el Caribe,⁸ se comprometió a promover y adelantar políticas que incentiven la mencionada transición energética. Así nuestro país, aunque posee 7 instrumentos políticos⁸ que promueven la protección del medio ambiente y el derecho de los ciudadanos a un ambiente seguro, sano y ecológicamente equilibrado (artículo 127 de la Constitución de la República Bolivariana de Venezuela), ha dado muy tímidos pasos en la implementación de instalaciones para ésta transición energética.

El Plan de la Patria 2013-2019 tenía como objetivo para el Sistema Eléctrico Nacional (SEN) integrar los recursos renovables en el sistema eléctrico incluyéndolos en estrategias de mediano y largo plazo. Su objetivo era desarrollar el uso de energías renovables en comunidades rurales aisladas, incluidas la energía solar, las pequeñas centrales hidroeléctricas y de biogás.² Según Alejandro López-González,⁹ Venezuela pasó de un 96,77% de electrificación en el año 2001 a más del 99%

en el año 2013. Dentro de este incremento, entre 2005 y 2013, se instalaron alrededor de 3500 sistemas que utilizan energía solar y/o eólica beneficiando así a unos 250 mil ciudadanos, distribuidos en más de 1000 comunidades aisladas, de indígenas y fronterizas. El avance en la consecución de este objetivo fue de aproximadamente dos tercios del valor total en términos de población; ya que quedaron por ser servidas unos 120.000 habitantes. Según la IAE¹ desde 2010 hasta 2019 se incorporaron sólo unos 97 GWh de capacidad: 9 GWh fotovoltaicos y 88 GWh eólicos. Para 2020 el Anuario estadístico 2021 de Enerdata,² reporta que la producción cayó a 93.000 GWh sin registro de producción eólica o solar.

En el Plan de la Patria 2019-2025 se da continuidad a ésta línea de pensamiento en el Tercer Gran Objetivo Histórico, al plantear como objetivo nacional diversificar la matriz energética nacional, incorporando de manera progresiva fuentes alternativas de energía que favorezcan el uso de combustibles y fuentes de energía alternativas y renovables, fomentando el uso eficiente de la energía eléctrica a través de una cultura de consumo eficiente.

La crisis actual del SEN y las alternativas de solución

Los cortes eléctricos en Venezuela han sido históricamente frecuentes, sin embargo, a partir de año 2019 tomaron mayor envergadura a nivel nacional. El primer gran corte ocurrió el 7 de marzo de 2019, siendo el corte eléctrico más grande en la historia de Venezuela; duró en algunos estados entre cinco y siete días continuos. La causa del apagón fue atribuida a una falla en la Central Hidroeléctrica Simón Bolívar. El 12 de marzo, se logró restablecer la energía eléctrica en algunas regiones del país y para el 14 de marzo, la energía se había restablecido por completo; aunque cortes menores persistieron durante varios días.

El 25 de marzo ocurrió un segundo gran apagón que dejó sin energía a 16 Estados; de nuevo, la causa fue una falla en la Central Hidroeléctrica Simón Bolívar. Una semana

más tarde, el 29 de marzo ocurrió un tercer apagón que afectó a 23 estados y que duró más de 4 días. El 9 de abril de ese mismo año, sucedió un cuarto apagón y por último, otro apagón de gran magnitud ocurrió el 22 de julio. Estos apagones afectaron seriamente al país y consecuentemente causaron graves problemas económicos y sociales; en hospitales, clínicas, industrias, transporte, servicios de agua y múltiples disturbios sociales. Se estima que durante ese año se presentaron cerca de 23.800 fallas eléctricas en todo el país causando la afectación de decenas de miles de aparatos eléctricos en hogares y en la industria.

Durante el primer semestre del año 2020 se debió recurrir a programas de corte debido a la inestabilidad del servicio eléctrico, haciéndose recurrentes los cortes de hasta seis horas en diferentes estados y en algunas ciudades se aplicaron cortes de seis horas, dos veces al día. Se estima que en los tres primeros meses de 2020 fueron reportadas unas 17.250 fallas eléctricas.

El origen de las fallas se presenta muy diverso, incluyendo sabotajes,¹⁰⁻¹⁴ corrupción y saqueo de instalaciones^{15,16}, manejos inadecuados de los equipos, eventos naturales adversos^{17,18}, obsolescencia, fallas en la planificación, mantenimiento e inversión,^{11,19} desabastecimiento de combustibles en las centrales termoeléctricas, dificultad para adquirir repuestos debido al bloqueo económico de la nación²⁰ y la desertión de personal capacitado, como resultado de la fuga de personal calificado por la crisis económico-política del país.

El panorama descrito es elocuente muestra de un sistema frágil que requiere urgente intervención para mejorar su estabilidad y evitar un posible colapso total del mismo. Desde luego, no es una intervención sencilla pues son muchos los factores que deben ser enfrentados; sin embargo, uno de los caminos que puede ser emprendido sería la implementación de soluciones que involucren la generación en micro-redes en base a energías renovables, tales como la eólica y la fotovoltaicas. Como hemos dicho antes, el costo de producción de

electricidad a partir de estas fuentes se ha venido reduciendo significativamente, al punto de haber descendido a valores por debajo de los costos de la energía en base a hidrocarburos (termoeléctricas) y ligeramente superior a la hidroeléctrica, cuyo costo se ha incrementado ligeramente en la última década. Pero más importante es el hecho de que los costos de la energía fotovoltaica y eólica se han reducido hasta valores similares al extremo inferior del intervalo de costos de la energía eléctrica producida a base de combustibles fósiles; la tendencia indica que pronto estas curvas se cruzaran a favor de las primeras.

Pero más aún, la generación de energía eléctrica a partir de estas fuentes renovables tiene beneficios insuperables por las tecnologías a base de combustibles fósiles: 1) su ubicuidad, que elimina toda la cadena de transporte y almacenamiento de combustible y 2) su muy bajo impacto sobre el medio ambiente y su gran aporte a la reducción de la “huella de carbono”, tan necesaria para evitar el efecto invernadero causado por los gases producidos por las plantas de generación termoeléctrica a base de combustibles fósiles. En consecuencia es impostergable abordar este camino. La Figura 3 muestra el potencial fotovoltaico medio en Venezuela.²¹

Ahora bien, si desde un punto de vista socio-económico, es imprescindible abordar con urgencia la situación del SEN y producir soluciones de corto, mediano y largo plazo, desde el punto de vista de seguridad y continuidad de la nación es urgente dar una solución de corto plazo y de carácter inmediato al problema del SEN; puesto que de ello dependen las posibilidades de mantener funcionando el país de manera orgánica.

