

“Desarrollo y simulación de las funciones de transferencia de diferentes mecanismos de síntesis de nanopartículas de magnetita, estudiados por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica”

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. RUBÍ RESÉNDIZ RAMÍREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN ELECTROQUÍMICA

DICIEMBRE, 2021

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:
M. en EQ. RUBÍ RESÉNDIZ RAMÍREZ

DIRIGIDA POR
DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

SINODALES

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar
Presidente

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Secretario

Firma

Dr. Goldie Harikrishna Oza
Vocal

Firma

Dr. Jesús Adrián Díaz Real
Vocal

Firma

Dr. Aarón Rodríguez López
Vocal

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa
Vocal

Firma

RESUMEN

En este trabajo, se presenta un estudio del mecanismo de la síntesis electroquímica de nanopartículas (NPs) de magnetita basado en el análisis de espectros de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Después del análisis de los mecanismos que se encuentran reportados en literatura, se plantearon tres modelos y se presenta la predicción de sus espectros de EIS. El enfoque con que se desarrolló el trabajo, consiste en la simulación de los espectros de impedancia como una herramienta para evaluar la validez de los modelos, ya que esta técnica permite caracterizar las relajaciones de los intermediarios adsorbidos en el sistema. La comparación entre los espectros de impedancia simulados y los resultados experimentales muestran que los mecanismos propuestos hasta el momento no representan los resultados experimentales. Por lo tanto, se propuso un nuevo modelo el cual involucra tres intermediarios adsorbidos y se aplicó el desarrollo como en los mecanismos previos para verificar qué tan adecuado es. Los resultados muestran que el mecanismo propuesto genera una función de transferencia cuya representación en los diagramas de Nyquist presenta mayor similitud a los espectros experimentales que las basadas en los mecanismos previos.

ABSTRACT

This work presents a mechanistic study of the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles (NPs) based on the analysis of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra. After a discussion of the mechanisms reported in the literature, three models have been devised and prediction of their EIS spectra is presented. The developed approach consisted in the simulation of EIS spectra as a tool for assessing model validity since this technique allows to characterize the relaxation of adsorbed intermediates. The comparison between the simulated impedance spectra and the experimental results show that the mechanisms proposed to date do not explain all the experimental results. Thus, a new model, in which up to three adsorbed intermediate species are involved, is proposed, and the same development was applied as in previous mechanisms to verify how appropriate it is. The results show that the proposed mechanism generates a transfer function whose representation in Nyquist diagrams shows greater similarity to the experimental spectra than those based on the previous mechanisms.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del**

Dr. René Antaño López

Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

A las instituciones que permitieron el desarrollo de este trabajo dando las facilidades para realizar experimentación y estancias de investigación:

- CIDETEQ
- Instituto de Neurobiología de la UNAM Juriquilla,
- Universidad Politécnica de Santa Rosa Jaureguí (UPSRJ),
- Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)

Aún más importante a las personas que colaboraron:

Dra. Isabel Méndez, Nayeli Bocanegra, Dr. Aarón Rodríguez López, con quienes se formo un excelente grupo de trabajo para llevar a cabo los estudios bilógicos de las NPs de magnetita.

A Lourdes Palma, por su valiosa aportación para la realización de este proyecto. Facilitando la obtención de las imágenes de TEM y aportando en todo momento.

Dr. Vincent Vivier, por permitirme participar en su equipo de trabajo.

Especialmente a Dr. René por todas las enseñanzas a lo largo de estos años, ¡Muchas Gracias!

A los sinodales Dr. Luis Arturo Godínez, Dr. Luis Antonio Ortiz Frade, Dr. Jesús Adrián Díaz Real, Dr. Goldie Oza. Por sus valiosas aportaciones.

A Alejandro con mucho cariño, al fin colega.

Con todo mi amor para Mario, gracias por ser el apoyo incondicional y la sonrisa esperada para cada día, por más logros juntos.

A mi familia Lety, Ismael, Yuni, Gloria, Mateo, Nicolás, Axel porque sin ustedes nada tendría sentido. Gracias por ser y estar siempre e incondicionalmente.

A mis compañeros y amigos Lalo, Azucena, Armando, Coral, Rosalba a quienes fueron parte fundamental de este proceso.

Contenido

RESUMEN.....	2
ABSTRACT	3
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 ANTECEDENTES	2
1.2.1 Magnetita.....	2
1.2.2 Aplicaciones	4
1.2.3 Métodos de síntesis	5
1.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	7
1.3.1 Función de Transferencia.....	9
1.3.2 Enfoque de mecanismos de reacción	9
1.3.3 Constante de tiempo característica	10
1.4 JUSTIFICACIÓN	11
1.5 HIPÓTESIS.....	12
1.6 OBJETIVO GENERAL.....	12
1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
2.1 Etapa 1	13
2.2 Etapa 2	13
2.3 Etapa 3	13
2.4 Etapa 4	14
3.1 Análisis crítico de los mecanismos reportados	15
3.1.1 Mecanismo propuesto por Cabera et al.	15
3.1.2 Mecanismo propuesto por Franger	16
3.1.3 Mecanismo propuesto por Rodríguez López	17
3.1.4 Mecanismo propuesto por Lozano	18
3.1.5 Mecanismo propuesto por Montoya	19
3.1.6 Estudios y mecanismos reportados para la oxidación de hierro	21
3.2 Planteamiento del desarrollo de la función de transferencia	22
3.3 Modelos basados en los mecanismos reportados.....	29
3.3.1 Modelo I.....	29
3.3.2 Modelo II.....	37
3.3.3 Modelo III.....	41
4.1 Mediciones experimentales.....	47
4.2 Validación de espectros de impedancia experimentales.....	54
4.2.1 Desarrollo matemático	55

4.2.2 Método propuesto aplicado a la síntesis de magnetita.....	59
4.2.3 Conclusión.....	61
6.1 CONCLUSIONES.....	69
6.2 PRESPECTIVAS.....	69
7. Bibliografía.....	66
ANEXO A. Desarrollo matemático para la obtención de la función de transferencia (expresión de impedancia).....	77
ANEXO B. Caracterización fisicoquímica y de internalización celular de nanopartículas de magnetita.....	93

CAPÍTULO 1

Marco Teórico

1.1 INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas (NPs) de magnetita constituyen un material cuyo interés ha ido en aumento en diferentes disciplinas tanto científicas como tecnológicas, debido a sus propiedades específicas [1], tales como su magnetismo y biocompatibilidad [2]–[4]. La diversidad en los métodos de síntesis permite que propiedades como el tamaño y su distribución puedan ser ajustadas de manera más o menos precisa [5]. En este sentido, el método de síntesis electroquímico, que se basa en la aplicación de potencial o corriente para oxidar el electrodo de hierro permite obtener una distribución de tamaño pequeña, en el orden de los 10 a los 40 nm [6], [7]. El mecanismo electroquímico de la ruta de síntesis ha sido estudiado por distintos procedimientos, que generalmente consisten en mediciones llevadas a cabo en la solución por métodos espectrométricos, los cuales carecen de información que pueda describir o cuantificar los cambios que ocurren en la interface. En consecuencia, hasta la fecha no se tiene un consenso definitivo sobre el mecanismo más adecuado para describir la formación de nanopartículas de magnetita a partir de la imposición de una diferencia de potencial o corriente a electrodos de hierro.

En este trabajo la espectroscopia de impedancia electroquímica será utilizada para evaluar la consistencia de distintos mecanismos publicados en literatura para describir la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita. Los modelos originales que han sido reportados, fueron adaptados tomando en cuenta la posibilidad de tener especies como intermediarios adsorbidos, a fin de poder aplicar la metodología propuesta. No obstante, los mecanismos siguen siendo muy similares a los originales. Cuatro diferentes mecanismos fueron analizados y fue desarrollada su expresión de impedancia para cada uno de ellos. Las simulaciones realizadas con estas ecuaciones fueron comparadas con los resultados experimentales y sus similitudes y diferencias fueron discutidas.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 Magnetita

Existen 16 compuestos de hierro que se clasifican como óxidos de hierro, que incluyen también a los hidróxidos y oxihidróxidos. Los óxidos de hierro están compuestos por Fe, O y/o OH. En la mayoría de estos compuestos el hierro se encuentra en su estado de oxidación III, son solamente tres compuestos en los que el Fe se encuentra en su estado de oxidación II (FeO, Fe(OH)₂ y Fe₃O₄).

Una de las características de los óxidos de Fe(III) es su baja solubilidad o alta estabilidad. Además, tienen una alta área superficial específica lo que los hace absorbentes efectivos para gran rango de iones y moléculas disueltas, así como gases [8].

Los óxidos de hierro pueden ser distinguidos por su color característico, dentro de estos la magnetita se caracteriza por ser de color negro. La Tabla 1 muestra los 16 óxidos de hierro y su fórmula química y su color característico [8].

Tabla 1. Óxidos de hierro

Oxihidróxidos e hidróxidos	Fórmula	Color
Goetita	α -FeOOH	Amarillo-café
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Naranja
Akaganeita	β -FeOOH	Amarillo-café
Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Naranja-café
Feroxyhyte	δ -FeOOH	Café-rojo
Alta presión	FeOOH	
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Café-rojo
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Verde oscuro
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Blanco
Corrosión verde	$\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)$; $\text{A}^- = \text{Cl}^-$; $1/2\text{SO}_4^{2-}$	
Óxidos		
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Rojo
Magnetita	Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ₂ ^{III} O ₄)	Negro
Magemita	γ -Fe ₂ O ₃	Café rojizo
	β -Fe ₂ O ₃	

	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Wüstita	FeO	Negro

La magnetita es uno de los óxidos de hierro, constituido por óxido ferroso-férrico con estructura de espinela inversa de fórmula Fe_3O_4 . La estructura espinela inversa (Figura 1) en donde los iones Fe^{2+} ocupan huecos octaédricos y los iones Fe^{3+} están repartidos al 50% entre huecos octaédricos y tetraédricos. Su fuerte magnetismo se debe a un fenómeno de ferrimagnetismo, característica debida a que algunos dipolos se alinean y otros se oponen cuando el material es sometido a campo magnético [9], resultando en pequeñas magnetizaciones.

El ferrimagnetismo es un proceso físico en el que un momento magnético de espín en un sitio tetraédrico está alineado de forma antiparalela a un momento magnético de espín en un sitio octaédrico. La magnetización total es dada por la diferencia en las magnetizaciones de los cationes en los dos sitios, donde los momentos magnéticos de spin de Fe^{3+} se anulan entre sí y no contribuyen en la magnetización del sólido. Todos los cationes de Fe^{2+} tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es el responsable de la magnetización neta del material [10].

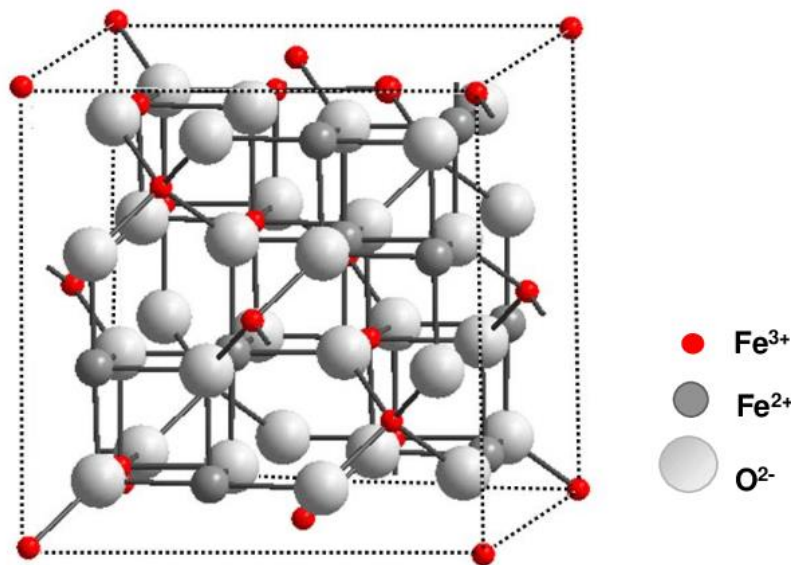


Figura 1. Esquema de la estructura espinela inversa de la magnetita [11]

Las propiedades magnéticas de este tipo de ferrita dependen fuertemente del tamaño de la partícula. Cuando las partículas de magnetita se reducen a escala nanométrica sus propiedades magnéticas decaen [12].

En tamaño nanométrico la magnetita cuenta con propiedades tales como eléctricas, químicas, magnéticas y ópticas[13], que difieren a las de un tamaño macro. Las propiedades dependerán del tamaño de partícula, su morfología y su estructura[14] lo que permiten que estos materiales sean utilizados en distintos campos.

Actualmente existen diversos estudios relacionados con tratamiento de cáncer [5]–[7], [15], ya sea utilizando las nanopartículas como acarreadoras de medicamentos, para realizar hipertermia[16] o para diagnóstico.

1.2.2 Aplicaciones

A partir de la década pasada la síntesis de nanopartículas superparamagnéticas ha sido desarrollada en gran medida, además de por el interés científico y fundamental, por las diversas aplicaciones tecnológicas donde pueden ser empleadas.

El interés en las nanopartículas de magnetita está asociado con que existen métodos de síntesis de bajo costo, que es posible de modificar su estructura y morfología y que sus superficies pueden ser funcionalizadas, además de algunas de sus propiedades únicas [17].

Dentro de las aplicaciones más comunes se encuentran los medios de almacenamiento de información, ferrofluidos, biosensores, electrónica, en el área ambiental y con gran impacto actualmente en aplicaciones médicas.

En el área ambiental y tecnologías de limpieza, las nanopartículas de magnetita han sido propuestas para el tratamiento de aguas residuales, donde los óxidos de hierro como la magnetita son utilizados como nanoadsorbentes y en donde han presentado una alta capacidad para remover iones de metales pesados en medio acuoso [18], también se han empleado como fotocatalizadores y en tecnologías basadas en la inmovilización de óxidos de hierro para aumentar las eficiencias de remoción de contaminantes en agua y suelo [19]. Además, se emplean en los distintos procesos Fenton para aumentar su eficiencia.

Las nanopartículas magnéticas han llamado la atención en aplicaciones médicas, para ser utilizadas como agentes de contraste en resonancia magnética, acarreadores de

medicamentos y biosensores. Esto gracias a su presumiblemente baja toxicidad y baja reactividad superficial, biocompatibilidad y a que pueden ser controladas de manera remota con un campo magnético externo [20].

Dentro de las aplicaciones médicas se han utilizado para la liberación dirigida de fármacos, como agentes de contraste en resonancia magnética y en tintas magnéticas. Para este tipo de aplicación el control de tamaño de las nanopartículas (NPs) es de suma importancia ya que, las propiedades dependen en gran medida de las dimensiones de las nanopartículas [2].

Las nanopartículas de magnetita, así como otras nanopartículas de óxidos de hierro pueden ser utilizadas en distintas aplicaciones *in vivo*, como contraste para resonancia magnética, reparación de tejidos, inmunoensayos, desintoxicación de fluidos biológicos, hipertermia, liberación de fármacos y separación celular. Todas estas aplicaciones biomédicas requieren que las nanopartículas tengan altos valores de magnetización, tamaños de partícula menores a 100 nm y una pequeña distribución de tamaño de partícula [21].

1.2.3 Métodos de síntesis

Si bien la magnetita se encuentra disponible en la naturaleza, también se han desarrollado métodos para obtenerla partiendo de mezclas de iones de hierro y de hierro metálico, estos métodos han permitido obtenerla en tamaño nanométrico y con alta pureza. Dentro de los métodos de síntesis más desarrollados y estudiados se encuentran el método de descomposición térmica, microemulsión, solvotérmico, hidrotermal, sol-gel, sonólisis, co-precipitación y electroquímico.

1.2.3.1 Método de descomposición térmica

Este método es uno de los más utilizado para producir nanopartículas de óxidos de hierro. Esta técnica consiste en el uso de alta temperatura para descomponer los precursores organometálicos, como acetilacetonato de hierro (III), pentacarbonilo de hierro. Ambientes de solventes o libres de solventes con alto punto de ebullición (>250 °C) son utilizados para descomponer los precursores a alta temperatura. Sin embargo, la descomposición de precursores de hierro en ambientes libres de solventes tiene una falta de control de tamaño de partícula debido a la limitación del punto de ebullición del surfactante. Diferentes parámetros de síntesis como la temperatura de reacción, tipo de solvente, concentración de surfactantes, y la relación de precursor orgánico de

hierro/surfactante se han encontrado tener un mejor control en las propiedades fisicoquímicas y magnéticas de las NPs [22].

1.2.3.2 Método de microemulsión

En el método de microemulsión se emplea una mezcla de líquidos inmiscibles, frecuentemente agua y aceite, termodinámicamente estable. Los líquidos inmiscibles coexisten en una fase con propiedades balanceadas hidrofílicas-lipofílicas y con la presencia de los iones de hierro. El método de microemulsión involucra las siguientes etapas: 1) mezclado microemulsión, 2) intercambio de reactivos entre las nanogotas, 3) reacción de nucleación y 4) reacción de crecimiento. El método se puede llevar a cabo en presencia de surfactantes.

1.2.3.3 Método solvotérmico

Este método se basa en el uso de algunos solventes orgánicos para producir las NPs a una temperatura regular o a alta temperatura y presión de 100–1000°C y 1.013×10^5 – 1.013×10^9 Pa, respectivamente. Se han utilizado distintos solventes orgánicos como soluciones de etilendiamina, hidracina y metanol. Además, se emplean surfactantes como el ácido oleico que son utilizados como agentes estabilizantes para evitar que las NPs se aglomeren. Para este método se han reportado variantes en donde no se utilizan solventes [2].

1.2.3.4 Método Hidrotermal y alta temperatura

En este método las reacciones se llevan a cabo en medio acuoso en reactores o autoclaves donde la presión puede ser mayor a 1.379×10^7 Pa y la temperatura arriba de 200°C. Este método de síntesis puede llevarse a cabo mediante dos rutas, ya sea por hidrólisis en donde se utilizan sales ferrosas y por oxidación o neutralización de mezclas de hidróxidos de metal.

Los parámetros que tienen un efecto importante en la síntesis son la temperatura, tiempo y los solventes utilizados [5].

1.2.3.5 Método Sol–Gel

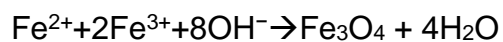
Este es un método químico para producir nanoestructuras de óxido de metales con propiedades específicas. Se basa en la condensación e hidroxilación de precursores de metales en un solvente, originando un sol de partículas de tamaño nanométrico. Los parámetros con más influencia en la formación de las estructuras cristalinas y las características del gel son el valor de pH de reacción, el tipo de solvente, la agitación, la temperatura de reacción y la concentración de los precursores [23]–[25].

1.2.3.6 Método de sonólisis

La sonólisis, también llamado método sonoquímico o irradiación ultrasónica, ha sido utilizado para sintetizar nuevas estructuras con propiedades específicas. Está basado en la descomposición de precursores de Fe en agua desoxigenada por irradiación ultrasónica. Bajo alta intensidad de irradiación ultrasónica, las ondas acústicas producen cavitación seguida por oscilaciones por las burbujas formadas. La formación rápida, crecimiento acelerado y colapso violento de las burbujas causan el aumento de la temperatura y la presión [5].

1.2.3.7 Método de co-precipitación

Co-precipitación es probablemente el método más utilizado y el más simple para producir NPs de óxido de hierro [22]. Este método se basa en la mezcla estequiométrica de soluciones acuosas de iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} utilizando soluciones alcalinas, como NaOH y NH_4OH , en un ambiente de oxígeno no oxidante. Las NPs de magnetita se forman de acuerdo a la siguiente reacción química:



De acuerdo a la reacción, la precipitación de magnetita se espera a un pH entre 8 y 14 [26].

1.2.3.8 Método electroquímico

El método electroquímico se basa en la oxidación de hierro metálico hasta obtener la magnetita. Se utiliza un electrodo de hierro ya sea de alta pureza o no, como electrodo de trabajo y mediante la aplicación ya sea de una densidad de corriente o de una diferencia de potencial en un medio acuoso es posible oxidar el electrodo y precipitar magnetita. Se ha reportado que la densidad de corriente aplicada, así como la distancia de los electrodos son factores de importancia. Este método se ha realizado en presencia de surfactantes y libres de ellos [27], [28].

Rodríguez López reportó un método de pulsos asimétricos que permite que el electrodo de trabajo sea por un tiempo corto ánodo y después ánodo [1].

1.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica que difiere de las demás técnicas, ya que la mayoría de ellas se basan en mediciones de corrientes, carga eléctrica o potencial del electrodo en función

del tiempo. En contraste la EIS presenta la señal como función de la frecuencia a potencial o corriente de pequeña amplitud en sistemas estables. Además, la señal aplicada es del tipo sinusoidal, por lo que es necesario tener conocimiento matemático y manejo de números complejos para su entendimiento. Experimentalmente se aplica la señal sinusoidal de amplitud pequeña (comúnmente 10 mV), ya sea de potencial o corriente, haciendo un barrido de frecuencias. Lo que permite obtener información de los fenómenos que ocurren en un amplio rango de tiempo.

Una de las ventajas de utilizar EIS es que provee amplia información que puede ser analizada y ser de utilidad ya que contiene información a cada una de las frecuencias medidas. También es posible tratar la respuesta teórica y experimentalmente, se pueden obtener mediciones con alta precisión ya que la respuesta puede ser estable en un largo tiempo [29].

Matemáticamente, la impedancia está definida por una función de transferencia $Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$. Que relaciona el potencial con la corriente. Una función de transferencia es el coeficiente de la respuesta del sistema y la perturbación del mismo en el espacio de Laplace [30]. Las funciones de transferencia únicamente pueden asociarse a sistemas lineales, que es el caso de EIS, en donde tanto la perturbación como la respuesta son de forma sinusoidal. Como ya se mencionó la amplitud de la onda sinusoidal es pequeña, por lo que los sistemas electroquímicos pueden ser considerados lineales, y pueden ser investigados con las bases de análisis de frecuencia de una función de transferencia involucrando al menos una cantidad eléctrica (corriente o potencial) [31].

Uno de los análisis que se les puede dar a los resultados obtenidos de EIS es con circuitos equivalentes. Este enfoque es el más utilizado para interpretar procesos faradaicos en todas las áreas, ya que resulta fácil realizar los ajustes. Sin embargo, se debe recordar que lo que está midiendo es un sistema electroquímico y no eléctrico por lo que es común obtener como resultado valores de los parámetros ajustados a los que no se les puede dar un significado físico [32]. Además, utilizando el enfoque de circuitos equivalentes el mismo resultado puede ser ajustado con diferentes arreglos de circuitos equivalentes por lo que se debe manejar de la manera adecuada.

Otra forma de interpretar o analizar es desarrollando los modelos electroquímicos que representen el sistema, este enfoque es el de mecanismos de reacción. Cuando se

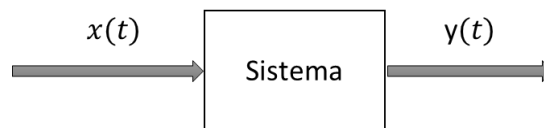
utilizan modelos partiendo del enfoque de mecanismos de reacción, es posible obtener valores de constantes de velocidad k_i que son razonables y con un significado físico para todos los comportamientos, ya sea con contribuciones capacitivas o inductivas. Lo que permite que los procesos investigados se comparen con un modelo, no siempre único, basado en la teoría electroquímica para interpretar los mecanismos de reacción que evolucionan en la interface metal-solución [32].

Lo que permite caracterizar los fenómenos en términos de velocidad de procesos (transporte de masa, reacciones electroquímicas químicas). Con el uso de cantidades no eléctricas, lo que complementa lo obtenido midiendo impedancia electroquímica [31].

1.3.1 Función de Transferencia

La función de transferencia es una expresión matemática que caracteriza las relaciones de “Entrada-Salida” de sistemas lineales invariantes en el tiempo. Se define como la relación de la transformada de Laplace de la salida (función respuesta), a la transformada de Laplace de la entrada (función perturbación), bajo la suposición de condiciones iniciales cero.

Para un sistema representado por:



En donde la perturbación es $x(t)$ y la respuesta $y(t)$ dependen del tiempo. Su función de transferencia será.

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} \quad (1.1)$$

$$\text{En donde } Y(s) = \mathcal{L}(y(t)) \text{ y } X(s) = \mathcal{L}(x(t)) \quad (1.2)$$

$Y(s)$ y $X(s)$ son las transformadas de Laplace de las funciones de respuesta y de perturbación. Las funciones de transferencia caracterizan únicamente sistemas invariantes en el tiempo, lineales y que sus condiciones iniciales son cero [33].

1.3.2 Enfoque de mecanismos de reacción

En los años 40 se realizaron las primeras publicaciones donde se abordaba el mecanismo de la disolución de hierro[34], basándose únicamente en mediciones de curvas de polarización y en las pendientes de Tafel [35]. Además, el uso exclusivo de

datos estacionarios para inferir un mecanismo de reacción no es apropiado y puede generar conclusiones incorrectas. Puesto que el mismo mecanismo puede dar lugar a diferentes pendientes de Tafel y viceversa la misma pendiente de Tafel puede referirse a diferentes mecanismos. Es por ello que es necesario recurrir a técnicas transitorias para complementar los resultados.

En este tipo de técnicas transitorias se encuentra la impedancia electroquímica, la cual tiene la particularidad de ser una técnica lineal y además permite que sea explorada matemáticamente a través de un análisis lineal, también llamado enfoque de mecanismos de reacción. Esta metodología ha sido usada para determinar parámetros cinéticos, verificar mecanismos, y predecir comportamientos [36].

Cuando en el sistema a estudiar es posible distinguir más de una constante de tiempo es posible emplear este enfoque.

El enfoque de mecanismos de reacción también nos permite predecir la respuesta de impedancia electroquímica, pero sólo de los procesos faradaicos. Lo que requiere que primero sean identificadas las reacciones elementales que caracterizan el sistema de estudio para posteriormente plantear los balances de carga y de materia. Lo que permite establecer las funciones de transferencia asociadas con el mecanismo general. Este enfoque requiere que los intermediarios adsorbidos sean involucrados ya que sobre ellos se realiza el balance de masa.

1.3.3 Constante de tiempo característica

La constante de tiempo característica es un parámetro que puede ser asociado a todos aquellos sistemas que debido a una perturbación deben alcanzar un nuevo estado de equilibrio. El tiempo en que el sistema tarda en alcanzar este nuevo equilibrio se le conoce como tiempo de relajación. La constante de tiempo característica hace alusión a este tiempo, por lo que nos permite caracterizar los fenómenos de acuerdo a su rapidez.

En impedancia podemos encontrar la constante de tiempo como el máximo indicado en el diagrama de Nyquist, este parámetro nos permite distinguir los fenómenos que ocurren a distintos tiempos, por lo que el número de constantes de tiempo presentes en un sistema está directamente asociado a la cantidad de fenómenos que ocurren, ya sea faradaicos o no faradaicos.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Distintos artículos han reportado y descrito la formación de magnetita, partiendo de hierro metálico y con hidróxidos de hierro como precursores[37], [38]. Sin embargo, el mecanismo de formación de las NPs de magnetita aún se encuentra en discusión. Cabrera et al. [13] reportaron especies identificadas como partículas sólidas, que deben viajar del ánodo al cátodo a través de la solución para ser reducidas y producir la magnetita. Manrique-Julio et al. propusieron que la formación de magnetita ocurre en la solución de acuerdo con el mecanismo en el cual los hidróxidos de hierro reaccionan con H_2 , que se produce en la superficie del cátodo [39]. Este mecanismo implica que el hidrógeno se desplace del cátodo al seno de la solución para reaccionar. La probabilidad de tener suficiente H_2 en el seno de la solución es mínimo, ya que se favorece que el hidrógeno salga de la solución, por lo que esta premisa es cuestionable. Lozano et al. [40] y Montoya et al. [41] asumieron que la reacción que ocurre en la superficie anódica es una simple oxidación de hierro ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) seguida de reacciones homogéneas. Sin embargo, la disolución de hierro ha sido ampliamente investigada[18], [34], [42]–[44], inclusive con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y han concluido que la oxidación de hierro involucra varios pasos, lo que ha sido observado en los diagramas de Nyquist, ya que en los espectros se distinguen más de una constante de tiempo, involucrando intermediarios adsorbidos [45], [46]. Estos resultados sugieren que se requiere realizar estudios adicionales para poder describir adecuadamente el mecanismo de formación de las NPs de magnetita.

El uso de EIS es común en este tipo de estudios ya que ha demostrado ser una herramienta útil para describir mecanismos de reacción, ya que provee información cinética y predice el comportamiento electroquímico de un sistema [47], [48].

La EIS ha sido empleada para validar mecanismos que incluyen la corrosión de metales [49]–[51], fenómenos de transporte de masa [52], y la reacción de evolución de hidrógeno (HER) [53].

1.5 HIPÓTESIS

El mecanismo de reacción de la síntesis electroquímica de magnetita involucrara al menos tres intermediarios adsorbidos que generaran la misma cantidad de constantes de tiempo en el diagrama de Nyquist de la impedancia faradaíca.

1.6 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y simular las funciones de transferencia de los principales mecanismos de reacción propuestos para la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita, para validar su pertinencia y estimar el número de constantes de tiempo.

1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

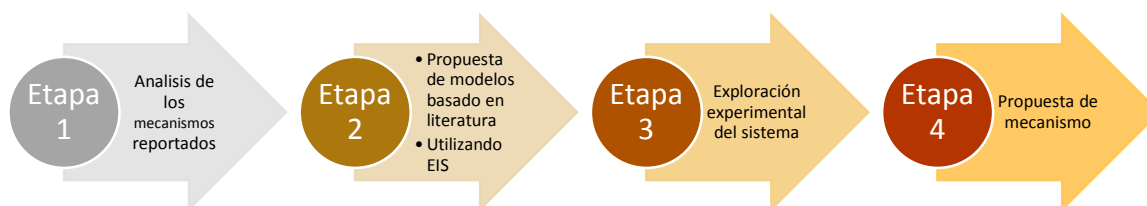
Desarrollar las funciones de transferencia correspondiente a cada uno de los principales mecanismos propuestos en literatura de la síntesis electroquímica de magnetita.

Simular los espectros de impedancia basados en las funciones de transferencia obtenidas previamente.

Comparar los espectros simulados con los experimentalmente obtenidos, para verificar su pertinencia y determinar el número de constantes de tiempo.

De acuerdo a los resultados, proponer un mecanismo que incluya las características observadas experimentalmente, desarrollar su expresión de impedancia y simular su respuesta.

La metodología general del proyecto fue la siguiente.



2.1 Etapa 1

El primer paso de este proyecto fue analizar los mecanismos de formación para magnetita sintetizada electroquímicamente que se encontraban en literatura, se seleccionaron cinco mecanismos, dos de ellos los más recientemente publicados y que coinciden en algunos de los pasos propuesto. Dos más por que han sido los más citados. Aunque existen más mecanismos reportados, estos coinciden en gran medida con los seleccionados.

2.2 Etapa 2

Basado en los mecanismos analizados, se plantearon tres modelos que incluyen las características de los modelos reportados. Se realizó una adecuación para poder ser analizados con la teoría de EIS, planteando intermediarios adsorbidos. Posteriormente se desarrollaron las expresiones de impedancia de cada modelo de acuerdo procedimiento descrito en el apartado 3.2, para así ser simulados con distintos valores de los parámetros involucrados. Esto permitió visualizar lo que se podía esperar experimentalmente.

2.3 Etapa 3

Para poder realizar la validación de los modelos propuestos, se realizaron mediciones de impedancia a distintos potenciales de polarización. Los parámetros utilizados para la experimentación se determinaron con voltamperometría y cronoamperometría.

Se utilizó una celda de tres electrodos convencional. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada, con 0.1 M de K_2SO_4 y 0.5 M de KCl según el caso,

como electrolito soporte. Como electrodos de referencia se utilizaron Hg/HgSO₄ en solución de K₂SO₄ saturada y Ag|AgCl en solución de KCl saturado, un alambre de platino como electrodo auxiliar y una barra de hierro de (+98% de pureza, Goodfellow) aislado con una pintura electroforética como electrodo de trabajo.

Las mediciones de impedancia se realizaron en un potenciostato/galvanostato (Gamry reference 600+) con una amplitud de 10 mV_{rms} en modo potenciostático y 0.1 mA en modo galvanostático. El rango de frecuencias fue de 10 kHz a 10 mHz con siete puntos por década. Para cada frecuencia tres ciclos fueron integrados en el cálculo de impedancia. Se aplicó una polarización directa al potencial o corriente de perturbación y se estabilizó el sistema por 300 segundos a cada potencial antes de la medición de impedancia.

La caracterización de las nanopartículas cuyo mecanismo se aborda en esta tesis se presenta en el anexo B.

2.4 Etapa 4

Esta etapa consistió en el planteamiento de un nuevo modelo, que incluyera las características observadas en los resultados experimentales de EIS. Se realizó la simulación de los espectros y se comprobó si cumplía con las características experimentales.

Análisis y Desarrollo de Modelos

3.1 Análisis crítico de los mecanismos reportados

3.1.1 Mecanismo propuesto por Cabera et al.

Cabrera et al.[13] realizaron la síntesis de NPs de magnetita utilizando cloruro de tetrametil amonio como electrolito soporte, utilizando electrodos de hierro de alta pureza poniendo los electrodos a una distancia de 1 cm. Los autores se basaron en las mediciones del cambio en el pH de la solución y en su cambio de color para proponer el mecanismo de reacción. Entre sus hallazgos argumentan que la formación de magnetita, caracterizada por pintar la solución de color negro, se da únicamente cuando la distancia entre los electrodos es menor a 5 cm. Lo cual conociendo los principios de la electroquímica nos dice que el potencial aplicado no era el suficiente para alcanzar la oxidación de la magnetita, o bien al determinar la corriente a la que se iba a trabajar no consideraron este factor, ya que la caída óhmica que se da a través de la solución es dependiente de la distancia entre los electrodos. Por lo tanto, se podría argumentar que la distancia entre los electrodos no es un parámetro que limite la producción de magnetita, el que sí sería es la energía suministrada al sistema. Pero sí es un parámetro que se debe tomar en cuenta al establecer las condiciones de trabajo.

El hecho de que las especies que se producen en el cátodo sean necesarias para las reacciones que ocurren en el ánodo o en la solución, sería un argumento válido para determinar que a cierta distancia entre los electrodos la magnetita no se forma, ya que su transporte en el sistema se vería mermado.

En su estudio reportan las siguientes reacciones:

En el ánodo



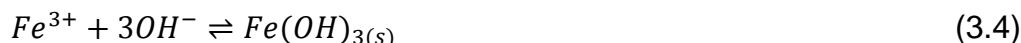
En el ánodo se lleva a cabo la oxidación de hierro metálico hasta hierro III en dos pasos, a su vez se lleva a cabo la electrólisis del agua como sigue:



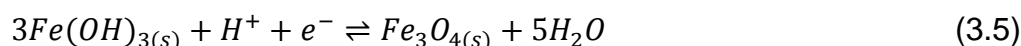
Mientras que en el cátodo se lleva a cabo la reducción del agua como



Al iniciar sus mediciones el pH de la solución era de 5.1, lo que indica que existe una cantidad pequeña de protones presentes, mientras que la reducción del agua en el cátodo provoca un incremento en el pH hasta un valor de 9. A condiciones de pH de este valor se favorece la precipitación del hidróxido férrico, ocurriendo en los primeros minutos de proceso de acuerdo a la siguiente reacción:



Los iones OH^- que participan en esta reacción son producidos en el cátodo, que se argumenta llegan hasta la superficie del ánodo por difusión, proporcionando el medio básico necesario para que el hidróxido de hierro se forme. Por lo que plantean que el hidróxido férrico puede reaccionar de dos maneras distintas. Si el pH de la solución no es lo suficientemente básico, se deshidratará para generar un óxido férrico no magnético. Sin embargo, si el pH se encuentra entre 8 y 9, el hidróxido férrico se puede reducir en el cátodo para formar magnetita como se presenta en la siguiente reacción



Si bien este mecanismo es de los más citados, involucra que los precipitados formados de $Fe(OH)_{3(s)}$ ahora tengan que viajar hasta la superficie del cátodo para poder ser reducidos y así lograr la proporción de Fe II y Fe III necesaria para formar la magnetita. Además del transporte de sólidos entre cátodo y ánodo la reacción de formación de magnetita, involucra que en la cercanía del cátodo existan protones disponibles para intervenir en la reacción. Sin embargo, se tiene un medio básico lo cual determinaría que las eficiencias de estas reacciones serían muy bajas, por lo que resulta muy cuestionable que sea el mecanismo principal por el que la magnetita se forma.

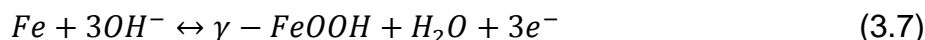
3.1.2 Mecanismo propuesto por Franger

En el trabajo de Franger et al. [54], se reporta la producción de NPs de magnetita partiendo de electrodos de acero al carbón. Proponen una serie de reacciones que parten de un proceso elemental de la oxidación de hierro metálico hasta hierro (III) a un pH de 10. Esta reacción es inusual, ya que la transferencia de tres electrones en un solo paso es poco probable.

Se ha reportado que la oxidación de hierro se lleva a cabo en pasos sucesivos, incluso pasando por intermediarios de Fe(I) [45], [46]. Además los estudios asociados a la corrosión de hierro donde se favorece la formación de Fe (II) para posteriormente oxidarse a Fe (III) [55], [56].



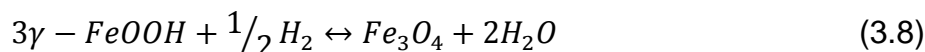
Franger et al. también consideran que en el ánodo se lleva a cabo la siguiente reacción



Mientras que en el cátodo se lleva a cabo la reducción del agua.



Posteriormente el hidróxido de hierro y el hidrógeno formados en las respectivas reacciones, llegan al seno de la solución y reaccionan formando la magnetita,



Sin embargo, el hecho de que el hidrógeno tenga que viajar del cátodo al seno de la solución también limitaría la producción de magnetita, ya que las partículas tienden a coalescer y formar burbujas que por naturaleza tenderían a salir de la solución. Además, la propuesta que el Fe (III) tenga que pasar a Fe (II) en una reacción química homogénea, tampoco parece ser lo más físicamente adecuado, ya que se sabe que el estado de oxidación más estable del Fe es el (III) [8].

En consecuencia, este mecanismo da pie a que sea verificado o bien a que pueda ser reemplazado por un mecanismo que se apegue más a lo física y químicamente probable.

3.1.3 Mecanismo propuesto por Rodríguez López

Por su parte Rodríguez López et al [6]. realizaron la síntesis de las NPs de magnetita utilizando pulsos asimétricos, es decir, intercalando la polarización de los electrodos por tiempos cortos. Partiendo del estado del arte, plantearon generar las especies necesarias en ambos electrodos para facilitar o tener la disponibilidad de las especies que se requieren para producir la magnetita. Además, sugirió un mecanismo basándose en los mecanismos reportados anteriormente.

Cuando el electrodo de trabajo tiene el rol del ánodo suceden las siguientes reacciones:

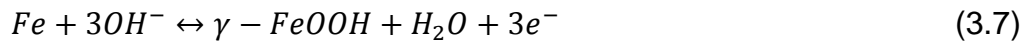




Mientras que en el electrodo auxiliar se genera hidrógeno gas por la electrólisis del agua



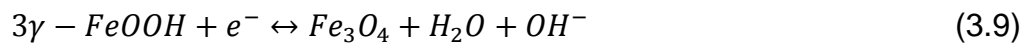
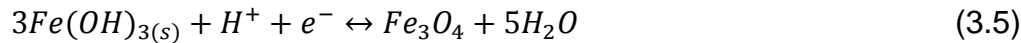
Cuando la polaridad de los electrodos cambia se producen estas especies en los electrodos y al segundo pulso anódico del electrodo de trabajo es posible formar los hidróxidos de hierro ya sea $Fe(OH)_{3(s)}$ o bien $\gamma - FeOOH$ de acuerdo a:



Propone que posteriormente los hidróxidos de hierro pueden ser reducidos químicamente como sigue



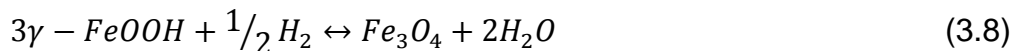
O bien electroquímicamente con el segundo pulso como



Como se puede observar, este mecanismo no proporciona nuevas reacciones, si no que reitera algunas de las antes reportadas. Lo interesante de este trabajo fue la propuesta de un método que haría que las propuestas anteriores tengan un sentido físico favorable, es decir que teniendo en ambos electrodos todas las especies producidas, el transporte de las especies desde el ánodo al cátodo se evita.

3.1.4 Mecanismo propuesto por Lozano

Lozano et al. realizaron un análisis profundo de los mecanismos reportados y basados en una serie de experimentos validaron algunos de los pasos que se encuentran reportados. Concluyeron que los mecanismos que incluyen la reducción de los hidróxidos de hierro en la superficie del cátodo son improbables, ya que demostraron que la formación de magnetita se da en las inmediaciones del ánodo. Además concluyen que el hidrógeno no actúa como un agente reductor de lepidocrocita como lo reportan [54] :



Adicionalmente controlaron la cantidad de oxígeno en el medio y determinaron que este influye significativamente en la formación de magnetita, ya que en ausencia no se observa la formación de la misma.

Finalmente, propusieron un mecanismo de reacción que involucra únicamente un paso simple en la superficie del ánodo y una reacción topotáctica entre la lepidocrocita y el hidróxido de hierro II en solución para formar la magnetita (reacción 9)

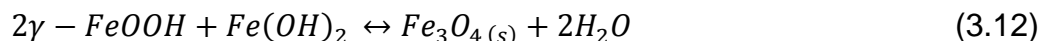
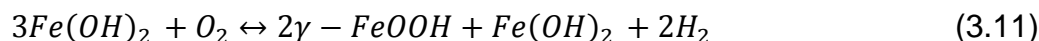
Ánodo



Cátodo



En solución



En este trabajo se presentaron evidencias sólidas de algunos pasos anteriormente reportados, lo que les permitió plantear su propio mecanismo. El mecanismo que los autores proponen involucra una reacción simple en la superficie del ánodo y las demás reacciones en solución. Y la propuesta de una reacción topotáctica en donde las interacciones físicas o de adsorción entre las dos especies de hierro tiene que ser fuertes.

De acuerdo a los estudios previos relacionados con la oxidación de hierro, la reacción de oxidación no resulta ser tan simple, incluso se ha demostrado que se da en más de un paso.

3.1.5 Mecanismo propuesto por Montoya

Por su parte Montoya et al. realizaron la síntesis de magnetita electroquímicamente utilizando electrodo de acero al carbón y NaCl como electrolito soporte, realizaron además pruebas donde utilizaron etanol que les permitió alargar la vida de los intermediarios y pudieron detectarlos realizando un monitoreo con espectroscopia Raman para después plantear un mecanismo de reacción. Donde proponen que la formación de las NPs de magnetita se da 100 % en medio acuoso.

Ellos propusieron que en el ánodo se da la siguiente reacción inmediatamente después de imponer la corriente:



Esta misma reacción simple de oxidación que fue propuesta por Lozano et al.

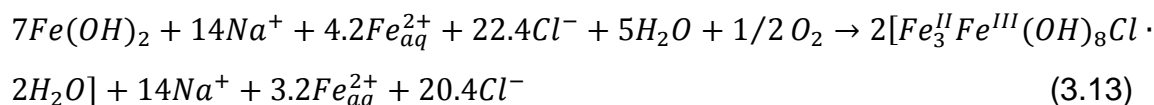
El cambio del aspecto transparente a turbio de la solución se atribuye a la formación de $Fe(OH)_2$ en solución de acuerdo a la siguiente reacción:



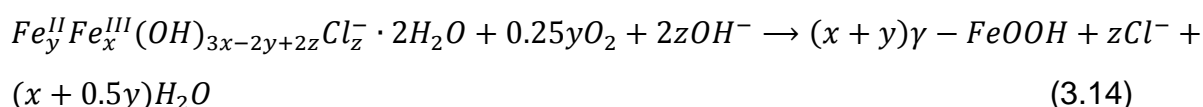
El $Fe(OH)_2$ se produce en presencia de iones OH^- que son generados en el cátodo y que difunden al seno de la solución de acuerdo a:



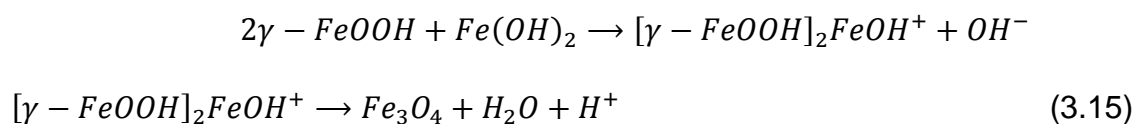
Los autores de este trabajo coinciden con lo ya reportado, sin embargo las reacciones consecuentes que proponen difieren a los mecanismos antes mencionados. De acuerdo al monitoreo que realizaron por espectroscopia Raman proponen la siguiente reacción:



La formación de corrosión verde $Fe_3^{II}Fe^{III}(OH)_8Cl \cdot 2H_2O$ (GR(Cl)) como intermediario es usualmente reportada durante el proceso de corrosión en presencia de cloruros. Posteriormente la corrosión verde es transformada en lepidocrocita de acuerdo a la reacción:



Para después la lepidocrocita reaccionar con el hidróxido de hierro II y formar la magnetita:



Al igual que el mecanismo propuesto por Lozano, las reacciones para formar la magnetita se dan en fase homogénea y en la superficie del ánodo simplemente se da la oxidación de hierro a hierro (II).