El SEN representa un flanco débil que puede ser vulnerado a todo lo largo de su “espinas dorsal” (líneas de transmisión) causando potenciales parálisis en regiones estratégicas. Cualquier sistema como el SEN con una larga “espinas dorsal” debe emplear importantes recursos para protegerla de eventos adversos; pero aun así, si algún evento es suficientemente importante para

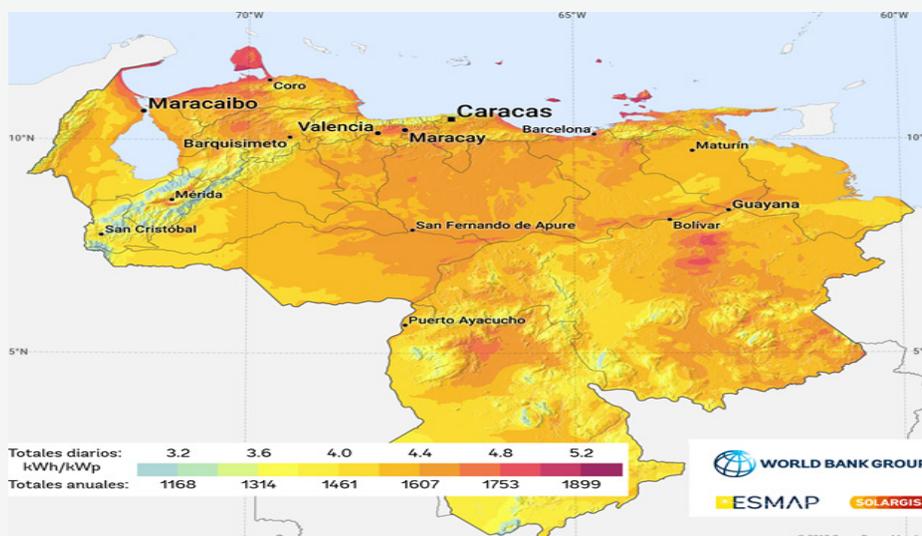


Figura 3.- Potencial fotovoltaico medio para Venezuela

causar un “corte” en la “espin dorsal”, la parálisis es inevitable. ¿Cómo desactivar la potencial amenaza de un evento que vulnere la espin dorsal del SEN y cause una parálisis regional o nacional? La respuesta sin duda es dotar al SEN de redes secundarias o auxiliares y la construcción de nuevas plantas generadoras hidroeléctricas y termoeléctricas a lo largo y ancho de la geografía nacional.

Esta alternativa, ciertamente abordada en los diferentes planes de la patria, se presume extraordinariamente costosa; en recursos económicos, humanos, naturales y muy extensa en tiempo. Una solución alternativa a este dilema podría ser una red de micro-sistemas generadores de energía, conectados al SEN; en caso de desconexión total o parcial, estas micro-redes, a modo de “vasos comunicantes” suplirían, al menos parcialmente, la “salida” del SEN, evitando la parálisis total. En un corto plazo, el aporte de éstas micro-redes sería reducido, siendo significativo sólo en las micro-regiones de influencia; sin embargo, si se generaliza la instalación de micro-redes de generación, de mediano a largo plazo, el aporte de las micro-redes sumará a la estabilidad del SEN, reduciendo el impacto de cualquier evento, grande o pequeño, de origen natural o antrópico.

Desde el punto de vista de los sistemas fotovoltaicos, se ha venido especulando

a cerca de las bondades de los sistemas de micro-redes en varios artículos de corte internacional.

Es así como Xi Zhang,²² un investigador asociado en el Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica del Imperial College, en el Reino Unido, ha propuesto que las micro-redes de múltiples “islas de energía” pueden aumentar la resiliencia (la capacidad del sistema para absorber perturbaciones y mantener sus funciones) de la red. Las redes de “islas” equilibran las múltiples tecnologías de generación y almacenamiento a nivel local; integrados en la red nacional, pero autónomos, por lo que pueden aislarse de eventos catastróficos.

Por otro lado, desde el punto de vista de estrategia en defensa militar, Lukas Trakimavičius,²³ pone énfasis en la defensa frente a los ciberataques contra las redes eléctricas, que no sólo podrían causar trastornos sociales y económicos, sino también pueden afectar la preparación militar de los países europeos; en caso de un apagón, las luces podrían apagarse tanto en los ayuntamientos como en las instalaciones militares.

La electroquímica en el futuro solar y eólico del país

Los dispositivos de almacenamiento de energía son un requisito clave para el

almacenamiento eficiente y asequible de la energía proveniente de fuentes renovables esporádicas y para mitigar la necesidad de combustibles fósiles. Para satisfacer la demanda actual y futura de dispositivos eléctricos portátiles, los vehículos eléctricos y el almacenamiento de energía estacionario para la red eléctrica, se está impulsando el desarrollo de estos dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.²⁴

Entre todos los dispositivos de almacenamiento de energía, las baterías y los supercapacitores o supercondensadores han llamado mucho la atención debido a su alta eficiencia, excelente eficiencia de retención, densidad de energía ultra alta, densidad de potencia y protección del medio ambiente mediante el desarrollo de tecnologías de energía limpia y verde. Los supercapacitores están experimentando un gran crecimiento en el mercado y se espera que la cuota de mercado aumente en el futuro. En general, los supercapacitores poseen una densidad de potencia más alta que la de las baterías convencionales, mientras que la densidad de energía de las baterías supera a los supercapacitores. Las baterías y los supercapacitores han servido como tecnologías efectivas para dispositivos de almacenamiento sostenible, pero aún enfrentan obstáculos tecnológicos y fundamentales que superar; por lo que requieren una investigación continua para alcanzar el desarrollo de tecnologías sólidas que se adapten a los nuevos requisitos energéticos.