Al revisar los trabajos reportados y ver las distintas propuestas para el mecanismo de magnetita nos da la pauta para escoger algunos de ellos y plantear diferentes modelos para ser analizados mediante la teoría de EIS, así podremos comprobar su acercamiento con el comportamiento experimental del sistema.

3.1.6 Estudios y mecanismos reportados para la oxidación de hierro

La oxidación de hierro ha sido estudiada en gran medida en medio ácido, donde se ha encontrado que su respuesta en impedancia en diagramas de Nyquist da origen a diversos bucles, que han sido asociados a intermediarios adsorbidos

Dentro de los estudios de corrosión de hierro que han utilizado la técnica de impedancia han mostrado que al menos se tiene la presencia de dos constantes de tiempo en ciertas condiciones experimentales [55], [57], [58]. Además, el estudio del mecanismo de reacción de disolución de hierro ha mostrado que se tienen cuatro constantes de tiempo obtenidas experimentalmente con EIS, con la presencia de tanto bucles inductivos como capacitivos a bajas frecuencias. Tres de las constantes de tiempo asociadas a intermediarios adsorbidos. Las mediciones se llevaron a cabo con distintos valores de pH y potenciales polarizaciones [45], [46],

Se han presentado estudios también en diferentes medios electrolíticos, como ácido sulfhídrico en donde se evidenciaron dos constantes de tiempo y se asoció a la presencia de un intermediario adsorbido [59]. En presencia de ácido perclórico se encontraron tres constantes de tiempo y dos de ellas se asociaron a intermediarios adsorbidos [44]. En ácido sulfúrico también se encontró la formación de tres constantes de tiempo y se asociaron dos de ellas a intermediarios adsorbidos [42].

La disolución de hierro además se ha estudiado en aleaciones, hierro-cromo por ejemplo, en donde se encontraron en los diagramas de Nyquist más de cuatro constantes de tiempo que se han asociado a cinco intermediarios adsorbidos, en un rango de pH ácido, tres de los intermediarios de hierro y dos más de cromo [60].

Las evidencias experimentales reportadas sobre la oxidación de hierro, nos permiten inferir que la respuesta de hierro tendrá como resultado la presencia de más de una

constante de tiempo, por lo que las reacciones ocurridas en la superficie del ánodo no será una simple oxidación en un solo paso.

Evaluando los mecanismos antes mencionados se puede inferir que el mecanismo reportado por Cabrera et al. [13] podría caracterizar mejor la respuesta experimental ya que en la superficie del ánodo se infieren al menos dos reacciones.

3.2 Planteamiento del desarrollo de la función de transferencia

En este apartado se describe el procedimiento a seguir para obtener la función de transferencia (expresión de impedancia), recordando que se requiere que los intermediarios adsorbidos sean involucrados. Por lo tanto, la corriente del sistema dependerá tanto del potencial como de la fracción de recubrimiento de los intermediarios adsorbidos θ_i , y a su vez los intermediarios adsorbidos dependen del potencial y del tiempo.

$$I = f(E, \theta_i, \theta_{i+1}, \dots, \theta_n) \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$\theta_i = f(E, t) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Si diferenciamos la Ec. 3.1, nos quedaría de la siguiente forma:

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{\theta_1, \theta_2, \dots} dE + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_1}\right)_{E, \theta_2, \dots} d\theta_1 + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_2}\right)_{E, \theta_1, \dots} d\theta_2 + \dots \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Esta ecuación 3.3 puede ser expresada en incrementos finitos como:

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{\theta_1, \theta_2, \dots} \Delta E + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_1}\right)_{E, \theta_2, \dots} \Delta \theta_1 + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_2}\right)_{E, \theta_1, \dots} \Delta \theta_2 + \dots \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Lo que nos lleva a definir la impedancia y la admitancia

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \text{ y la admitancia } \frac{1}{Z} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

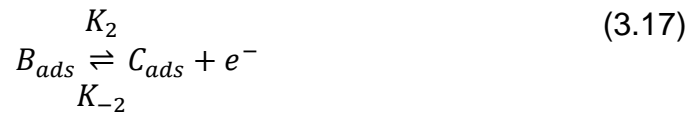
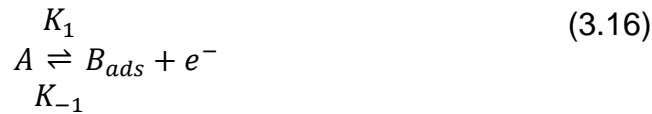
Como lo que buscamos es plantear la expresión de impedancia, podemos reorganizar la ecuación 3.4, dividiéndola por ΔE .

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{\theta_1, \theta_2, \dots} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_1}\right)_{E, \theta_2, \dots} \frac{\Delta \theta_1}{\Delta E} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_2}\right)_{E, \theta_1, \dots} \frac{\Delta \theta_2}{\Delta E} + \dots \quad (\text{Ec. 3.6})$$

La ecuación 3.6 expresa la admitancia del sistema que involucrará tantos términos como adsorbatos se planteen en el modelo, además del primer término que no depende de la frecuencia y que representa la resistencia a la transferencia de carga.

La expresión de impedancia entonces dependerá de la variación de las fracciones de recubrimiento con el potencial de los adsorbatos involucrados en el mecanismo. Para obtener los términos que dependen de las fracciones de recubrimiento y así poder tener la expresión de impedancia, es necesario plantear balances de masa para cada adsorbato que se involucre en el mecanismo.

Como primer paso para este enfoque plantearemos las reacciones involucradas en el sistema:



Para ilustrar el procedimiento a seguir se han planteado dos reacciones electroquímicas reversibles, que involucran dos intermediarios adsorbidos en sentido de oxidación.

El número de balances de masa a establecer, corresponden al número de intermediarios adsorbidos, pues se planteará un balance para cada adsorbato como sigue:

Balance de masa para B_{ads}

$$\frac{d[B_{ads}]}{dt} = V_{formación\ de\ B_{ads}} - V_{consumo\ de\ B_{ads}} \quad (Ec. 3.7)$$

Las velocidades de formación y de consumo entonces están dadas por:

$$V_{formación\ de\ B_{ads}} = K_1[A](1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-2}[C_{ads}] \quad (Ec. 3.8)$$

$$V_{consumption\ of\ B_{ads}} = K_{-1}[B_{ads}] + K_2[B_{ads}] \quad (Ec. 3.9)$$

En donde las constantes de velocidad (K_i) para las reacciones electroquímicas son dependientes del potencial y se expresan como $K_i = k_i e^{b_i E}$, donde b_i es el coeficiente de Tafel que será positivo para las reacciones anódicas y negativo cuando las reacciones sean catódicas, E es el potencial de polarización, cuando se tiene una reacción química

K_i es un valor constante independiente del potencial. El coeficiente de Tafel está definido por:

$$b = \frac{Z\alpha F}{RT} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

En donde Z, es el número de electrones transferidos, α es el coeficiente de transferencia de carga y su valor está entre 0 y 1, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases ideales y T la temperatura. En consecuencia, los coeficientes de Tafel pueden variar de 0 a $38.4V^{-1}$, de 0 a $76.8 V^{-1}$, de 0 a $115.2 V^{-1}$ para uno, dos o tres electrones transferidos, respectivamente.

La concentración de las especies adsorbidas está dada por $\beta_i\theta_i$, tomando en cuenta que el comportamiento de los adsorbatos obedece la isoterma de Langmuir y que se tendrá un máximo número de sitios para adsorción por unidad de superficie β , y la fracción de recubrimiento θ_i .

Para el caso de nuestro ejemplo las concentraciones de los adsorbatos serán:

$$[B_{ads}] = \beta_1\theta_1, \quad [C_{ads}] = \beta_2\theta_2 \quad (\text{Ec. 3.11})$$

En la ecuación 3.11 se tiene que $(1 - \theta_1 - \theta_2)$, este término corresponde al espacio disponible para que B pueda adsorberse, por lo que la velocidad de formación de B_{ads} dependerá de este espacio disponible. En términos generales el espacio libre será $(1 - \sum \theta_i)$ donde se consideran todos los adsorbatos involucrados en el mecanismo. El espacio libre se considera únicamente en la formación del primer adsorbato.

Por lo tanto sustituyendo Ec. 3.8, Ec. 3.9 y Ec. 3.11 en Ec. 3.7, la ecuación de evolución para B_{ads} queda de la siguiente forma:

$$\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = K_1[A](1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-2}\beta_2\theta_2 - \beta_1\theta_1(K_{-1} + K_2) \quad (\text{Ec. 3.12})$$

La Ec. 3.12 se evaluará en el estado estacionario, cuando la fracción recubierta no cambia con el tiempo por lo tanto $\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = 0$, obtenemos

$$\theta_{1s} = \frac{K_1[A](1-\theta_2)+K_{-2}\beta_2\theta_2}{K_1[A]+\beta_1(K_{-1}+K_2)} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

La Ec. 3.12, es una ecuación no lineal por lo que se recurre a un método de linealización por series de Taylor que es de la forma:

$$f(x_0 + \Delta x) = f(x_0) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0} \Delta x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{x_0} \Delta x^2 + \dots \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_{x_0} \Delta x^n \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Por lo que para nuestra ecuación de evolución sería f y las variables son E y θ_i , quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} = f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_{2s}} \Delta\theta_1 + \left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_{1s}} \Delta\theta_{2s} + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2} \Delta E \quad (\text{Ec.3.15})$$

Para el caso de nuestra función los términos cuadrados y posteriores son despreciables, debido a que en impedancia las perturbaciones son pequeñas y las fracciones de recubrimiento igual, son mucho menores a 1 por lo tanto los términos se vuelven despreciables. Cuando la función es evaluada en el estado estacionario es igual a cero por lo tanto la ecuación linealizada será determinada por las derivadas parciales en función de cada una de las variables (en este ejemplo E, θ_1, θ_2). En consecuencia, la Ec. 3.12 linealizada se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\beta_1 d\Delta\theta_1}{dt} = & -(K_1[A] + \beta_1(K_{-1} + K_2))\Delta\theta_1 - (K_1[A] - K_{-2}\beta_2)\Delta\theta_2 \\ & + [K_1b_1[A](1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s} + \beta_1\theta_{1s}(K_{-1}b_{-1} \\ & - K_2b_2)]\Delta E \end{aligned} \quad (\text{Ec. 3.16})$$

Aplicando transformada de Laplace a la Ec. 3.16 obtenemos:

$$\begin{aligned} \beta_1 j\omega \overline{\Delta\theta_1} = & -(K_1[A] + \beta_1(K_{-1} + K_2))\overline{\Delta\theta_1} - (K_1[A] - K_{-2}\beta_2)\overline{\Delta\theta_2} \\ & + [K_1b_1[A](1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s} + \beta_1\theta_{1s}(K_{-1}b_{-1} \\ & - K_2b_2)]\overline{\Delta E} \end{aligned} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

En donde j representa al número complejo y , ω es la frecuencia angular.

Para obtener nuestra primera función de transferencia, dividimos la Ec. 3.17 por $\overline{\Delta E}$, lo que nos permite obtener el termino $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$,

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{-(K_1[A] - K_{-2}\theta_{2s})\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + [K_1b_1[A](1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s} + \beta_{1s}\theta_1(K_{-1}]}{(\beta_1j\omega + K_1[A] + \beta_1(K_{-1} + K_2))} \quad (\text{Ec.3.18})$$

Esta primera expresión que describe el cambio en la fracción de recubrimiento del adsorbato 1 respecto al potencial, tiene asociada una constante de tiempo:

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{(K_1[A] + \beta_1(K_{-1} + K_2))} \quad (\text{Ec. 3.19})$$

La constante de tiempo característica es un parámetro que puede ser asociado a todos aquellos sistemas que después de una perturbación deben alcanzar un nuevo equilibrio, a este tiempo se le conoce como tiempo de relajación. Esta constante de tiempo se determina a partir del denominador de la Ec. 3.13 donde debe existir el término $(\tau_1j\omega + 1)$. La frecuencia característica es el inverso de la constante de tiempo.

El mismo procedimiento debe seguirse para obtener el balance de masa para el segundo adsorbato C_{ads}

$$\frac{d[C_{ads}]}{dt} = V_{\text{formación de } C_{ads}} - V_{\text{consumo de } C_{ads}} \quad (\text{Ec. 3.20})$$

$$V_{\text{formación de } C_{ads}} = K_2[B_{ads}] \quad (\text{Ec. 3.21})$$

$$V_{\text{consumption of } C_{ads}} = K_{-2}[C_{ads}] \quad (\text{Ec. 3.22})$$

Por lo que la ecuación de evolución para C_{ads} es:

$$\frac{\beta_2 d\theta_2}{dt} = K_2\beta_1\theta_1 - K_{-2}\beta_2\theta_2 \quad (\text{Ec. 3.23})$$

Evaluando la Ec. 3.23 en el estado estacionario:

$$\theta_{2s} = \frac{K_2\beta_1\theta_{1s}}{K_{-2}\beta_2} \quad (\text{Ec. 3.24})$$

Linealizando con series de Taylor la ecuación Ec. 3.23, obtenemos:

$$\frac{\beta_2 d\Delta\theta_2}{dt} = (K_2\beta_1)\Delta\theta_1 - (K_{-2}\beta_2)\Delta\theta_2 + [K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s}] \Delta E \quad (\text{Ec. 3.25})$$

Aplicando Transformada de Laplace

$$\beta_2 j\omega \overline{\Delta\theta_2} = (K_2\beta_1)\overline{\Delta\theta_1} - (K_{-2}\beta_2)\overline{\Delta\theta_2} + [K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s}] \overline{\Delta E} \quad (\text{Ec. 3.26})$$

Dividiendo la expresión por ΔE y despejando

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \frac{(K_2\beta_1) \frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\Delta E} + [K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s}]}{(\beta_2 j\omega + K_{-2}\beta_2)} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

La constante de tiempo asociada al adsorbato 2 es

$$\tau_2 = \frac{1}{K_{-2}} \quad (\text{Ec. 3.28})$$

Las Ecs. 3.18 y 3.27 son dependientes, por lo que es necesario resolverlas por ecuaciones simultaneas al igual que las Ecs. 3.13 y 3.24.

Para plantear el balance de energía se toman en cuenta las reacciones electroquímicas,

$$I = nF(V_{\text{formación de } B_{ads}} - V_{\text{consumo de } B_{ads}}) + nF(V_{\text{formación de } C_{ads}} - V_{\text{consumo de } C_{ads}}) \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Sustituyendo

$$I = F[K_1[A](1 - \theta_1 - \theta_2) - \beta_1\theta_1(K_{-1})] \quad (\text{Ec. 3.30})$$

Derivando la Ec. 3.30 respecto a E , θ_1 y θ_2 y pasándolo a incrementos finitos

$$\Delta I = F[-K_1[A] - \beta_1(K_{-1})]\Delta\theta_1 - FK_1[A]\Delta\theta_2 + F[K_1b_1[A](1 - \theta_1 - \theta_2) - \beta_1\theta_1(K_{-1}b_{-1})]\Delta E \quad (\text{Ec. 3.31})$$

Si dividimos la Ec. 3.31 por ΔE obtenemos

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = F[-K_1[A] - \beta_1(K_{-1})] \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - FK_1[A] \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + F[K_1b_1[A](1 - \theta_1 - \theta_2) - \beta_1\theta_1(K_{-1}b_{-1})] \quad (\text{Ec. 3.32})$$

Por lo que tenemos la expresión de impedancia faradaica de nuestro mecanismo, la Ec. 3.32, involucra las funciones de transferencia encontradas anteriormente con los balances de masa para cada adsorbato. Cada una de las expresiones entonces deberá

ser sustituida en la ecuación 35 y evaluada en el estado estacionario, con lo que obtenemos que

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{1}{Z_f} \quad (\text{Ec. 3.33})$$

Para poder obtener la impedancia total del sistema, es necesario recordar que la resistencia de la solución y la capacitancia interfacial no se encuentran dentro de la impedancia faradaica por lo que se deben considerar. La figura 2 muestra el circuito equivalente asociado con la impedancia total del sistema (Z_t), donde se encuentran la capacitancia interfacial, C_{int} , y la resistencia de la solución, R_s .

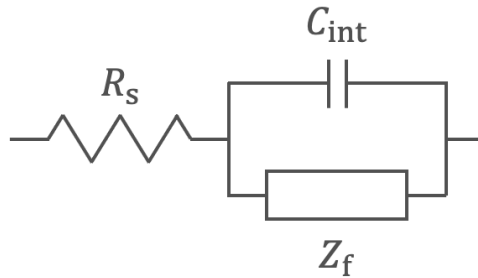


Figura 2. Circuito equivalente que representa la impedancia total del Sistema.

La R_s siempre se presenta en serie, con el arreglo en paralelo que contiene la capacitancia interfacial y la impedancia faradaica, en la cual están contempladas las contribuciones de los adsorbatos y la transferencia electrónica presente en las reacciones propuestas.

La ecuación Ec. 3.34 expresa la impedancia total del sistema, Z_t , que se determina de la impedancia de cada elemento que compone el circuito utilizando las leyes Kirchhoff :

$$Z_t = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{int}} \quad (\text{Ec. 3.34})$$

Al obtener la expresión de impedancia total, donde están involucradas las reacciones planteadas, es posible simular su comportamiento dando valor a los distintos parámetros involucrados y evaluándola en un rango de frecuencia. Lo que permite obtener diagramas ya sea de Nyquist y Bode que representen la respuesta del sistema.

3.3 Modelos basados en los mecanismos reportados

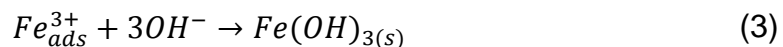
Del análisis derivado de los mecanismos reportados en literatura, se decidió explorar cuatro diferentes tipos de mecanismo para describir la formación de NPs de magnetita a partir de la oxidación hierro. Esta exploración se realizará utilizando la teoría de espectroscopia de impedancia electroquímica, lo que nos permitirá predecir la respuesta experimental esperada de acuerdo al mecanismo planteado.

Para plantear la expresión analítica de espectroscopia de impedancia electroquímica, únicamente fueron consideradas las reacciones que ocurren en el ánodo. Esta consideración se toma debido a que la técnica de EIS como ya se ha mencionado se basa en las mediciones de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, cuando se tiene un arreglo de tres electrodos, lo que permite que la cinética de las reacciones que ocurren en el electrodo auxiliar sean despreciadas.

En el caso de magnetita que es producida electroquímicamente, su formación parte de hierro metálico (Fe^0) y por lo tanto todos los mecanismos que se desarrollaron parten de la oxidación de hierro.

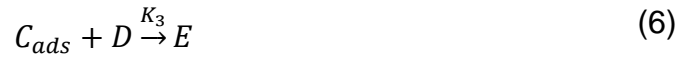
3.3.1 Modelo I

El primer mecanismo que se propone se planteó basándonos en el mecanismo que fue propuesto en el trabajo reportado por Cabrera et al. [13] que es el mecanismo reportado que cuenta con un mayor número de citas. Para este modelo asumiremos que se encuentran involucrados dos intermediarios adsorbidos, en este caso los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} que forman parte del mecanismo reportado. Por lo que partiendo de las reacciones que los autores plantearon en el ánodo, únicamente asumiremos los intermediarios adsorbidos y respetaremos el número de ecuaciones, especies y electrones transferidos involucrados. El mecanismo entonces puede ser escrito como:



Para realizar el desarrollo de los modelos y llegar a su expresión de impedancia, se asume que la concentración de OH^- es constante, además se considera que la contribución en la impedancia faradaica por difusión es despreciable para todos los modelos. Para desarrollar la expresión de impedancia de este modelo se planteará un esquema general, es decir, este modelo será válido para la especie de valencia

propuesta, sin definir su naturaleza química real (reacción 4-6). Por lo tanto, la expresión general de impedancia será la misma para cualquier mecanismo que involucre el mismo número de adsorbatos, de pasos y de electrones transferidos. El esquema general, para las reacciones 1-3 se expresa como



En donde las constantes de velocidad (K_i) para las reacciones electroquímicas son dependientes del potencial y se expresan como $K_i = k_i e^{b_i E}$, donde b_i es el coeficiente de Tafel que será positivo para las reacciones anódicas y negativo cuando las reacciones sean catódicas, E es el potencial de polarización, cuando se tiene una reacción química K_i es un valor constante independiente del potencial. La concentración de las especies adsorbidas está dada por $\beta_i \theta_i$, que obedece la isoterma de Langmuir con un máximo número de sitios por unidad de superficie β , y la fracción de recubrimiento θ_i .

Para desarrollar los balances de masa y de energía para este modelo, se siguió el procedimiento descrito en el apartado 3.2. El desarrollo matemático para obtener las funciones de transferencia asociadas a cada modelo se encuentra descrito en el Anexo A.

Para este modelo, los balances de masa de los adsorbatos son:

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = K_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-2}\beta_2\theta_2 - \beta_1\theta_1(K_{-1} + K_2) \quad (\text{Ec.7})$$

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = K_2\beta_1\theta_1 - K_{-2}\beta_2\theta_2 - K_3\beta_2\theta_2[D] \quad (\text{Ec.20})$$

Las ecuaciones 7 y 20 describen los cambios de la fracción de recubrimiento en función del tiempo, conocidas como ecuaciones de evolución, que dependen de E y θ_i . Estas expresiones son linealizadas para obtener:

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} \quad (\text{Ec.15})$$

$$= \frac{-(K_1 - K_{-2}\theta_{2s})\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + [K_1b_1(1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s} + \beta_{1s}\theta_1(K_{-1}b_{-1} - K_2b_2)]}{(\beta_1j\omega + K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2))}$$

y

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \frac{(K_2\beta_1)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + [K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s}]}{(\beta_2j\omega + \beta_2(K_{-2} + K_3[D]))} \quad (\text{Ec.28})$$

Mientras que el balance de carga se expresa como

$$\begin{aligned} \frac{\Delta I}{\Delta E} = & -F(2(K_1 + K_{-1}\beta_1) + K_2\beta_1)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - F(2K_1 + K_{-2}\beta_2)\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} \\ & + 2F(K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-1}b_{-1}\beta_1\theta_1) + F(K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2 \\ & + K_2b_2\beta_1\theta_1) \end{aligned} \quad (\text{Ec.37})$$

Las constantes de tiempo τ_i asociadas a este modelo son

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{K_1 + (K_2 + K_{-1})\beta_1} \quad (\text{Ec.16})$$

$$\tau_2 = \frac{1}{K_3[D] + K_{-2}} \quad (\text{Ec.29})$$

La ecuación 37 es la relación de los cambios en corriente con el potencial, de admitancia de los procesos electroquímicos. Esta expresión permite que la impedancia faradaica, Z_f , sea expresada como función de los diferentes parámetros del modelo

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{Ec.38})$$

La impedancia total del sistema (Z_t) se obtiene tomando en cuenta la capacitancia interfacial, C_{int} , y la resistencia de la solución, R_s , ambos constituyendo la impedancia no faradaica, como se mostró en la Fig. 2.