Los condensadores electroquímicos tienen dos mecanismos para almacenar electricidad: capacitancia de doble capa y pseudocapacitancia. La capacitancia de doble capa se basa en mecanismos de adsorción iónica, mientras que la pseudocapacitancia es un proceso electroquímico que ocurre cuando los iones se adsorben electroquímicamente en la superficie o cerca de la superficie de un material con una transferencia de carga faradaica asociada.²⁴

En general, las baterías se clasifican por su química y por su facilidad de recarga.

De acuerdo a su facilidad de recarga, las baterías electroquímicas tienen dos grandes categorías, baterías primarias y secundarias. Una batería primaria es aquella que no se puede recargar fácilmente después de un uso. Por otro lado, una batería secundaria se puede recargar fácilmente a su estado original previo a la descarga. Las baterías secundarias más comunes son las basadas en litio, plomo y níquel. Existe un gran número de baterías secundarias comercialmente disponibles en el mercado incluyendo las de plomo-ácido (Pb-ácido), litio (LiB), las de níquel-cadmio (NiCd), las de níquel-hidruro de metal (NiMH), las de azufre-sodio (Na-S) y baterías de flujo. Las baterías de plomo-ácido, las de iones de litio y las de níquel son actualmente los tipos de batería más utilizados en todo el mundo. Algunas estimaciones calculan su participación total en el mercado mundial de baterías en alrededor del 95 por ciento. De las tres, las baterías de iones de litio (Li-ion) son las de mayor participación en el mercado²⁵.

Según un informe de 2019 de Global Battery Alliance (GBA)²⁶, una asociación público-privada iniciada por el Foro Económico Mundial (WEF) en 2017, las baterías podrían permitir el 30 por ciento de las reducciones requeridas en las emisiones de carbono en los sectores del transporte y la energía, permitirían acceso a la electricidad a 600 millones de personas que actualmente no tienen acceso y crear 10 millones de empleos seguros y sostenibles en todo el mundo, más de 50 por ciento de los cuales estarán en economías emergentes.

De acuerdo con el Escenario de Desarrollo Sostenible (SDS) de la Agencia Internacional de Energía (AIE), el futuro de la energía global está en un almacenamiento de electricidad mejor y más barato, particularmente la capacidad de cumplir con los objetivos climáticos y energéticos internacionales clave. Con eso en mente, la agencia con sede en París ha estimado que para 2040 se requerirán cerca de 10 000 gigavatios-hora (GWh) de baterías en todo el sistema energético y otras formas de almacenamiento de energía en todo el mundo, lo que representa 50 veces el tamaño del mercado actual²⁷.

Baterías primarias

Tipo de Batería	Ánodo	Cátodo	Mecanismo de reacción
Leclanché	Zn	MnO ₂	$Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO \cdot Mn_2O_3$
Magnesium	Mg	MnO ₂	$Mg + 2MnO_2 + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + Mg(OH)_2$
Alkaline MnO ₂	Zn	MnO ₂	$Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$
Mercury	Zn	HgO	$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$
Mercad	Cd	HgO	$Cd + HgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Hg$
Silver oxide	Zn	Ag ₂ O	$Zn + Ag_2O + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2Ag$
Zinc/O ₂	Zn	O ₂	$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$
Zinc/air	Zn	Ambient air	$Zn + (\frac{1}{2}O_2) \rightarrow ZnO$
Li/SOCl ₂	Li	SOCl ₂	$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + S + SO_2$
Li/SO ₂	Li	SO ₂	$2Li + 2SO_2 \rightarrow Li_2S_2O_4$
LiMnO ₂	Li	MnO ₂	$Li + Mn^{IV}O_2 \rightarrow Mn^{IV}O_2(Li^+)$
Li/FeS ₂	Li	FeS ₂	$4Li + FeS_2 \rightarrow 2Li_2S + Fe$
Li/CF _x	Li	CF _x	$xLi + CF_x \rightarrow xLiF + xC$
Li/I ₂ ^e	Li	I ₂ (P2VP)	$Li + \frac{1}{2}I_2 \rightarrow LiI$

Baterías secundarias

Tipo	Ánodo	Cátodo	Mecanismo de reacción
Lead-acid	Pb	PbO ₂	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$
Edison	Fe	Ni oxide	$Fe + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$
Nickel-cadmium	Cd	Ni oxide	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$
Nickel-zinc	Zn	Ni oxide	$Zn + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2$
Nickel-hydrogen	H ₂	Ni oxide	$H_2 + 2NiOOH \rightarrow 2Ni(OH)_2$
Nickel-metal hydride	MH ^f	Ni oxide	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$
Silver-zinc	Zn	AgO	$Zn + AgO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Ag$
Silver-cadmium	Cd	AgO	$Cd + AgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Ag$
Zinc/chlorine	Zn	Cl ₂	$Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$
Zinc/bromine	Zn	Br ₂	$Zn + Br_2 \rightarrow ZnBr_2$
Lithium-ion	Li _x C ₆	Li _(1-x) CoO ₂	$Li_xC_6 + Li_{(1-x)}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2 + C_6$
Lithium/manganese dioxide	Li	MnO ₂	$Li + Mn^{IV}O_2 \rightarrow Mn^{IV}O_2(Li^+)$
Lithium/iron disulfide ^d	Li(Al)	FeS ₂	$2Li(Al) + FeS_2 \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Al$
Sodium/sulfur ^d	Na	S	$2Na + 3S \rightarrow Na_2S_3$
Sodium/nickel chloride ^d	Na	NiCl ₂	$2Na + NiCl_2 \rightarrow 2NaCl + Ni$

El desarrollo y evolución del mercado de las baterías y sus aplicaciones ha dado un gran impulso a nuevos desarrollos en tipos de baterías; así en poco menos de un siglo la clasificación de las baterías primarias y secundarias se ha diversificado en gran manera. Las tablas siguientes muestran un resumen compacto de los diferentes tipos de baterías, primarias y secundarias, más reconocidas. Estas tablas no muestran otros tipos de baterías como las denominadas baterías de reserva, las de combustibles y otras que están en desarrollo²⁸.

En Venezuela existen unas pocas empresas

que se dedican a la fabricación de baterías (Acumuladores Duncan C.A., Titan C.A. y Fulgor C.A., en el centro industrial del país); principalmente del tipo plomo-ácido, para su uso en transporte y del tipo estacionario de respaldo eléctrico. Estas empresas realizan la recolección de las baterías usadas (además Fundación de Metales C.A. en Carabobo.) en toda la geografía nacional y se encargan de su reciclaje. Sin embargo, existe una cantidad ingente de baterías que no son recicladas, bien porque son producto de importación, porque no existe compromiso firmado de recolección entre el proveedor de las mismas y el usuario, o porque rechazan recibirlas

en las revendedoras, presumiblemente por su bajo valor agregado. Es de resaltar que una gran parte de este pasivo corresponde a las empresas del Estado Venezolano, que consideran a las baterías como una propiedad que debe ser desincorporadas del inventario de bienes de la nación para poder ser entregadas a las empresas recuperadoras. Por otro lado, es necesario recabar información respecto de la capacidad de reciclaje las empresas dedicadas a este procedimiento. Adicionalmente, se debe tomar en cuenta que dichas empresas tienen sus instalaciones ubicadas en el centro del país, lo cual representa costos de transporte significativos.

En el caso de otros tipos de baterías, diferentes a las de plomo-ácido, como son las de níquel-cadmio, níquel-hidruro metálico (Ni-M), almacenamiento de plomo, azufre-sodio, baterías de flujo y baterías de iones de litio (LIB), no existen en el país empresas que se encarguen de la recolección y reciclaje de las mismas.

Como hemos visto, más allá de iniciativas privadas ya mencionadas, no se conoce que

exista en el país otra infraestructura dedicada a la recolección y reciclaje de baterías. Por otro lado, en la búsqueda realizada, sólo fue posible encontrar tres trabajos²⁹⁻³¹ de origen académico relacionadas con iniciativas de investigación y desarrollo en el ámbito del reciclaje de baterías en Venezuela.

En relación con los proyectos de investigación en el área de desarrollo de baterías sólo fue posible encontrar, dos referencias^{33,34}, de artículos que reportan trabajos de investigación en este campo.

Estos resultados, demuestran el poco trabajo que se realiza en el país en el área de la investigación y desarrollo de éstos dispositivos de acumulación de energía eléctrica y sin duda marcan el grado de atraso y dependencia tecnológica del país en este segmento de la producción y almacenamiento de energía eléctrica. Si queremos verdaderamente tener algún grado de independencia tecnológica, debe ser en este tipo de dispositivos, que le permiten a la sociedad mundial actual el dinamismo necesario para su organización y progreso.

Conclusiones

La energía eléctrica es el fluido vital de la sociedad actual. Sin ella se produce una parálisis casi total de la sociedad actual y su escasez causa retrasos ingentes en su desarrollo. Apropiarse del conocimiento fundamental y del “saber cómo hacer” los dispositivos que permiten producirla y almacenarla es una tarea impostergable, pues de ella depende el grado de independencia tecnológicas de las sociedades del siglo 21.

Venezuela posee ingentes recursos naturales para el desarrollo de una red eléctrica alimentada por diversas fuentes generadoras de energía eléctrica: hidroeléctrica, solar y eólica. El último plan de la patria (2019-2025) plantea la integración de sistemas de generación a partir de fuentes renovables; es necesario impulsar tales planes; sin embargo, para poder ejecutarlos es necesario formar personal en las respectivas áreas y organizar el aparato del estado para lograr tal objetivo.

Para alcanzar los objetivos planteados en este plan estratégico se requiere la formación de profesionales especializados y bien calificados capaces de asumir las tareas de la construcción, interconexión y puesta a punto y mantenimiento de las micro-redes. Estas micro-redes requerirán amplios conocimientos para el desarrollo de sistemas de transmisión, interconexión y acumulación de energía. En este sentido, será necesaria estimular la investigación y desarrollo, para apropiarse del “saber como hacer” y para el desarrollo de nuevas invenciones que nos permitan ubicarnos en la frontera del conocimiento para poder explotar nuestros recursos con el mínimo de dependencia tecnológica.

Si queremos verdaderamente tener algún grado de independencia tecnológica en el

segmento de la producción y acumulación de energía eléctrica, es necesario incentivar la formación de personal en el área de la energía electroquímica.

Referencias

- 1- International Energy Agency,) <https://www.iea.org/countries/venezuela>.
- 2- Energía y clima mundial - Anuario estadístico 2021, Enerdata. <https://datos.enerdata.net/electricidad/estadisticas-mundiales-produccion-electricidad.html>.
- 3- Sistema Interconectado Nacional, líneas de transmisión e interconexión. CORPOELEC. <http://www.corpoelec.gov.ve/transmision>.
- 4- "Renewable power generation costs in 2020", International Renewable Energy Agency (IRENA) ISBN: 978-92-9260-348-9" (2021). Disponible en
- 5- COP26 Reaches Consensus on Key Actions to Address Climate Change, UN Climate Press Release / 13 Nov, 2021 <https://unfccc.int/news/cop26-reaches-consensus-on-key-actions-to-address-climate-change>.
- 6- Factor CO2, "COP26: 40 países aceleran el acceso a la tecnología limpia", <https://www.factorco2.com/es/cop26-40-paises-aceleran-el-acceso-a-la-tecnologia-limpia/noticia/8547>.
- 7- Agence France-Presse (AFP) Los acuerdos de la cumbre del G20 en Roma: clima, vacunas, fiscalidad. France24 <https://www.france24.com/es/minuto-a-minuto/20211031-los-acuerdos-de-la-cumbre-del-g20-en-roma-clima-vacunas-fiscalidad>
- 8- Observatorio del Principio 10, Comisión Económica para América Latina (CEPAL) <https://observatoriop10.cepal.org/es/tratados/convencion-marco-naciones-unidas-cambio-climatico>.
- 9- Alejandro López-González (2021), "Energías Renovables en Venezuela Experiencias y Lecciones para un Futuro Sostenible", La Cueva del Elefante, Segunda Edición, ISBN: 9798670221443
- 10- Sabotaje interno en gerencia de Corpoelec impide buen servicio (11/12/2014), Los #Sinluz en la Prensa, <http://www.lossinluzenlaprensa.com/sabotaje-interno-en-gerencia-de-corpoelec-impide-buen-servicio/>
- 11- Ministro venezolano revela que sabotaje a Corpoelec pudo ser con bomba (08/11/17), Telesur, <https://www.dailymotion.com/video/x68ca50>,
- 12- Corpoelec denunció actos de sabotajes en el servicio eléctrico (06/03/2020) , Noticiero Venevisión, <http://www.noticierovenevision.net/noticias/nacional/corpoelec-denuncio-actos-de-sabotajes-en-el-servicio-electrico>.
- 13- Ángel Bermúdez, Venezuela sin luz: cómo funciona su sistema eléctrico y por qué colapsó, BBC News Mundo, <https://www.bbc.com/mundo/noticias-america-latina-47532126>.
- 14- Gobierno denuncia nuevo sabotaje al Sistema Eléctrico Nacional, Con el Mazo Dando (05/05/2020), <https://mazo4f.com/gobierno-denuncia-nuevo-sabotaje-al-sistema-electrico-nacional>.