La ecuación 39 expresa la impedancia total del sistema, Z_t , que se determina de la impedancia de cada elemento que compone el circuito utilizando las leyes Kirchhoff :

$$Z_t = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{int}} \quad (\text{Ec.39})$$

Teniendo las expresiones desarrolladas para este modelo, es posible simular la respuesta de impedancia en diagramas de Nyquist en un rango de frecuencia definido. Las primeras simulaciones para este modelo fueron obtenidas variando los valores de K_i , es decir, los valores de potencial E, b, k_i están implícitos en el valor de K_i . Lo que nos permitió obtener espectros que representan las distintas formas que pueden obtenerse con un menor número de parámetros, lo que simplifica la obtención de los espectros. En la Tabla 2 se resumen los valores de K_i utilizados para las primeras simulaciones de los diagramas de Nyquist (Fig. 3) del Modelo I.

Tabla 2. Valores de las constantes de velocidad utilizadas en la simulación del Modelo I.

Parámetro	A	B	C	D
K_1	1×10^{-6}	1×10^{-4}	0.1	0.01
K_{-1}	0	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-4}
K_2	0.1	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
K_{-2}	0	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}
K_3	1	0.01	0.1	0.1

Los valores de estas constantes de equilibrio fueron seleccionados con la intención de poder visualizar las distintas formas de los espectros que se podían encontrar asociadas al modelo I.

La expresión de impedancia obtenida permite la visualización de las posibles respuestas para este modelo. Los valores de K_i en A, simulan reacciones irreversibles, para el caso cuando $K_3 > K_2 > K_1$. En el diagrama de Nyquist mostrado en la figura 3A se pueden observar dos constantes de tiempo con la formación de dos semicírculos, uno capacitivo y otro inductivo. Para los valores en B, se observa la formación de tres semicírculos es decir tres constantes de tiempo, un capacitivo y dos inductivos a bajas frecuencias, cuando las reacciones son reversibles y también $K_3 > K_1 > K_2$. Los valores de C y D simulan reacciones reversibles y los valores de las K_{-i} son menores que las K_i además, $K_3 > K_1 > K_2$ pero con diferentes valores, tres constantes de tiempo están definidas, en C se pueden observar dos semicírculos inductivos y un capacitivo a altas frecuencias. En D solo se observa un inductivo y dos capacitivos.

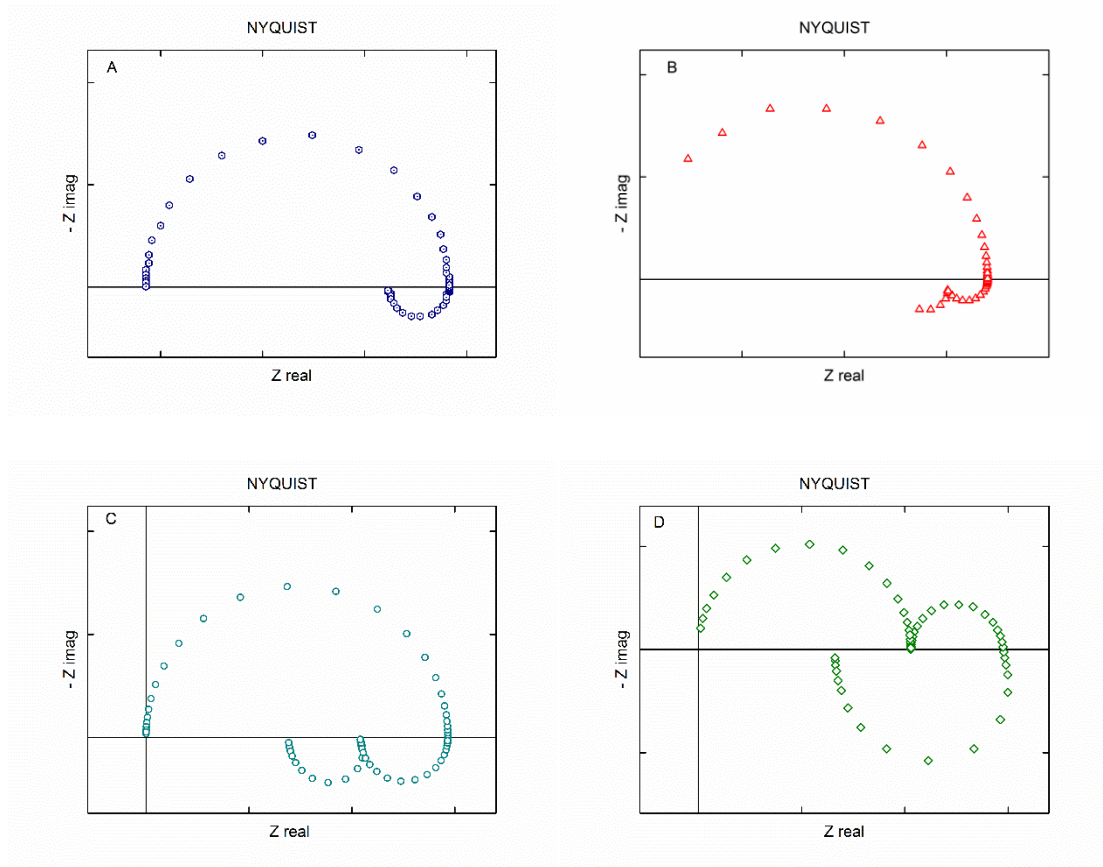


Figura 3. Diagramas de Nyquist simulados para el Modelo I, con los diferentes valores de constantes de velocidad mostradas en la Tabla 2.

En todas las simulaciones el semicírculo capacitivo que se encuentra a altas frecuencias está asociado con la capacitancia interfacial en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga. Las constantes de tiempo a más bajas frecuencias están relacionadas con las especies adsorbidas.

El máximo número de constantes de tiempo que se tendrán en el modelo con las consideraciones hechas, estará determinado por el número de intermediarios adsorbidos más la constante de tiempo asociada a la capacitancia interfacial en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga.

Después de obtener las simulaciones con los valores de K_i , se procedió a simular el comportamiento del sistema variando el potencial (E), por lo tanto los valores K_i cambiarán con el valor de E en las reacciones electroquímicas. El valor de β_i (1×10^{-8} mol cm^{-2}) fue usado para todas las simulaciones, que corresponde aproximadamente a una monocapa de adsorbato enlazado a la superficie del metal [45]. En la Tabla 3 se presentan los diferentes valores utilizados para calcular la expresión de impedancia que

corresponde al Modelo I, los diagramas de Nyquist simulados se presentan en la Figura 4. Para estos parámetros se consideró que las constantes de reacción k_{-i} son más pequeñas que las constantes en el sentido de ida correspondientes k_i .

Tabla 3. Valores de los parámetros utilizados en la simulación del Modelo I.

K_1		K_{-1}		K_2		K_{-2}		K_3
k_1	b_1	k_{-1}	b_{-1}	k_2	b_2	k_{-2}	b_{-2}	k_3
$\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}
1×10^{-8}	30	8×10^{-11}	9	0.1	10	8×10^{-4}	19	1×10^4
$\beta_1 = \beta_2 = 1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{int} = 1 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$; $[D] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$								

En la Figura 4 podemos observar las distintas respuestas de los espectros simulados cuando el potencial se varía de 0 a 200 mV, se muestran los diagramas de Nyquist para $E = 0, 50, 100, 150$ y 200 mV, y las variaciones de θ_1 y θ_2 en función de E .

En los diagramas de Nyquist de las figuras 4A–4C se observan dos constantes de tiempo (dos semicírculos capacitivos), mientras que en las Figuras 4D y 4E se observan tres constantes de tiempo (dos semicírculos capacitivos y un semicírculo inductivo adicional). El semicírculo que se encuentra en altas frecuencias se atribuye a la capacitancia interfacial que se encuentra en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , a estos elementos se les asocia una constante de tiempo definida como $\tau_{HF} = 1/(R_{ct}C_{int})$ que es característica de un arreglo RC. Las dos constantes de tiempo que se encuentran a más bajas frecuencias (correspondientes a semicírculos capacitivos e inductivos) son asociados a especies adsorbidas y las constantes de tiempo que se les asocian están definidas por las Ec. 16 y 29, en las que se puede observar que sus valores dependerán de las constantes de reacción involucradas, que a su vez dependen del potencial cuando las reacciones son electroquímicas. Se sabe que las especies adsorbidas pueden ser observadas como semicírculos capacitivos o inductivos [58].

La resistencia a la transferencia de carga es un parámetro que es frecuentemente determinado cuando se realizan estudios de impedancia y que permite la caracterización de los sistemas. Es un término al que se recurre constantemente en estudios de

corrosión, ya que es asociado con la velocidad de corrosión de materiales y recubrimientos. Además, que resulta sencillo determinar su valor mediante un análisis del diagrama de Nyquist (cuando un semicírculo se encuentra bien definido), pues este es evidenciado por el diámetro del semicírculo que se encuentra a altas frecuencias. Cuando el análisis de los espectros de impedancia se realiza mediante el ajuste a circuitos equivalentes este término será estimado.

Para el caso de mecanismos de reacción, la resistencia a la transferencia de carga corresponde al término de la expresión de impedancia faradaica que es independiente de la frecuencia y su valor ira disminuyendo conforme el potencial aplicado aumenta. En la Tabla 4 se muestran los valores de R_{ct} los cuales fueron calculados con la expresión analítica, que corresponde al tercer término de la ecuación 37.

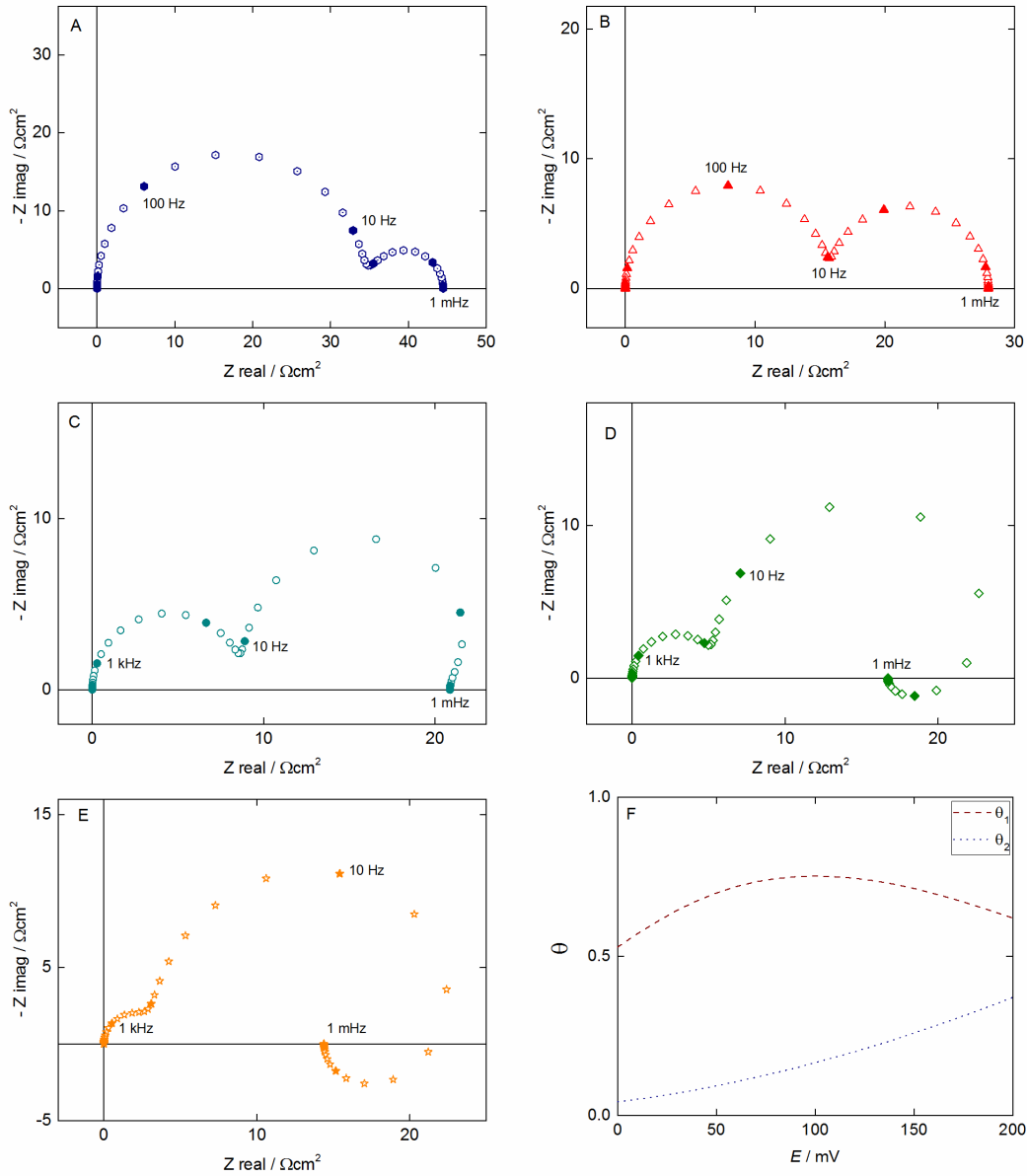


Figura 4. Diagramas de Nyquist de la respuesta simulada de EIS correspondiente al Modelo I para diferentes valores de E , A) 0, B) 50 mV, C) 100 mV D) 150 mV, E) 200 mV y F) Variación de θ_1, θ_2 con E . Parámetros usados para estas simulaciones concentrados en la Tabla 3.

En la Figura 4F se muestra la variación de θ_1 y θ_2 en función del potencial aplicado, donde es posible observar que conforme se incrementa el potencial anódico, el valor de θ_2 aumenta, mientras que θ_1 tiene un máximo en aproximadamente 100 mV y después comienza a disminuir, este comportamiento es contrastado con Figuras 4D y 4E en

donde la presencia de una tercera constante de tiempo es evidenciada como un semicírculo inductivo.

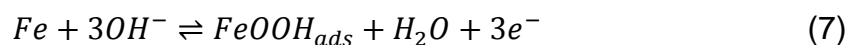
Tabla 4. Resistencia a la transferencia de carga calculada de la Ec. 37.

E / mV	R_{ct} / Ω
0	34.6
50	15.9
100	8.9
150	5.7
200	4.0

Ese modelo que muestra hasta tres constantes de tiempo y bucles capacitivos e inductivos, es un buen acercamiento a algunos de los espectros experimentales reportados [44] [42].

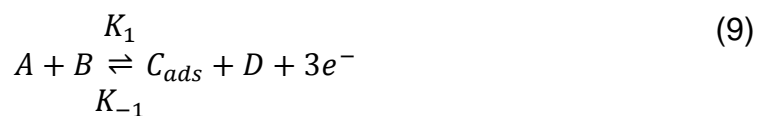
3.3.2 Modelo II

El segundo modelo se planteó basado en el mecanismo reportado por Franger et al. [54], en el que, como ya se mencionó, se realiza una suposición inusual, una transferencia de tres electrones (reacción 7). Al igual que para el Modelo I, se propuso una especie como intermediario adsorbido ($FeOOH_{ads}$) para realizar el balance de materia. Por lo que los distintos pasos involucrados en el mecanismo se expresan como



Donde se produce la adsorción y posteriormente la desorción de $FeOOH$, involucrando solo una reacción electroquímica reversible y paso químico.

El esquema general para este mecanismo será:



En este modelo se asocia únicamente una reacción electroquímica con una transferencia de tres electrones y solamente una especie como intermediario adsorbido FeOOH . Por lo que las expresiones que caracterizan a este modelo se expresan de la siguiente manera.

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) - K_2 b_2 \beta_1 \theta_1 + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1}{K_1 [B] + K_2 \beta_1 + K_{-1} \beta_1 + j\omega \beta_1} \quad (\text{Ec.51})$$

y la admitancia como

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = -3F(K_1 [B] + \beta_1 K_{-1}) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + 3F(K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1) \quad (\text{Ec.56})$$

La constante de tiempo asociada a este modelo es

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{K_1 [B] + \beta_1 (K_2 + K_{-1})} \quad (\text{Ec.52})$$

Como primera aproximación con el comportamiento del sistema, se realizó la simulación de la expresión de impedancia variando los valores K_i , que permite realizar las simulaciones de manera más sencilla, ya que el número de parámetros que se proponen es menor. La tabla 5 muestra los valores de K_i utilizados para las simulaciones.

Tabla 5. Valores de las constantes de tiempo utilizadas en la simulación de Modelo II

Parámetro	Set	
	A	B
K_1	1×10^{-6}	0.1
K_{-1}	0	1×10^{-6}
K_2	0.1	1×10^{-4}

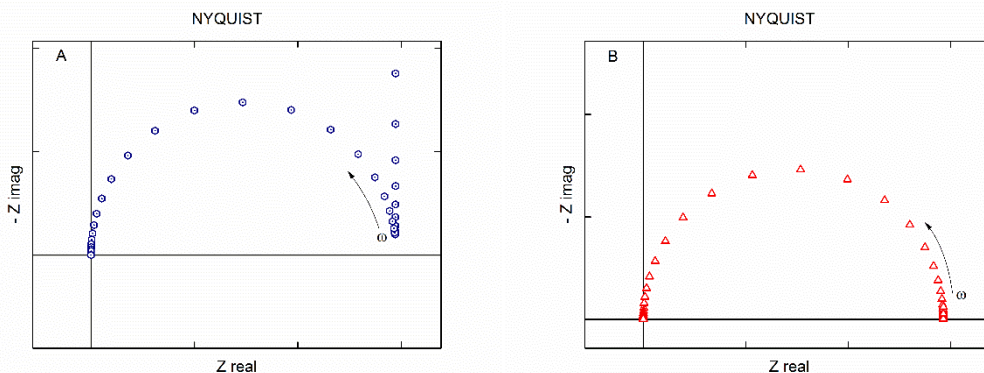


Figura 5. Diagramas de Nyquist simulados para el Modelo II considerando reacciones irreversibles con A), y reversible con B) $K_1 > K_{-1}$. Los valores de las constantes de tiempo se muestran en la Tabla 5.

Para este modelo un máximo de dos constantes de tiempo puede ser obtenida en la simulaciones, debido a que solo un intermediario adsorbido es propuesto ($\gamma - FeOOH$).

En la figura 5, los valores en A, representan la reacción electroquímica como irreversible, y los valores presentado en B representan la reacción electroquímica como reversible. En los diagramas de Nyquist A y B podemos únicamente observar un semicírculo capacitivo bien definido y en A el inicio de lo que pudiera ser un segundo semicírculo si se exploraran frecuencias más bajas. Después de obtener las primeras simulaciones, se procedió a realizar las simulaciones del mismo modelo variando el potencial.

Las simulaciones se realizaron con los parámetros que se muestran en la Tabla 6. En este modelo se considera, que la reacción electroquímica es reversible y que la constante de velocidad k_{-1} es cinco órdenes de magnitud menor que la constante k_1 , la segunda reacción involucrada se trata de una reacción química, por lo tanto es independiente de E .

Tabla 6. Valores de los parámetros usados para la simulación del Modelo II.

K_1		K_{-1}		K_2
k_1 $cm\ s^{-1}$	b_1 V^{-1}	k_{-1} s^{-1}	b_{-1} V^{-1}	k_2 s^{-1}
2.1×10^{-6}	25	4×10^{-11}	26	24
[B] = 1×10^{-3} mol cm^{-2} ; $\beta_1 = 1 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} ; $C_{int} = 1 \times 10^{-4}$ F cm^{-2}				

En la Figura 6 se muestra la evolución de los diagramas de Nyquist como función del potencial para el modelo II, en donde se observa solamente una constante de tiempo en las Figs. 6A y 6B mientras que en las Figuras 6C–6E se observan dos constantes de tiempo. Para las Figs. 6A y 6B la contribución del adsorbato no es visible en este rango de frecuencia (100 kHz – 1 MHz) y el diámetro del semicírculo corresponde a los valores de R_{ct} , calculados por el segundo término de la expresión analítica dada en la Ecuación 56. Las variaciones de R_{ct} se reportan en la Tabla 7 y como era esperado, el valor de la resistencia disminuye cuando el potencial aplicado aumenta. En la figura 6F se relaciona el cambio de la fracción de recubrimiento θ_1 respecto al potencial, (Fig. 6F), que incrementa con el potencial y a partir de 100 mV es posible observar una segunda constante de tiempo en los diagramas relacionada con el adsorbato (Figs. 6C–6E). Para

este modelo, la contribución del intermediario adsorbido se presenta únicamente como un semicírculo capacitivo, esto es determinado por el signo del término que acompaña a

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$$

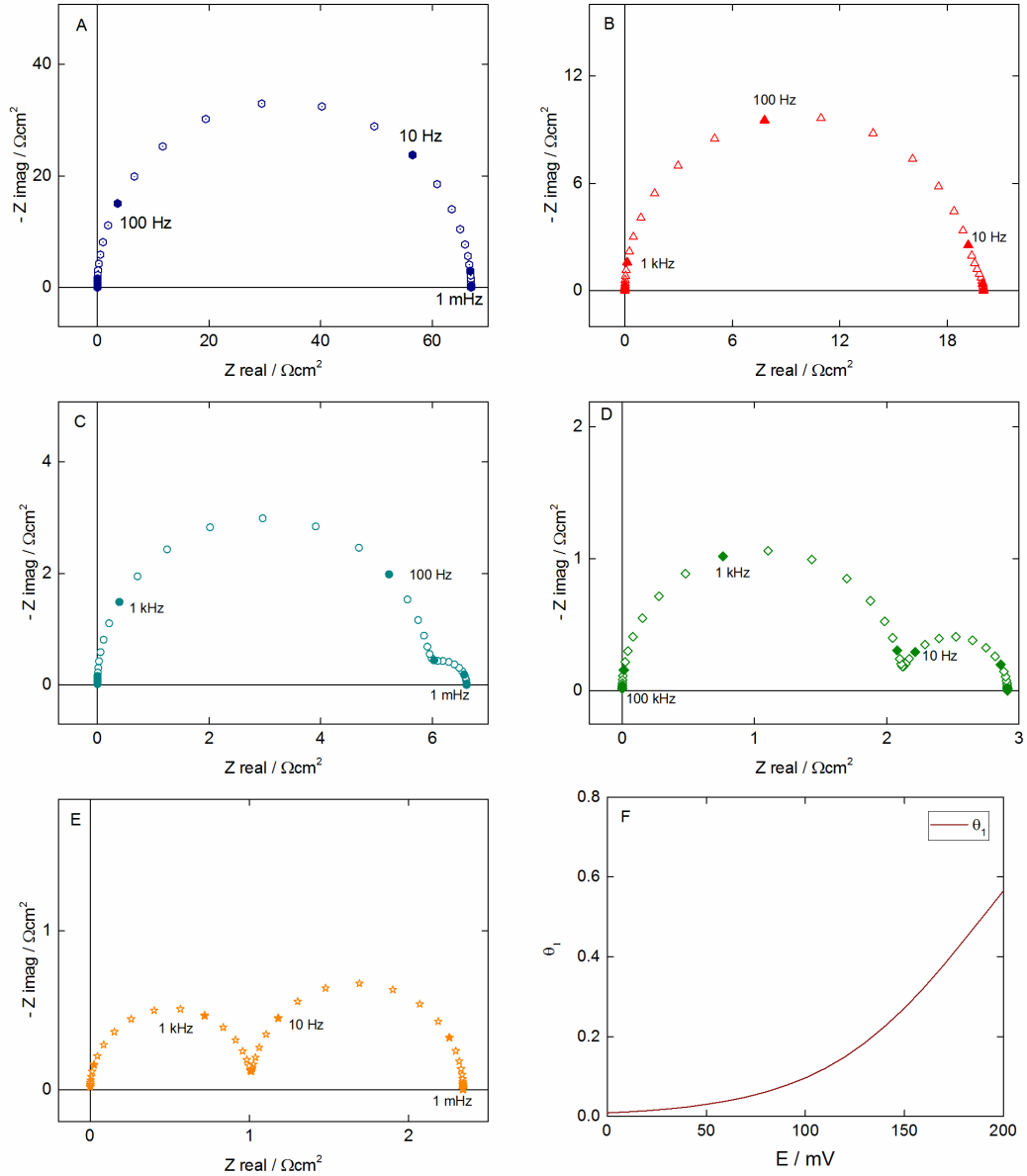


Figura 6. Diagramas de Nyquist de la respuesta de EIS simulada para el Modelo II para diferentes valores de E , A) 0, B) 50 mV, C) 100 mV D) 150 mV, E) 200 mV and F) Variación de θ_1 respecto a E . Los parámetros utilizados para esta simulación están resumidos en la Tabla 6.

Tabla 7. Resistencias a la transferencia de carga calculadas de la ecuación 56.

E / mV	R_{ct} / Ω
0	66.4
50	19.4
100	5.9
150	2.1
200	1.0

Este segundo modelo, presenta un comportamiento más simple al emplear un solo adsorbato, lo que da origen a un máximo de dos constantes de tiempo, y a pesar de que también se han reportado trabajos con dos constantes de tiempo, la aparición de un semicírculo inductivo no es posible y los semicírculos inductivos se han evidenciado en los estudios de hierro en medio ácido.

3.3.3 Modelo III

El tercer modelo propuesto se planteó asumiendo una simple reacción electroquímica con transferencia de dos electrones como lo han sugerido algunos autores [40], [41], dando lugar al comportamiento más simple del sistema electroquímico que es analizado en este trabajo. Si no se asume que existen especies adsorbidas, entonces la impedancia faradaica (Z_f) se convierte en este caso idéntica a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y los diagramas de Nyquist solo mostrarían un semicírculo capacitivo que correspondería a la resistencia a la transferencia de carga en paralelo con la capacitancia interfacial. Para explorar más allá de este simple escenario, se puede desarrollar el caso donde las especies iónicas formadas son primeramente adsorbidas en la superficie del electrodo para después ser desorbidas y estar en solución.

Por lo que el intermediario adsorbido propuesto para este modelo es Fe_{ads}^{2+} , como sigue



Por lo tanto, el esquema general para el Modelo III se puede expresar como



En donde las funciones de transferencia asociadas están dadas por

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{K_1 b_1 (1 - \theta_1)}{K_1 + K_2 \beta_1 + j\omega \beta_1} \quad (\text{Ec.67})$$

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = -2FK_1 \frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\Delta E} + 2FK_1 b_1 (1 - \theta_1) \quad (\text{Ec.72})$$

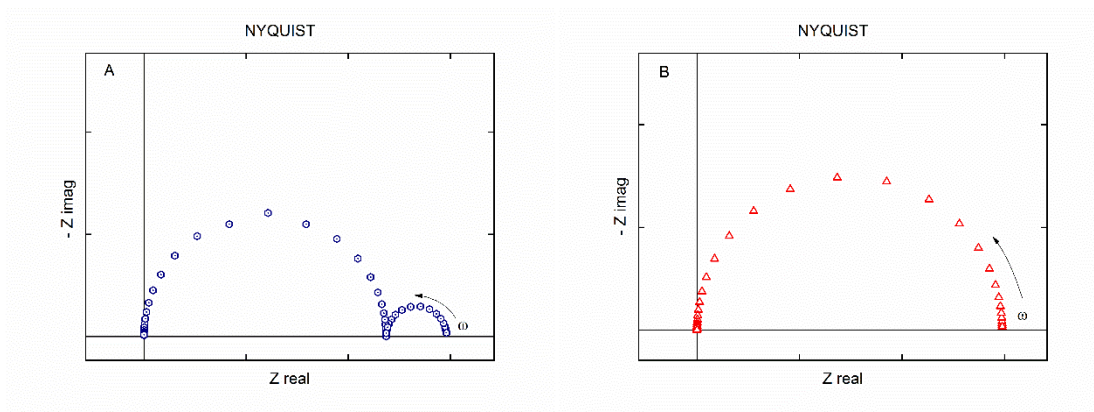
Y la constante de tiempo asociada es

$$\tau = \frac{\beta_1}{K_1 + \beta_1 K_2} \quad (\text{Ec.68})$$

Al igual que para los modelos anteriores, primero se exploró el comportamiento variando los valores de K_i que son utilizados en la expresión de impedancia del Modelo III, estos valores son presentados en la Tabla 8. Los diagramas de Nyquist simulados correspondientes se muestran en la Figura 7.

Tabla 8. Valores de K_i utilizados para la simulación del Modelo III

Parámetro	Set		
	A	B	C
K_1	1	1×10^{-6}	0.1
K_2	0.1	0.1	1×10^{-6}



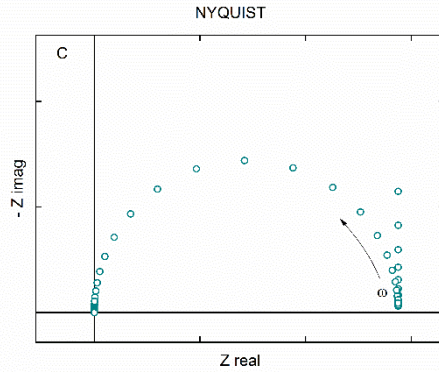


Figura 7. Diagramas de Nyquist simulados para el Modelo III considerando reacciones irreversibles A) $K_1 > K_2$, B) $K_2 > K_1$, C) $K_1 > K_2$. Los valores de las constantes de velocidad se encuentran en la Tabla 8.

Los valores de K_i fueron seleccionados para mostrar los escenarios donde: 1) una constante de reacción es más grande que la otra y 2) donde las magnitudes de las K_i son similares. Las distintas respuestas para este modelo muestran en algunos casos dos constantes de tiempo y en otros casos únicamente una constante de tiempo, donde solo es posible distinguir un semicírculo (una constante de tiempo). En el diagrama donde solo se distingue una constante de tiempo, la contribución de los adsorbatos no es visible, únicamente se distingue la contribución de la capacitancia interfacial y la resistencia a la transferencia de carga.

Para este modelo se obtendrá un máximo de dos constantes de tiempo al igual que para el modelo II, de acuerdo a las consideraciones hechas, ya que solo un adsorbato se involucra en el mecanismo y la difusión es despreciada. Los parámetros utilizados para la simulación del Modelo III con respecto al cambio de E se presentan en la Tabla 9. Los diagramas de Nyquist simulados correspondientes se muestran en la Figura 8.

Tabla 9. Valores de los parámetros utilizados para la simulación del Modelo III.

K_1		K_2
k_1 mol cm ⁻² s ⁻¹	b_1 V ⁻¹	k_2 s ⁻¹
1×10^{-8}	13	6.1
$\beta_1 = 1 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²		$C_{int} = 1 \times 10^{-4}$ F cm ²

Las reacciones propuestas para este modelo son irreversibles. Las respuestas de EIS muestran dos constantes de tiempo, una constante de tiempo en el rango de altas frecuencias que es asociada al arreglo en paralelo de R_{ct} y C_{int} . Los valores de R_{ct} se pueden obtener del análisis de los diagramas de Nyquist (Fig. 8), que corresponde al diámetro del semicírculo a altas frecuencias, además, cuando se utiliza este enfoque puede ser calculado de la expresión analítica de la Ec. 72. Los valores a los diferentes potenciales se muestran en la Tabla 10.

En la Figura 8F se observa que cuando el potencial incrementa, la fracción recubierta, θ_1 , incrementa. Sin embargo, la constante de tiempo característica asociada con la relajación del adsorbato no cambia significativamente con el potencial. Esto puede notarse en las ecuaciones que describen a las constantes de tiempo asociadas, debido a que $\beta_1 K_2 > K_1$ y a que K_2 no cambia con el potencial, por lo tanto la frecuencia característica se mantiene casi constante. El notable incremento del segundo semicírculo es debido al incremento de K_1 con el potencial (Ec. 72).

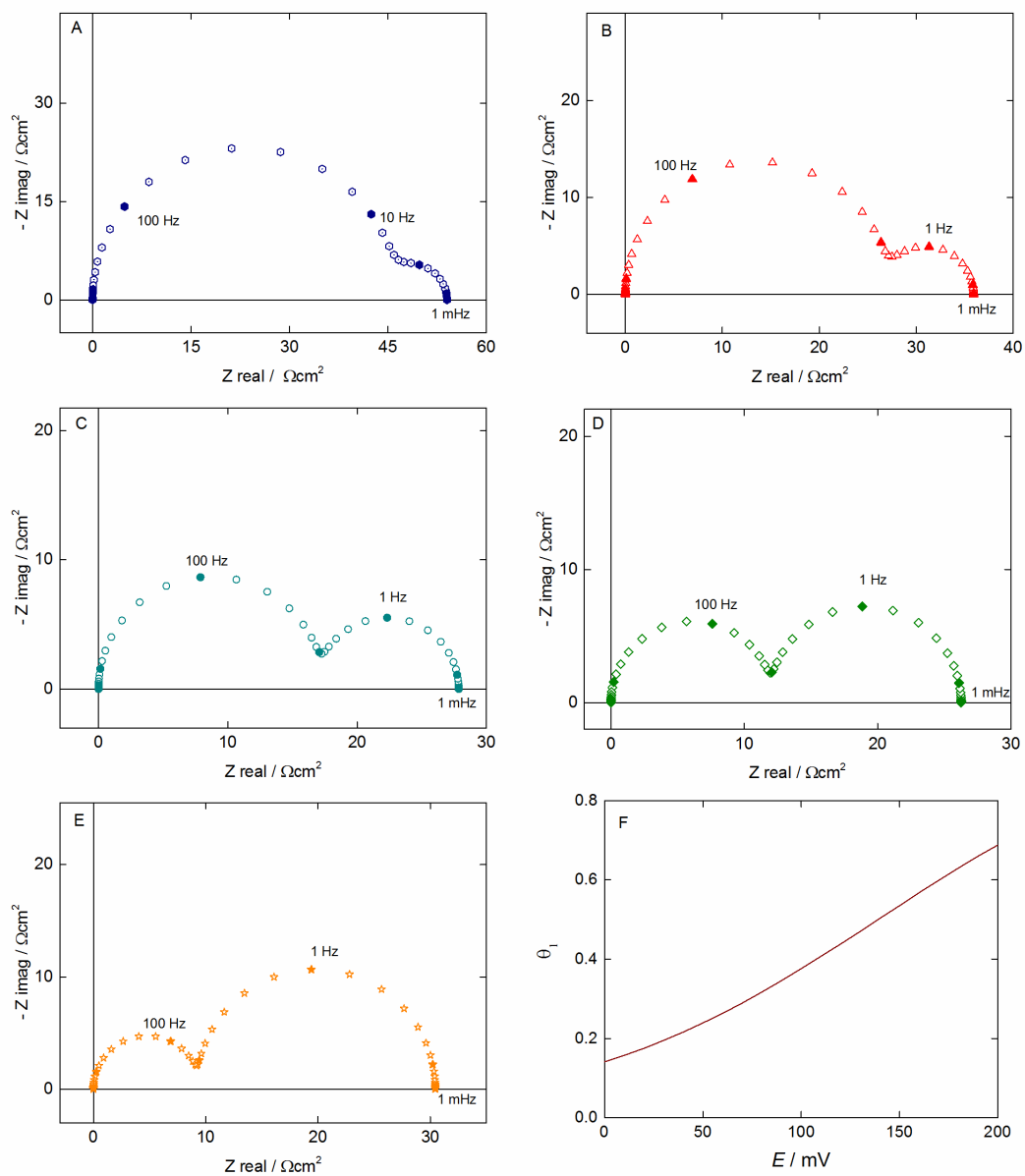


Figura 8. Diagramas de Nyquist de la respuesta de EIS simulada para el Modelo III para los diferentes valores de E , A) 0, B) 50 mV, C) 100 mV D) 150 mV, E) 200 mV y F) Variación de θ_1 con respecto a E . Los parámetros utilizados para la simulación están resumidos en la Tabla 9.

Tabla 10. Resistencia a la transferencia de carga calculada de la ecuación 72.

E / mV	R_{ct} / Ω
0	46.4
50	27.3

100	17.4
150	12.0
200	9.5

Al igual que el modelo II, este modelo no permite visualizar comportamientos inductivos, en consecuencia, de los tres modelos, el modelo I parece ser el que se adecua a las características encontradas en literatura sobre la respuesta de oxidación de hierro en EIS.

Sin embargo, a las condiciones neutras a las que se realiza la síntesis de nanopartículas de magnetita, la simulación de estos tres modelos inspirados en lo reportado en literatura, nos permite visualizar la respuesta de los espectros de impedancia que pueden esperarse experimentalmente, siempre y cuando las condiciones experimentales lo permitan.

Mediciones Experimentales

4.1 Mediciones experimentales

Con el objetivo de verificar las diferentes hipótesis para cada mecanismo propuesto, la formación de magnetita fue investigada experimentalmente a diferentes potenciales y corrientes de perturbación. Se realizó el estudio de impedancia en dos electrolitos, KCl 0.5 M y K_2SO_4 0.1 M.

Estos dos electrolitos fueron seleccionados ya que, la síntesis de nanopartículas de magnetita se realiza en KCl. El Anexo B muestra el método de síntesis y las condiciones a las que se sintetizaron las nanopartículas de magnetita, además de la caracterización fisicoquímica de las mismas con las que se trabajó durante el doctorado. Sin embargo la presencia de cloruros favorece la corrosión por picadura en el hierro [61]. Por esta razón se decidió también realizar las mediciones de impedancia en ambos electrolitos.

La Figura 9, muestra el voltamperograma cíclico del electrodo de hierro en KCl 0.5 M. El barrido se realizó en sentido anódico, que es la zona que nos interesa hasta el potencial de oxidación que se impone en la síntesis de las nanopartículas (200 mV vs Ag|AgCl).

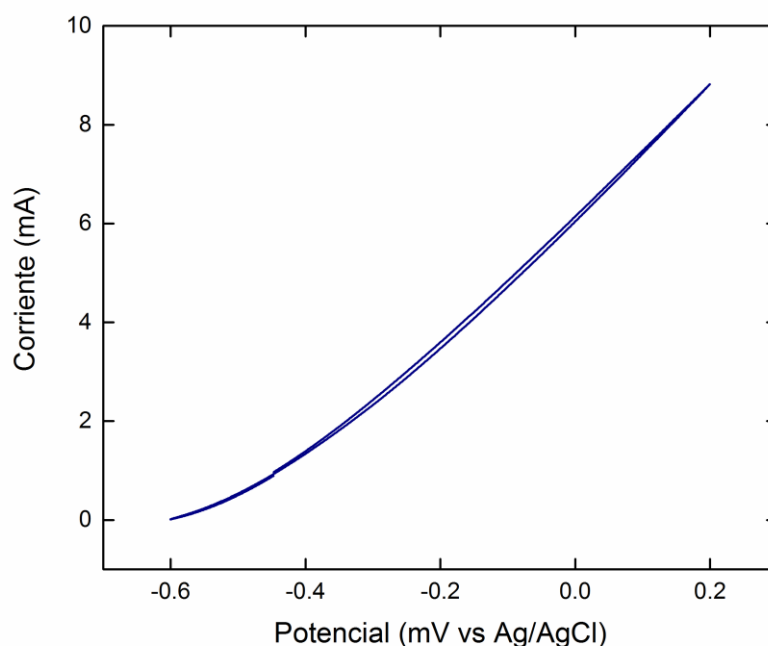


Figura 9. Voltamperograma cíclico para el sistema Fe + KCl 0.5 M. Barrido en sentido anódico. Velocidad de barrido 50mV/s

El potencial de circuito abierto para este sistema es de -450 mV, por lo que el sobrepotencial anódico aplicado fue de 650 mV.

Si bien la voltamperometría cíclica no aporta mayor información acerca de los procesos de oxidación ya que no es posible distinguir picos asociados a la transferencia electrónica, ya que el sistema se encuentra en un control mixto en todo el rango de potencial. Pero si nos permite identificar los potenciales anódicos a los que se llevaran a cabo las mediciones de impedancia. Nos permite visualizar que a una amplitud de 10 mV nos encontramos en comportamiento lineal a los potenciales que se elijan.

La Figura 10 muestra el voltamperograma lineal para hierro en K_2SO_4 , al igual que en KCl la respuesta de la corriente no permite ver picos característicos, pero de igual forma nos permite determinar que al trabajar con una amplitud de 10 mV el comportamiento del sistema será lineal.

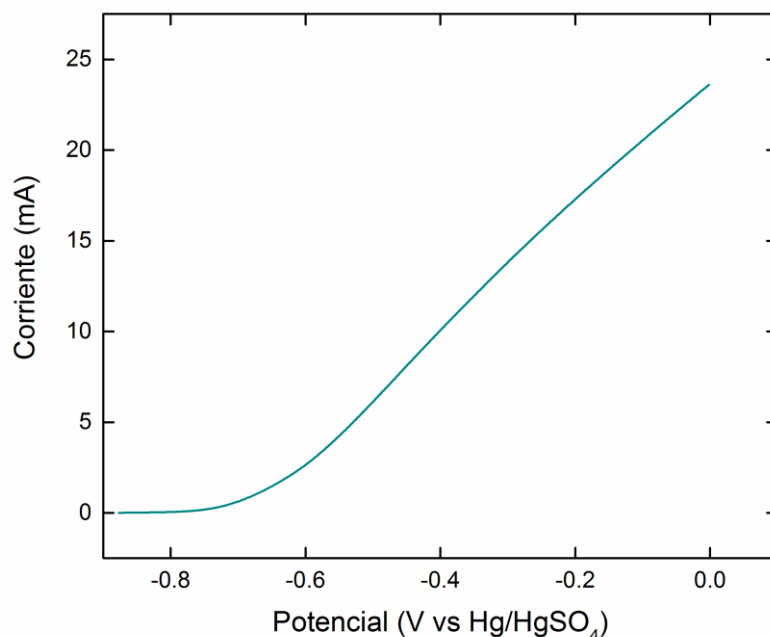


Figura 10. Voltamperograma lineal para el sistema Fe + K_2SO_4 0.1 M. Barrido en sentido anódico. Velocidad de barrido 50mV/s

El potencial de circuito abierto para este sistema es de -900 mV vs Hg/HgSO₄, a diferencia del voltamperograma presentado en la figura 9, en este sistema se puede distinguir que aproximadamente hasta después de 170 mV de polarización anódica la corriente comienza a incrementar, por lo que desde -900 mV hasta -730 mV el sistema se encuentra controlado por activación para posteriormente pasar a un control mixto en todo el rango de potencial monitoreado. Se puede decir entonces, que la presencia de cloruros favorece la oxidación del hierro.

Para realizar las mediciones de impedancia en KCl se seleccionaron cuatro potenciales anódicos, potencial de circuito abierto (-450 mV), -400 , -300 y -200 mV. A dichos potenciales se realizó una cronoamperometría por una hora, para determinar el tiempo de estabilización del sistema. La Figura 11 muestra la respuesta de tres de los potenciales estudiados.

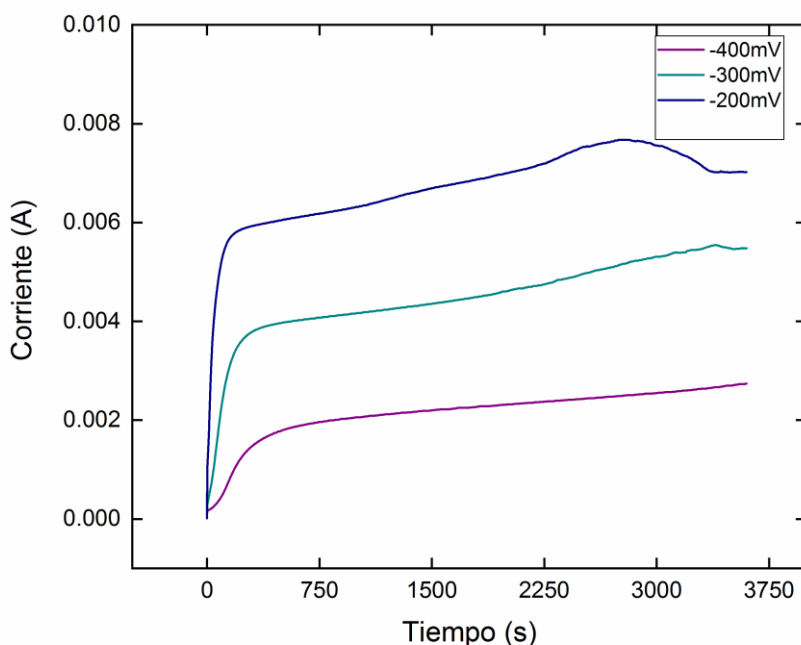


Figura 11. Cronoamperogramas del sistema Fe + KCl 0.5 M. A -400 , -300 -200 mV vs Ag|AgCl.

De acuerdo al cronoamperograma obtenido, es notorio que la corriente no se estabiliza en ese rango de tiempo, esta es una respuesta característica del hierro cuando es oxidado, el sistema evoluciona con el tiempo. Se determinó trabajar el sistema con 300 segundos de polarización directa antes de realizar la medición de impedancia ya que en

el cronoamperograma se observa que después de los 750 segundos la pendiente incrementa. En la Figura 12 se muestra otro cronoamperograma a potenciales más anódicos, pero a 600 segundos de polarización.