- 15- Oly Millán Campos (24/04/2019), "El Saqueo Continuo del Sistema Eléctrico Nacional", Aporrea, (<https://www.aporrea.org/energia/a277997.html>).
- 16- Crisis eléctrica caotiza al país: ¿Cuáles son las verdaderas causas? (16/10/2018), Analítica.com, (Consultada 26 de marzo de 2021) <https://www.analitica.com/actualidad/actualidad-nacional/crisis-electrica-venezuela-cuales-son-las-causas/>,
- 17- Venezuela militariza el sistema eléctrico (24 abril, 2013), Caracas/EFE, (Consultada 26 de marzo de 2021) https://www.larepublica.net/noticia/venezuela_militariza_el_sistema_electrico.
- 18- Los efectos del fenómeno "El Niño" en Venezuela (23 enero 2016), Telesur, (Consultada 28 de marzo de 2021) <https://www.telesurtv.net/news/Los-efectos-del-fenomeno-El-Nino-en-Venezuela-20160123-0029.html>.
- 19- Enrique La Marca, Marelis A Rriojas, Francisco Costa, Represas Hidroeléctricas En Los Andes Venezolanos: Problemática Ambiental, Crisis Energética Y Energías Alternativas, Saber, Universidad de Oriente, Venezuela. Vol. 30: 582-598. (2018) 583, <https://www.researchgate.net/publication/330281753>.
- 20- María Camila Hernández, Las sanciones de Estados Unidos a Venezuela: un arma cada vez más letal, France 24, , [<https://www.france24.com/es/20190214-venezuela-pdvsa-sanciones-estados-unidos>].
- 21- Global Solar Atlas, The World Bank Group. Solargis s.r.o., (Consultada 28 de enero de 2022) <https://globalsolaratlas.info/map?c=6.980954,-65.67627,6&s=10.53102,-66.906738&m=site>.
- 22- Xi Zhang, "Multi-energy "island" Microgrids can increase grid resilience", (Consultada March 11, 2020) <https://energypost.eu/multi-energy-island-microgrids-can-increase-grid-resilience>.
- 23- Lukas Trakimavičius, "Cyberattacks: the military considers micro grids as the answer", (Consultada March 1, 2019), <https://energypost.eu/?s=Cyberattacks%3A+the+military+considers+micro+grids+as+the+answer>.
- 24- Feng Li, Lei Wen, Hui-ming Cheng (2021), "Novel Electrochemical Energy Storage Devices: Materials, Architectures, and Future Trends", WILEY-VCH, Weinheim, Germany. ePDF ISBN: 978-3-527-82104-4.
- 25- Isidor Buchmann, "Global Battery Markets", The Battery University, (Consultada 28 de enero de 2022), <https://batteryuniversity.com/article/bu-103-global-battery-markets>.
- 26- A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030 Unlocking the Full Potential to Power Sustainable Development and Climate Change Mitigation. [https://www3.weforum.org/docs/WEF_A_Vision_for_a_Sustainable_Battery_Value_Chain_in_2030_Report.pdf].
- 27- Cary Springfield, "The Outlook For The Global Battery Market", International Banker (October 5, 2021.) Disponible en <https://internationalbanker.com/brokerage/the-outlook-for-the-global-battery-market/>.
- 28- Thomas B. Reddy & David Linden (Eds), (2011) Linden's Handbook Of Batteries, Fourth Edition, McGraw-Hill Companies, Inc. ISBN: 978-0-07-162421-3.

- 29- Ana Elisa Azpúrua Ramírez, Debbie Esayag Marques, "Diagnóstico del Manejo de Las Baterías de Plomo-Ácido en la C.A. Metro de Caracas y Proposición de Alternativas de Solución a las Irregularidades Identificadas", Tesis de grado, Universidad Metropolitana, Caracas, Febrero 2.001. [<http://repositorios.unimet.edu.ve/docs/16/TA145A96R3.pdf>].
- 30- Angelina Correia de Soto y María Luisa Martín de Armando, "Propuesta de un plan de manejo de baterías usadas de teléfonos celulares en Venezuela", REVISTA INGENIERÍA UC. Vol. 12, No 2, 32-41, 2005, [<http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v12n2/12-2-4.pdf>].
- 31- Vitaambiente, (sep 18, 2015) [<http://www.vitaambiente.com/crean-planta-para-reciclaje-de-baterias/>] vida verde.
- 32- Vida+Verde, (Consultada 29 de enero de 2022), [<https://vidamasverde.com/2012/universidad-venezolana-disena-planta-para-reciclar-materiales-toxicos-de-pilas-y-baterias-gastadas/>].
- 33- Colt, G, Márquez, Jairo, & Márquez, Olga. (2010). "Evaluación de una celda Redox de Vanadio". Universidad, Ciencia y Tecnología, 14(56), 183-188., [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-48212010000300005&lng=es&tlng=es].
- 34- Fernández, Herman, Martínez, Abelardo, Guzmán, Víctor, & Giménez, María. (2009). "Simulación mediante pspice de un modelo simplificado y de alta eficiencia de una batería de plomo - ácido". Universidad, Ciencia y Tecnología, 13(52), 231-237. 48212009000300006&lng=es&tlng=es].

Normas para los autores

Normas para los autores

El idioma oficial de la revista es el español, aunque podría considerarse artículos en idioma inglés para que alcance una mayor audiencia,

Criterios de Evaluación y Condiciones

Generales:

Las contribuciones técnicas que se publiquen deberán estar enmarcadas en los requisitos fijados por la presente norma y aceptadas por el Comité Editorial. Los trabajos publicados en RITE son de su propiedad intelectual, con las excepciones que se estipulan en el Convenio de Publicación y no podrán ser reproducidas por ningún medio sin la autorización escrita del comité editorial.

Los autores deberán indicar, al final del manuscrito, nombre y apellido, título académico, lugar de trabajo, cargo que desempeñan y dirección completa, incluyendo correo electrónico

Contribuciones

El comité editorial acepta siete tipos de contribuciones para publicación: Artículos técnicos, artículos de ingeniería aplicada, comunicaciones, revisiones, notas técnicas, ensayos y artículos de difusión.

Artículos Técnicos:

Son aquellas contribuciones que además de informar novedades y adelantos en las especialidades que abarca RITE, son el resultado de un trabajo de investigación, bien sea bibliográfico o experimental, en el que se han obtenido resultados, se discutieron y se llegaron a conclusiones que signifiquen un aporte relevante en Ciencia, Tecnología e información para su difusión.

Artículos de ingeniería aplicada y educación:

Son el resultado de trabajos de grado (Especialización, Maestría y Doctorado) o de investigación en el ámbito universitario e industrial, bien sea experimental y/o no experimental, que signifiquen un aporte tecnológico para la resolución de problemas específicos en el sector industrial y en educación.

Comunicaciones:

Son reportes de resultados originales de investigaciones de cualquier campo de la educación, las ciencias básicas o aplicadas, dirigidas a una audiencia especializada. Podrá ser de hasta 10 cuartillas.

Revisiones:

Son artículos solicitados por invitación del comité editorial y comentan la literatura más reciente sobre un tema especializado en particular.

Notas Técnicas:

Son aquellas contribuciones producto de investigación destinadas a informar novedades y/o adelantos en las especialidades que abarca RITE. Podrán presentarse en una extensión máxima de diez (10) cuartillas, incluyendo figuras y tablas, las que deberán cumplir las condiciones que para ellas se establezca.

Artículos de difusión:

Son aquellos que reportan una idea con hechos de actualidad, relacionada con la proyección de la revista, sin entrar en detalles. El comité editorial se reserva el derecho de seleccionar los artículos técnicos, de educación y los de ingeniería aplicada consignados para publicación, después de consultar por lo menos a dos árbitros.

Ensayos:

Son textos que analizan, interpretan o evalúan un tema de investigación en particular. Debe presentar argumentos y opiniones sustentadas. Los artículos remitidos para su publicación tienen que ser inéditos. No serán aceptados aquellos que contengan material que haya sido reportado en otras publicaciones o que hubieran sido ofrecidos por el autor o los autores a otros órganos de difusión nacional o internacional para su publicación.

Normas para la presentación de artículos y documentos:

Todas las contribuciones deberán prepararse en procesador de palabras Microsoft office Word a espacio 1,5 en papel tamaño carta, tipo de letra Arial 12, con todos los márgenes de 2,5 cm, anexando su versión digital.

Los artículos técnicos, los de educación y los de ingeniería aplicada deberán tener una extensión mínima de 10 páginas y un máximo

de 20 (excepto para las revisiones, que no tendrán límites de páginas), incluyendo ilustraciones (figura + tablas)

Composición

Los artículos técnicos y de ingeniería aplicada deberán ordenarse en las siguientes secciones: título en español, nombre completo de autores, resumen en español y palabras clave, título en inglés, resumen en inglés (Abstract) y (Key words), introducción, desarrollo, conclusiones, referencias bibliográficas.

Título en español:

Debe ser breve, preciso y codificable, sin abreviaturas, paréntesis, formulas ni caracteres desconocidos, que contenga la menor cantidad de palabras que expresen el tema que trata el artículo y pueda ser registrado en índices internacionales. El autor deberá indicar también un título más breve para ser utilizado como encabezamiento de cada página.

Nombre completo de los autores:

Además de indicar nombre y apellido de los autores, en página aparte se citará título académico, lugar de trabajo, cargo y dirección completa, incluyendo teléfono y correo electrónico.

Resumen en español y palabras clave:

Señalando en forma concisa los objetivos, metodología, resultados y conclusiones más relevantes del estudio, con una extensión máxima de 200 palabras. No debe contener abreviaturas ni referencias bibliográficas y su contenido se debe poder entender sin tener que recurrir al texto, tablas y figuras. Al final del resumen incluir de 3 a 5 palabras clave que describan el tema del trabajo, con el fin de facilitar la inclusión en los índices internacionales.

Títulos, resumen y palabras en inglés:

(Abstract y keywords). Es la versión en inglés de título, resumen y palabras clave en español.

Introducción:

En ella se expone el fundamento del estudio, el estado del arte en forma concisa, planteamiento del problema y objetivo del trabajo.

Cuerpo del Artículo:

Se presenta en diversas secciones:

Métodos y Materiales:

Donde se describe el diseño de la investigación y se explica cómo se llevó a la práctica, las especificaciones técnicas de los materiales, cantidades y métodos de preparación.

Resultados:

Donde se presenta la información pertinente a los objetivos del estudio y los hallazgos en secuencia lógica.

Discusión:

Donde se examinarán e interpretarán los resultados que permitan sacar las conclusiones derivadas de esos resultados con los respectivos argumentos que las sustentan.

Conclusiones:

En este aparte se resume, sin mencionar los argumentos que las soportan, los logros extraídos en la discusión de los resultados, expresadas en frases cortas y breves.

Referencias Bibliográficas:

Debe evitarse toda referencia a comunicaciones y documentos privados de difusión limitada, no universalmente accesibles, las referencias deben ser citadas y numeradas secuencialmente en el texto con números arábigos entre corchetes. (Sistema orden de citación), al final del artículo se indicarán las fuentes, como se expresa a continuación, en el mismo orden en que fueron citadas en el texto, según se trate de:

Libros:

Autor (es) (apellidos e iniciales de los nombres). título, número de tomo o volumen (si hubiera más de uno), número de edición (2da en adelante), lugar de edición, ciudad, nombre de la editorial, número(s) de páginas(s), año.