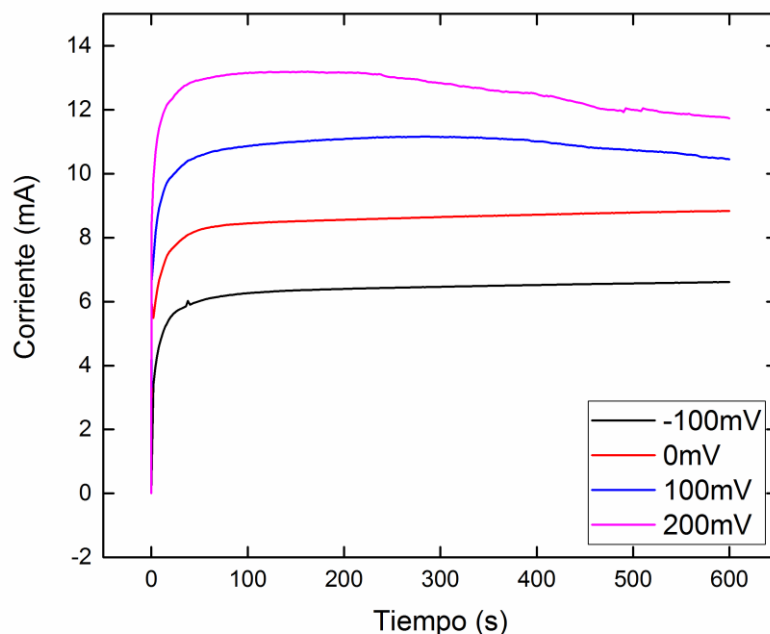


Figura 12. Cronoamperogramas del sistema $Fe + KCl 0.5 M$, a $-100, 0, 100$ y $200 mV$ vs $Ag|AgCl$

La figura 12, muestra las cronoamperometrías realizadas a distintos potenciales. Estos potenciales se encuentran entre el potencial de circuito abierto del sistema ($-450mV$ vs $Ag|AgCl$) y potenciales anódicos hasta $200 mV$ vs $Ag|AgCl$ (potencial al que se realiza la síntesis de las nanopartículas).

En los potenciales de 100 y $200 mV$ se puede observar, que al cabo de los 300 y 200 segundos respectivamente, una disminución de la corriente en el sistema, misma que no es vista en los potenciales menos anódicos. Esto puede atribuirse a la formación de algún óxido o hidróxido de hierro que esté involucrado en la formación de magnetita.

También se puede observar que la corriente a los potenciales de $-100 mV$ y $0 mV$ tiene una variación pequeña lo que confirmó que el estudio se debería realizar con 300 segundos de polarización directa al sistema.

Posteriormente se realizaron las mediciones de impedancia en modo potenciostático en KCl, la Figura 13 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos. Si bien el sistema en estudio cambia con el tiempo debido a la facilidad de disolución de hierro en medios acuosos, es posible obtener la respuesta de impedancia con reproducibilidad aceptable hasta un rango de frecuencias de 100 mHz, esto cuidando la duración de la medición. En modo potenciostático se pudieron obtener los espectros a distintos potenciales de polarización, llegando únicamente hasta 300 mV de sobrepotencial (-200mV).

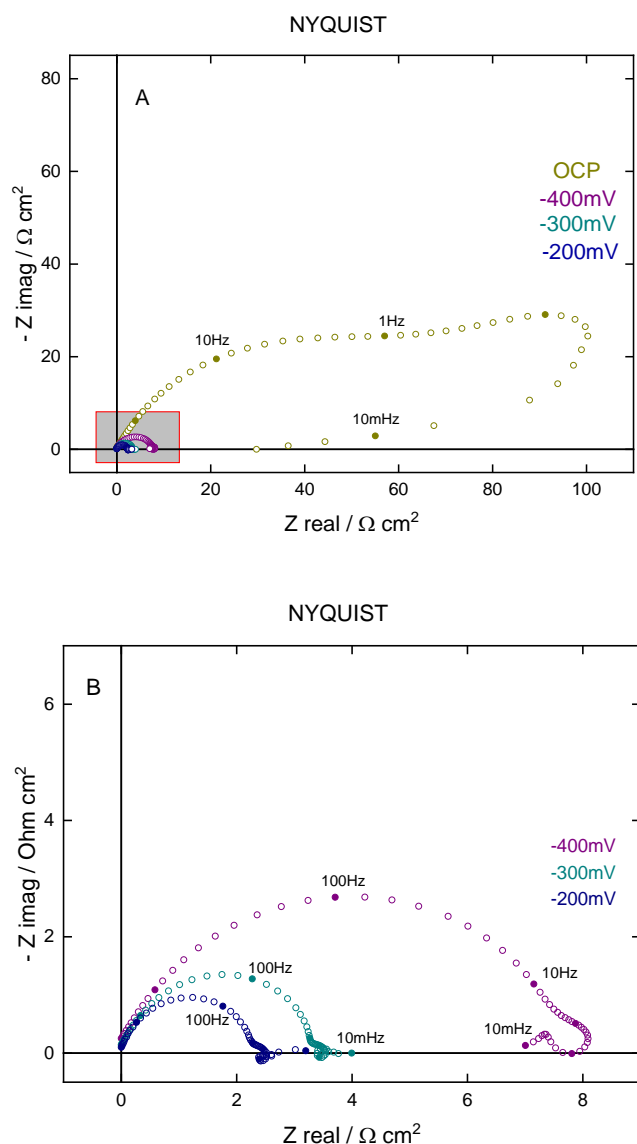


Figura 13. Diagramas de Nyquist del sistema Fe + KCl 0.5 M a distintos potenciales anódicos de polarización. A) Incluyendo ocp y B) sin incluir ocp para mayor definición.
Amplitud 10 mV

Al obtener los diagramas de Nyquist se pudo observar que el comportamiento que presentan no puede ser atribuido a una oxidación simple, al contrario, muestra la formación de más de un bucle desde el potencial de -400 mV. Conforme el potencial es más anódico el diámetro del bucle capacitivo a altas frecuencias disminuye, es decir que la reacción de oxidación se lleva a cabo con mayor facilidad, lo cual era esperado. El diagrama obtenido a potencial de circuito abierto (OCP) es el único que tiene un comportamiento distinto en cuanto a forma de todos los demás, este diagrama muestra un cambio en la tendencia. Este tipo de forma es atribuido a la evolución del sistema con el tiempo. Las respuestas a los potenciales anódicos, evidencia la formación de hasta cuatro constantes de tiempo, lo que nos indicaría que en mecanismo se deberían incluir al menos tres intermediarios adsorbidos, además la presencia de semicírculos inductivos.

Para investigar también el comportamiento del sistema en KCl en modo galvanostático se realizaron también mediciones a tres distintas corrientes, 2, 3 y 4 mA. En la figura 14 podemos observar que el comportamiento del sistema sigue la misma tendencia, muestra la formación de bucles a bajas frecuencias. Nos indica que también se observan al menos tres constantes de tiempo, que dos de ellas se asocian a intermediarios adsorbidos.

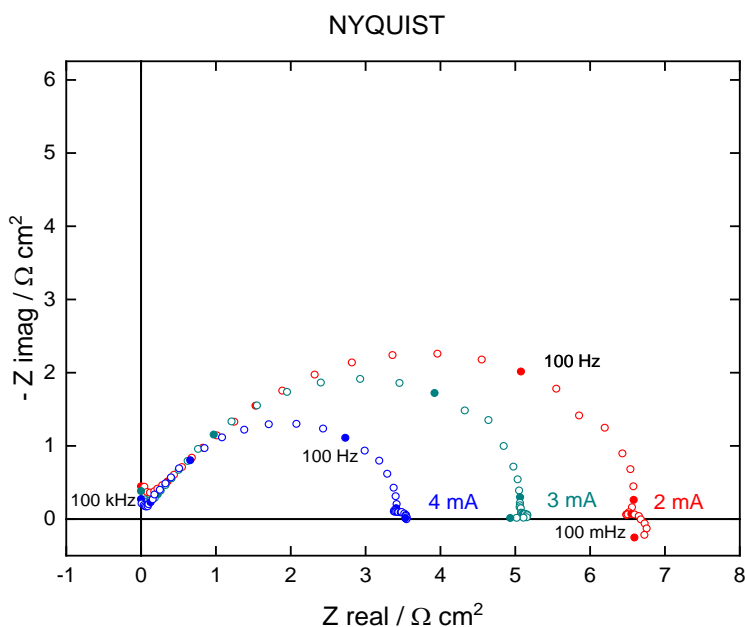


Figura 14. Diagramas de Nyquist del sistema Fe + KCl 0.5 M a diferentes corrientes (2, 3 y 4 mA). Amplitud 100 μ A.

Por otra parte, se realizó el estudio en presencia de K_2SO_4 en modo potencioestático. Los resultados se presentan en la Figura 15. La Fig 15B y 15D son magnificaciones de las áreas sombreadas en 15A y 15C respectivamente, para poder apreciar las respuestas.

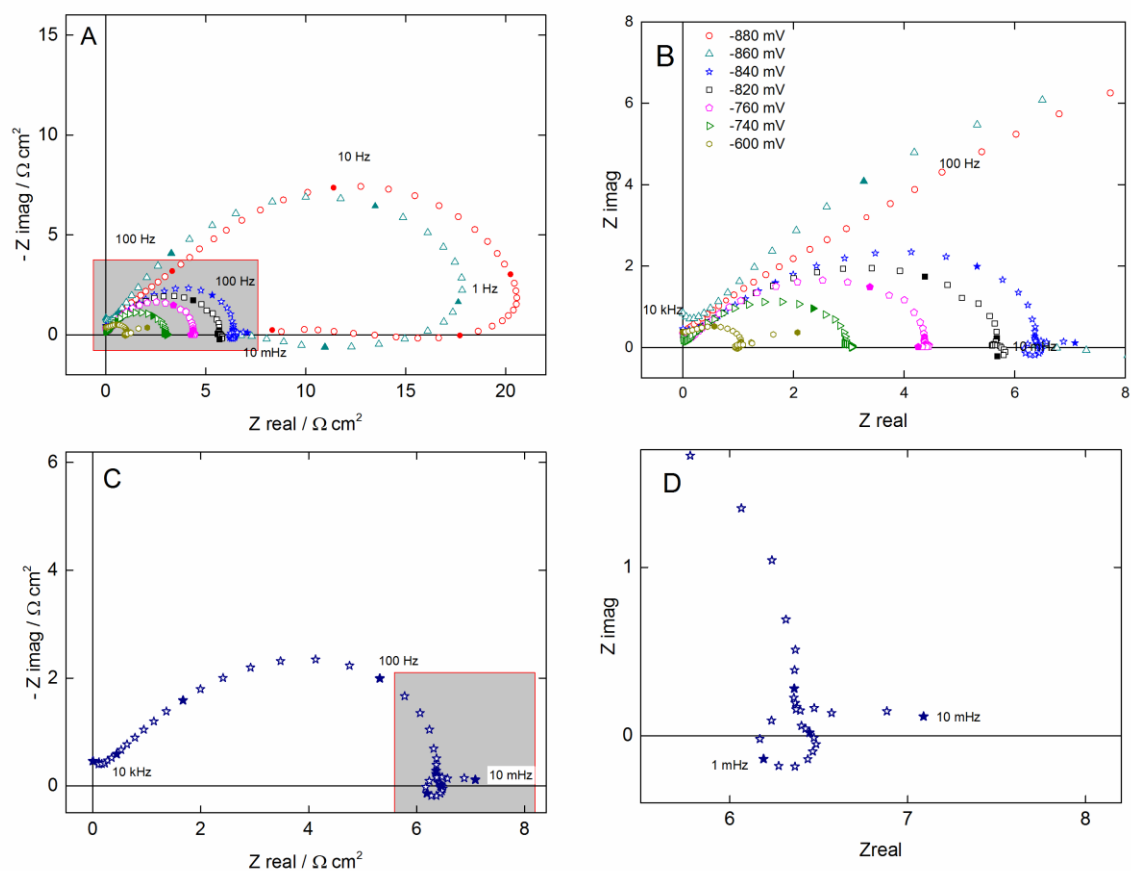


Figura 15. Diagramas de Nyquist experimentales a diferentes potenciales de polarización anódica (-880 , -860 , -840 , -820 , -760 , -740 and -600 mV vs Hg/Hg_2SO_4) en 0.1 M K_2SO_4 . B) muestra una magnificación del área sombreada en A, C) Respuesta para -840 mV y D) magnificación del área sombreada en C.

De igual manera que para KCl, los espectros experimentales muestran hasta cuatro constantes de tiempo, tres de ellas asociadas con los intermediarios adsorbidos. Nuestras mediciones experimentales muestran que el mecanismo es más complejo que los anteriormente analizados, involucrando varios pasos adicionales, además del posible involucramiento de tres intermediarios adsorbidos en el mecanismo de reacción. Asumiendo que no hay contribución de la difusión en el mecanismo. Meng et al. [62] reportaron mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica localizada (LEIS

por sus siglas en inglés) para una tubería a condiciones de pH neutro al potencial de corrosión y mostraron un comportamiento similar al que se presenta en este trabajo.

4.2 Validación de espectros de impedancia experimentales

La técnica de EIS es una herramienta poderosa para estudiar las propiedades importantes de materiales y de sistemas electroquímicos. Sin embargo, debido a la magnitud de la perturbación aplicada, usualmente diez milivolts, y la respuesta obtenida en corriente de microampers o menos, los resultados son altamente susceptibles a desviaciones debido a las fluctuaciones y errores experimentales. Por lo que resulta de suma importancia la validación de los espectros experimentales, ya que de no ser así se puede llegar a conclusiones incorrectas o a una mala interpretación de los sistemas de estudio.

Cuando se realiza un ajuste por circuitos equivalentes, vale la pena distinguir si un mal ajuste es debido a errores experimentales o a modelos de circuitos incorrectos. Por lo que una buena práctica debería ser realizar una validación de los datos experimentales antes de ajustar cualquier circuito. Si esta verificación no se hace y el ajuste se realiza directamente hay un riesgo de gastar tiempo tratando de encontrar un buen ajuste sin éxito, debido a las desviaciones provocadas por los errores experimentales.

Lo antes mencionado indica que es tan importantes detectar tanto el tipo como la magnitud de los errores experimentales. Diferentes estrategias basadas en los principios de las transformadas de Kramers-Kronig han sido propuestas en literatura para validar datos experimentales [63]–[65]. Por ejemplo, la directa aplicación de transformadas implicando integración numérica [65] o diferentes aproximaciones para evaluar transformadas a través de circuitos equivalentes generalizados [66]. También ha sido propuesta la determinación de error de estructura y aplicación de modelos de medidas, los cuales implican la adquisición de varias repeticiones experimentales.

Sin embargo, estas metodologías tienen limitaciones prácticas y algunas son difíciles de aplicar cuando el espectro muestra contribuciones predominantes capacitivas o inductivas, por ejemplo, semicírculos incompletos en el diagrama de Nyquist. En este caso, el cambio del espectro a representación de admitancia ha sido propuesto como un camino para superar este problema [67]. Sin embargo, aún hay desviaciones inherentes provocadas por la naturaleza de la transformada de Kramers-Kronig que requiere valores

finitos en los límites de alta y baja frecuencia [66]. En práctica, siempre hay desviaciones significativas de esta herramienta en los límites del espectro. Por lo tanto, se desea tener métodos alternativos para resolver estos problemas. En esta sección se explora una alternativa para detectar el tipo y magnitud de los errores experimentales en datos de impedancia. Este método nuevo involucra principalmente la existencia de una relación exacta entre la derivada de $\text{Log } |Z|$ con respecto a $\text{Log } f$ de la frecuencia, por ejemplo, la derivada del trazo en el diagrama de Bode-Módulo, y el ángulo de fase en el diagrama de Bode-fase. La propuesta de la existencia de esta relación exacta puede ser fácilmente constatado en cualquier espectro y ha sido ya reportado [68].

4.2.1 Desarrollo matemático

La deducción de la correlación se basa en la observación que la gráfica de la derivada de $d \log|Z|/d \log f$ vs $\text{Log } f$ es muy similar al diagrama de fase como se puede ver en la Figura 16, donde un espectro simulado con hasta tres constantes de tiempo se muestra como un ejemplo (simulación de la formación de nanoparticulas de magnetita mediante la oxidación de electrodo de hierro). La similitud observada entre las figuras 16b y 16d en este ejemplo, es encontrada para cualquier espectro de impedancia, desde el más simple hasta el más sofisticado. Las semejanzas entre ambas representaciones indican que existe una correlación matemática entre ellos. Esto significa que una expresión de la correlación analítica puede ser empleada para probar la congruencia de los datos experimentales. Por lo tanto, nosotros asumimos que, en los espectros experimentales, se observarán diferencias cuando los datos contengan errores experimentales significativos. Sin embargo, para hacer esto es necesario deducir las ecuaciones matemáticas correspondientes.

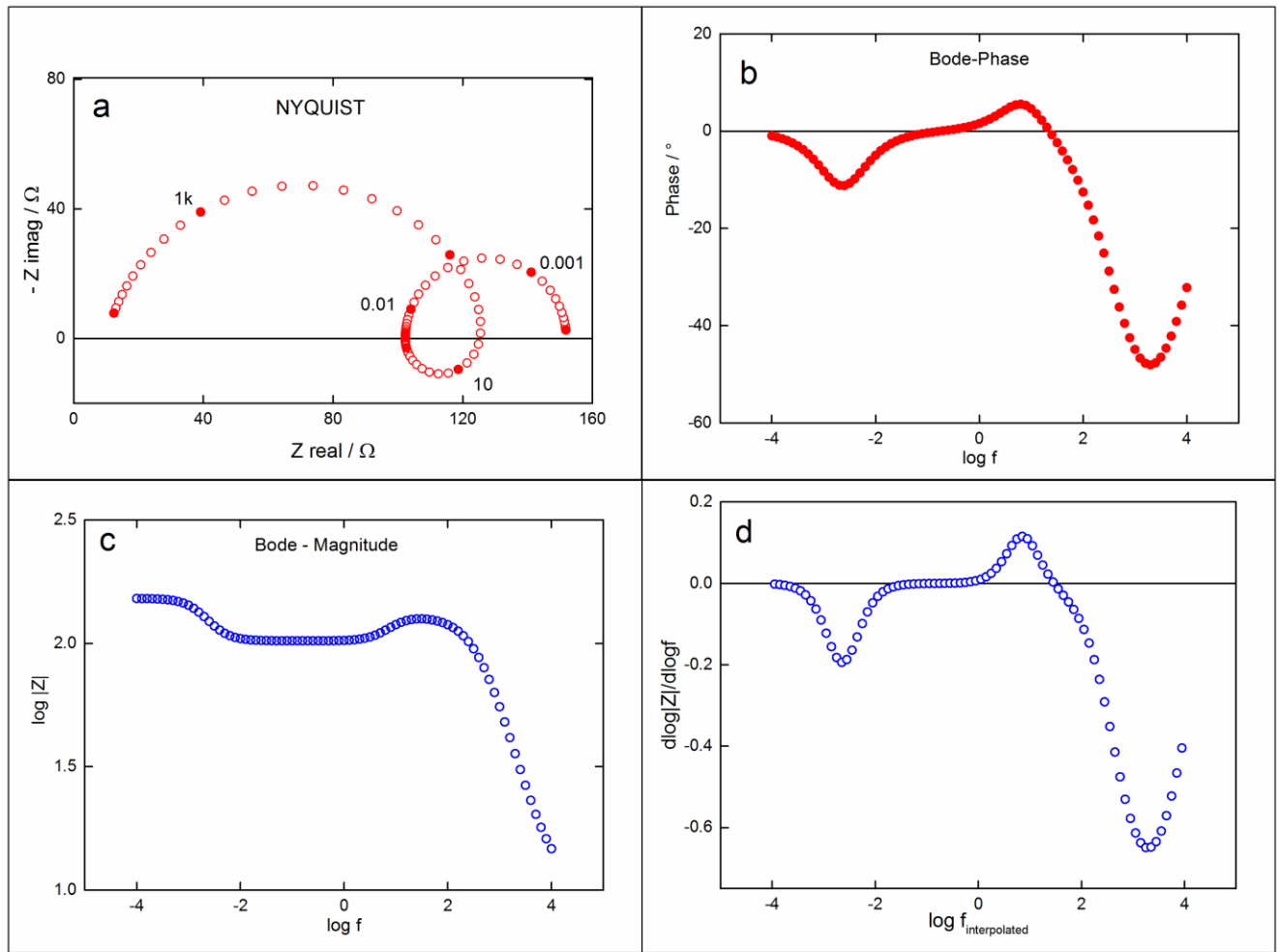


Figura 16. Espectros de impedancia simulados para la electrosíntesis de NPs de magnetita, que muestra hasta tres constantes de tiempo en el diagrama de Nyquist, a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode-fase, c) Diagrama de Bode-módulo y d) Derivada de Bode-módulo [69]

En esta figura 16, se puede observar la gran semejanza entre la forma de la curva del diagrama de Bode-Fase (Fig16b) la derivada del diagrama de Bode-módulo (Fig. 16d), en todo el rango de frecuencia, aunque sus valores no son idénticos.

Para inferir la correlación adecuada, empezaremos por analizar los circuitos elementales de los que la expresión de impedancia es conocida, para deducir tanto la derivada de la magnitud mencionada arriba y la fase en términos de la frecuencia y los parámetros eléctricos para después obtener la relación resultante por comparación directa. El procedimiento es explicado aplicando a un circuito simple RC. La expresión de impedancia para este circuito es:

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Y los correspondientes componentes real (Z_{re}) e imaginario (Z_{im}), la magnitud ($|Z|$) y la fase (θ) son:

$$Z_{re} = R \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$Z_{im} = -\frac{1}{\omega C} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$|Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{\frac{1}{2}} = \left(R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{R^2 \omega^2 C^2 + 1}{\omega^2 C^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$\tan(\theta) = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} = \frac{-\frac{1}{\omega C}}{R} = -\frac{1}{\omega RC} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Ahora, es necesario calcular la pendiente del trazo en el diagrama Bode-módulo, el cual es denotado como $\frac{d \log |Z|}{d \log f}$. El tratamiento se facilita si se manejan logaritmos naturales, sabiendo que:

$$\log x = \log e \cdot \ln x, \quad (\text{Ec. 4.6})$$

La siguiente conversión aplica:

$$\frac{d \log |Z|}{d \log f} = \frac{d \log e \ln |Z|}{d \log e \ln f} = \frac{d \ln |Z|}{d \ln f} = \frac{d \ln |Z|}{d \ln \frac{\omega}{2\pi}} = \frac{d \ln |Z|}{d \ln \omega} = \frac{\omega}{|Z|} \frac{d|Z|}{d\omega} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Donde ω es la frecuencia angular. La evaluación de la derivada del módulo con respecto a ω de la Ec.4.4 nos da:

$$\frac{d|Z|}{d\omega} = \frac{1}{2} \left(R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{-2}{\omega^3 C^2}\right) = -\frac{1}{\omega^3 C^2 \left(R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Y entonces:

$$\frac{\omega}{|Z|} \frac{d|Z|}{d\omega} = -\frac{1}{\omega^2 C^2 \left(R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}\right)} = -\frac{1}{\omega^2 R^2 C^2 + 1} = -\frac{\frac{1}{\omega^2 R^2 C^2}}{1 + \frac{1}{\omega^2 R^2 C^2}} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Finalmente, comparando esta última con la Ec. 4.5 obtenemos:

$$\frac{d \log |Z|}{d \log f} = -\frac{(\tan \theta)^2}{1 + (\tan \theta)^2} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

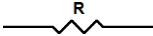
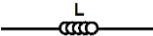

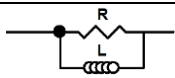
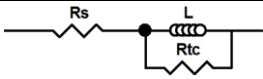
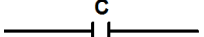

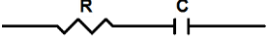
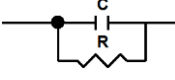
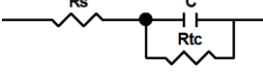
Que puede simplificarse aplicando identidad trigonométrica como:

$$\frac{d \log |Z|}{d \log f} = -(\sin \theta)^2 \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Esta ecuación es la correlación analítica correcta entre la pendiente del trazo en el diagrama de Bode-módulo y la fase para cada frecuencia en un circuito en serie RC. Lo que significa de que el módulo y la fase no son parámetros totalmente independientes, y en consecuencia uno de ellos puede ser obtenido del otro. Además, podemos utilizar la correlación deducida para verificar la fiabilidad de los datos experimentales ya que se asume que cualquier desviación en esta correlación puede ser atribuida a errores experimentales. La validación se hace calculando los errores residuales de la diferencia de ambos lados de la Ec. 4.11 en todo el rango de frecuencias y con estos deducir el tipo y nivel de los errores. Esto ayudara a discriminar datos confiables de los que contienen errores significativos.