Artículos de revistas:

Autor(es) del artículo (apellido e iniciales de los nombres), año, título del artículo, nombre de la revista, número de volumen, número del ejemplar, número(s) de páginas(s).

Trabajos presentados en eventos:

Autor(es), (apellido e iniciales de los nombres), título del trabajo, nombre del evento, fecha, número(s) de página (s).

Publicaciones en medio electrónicos:

Si se trata de información consultada en internet, se consignarán todos los datos como se indica para libros, artículos de revistas y trabajos presentados en eventos, agregando página web y fecha de actualización; si se trata de otros medios electrónicos, se indicarán los datos que faciliten la localización de la publicación.

Ilustraciones:

Incluir en el texto un máximo de 12 (doce) ilustraciones (figuras y tablas).

Figuras:

Todos los gráficos, dibujos, fotografía, esquemas deberán ser llamados figuras y enumerados con números arábigos en orden correlativo, con la leyenda explicativa que no se limite a un título o a una referencia del texto en la parte inferior y ubicadas inmediatamente después del párrafo en que se cita en el texto. Las fotografías deben ser nítidas y bien contrastadas, sin zonas demasiado oscuras o extremadamente claras.

Tablas:

Las tablas deberán enumerarse con números arábigos y leyendas en la parte superior y ubicarse inmediatamente después del párrafo en el que se citan en el texto. Igual que para las figuras, las leyendas deberán ser explicativas y no limitarse a un título o a una referencia del texto.

Unidades:

Se recomienda usar las unidades del sistema métrico decimal, si hubiera necesidad de usar unidades del sistema anglosajón (pulgadas, libras, etc.), se deberán indicar las equivalencias al sistema métrico decimal.

Siglas y abreviaturas:

Si se emplean siglas y abreviaturas poco conocidas, se indicará su significado la primera vez que se mencionen en el texto y en las demás menciones bastará con la sigla o la abreviatura.

Fórmulas y ecuaciones:

Los artículos que contengan ecuaciones y fórmulas en carácter arábico deberán ser generados por editores de ecuaciones actualizados con numeración a la derecha.

Normas técnicas del diseño

Diseño y versión:

Formato electrónico.

Debe respetarse la diagramación establecida y los originales publicados en las ediciones de esta Revista; son propiedad del Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes (CDCHTA) de la Universidad de Los Andes, siendo necesario citar la procedencia en cualquier reproducción parcial o total.

Sitio Web

Web Repositorio Institucional SaberULA (www.saber.ula.ve).

Dirección institucional

Dirección institucional Hacienda Judibana. Kilómetro 10, Sector La Pedregosa. El Vigía - 5145- Edo. Mérida.

Contactos Tel: 0275-8817920/0414-0078283

e-mail: riteula2017@gmail.com

Instructions for authors

Instructions for authors

The official language of the journal is Spanish, although it could be considered papers in English to reach a wider audience.

Evaluation Criteria and Conditions

General:

The technical contributions that are published must be framed in the requirements established by this standard and accepted by the Editorial board.

The works published in RITE are its intellectual property, with the exceptions that are stipulated in the Publication Agreement and may not be reproduced by any means without the written authorization of the editorial board.

Authors must indicate, at the bottom of the manuscript first and last name, academic title, place of work, position they hold and full address, including email

Contributions

The editorial board accepts seven types of contributions for publication:

Technical papers, applied engineering papers, short communications, reviews, technical notes, essays and diffusion papers.

Technical Papers:

Are those contributions that, in addition to informing news and advances in the specialties covered by RITE, are the result of a research work, either bibliographic or experimental, in which results have been obtained, discussed, leading to reliable conclusions, that mean a relevant contribution in Science, Technology and information.

Papers of applied engineering and education:

They could be the result of graduate thesis (Specialization, Master degree and Doctorate) or research in the academic and industrial field, either experimental and / or theoretical, that means a technological contribution for solving specific problems in the industrial sector and in education.

Communications:

These are reports of original research resulting from any field of education, basic or applied sciences, aimed at a specialized audience. It could cover up to 10 pages.

Reviews:

These are papers requested, by invitation, of the editorial board and comment on the most

recent literature on a particular specialized topic.

Technical notes:

Are those contributions produced by research aimed at informing news and / or advances in the subjects covered by RITE. They may be submitted in a maximum length of ten (10) pages, including figures and tables, which must meet the conditions previously established for them.

Diffusion papers:

Are those that report an idea including current events, related to the projection of the journal, without going into details.

Essays:

These are texts that analyze, interpret or evaluate a particular research topic. Supported arguments and opinions are requested.

The editorial board reserves the right to select technical, educational and applied engineering papers consigned for publication, after consulting, at least, two reviewers.

Papers submitted for publication must be unpublished before. Those papers containing material that has been reported elsewhere or that have been offered by the author or authors to other national or international broadcasting bodies for publication will not be accepted.

Rules for submitting papers and documents:

All contributions must be prepared using Microsoft office Word processor at 1.5 spacing on letter size paper, Arial 12, with all margins at 2.5 cm, their digital version should be sent as an attachment.

All papers, should have a minimum of 10 and a maximum of 20 pages (except for the reviews that have a free number of pages), including illustrations (figure + tables).

Composition:

All papers must be divided as follows:

Titles in English and Spanish, Full name of authors and affiliation institution, abstract and keywords in English and Spanish, introduction, development, conclusions, acknowledgements and bibliographic references.

Title:

It must be brief, precise and codable, without abbreviations, parentheses, formulas or unknown characters. It should contain the fewest words that express the subject of the paper and enable its registration in the international indexes. The author should also indicate a shorter title to be used as the heading for each page.

Full name of the authors:

In addition to indicating the name and surname of the authors, on a separate page the academic title, place of work, position and full address will be cited, including telephone and email.

Abstract and keywords:

They must, Concisely, mean the objectives, methodology, results and most relevant conclusions of the study, with a maximum length of 200 words. It should not contain abbreviations or bibliographic references and its content should be understandable without having to resort to the text, tables and figures. At the end of the abstract, include 3 to 5 keywords that describe the subject of the work, in order to facilitate inclusion in international indexes

Titles, abstract and words in English:

(Abstract and keywords). It is the English version of the title, abstract and keywords in Spanish. Introduction: It presents the foundation of the study, the state of the art in a concise way, statement of the problem and objective of the work.

Body of the paper:

It is presented in various sections:

Methods and Materials:

Where the research design is described and how it was carried out, the technical specifications of the materials, quantities and preparation methods are explained.

Results:

Where the information pertinent to the objectives of the study and the findings are presented in logical sequence.

Discussion: Where the results will be examined and interpreted that allow drawing the Conclusions derived from those results with the respective arguments that support them.

Conclusions:

This section summarizes, without mentioning the supporting arguments, the achievements obtained in the discussion of the results, expressed in short and brief sentences.

Bibliographic References:

Avoid any reference to communications and private documents of limited diffusion, not universally accessible, the references should be cited and numbered sequentially in the text with Arabic numbers in brackets. (Citation order system), at the end of the paper, the sources will be indicated, as expressed below, in the same order in which they were cited in the text, depending on whether they are:

Books:

Author (s) (surnames and initials of the names). title, volume or volume number (if there is more than one), edition number (2nd onwards), place of publication, city, name of the publisher, number (s) of pages (s), year.

Journal papers:

Author (s) of the paper (surname and

initials), year, paper title, journal name, volume number, issue number, number (s) of pages (s).

Contributions to congresses and symposia Author (s), (surname and initials of the names), title of the work, name of the event, date, number (s) of page (s).

Publications in electronic media:

If it is information consulted on the internet, all the data will be consigned as indicated for books, journal papers and papers presented at events, adding a website and update date; If it is other electronic means, the data that facilitate the location of the publication will be indicated. Illustrations: Include in the text a maximum of 12 (twelve) illustrations (figures and tables).

Figures:

All graphics, drawings, photographs, diagrams must be called figures and numbered with Arabic numbers in correlative order, with the explanatory legend that is not limited to a title or a text reference at the bottom and located immediately after the paragraph in which it is cited in the text. Photographs must be sharp and well contrasted, without areas that are too dark or extremely light.

Tables:

Tables must be numbered with Arabic numbers and legends at the top and immediately after the paragraph in which they are cited in the text. As for the figures, the legends should be explanatory and not limited to a title or a text reference.

Units:

It is recommended to use the units of the metric system, if there is a need to use units of the Anglo-Saxon system (inches, pounds, etc.), the equivalents in the metric system must be indicated.

Acronyms and abbreviations:

If little-known acronyms and abbreviations are used, their meaning will be indicated the

first time they are mentioned in the text and, after that, the acronym or abbreviation will be enough.

Formulas and equations:

Papers that contain equations and formulas in Arabic must be generated by updated equation editors with numbering on the right hand side.

Technical standards for design and version:

Electronic format. The established layout must be respected and the originals published in the editions of this Journal are the property of the Council for Scientific, Humanistic, Technological and Arts Development (CDCHTA) of the University of The Andes, being necessary to cite the origin in any partial or total reproduction.

Web Site:

SaberULA Institutional Repository (www.saber.ula.ve).

Institutional Directorate:

Hacienda Judibana. Kilometer 10, La Pedregosa Sector. The Watcher - 5145- Edo. Mérida

Contacts Tel:

0275-8817920 / 0414-0078283 e-mail: riteula2017@gmail.com

*Esta versión electrónica de **La Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE)**,
se realizó cumpliendo con los criterios y lineamientos establecidos para la edición
electrónica en el **Volumen 5, N° 1**, publicada en el repositorio institucional saberula
Universidad de Los Andes – Venezuela
www.saber.ula.ve
info@saber.ula.ve*

El Consejo de Desarrollo, Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes de la ULA es el organismo encargado de promover, financiar y difundir la actividad investigativa en los campos científicos, humanísticos, sociales y tecnológicos, humanísticos y de las artes



Objetivos Generales del CDCHTA

El CDCHTA de la Universidad de Los Andes desarrolla políticas centradas en tres grandes objetivos:

- Apoyar al investigador y a su generación de relevo.
- Fomentar la investigación en todas las unidades académicas de la ULA, relacionando la docencia con la investigación.
- Vincular la investigación con las necesidades del país.

Objetivos Específicos

- Proponer políticas de investigación y de desarrollo científico, humanístico y tecnológico para la Universidad y presentarlas al Consejo Universitario para su consideración y aprobación.
- Presentar a los Consejos de Facultad y Núcleos Universitarios, a través de las comisiones respectivas, proposiciones para el desarrollo y mejoramiento de la investigación en la Universidad.
- Estimular la producción científica (publicaciones, patentes) de los investigadores, creando para ello una sección que facilite la publicación de los trabajos científicos.
- Auspiciar y organizar eventos para la promoción y evaluación de la investigación y proponer la creación de premios, menciones, certificaciones, etc., que sirvan de estímulo para la superación de los investigadores.
- Emitir opinión a solicitud del Consejo Universitario, sobre los proyectos de creación, modificación, o su presión de centros o institutos de investigación.
- Elevar opinión ante el Consejo Universitario, previa recomendación de las comisiones, sobre los proyectos de convenio con otras instituciones para propiciar el desarrollo de la investigación.

Estructura

- Vicerrector Académico, Coordinador del CDCHTA.
- Comisión Humanística y Científica.
- Comisiones Asesoras: Publicaciones, Talleres y Mantenimiento, Seminarios en el Exterior, Comité de Bioética.
- Nueve subcomisiones técnicas asesoras.

Proyectos.

- Seminarios.
- Publicaciones.
- Talleres y Mantenimiento.
- Apoyo a Unidades de Trabajo.
- Equipamiento Conjunto.
- Promoción y Difusión.
- Apoyo Directo a Grupos (ADG).
- Programa Estímulo al Investigador (PEI).
- PPI-Emeritus.
- Premio Estímulo Talleres y Mantenimiento.
- Proyectos Institucionales Cooperativos.
- Aporte Red Satelital.
- Gerencia.