En la tabla 11 se resumen las correlaciones encontradas para cada elemento eléctrico y circuitos simples.

Tabla 11. Correlaciones encontradas para los diferentes elementos eléctricos y circuitos simples.

Circuito	Código	Correlación
	R	$\frac{d \log Z }{d \log f} = (\text{sen } \theta)^2$
	L	
	RL	
	(RL)	
	$R_s (R_{tc} L)$	$\frac{d \log Z }{d \log f} = (\text{sen } \theta)^2 \left(2 \frac{R_s}{R_{tc}} + 1 \right)$
	C	$\frac{d \log Z }{d \log f} = -(\text{sen } \theta)^2$
	W	
	RC	
	(RC)	
	$R_s (R_{tc} C)$	

Para los elementos eléctricos individuales y para los circuitos que involucran dos elementos, la correlación es la misma, excepto por la diferencia del signo del lado derecho si se involucra capacitancia o inductancia. Lo anterior nos permite concluir que esas correlaciones son apropiadas para probar espectros experimentales que pueden ser modelados con algunos de los circuitos simples mostrados en la tabla 1.

4.2.1.1 Caso CPE

En el caso de un elemento de fase constante (CPE), del que su impedancia Z_{CPE} está definida por

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

no se encontró una expresión exacta para este elemento como para los elementos anteriores y sus combinaciones simples. Ya que este elemento no sigue ninguna de las ecuaciones presentadas en la Tabla 11, excepto cuando $n=1$ (capacitancia ideal) o $n=0.5$ (difusión). Estas desviaciones de la ecuación de capacitancia ideal dependen del valor de n . La máxima desviación se presenta cuando n está cerca de 0.75. Empíricamente se encontró que la correlación más precisa puede aproximarse por la ecuación siguiente que involucra armónicos de la función $\text{sen}(n)$:

$$\frac{d \log |Z|}{d \log f} = -(\text{sen } \theta)^2 + 0.1053 \cdot \text{sen}(n \cdot 2\pi) + 0.0137 \cdot \text{sen}(n \cdot 4\pi) \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Donde el significado de los coeficientes numéricos y su relación con otros parámetros es hasta el momento desconocido. Esta ecuación es casi exacta para un CPE solo, sin embargo, se presentan desviaciones cuando el CPE se combina con otros elementos. Por lo que es necesario continuar con la búsqueda de una correlación más adecuada para este elemento.

4.2.2 Método propuesto aplicado a la síntesis de magnetita.

Se muestran los resultados aplicando el método desarrollado a un espectro experimental obtenido para el estudio de la síntesis de magnetita. Teóricamente debemos considerar para este caso la presencia de un comportamiento CPE y conocer el factor que relaciona la resistencia para cada semicírculo. Sin embargo, aún no conocemos estos factores y su deducción no está actualmente disponible. Por lo tanto, para aplicar un enfoque práctico, se introdujo un factor de corrección simple (ϵ) que se asume que contenga todos estos factores. Por lo que la correlación empleada sería:

$$\frac{d \log |Z|}{d \log f} = -(\sin \theta)^2 \varepsilon \quad (\text{Ec. 4.14})$$

Donde ε se adapta cambiando el valor para obtener el mejor ajuste entre los dos lados de la Ec. 4.14. Los resultados de aplicar el método para este espectro en Fig. 17a y 17b, para obtener la comparación en Fig. 17c (para $\varepsilon=5$), y luego los residuales, figura 17d, revelan que los últimos diez puntos en el rango de bajas frecuencias presentan una gran desviación y que no son confiables. En consecuencia, estos puntos no deberían ser empleados para el tratamiento del espectro. Esto coincide con la tendencia desviada que se detecta en los diagramas de Nyquist y Bode en el rango de baja frecuencia, pero es más claro observarlo en la gráfica de residuales (Figura 17d).

Estos resultados demuestran la viabilidad de aplicar este método para la validación de datos de impedancia de forma simple bajo ciertas condiciones.

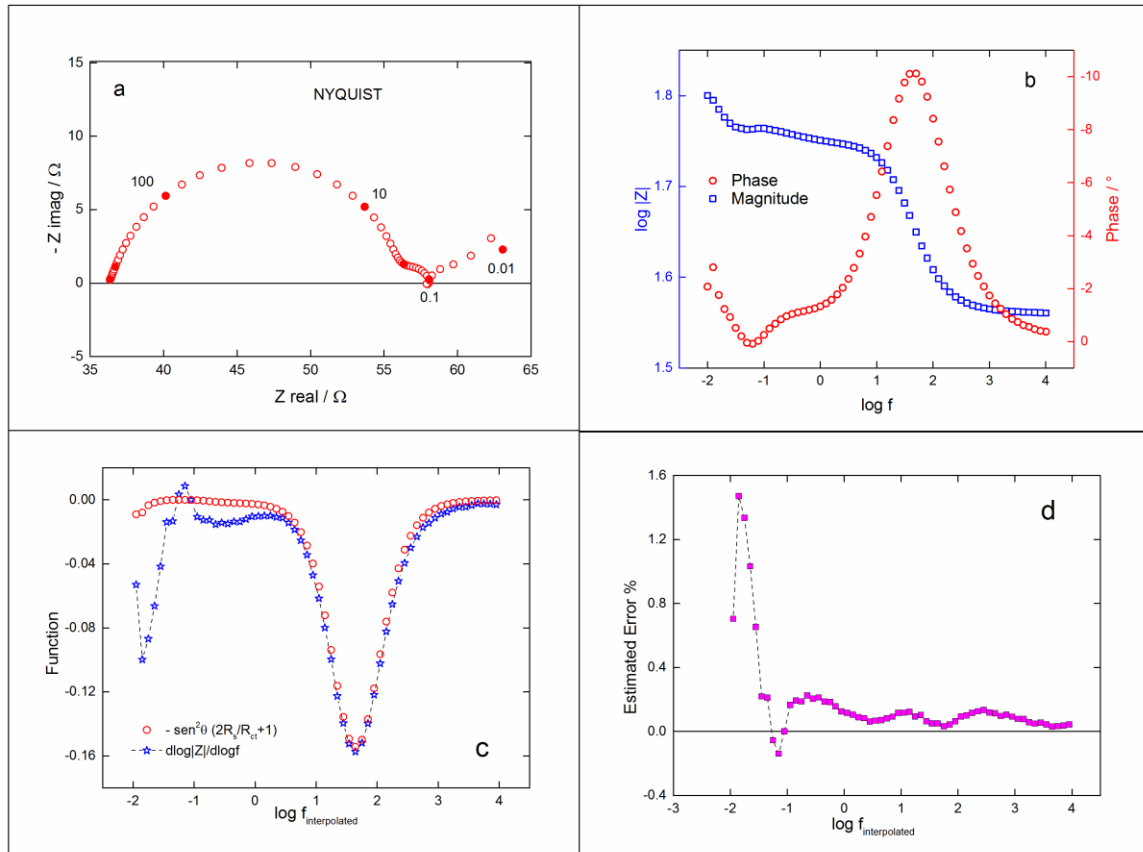


Figura 17. a) Diagrama Nyquist y b) diagrama de Bode para la electrosíntesis de nanopartículas de magnetita en 0.1 M de K_2SO_4 . c) comparación entre la pendiente del trazo en el diagrama de Bode-módulo y la función seno cuadrada de fase vs. Frecuencia. d) distribución estimada del error residual por comparación de los valores a cada frecuencia de ambos términos de la Ec. 4.14 multiplicada por 16 [69].

4.2.3 Conclusión

La metodología propuesta para validar datos de impedancia utilizando estas correlaciones, tiene ventajas sobre las transformadas de Kramers-Kronig ya que puede ser utilizada en datos que tengan contribuciones predominantes capacitivas o inductivas que generan semicírculos incompletos en el diagrama de Nyquist.

La implementación del método generó una publicación [69], en el trabajo reportado se aplicó el método a espectros simulados introduciendo errores aleatorios. Donde se determinó que el método puede detectar errores $> 0.5\%$ para capacitancias cercanas a la idealidad y $> 2\%$ para comportamientos CPE. El error detectado puede incrementar hasta 5% para espectros con tres semicírculos. Sin embargo, es necesario continuar estudiando la precisión del método para el comportamiento CPE y la presencia de dos o más semicírculos. Finalmente, ya que las correlaciones deducidas son intrínsecas al módulo y a la fase de impedancia, que es una variable compleja, asumimos que estas son también válidas para cualquier cantidad compleja que dependa de la frecuencia de la perturbación. Por lo tanto, puede ser de utilidad en campos como óptica y reología. Los resultados indican que el módulo y la fase no son parámetros independientes.

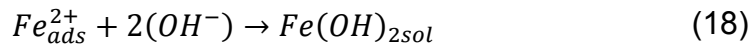
CAPÍTULO 5

Mecanismo Propuesto

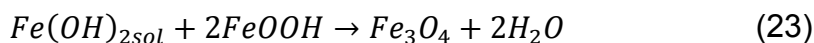
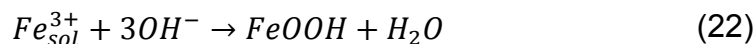
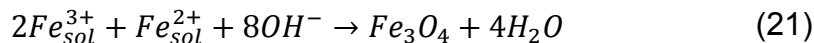
Mientras que ninguno de los tres modelos previamente descritos incluye tres intermediarios adsorbidos en sus mecanismos, el Modelo I es la representación más cercana a los resultados experimentales. Sin embargo, basándonos únicamente en este enfoque y en las simulaciones previamente realizadas podemos concluir que ninguno de estos mecanismos puede describir los pasos de reacción para todos los potenciales explorados. Por lo tanto, se requiere proponer un mecanismo modificado que satisfaga las características observadas en los espectros experimentales.

Siguiendo la misma metodología, tres intermediarios adsorbidos pueden ser involucrados Fe^+ , Fe^{2+} y Fe^{3+} . La presencia de estas especies adsorbidas durante la disolución en medio ácido han sido descritas previamente [45], [70].

El mecanismo entonces se expresa como:



En solución



Este modelo describe la formación consecutiva de Fe^{2+} y Fe^{3+} , con dependencia de Fe^{3+} y $Fe(OH)_2$ con Fe^{2+} . Se sabe que la oxidación de Fe^{2+} es promovida en medio alcalino para dar Fe^{3+} [71]. Subsecuentemente, deben existir sitios donde la especie Fe^{2+} genere

Fe(OH)₂. Mientras este proceso se espera que esté ocurriendo en la interface, estas tres especies son desorbidas en el electrolito, en donde reaccionen en fase homogénea y forman la magnetita (reacciones 21–23). Tomando en cuenta las tres especies que son desorbidas en solución, la presencia de las dos especies de hierro (Fe²⁺ and Fe³⁺) permiten la formación de magnetita reacción 21 proveyendo una parte de la magnetita, el resto de la magnetita es formada como lo indica la reacción 23, donde una combinación de hidróxido de hierro y oxihidróxido ocurre. La reacción 23 fue propuesta por Lozano et al. El mecanismo simplificado de las reacciones anódicas está dado por:



Las funciones de transferencia fueron obtenidas de la misma forma que para los mecanismos anteriores:

$$\frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\overline{\Delta E}} = \frac{(K_{-2}\beta_2 - K_1)\frac{\overline{\Delta\theta_2}}{\overline{\Delta E}} - K_1\frac{\overline{\Delta\theta_3}}{\overline{\Delta E}} + K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - K_2b_2\beta_1\theta_1 - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2}{K_1 + K_2\beta_1 + j\omega\beta_1} \quad (\text{Ec.88})$$

$$\frac{\overline{\Delta\theta_2}}{\overline{\Delta E}} = \frac{K_2\beta_1\frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\overline{\Delta E}} + K_{-3}\beta_3\frac{\overline{\Delta\theta_3}}{\overline{\Delta E}} + K_2b_2\beta_1\theta_1 - K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3 + \beta_2\theta_2(K_3b_3 - K_{-2}b_{-2})}{(K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5)\beta_2 + j\omega\beta_2} \quad (\text{Ec.100})$$

$$\frac{\overline{\Delta\theta_3}}{\overline{\Delta E}} = \frac{K_3\beta_2\frac{\overline{\Delta\theta_2}}{\overline{\Delta E}} + K_3b_3\beta_2\theta_2 + K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3}{(K_{-3} + K_6)\beta_3 + j\omega\beta_3} \quad (\text{Ec.115})$$

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = F \left[(K_2\beta_1 - K_1)\frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\overline{\Delta E}} - (K_1 + K_{-2}\beta_2 - K_3\beta_2)\frac{\overline{\Delta\theta_2}}{\overline{\Delta E}} - (K_1 + K_{-3}\beta_3)\frac{\overline{\Delta\theta_3}}{\overline{\Delta E}} + K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + K_2b_2\beta_1\theta_1 + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2 + K_3b_3\beta_2\theta_2 + K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3 \right] \quad (\text{Ec.132})$$

Las constantes de tiempo asociadas con la relajación de las especies adsorbidas están dadas por

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{K_1 + \beta_1 K_2} \quad (\text{Ec.89})$$

$$\tau_2 = \frac{1}{K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5} \quad (\text{Ec.101})$$

$$\tau_3 = \frac{1}{K_{-3} + K_6} \quad (\text{Ec.116})$$

Los espectros simulados de EIS fueron obtenidos como función del potencial para los valores de los parámetros presentados en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores de los parámetros usados para la simulación del mecanismo propuesto.

K_1		K_2		K_{-2}		K_3		K_{-3}	
k_1	b_1	k_2	b_{-2}	k_{-2}	b_{-2}	k_3	b_3	k_{-3}	b_{-3}
$\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}
8.1×10^{-9}	23	350	7	6×10^{-6}	22	0.1	18	7×10^{-5}	14
K_4		K_5		K_6					
cm s^{-1}		s^{-1}		s^{-1}					
80		85		4					
$[E] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $\beta_1 = 1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{int} = 1 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$									

En la Figura 18 se muestran los espectros de EIS obtenidos para el modelo propuesto a diferentes valores de E . Como se propusieron tres intermediarios adsorbidos para este modelo, es posible obtener hasta cuatro constantes de tiempo, tres de ellas asociadas a los intermediarios adsorbidos con sus constantes de tiempo presentadas en las Ecs. 89, 101 y 116. En las Figs. 18D y 18E las cuatro constantes de tiempo son evidenciadas. Sin embargo, en la Fig. 18A solo se puede observar una constante de tiempo. Para un pequeño sobrepotencial, (Fig. 18B), los límites de baja frecuencia indican que varias constantes de tiempo se traslapan, lo cual puede verse con el análisis del primer semicírculo capacitivo (correspondiente a la resistencia de transferencia de carga en paralelo con la capacitancia interfacial). En efecto el diámetro del semicírculo aproximado, determinado en el diagrama de Nyquist (cerca de $12 \Omega \text{ cm}^2$) es más pequeño que el valor calculado con la expresión analítica de la impedancia (Tabla 13). Esto es un resultado típico de constantes de tiempo traslapadas.

Interesantemente, las Figs. 18C y 18D presentan un comportamiento similar al comportamiento observado en la Fig. 5, especialmente, el límite de bajas frecuencias donde se pueden observar varias constantes de tiempo.

La Figura 18F describe la evolución de las fracciones de recubrimiento (en escala logarítmica) en función de E , en esta figura se puede observar que todas las fracciones de recubrimiento aumentan con el potencial.

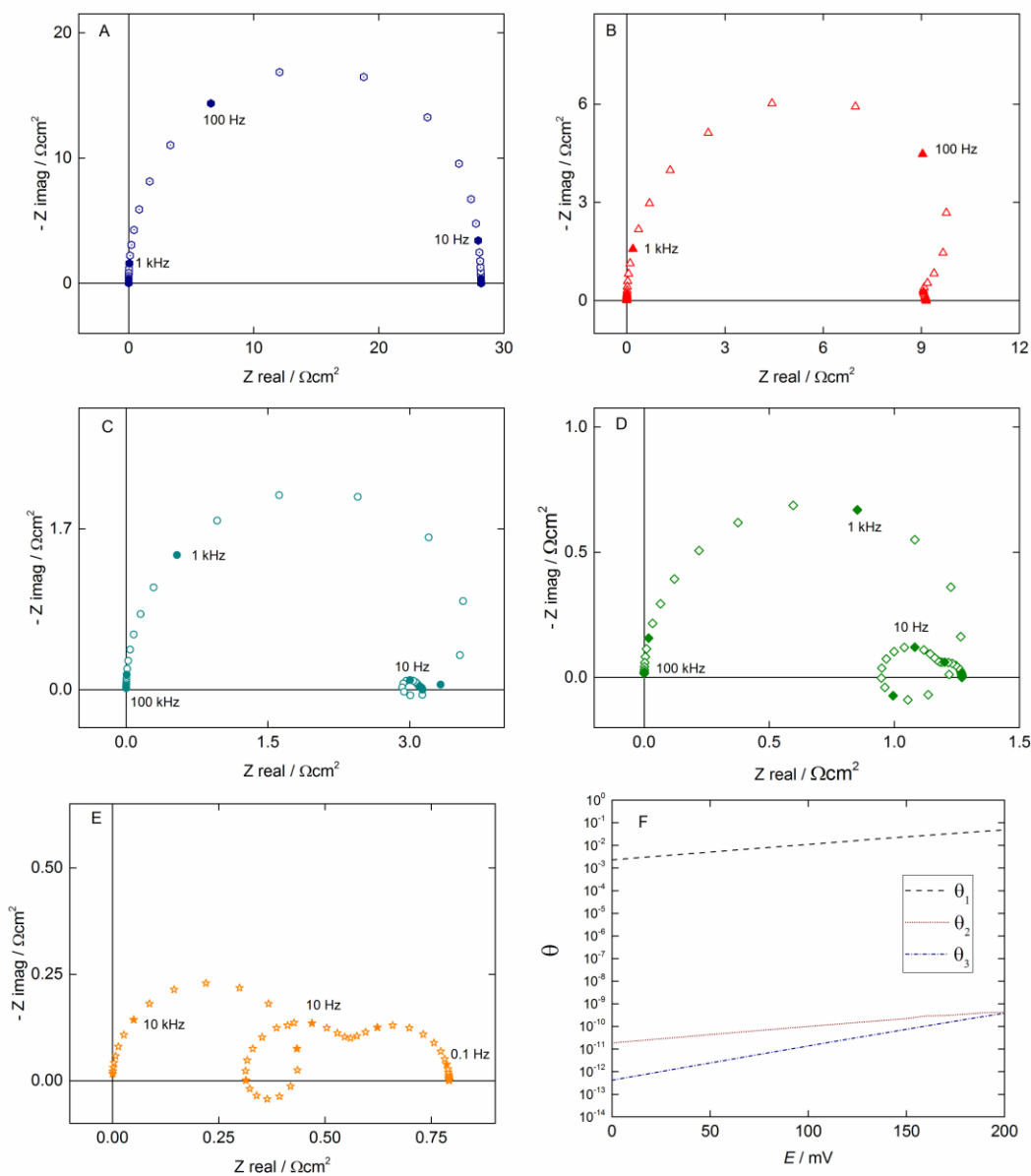


Figura 18. Diagramas de Nyquist simulados para el modelo propuesto a diferentes valores de E , A) 0, B) 50 mV, C) 100 mV D) 150 mV, E) 200 mV y F) Variación de θ_1 , θ_2 y θ_3 en escala logarítmica respecto a E . Los parámetros utilizados para esta simulación se resumen en la Tabla 12.

Tabla 13. Valores de la Resistencia a la transferencia de carga calculados de la Ec.132.

E / mV	R_{ct} / Ω
0	42.8
50	13.6
100	4.3
150	1.4
200	0.5

Para complementar los resultados se ensayó realizar el ajuste de la expresión de impedancia a los espectros experimentales, pero los intentos no fueron satisfactorios. Esto puede deberse a la cantidad de parámetros involucrados en la función a ajustar. Para realizar una comparación directa con los resultados experimentales se realizó el ajuste de espectros utilizando un CPE para describir el comportamiento de C_{int} fue ajustado con un elemento para describir mejor los datos experimentales, como se muestra en la ecuación 133

$$Z_t = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + Y_0(j\omega)^p} \quad (133)$$

Donde p es un parámetro <1 para capacitancias no ideales. Y_0 es un coeficiente relacionado con la capacitancia aparente C_{app} [31]

$$Y_0 = (C_{app})^p \quad (134)$$

Las simulaciones se llevaron a cabo en función del potencial para diferentes parámetros. Los valores para describir el CPE fueron estimados usando Zview, ajustando la constante de tiempo a alta frecuencia. El ajuste se realizó de 1 kHz a 10 mHz. En esta simulación, la oxidación de Fe^0 a Fe^+ , representada por k_1 fue propuesta un orden de magnitud menor que las reacciones en los modelos anteriores que involucran dos electrones, representando el paso limitante. Ya que la especie Fe^+ es considerada un intermediario pero no una especie iónica estable. El valor de k_2 se espera que sea lo suficientemente grande, lo que sugiere que la oxidación de Fe^+ a Fe^{2+} será tan rápida como sea generada. La similitud de los valores de k_1 para la conversión de Fe^{2+} adsorbido indica una competencia para la generación de las especies propuestas (reacciones 26, 27 y 28).

Los valores de los parámetros que mejor representan los resultados experimentales se presentan en la tabla 14.

Tabla 14. Valores utilizados en la simulación dos para el modelo propuesto.

K_1		K_2		K_{-2}		K_3		K_{-3}	
k_1	b_1	k_2	b_2	k_{-2}	b_{-2}	k_3	b_3	k_{-3}	b_{-3}
$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}	s^{-1}	V^{-1}
7.0×10^{-9}	24	1.4×10^3	30	1.7×10^{-3}	12	18	23	1×10^{-4}	15
K_4		K_5		K_6					
cm s^{-1}		s^{-1}		s^{-1}					
800		85		8					
$[E] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $\beta_1 = 1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$; $Y_0 = 4.3 \times 10^{-4}$; $p = 0.79$									

La figura 19 muestra el espectro de EIS obtenido para este nuevo modelo a diferentes valores de E . En la Figura 19 dos sobrepotenciales se simularon, 60 y 80 mV, que corresponden a -840 y -820 mV vs $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$.

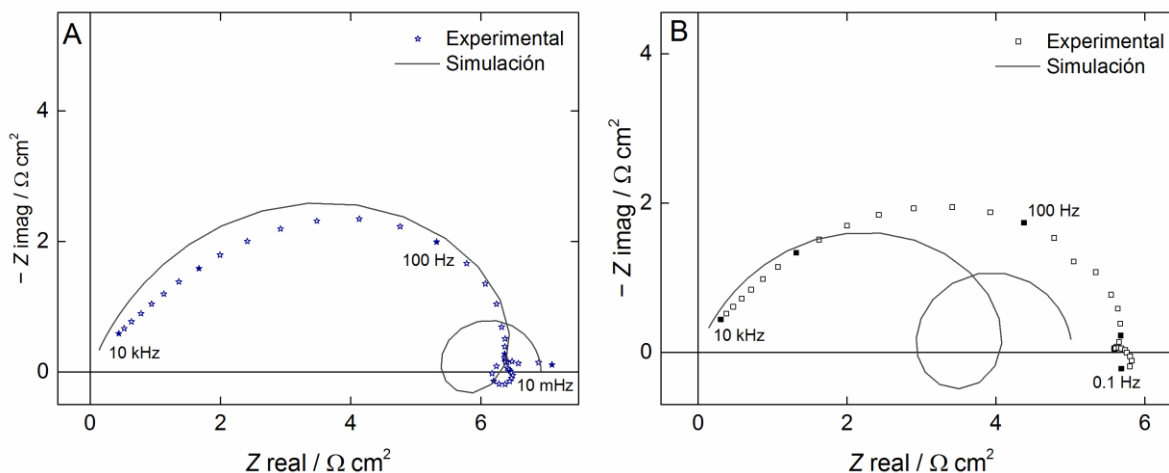


Figura 19. Diagramas de Nyquist simulados para el modelo propuesto a diferentes valores de E , A) 60 y B) 80 mV, Los parámetros utilizados para esta simulación se resumen en la Tabla 13.

Se puede observar que las simulaciones siguen la forma de los datos experimentales, más adecuadamente a 60 mV que a 80 mV. Se puede decir que la simulación, aunque

necesita mejorar, predice bien la forma del espectro, indicando que el mecanismo en el que está basada es más consistente que los mecanismos previos.

De acuerdo a los resultados presentados, se puede decir que el mecanismo para describir las reacciones que ocurren en el ánodo deben considerar hasta tres adsorbatos. Por lo tanto, podemos concluir que el modelo propuesto describe más adecuadamente el mecanismo de formación de NPs de magnetita. Sin embargo, es necesario sustentar con evidencia experimental la existencia y naturaleza de las especies adsorbidas para validar este mecanismo. Aun así, el análisis de las simulaciones provee elementos suficientes para predecir su existencia.

Aunque se planteó un nuevo mecanismo que involucra las características observadas en los espectros experimentales es necesario calcular las velocidades de reacción. Esto requiere futuros estudios experimentales en función del potencial del electrodo y la composición del electrolito.

CAPÍTULO 6

Conclusiones y Perspectivas

6.1 CONCLUSIONES

La formación de magnetita fue estudiada desde un punto de vista mecanístico utilizando cuatro modelos diferentes. Tres de estos modelos se basaron en resultados publicados en literatura, mientras que el cuarto modelo fue propuesto en este trabajo, adaptado en parte de los anteriores. Las simulaciones de los diagramas de EIS fueron comparadas con las mediciones experimentales. De lo que se puede concluir que la formación electroquímica de magnetita es más compleja de lo que se ha propuesto hasta ahora en literatura. En efecto, el análisis de EIS permite demostrar que al menos tres especies como intermediarios adsorbidos están involucrados en el mecanismo.

El nuevo modelo fue propuesto para describir los fenómenos que ocurren en la interface del ánodo involucrando tres adsorbatos, como se observó en los espectros experimentales. Este modelo se basó en consideraciones que se han reportado acerca de la disolución de hierro. Finalmente, el modelo representa una aproximación muy cercana a las características observadas en los espectros experimentales.

Fue posible desarrollar y simular las funciones de transferencia de los modelos planteados, lo que nos permitió determinar qué tan cercanos se encontraban con los resultados experimentales. Por lo que el objetivo general de este trabajo fue alcanzado.

El planteamiento del nuevo mecanismo con tres intermediarios adsorbidos, nos permitió observar tres constantes de tiempo atribuidas a la impedancia faradaica, por lo que se acepta la hipótesis de este trabajo.

6.2 PERSPECTIVAS

Si bien ya se encontraron las características principales que describen el mecanismo de la síntesis de magnetita, es necesario verificar la naturaleza de los intermediarios involucrados, además de realizar el ajuste de los resultados experimentales con el modelo propuesto para así encontrar los valores de los parámetros involucrados.

CAPÍTULO 7

Bibliografía

- [1] A. Rodríguez-López, J. J. Cruz-Rivera, C. G. Elías-Alfaro, I. Betancourt, H. Ruiz-Silva, and R. Antaño-López, "Fine tuning of magnetite nanoparticle size distribution using dissymmetric potential pulses in the presence of biocompatible surfactants and the electrochemical characterization of the nanoparticles," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 46, no. June, pp. 538–547, 2015.
- [2] O. A. Noqta, A. A. Aziz, I. A. Usman, and M. Bououdina, "Recent Advances in Iron Oxide Nanoparticles (IONPs): Synthesis and Surface Modification for Biomedical Applications," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, no. 4, pp. 779–795, 2019.
- [3] A. Nikitin *et al.*, "Synthesis, characterization and MRI application of magnetite water-soluble cubic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, pp. 6–13, 2017.
- [4] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fa, and R. Felix, "Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 201, pp. 413–419, 1999.
- [5] S. Laurent *et al.*, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical characterizations, and Biological applications," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, 2008.
- [6] A. Rodríguez-López *et al.*, "Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 8, p. 993, Jul. 2012.
- [7] S. Mosivand and I. Kazeminezhad, "Structural and magnetic characterization of electro-crystallized magnetite nanoparticles under constant current," *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 328–335, 2015.
- [8] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*. 2003.
- [9] N. Saxena and M. Singh, "Efficient synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles under air for biomedical applications," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 429, pp. 166–176, 2017.
- [10] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, Third edit. SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V.

- [11] V. Noval Lara, *Sistemas magnéticos estructurados tipo core-shell Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂ basados en magnetita (Fe₃O₄): diseño, caracterización y aplicaciones en catálisis heterogénea*. 2017.
- [12] V. E. Noval and C. O. Puentes, "Magnetita (Fe 3 O 4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea Resumen Magnetite (Fe 3 O 4): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis Abstract Magnetita (Fe 3 O 4): Uma estrutura ."
- [13] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M. P. Morales, and P. Herrasti, "Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 8, pp. 3436–3441, Mar. 2008.
- [14] S. Kanagesan *et al.*, "Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity of Iron Oxide Nanoparticles," *Adv. Mater. Sci. an Eng.*, vol. 2013, 2013.
- [15] Y. Fukumori and H. Ichikawa, "Nanoparticles for cancer therapy and diagnosis," *Adv. Powder Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–28, 2006.
- [16] B. Sanz, M. P. Calatayud, T. E. Torres, M. L. Fanarraga, M. R. Ibarra, and G. F. Goya, "Magnetic hyperthermia enhances cell toxicity with respect to exogenous heating," *Biomaterials*, 2017.
- [17] A. Radoń *et al.*, "Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 607, p. 125446, 2020.
- [18] M. Shahrashoub and S. Bakhtiari, "The efficiency of activated carbon/magnetite nanoparticles composites in copper removal: Industrial waste recovery, green synthesis, characterization, and adsorption-desorption studies," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 311, p. 110692, 2021.
- [19] P. Xu *et al.*, "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 424, pp. 1–10, 2012.
- [20] N. Sattarahmady, N. Azarpira, A. Hosseinpour, H. Heli, and T. Zare, "Albumin coated arginine-capped magnetite nanoparticles as a paclitaxel vehicle: Physicochemical characterizations and in vitro evaluation," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 36, pp. 68–74, 2016.
- [21] A. K. Gupta and M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Biomaterials*, vol. 26, no. 18, pp. 3995–4021,

2005.

- [22] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, and C. Jiang, "Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis , surface functional strategies and biomedical applications," vol. 16, 2015.
- [23] O. M. Lemine *et al.*, "Sol–gel synthesis of 8nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties," *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, no. 4, pp. 793–799, 2012.
- [24] J. Xu *et al.*, "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 309, no. 2, pp. 307–311, 2007.
- [25] O. E. Shapovalova, A. S. Drozdov, E. A. Bryushkova, M. I. Morozov, and V. V. Vinogradov, "Room-temperature fabrication of magnetite-boehmite sol-gel composites for heavy metal ions removal," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 1933–1944, 2020.
- [26] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, and B. Raj, "Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 1, pp. 168–175, 2007.
- [27] F. Fajaroh, H. Setyawan, W. Widiyastuti, and S. Winardi, "Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, pp. 328–333, 2012.
- [28] H. Setyawan and W. Widiyastuti, "Progress in the preparation of magnetite nanoparticles through the electrochemical method," *KONA Powder Part. J.*, vol. 36, no. 36, pp. 145–155, 2019.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- [30] M. A. Perez, A. Perez Hidalgo, and E. Perez Berenguer, "Introducción a los sistemas de control y modelo matemático para sistemas lineales invariantes en el tiempo," 2008.
- [31] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2008.
- [32] T. Chagas-Almeida, O. E. Barcia, R. M. Moreira, M. C. E. Bandeira, and O. R. Mattos, "Discussion and challenges concerning the elaboration of a dissolution reaction mechanism," *Electrochimica Acta*, vol. 303, pp. 211–218, 2019.
- [33] C. D. Johnson, *Process Control Instrumentation Technology*, Eighth Ed. Pearson New International Edition.
- [34] B. Kabanov, R. Burstein, and A. Frumkin, "Kinetics of electrode processes on the iron

- electrode," *Faraday Discuss.*, vol. 1, pp. 259–269, 1947.
- [35] J. O. M. Bockris, D. Drazic, and A. R. Despic, "THE ELECTRODE KINETICS OF THE DEPOSITION AND DISSOLUTION OF IRON *," *Electrochim. Acta*, vol. 4, pp. 325–361, 1961.
- [36] D. A. Harrington and P. Van den Driessche, "Stability and electrochemical impedance of mechanisms with a single adsorbed species," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 501, no. 1–2, pp. 222–234, 2001.
- [37] M. Ibrahim, K. Groenen, L. Noe, C. Garcia, and M. Verelst, "Electro-precipitation of magnetite nanoparticles : An electrochemical study," *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 155–158, 2009.
- [38] T. Y. Ying, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "An electrochemical method for the formation of magnetite particles," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 4, pp. 569–576, 2002.
- [39] J. Manrique-Julio, F. MacHuca-Martinez, N. Marriaga-Cabrales, and M. Pinzon-Cardenas, "Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, pp. 81–85, 2016.
- [40] I. Lozano, N. Casillas, C. P. De Le, F. C. Walsh, and P. Herrasti, "New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. 184–191, 2017.
- [41] P. Montoya, T. Mar, and J. A. Calder, "Elucidation of the Mechanism of Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles by In Situ Raman Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. 1056–1065, 2017.
- [42] B. Bechet, M. Keddam, and I. Epelboin, "New Data from Impedance Measurements Concerning the Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulphuric Media," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 76, pp. 129–134, 1977.
- [43] M. E. Vela, J. R. Vilche, and A. J. Arvia, "The dissolution and passivation of polycrystalline iron electrodes in boric acid-borate buffer solutions in the 7.5-9.2 pH range," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 16, no. 4, pp. 490–504, 1986.
- [44] H. Ma, G. Li, S. Chen, S. Zhao, and X. Cheng, "Impedance investigation of the anodic iron dissolution in perchloric acid solution," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 6, pp. 1177–1191, 2002.
- [45] M. Keddam, O. R. Mattos, and H. Takenouti, "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: I. Experimental Results and Reaction Model," *J. Electrochem.*

- Soc., vol. 128, no. 2, pp. 257–266, 1981.
- [46] M. Keddam, O. R. Mattos, and H. Takenouti, “Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance II. Determination of the Reaction Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 2, pp. 267–274, 1981.
- [47] D. A. Harrington and P. Van Den Driessche, “Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 23, pp. 8005–8013, 2011.
- [48] T. Holm, S. Sunde, F. Seland, and D. A. Harrington, “Understanding reaction mechanisms using dynamic electrochemical impedance spectroscopy: Methanol oxidation on Pt,” *Electrochim. Acta*, vol. 323, p. 134764, 2019.
- [49] G. G. O. Cordeiro, O. E. Barcia, and O. R. Mattos, “Copper Electrodeposition Mechanism in a 1M Sulfate Medium,” *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 213, pp. 319–324, 1993.
- [50] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet-Laurent, K. Ogle, and H. Perrot, “Investigation of zinc chromatation - Part II. Electrochemical impedance techniques,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 11, pp. 1483–1490, 2003.
- [51] M. P. Gomes, I. Costa, N. Pébère, J. L. Rossi, B. Tribollet, and V. Vivier, “On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 306, pp. 61–70, 2019.
- [52] T. Holm, M. Ingdal, E. V. Fanavoll, S. Sunde, F. Seland, and D. A. Harrington, “Mass-transport impedance at channel electrodes: Accurate and approximate solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 202, pp. 84–89, 2016.
- [53] A. Lasia, “Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 36, pp. 19484–19518, 2019.
- [54] S. Franger, P. Berthet, and J. Berthon, “Electrochemical synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 8, pp. 218–223, 2004.
- [55] M. Sancy, Y. Gourbeyre, E. M. M. Sutter, and B. Tribollet, “Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 1222–1227, 2010.
- [56] G. S. Frankel and D. Landolt, *Fundamentals of Corrosion*. .
- [57] C. Wang, W. Li, Y. Wang, X. Yang, and S. Xu, “Study of electrochemical corrosion on

- Q235A steel under stray current excitation using combined analysis by electrochemical impedance spectroscopy and artificial neural network,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 247, p. 118562, 2020.
- [58] I. Epelboin, M. Keddam, and J. C. Lestrade, “Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 56, pp. 264–275, 1973.
- [59] M. Duvall *et al.*, “Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H₂S solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 282, pp. 775–783, 2018.
- [60] M. Keddam, O. R. Mattos, and H. Takenouti, “Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances-II. Elaboration of the reaction model,” *Electrochim. Acta*, vol. 31, no. 9, pp. 1159–1165, 1986.
- [61] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, and V. Vivier, “Single pit on iron generated by SECM. An electrochemical impedance spectroscopy investigation,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 25, pp. 7539–7548, 2008.
- [62] G. Z. Meng, C. Zhang, and Y. F. Cheng, “Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3116–3122, 2008.
- [63] C. You, M. A. Zabara, M. E. Orazem, and B. Ulgut, “Application of the Kramers–Kronig Relations to Multi-Sine Electrochemical Impedance Measurements,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 2, p. 20515, 2020.
- [64] F. Ciucci, T. Carraro, W. C. Chueh, and W. Lai, “Reducing error and measurement time in impedance spectroscopy using model based optimal experimental design,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 15, pp. 5416–5434, 2011.
- [65] F. Fasmin and R. Srinivasan, “Detection of nonlinearities in electrochemical impedance spectra by Kramers–Kronig Transforms,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1833–1847, 2015.
- [66] B. A. Boukamp, “A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, pp. 1885–1894, 1995.
- [67] C. Gabrielli, M. Keddam, and H. Takenouti, “Kramers-Kronig Transformation in Relation to the Interface Regulating Device,” in *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig, Eds. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1993, pp. 140–153.
- [68] W. Ehm, H. Göhr, R. Kaus, B. Röseler, and C. A. Schiller, “The evaluation of

- electrochemical impedance spectra using a modified logarithmic Hilbert transform,” *ACH - Model. Chem.*, vol. 137, no. 2–3, pp. 145–157, 2000.
- [69] R. Reséndiz, A. Rodríguez, E. R. Larios, J. Torres, F. Castañeda, and R. Antaño-López, “Exploration of new analytical correlations as an alternative to the Kramers-Kronig transforms for the assessment of impedance spectroscopy data,” *J. Electroanal. Chem.*, p. 115879, 2021.
- [70] I.-H. Plonski, “Effect of Surface Structure and Adsorption Phenomena on the Active Dissolution of Iron in Acid Media,” in *Modern Aspects of Electrochemistry No. 29*, J. O. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White, Eds. New York and London, 1993, pp. 301–310.
- [71] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Second., no. 4. CELBECOR, 1974.
- [72] K. Song, S. Lee, C. Y. Suh, W. Kim, K. S. Ko, and D. Shin, “Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles prepared by electrical explosion of Fe wire in Ar-O₂ gas mixtures,” *Mater. Trans.*, vol. 53, no. 11, pp. 2056–2059, 2012.
- [73] C. Balasubramanian *et al.*, “X-ray absorption spectroscopy characterization of iron-oxide nanoparticles synthesized by high temperature plasma processing,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 196, pp. 125–129, 2014.
- [74] K. Woo *et al.*, “Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 2814–2818, 2004.
- [75] L. F. Jiménez García and H. Merchant Larios, *Biología celular y molecular*. 2003.
- [76] T. Osaka, T. Nakanishi, S. Shanmugam, S. Takahama, and H. Zhang, “Effect of surface charge of magnetite nanoparticles on their internalization into breast cancer and umbilical vein endothelial cells,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 71, no. 2, pp. 325–330, 2009.

Desarrollo matemático para la obtención de la función de transferencia (expresión de impedancia)

En este anexo se presenta el desarrollo de cada una de las funciones de transferencia discutidas en el cuerpo principal del documento y que corresponde a la expresión de impedancia faradaica en función del potencial de polarización y de las constantes de velocidad de cada una de las etapas involucradas en el mecanismo respectivo. La impedancia total se obtiene combinando la impedancia faradaica con la capacitancia de la doble capa y la resistencia de la solución.

Modelo I



Esquema general:



Balance de masa para B_{ads}

$$\frac{d[B_{ads}]}{dt} = V_{formación\ de\ B_{ads}} - V_{consumo\ de\ B_{ads}} \quad (Ec.1)$$

Las velocidades de formación y de consumo entonces están dadas por:

$$V_{formación\ de\ B_{ads}} = K_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-2}[C_{ads}] \quad (Ec.2)$$

$$V_{consumption\ of\ B_{ads}} = K_{-1}[B_{ads}] + K_2[B_{ads}] \quad (Ec.3)$$

En donde:

$$[B_{ads}] = \beta_1\theta_1, \quad [C_{ads}] = \beta_2\theta_2 \quad (Ec.4)$$

y

$$K_1 = k_1 e^{b_1 E}, \quad K_{-1} = k_{-1} e^{-b_{-1} E} \quad (\text{Ec.5})$$

$$K_2 = k_2 e^{b_2 E}, \quad K_{-2} = k_{-2} e^{-b_{-2} E} \quad (\text{Ec.6})$$

Sustituyendo en Ec.1, obtenemos la ecuación de evolución para el adsorbato1.

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = K_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-2}\beta_2\theta_2 - \beta_1\theta_1(K_{-1} + K_2) \quad (\text{Ec.7})$$

Evaluando la Ec. 7 en el estado estacionario, $\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = 0$, obtenemos

$$\theta_{1s} = \frac{K_1[A](1-\theta_{2s})+K_{-2}\beta_2\theta_{2s}}{K_1[A]+\beta_1(K_{-1}+K_2)} \quad (\text{Ec.8})$$

Linealizando la Ec.7 (f) utilizando series de Taylor tenemos que:

$$\frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} = f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_{2s}} \Delta\theta_1 + \left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_{1s}} \Delta\theta_{2s} + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2} \Delta E \quad (\text{Ec.9})$$

Evaluando las diferenciales

$$\left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_{2s}} = -(K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2)) \quad (\text{Ec.10})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_{1s}} = -(K_1 - K_{-2}\beta_2) \quad (\text{Ec.11})$$

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2} = K_1 b_1(1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2} b_{-2} \beta_2 \theta_{2s} + \beta_1 \theta_{1s}(K_{-1} b_{-1} - K_2 b_2) \quad (\text{Ec.12})$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \beta_1 \frac{d\Delta\theta_1}{dt} = & -(K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2))\Delta\theta_1 - (K_1 - K_{-2}\beta_2)\Delta\theta_2 \\ & + [K_1 b_1(1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2} b_{-2} \beta_2 \theta_{2s} + \beta_1 \theta_{1s}(K_{-1} b_{-1} \\ & - K_2 b_2)]\Delta E \end{aligned} \quad (\text{Ec.13})$$

Aplicamos transformada de Laplace a la Ec.13 obtenemos:

$$\begin{aligned} \beta_1 j\omega \overline{\Delta\theta_1} = & -(K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2))\overline{\Delta\theta_1} - (K_1 - K_{-2}\beta_2)\overline{\Delta\theta_2} \\ & + [K_1 b_1(1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2} b_{-2} \beta_2 \theta_{2s} + \beta_1 \theta_{1s}(K_{-1} b_{-1} \\ & - K_2 b_2)]\overline{\Delta E} \end{aligned} \quad (\text{Ec.14})$$

Para obtener nuestra primera función de transferencia, dividimos la Ec.14 por $\overline{\Delta E}$, lo que nos permite obtener el termino $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$,

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{-(K_1 - K_{-2}\theta_{2s})\frac{\overline{\Delta\theta_2}}{\Delta E} + [K_1b_1(1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s} + \beta_{1s}\theta_1(K_{-1}b_{-1} - K_{-2})]}{(\beta_1j\omega + K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2))} \quad (\text{Ec.15})$$

Esta primera expresión que describe el cambio en la fracción de recubrimiento del adsorbato 1 respecto al potencial y depende además del cambio en la fracción de recubrimiento de adsorbato 2. La constante de tiempo es:

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{K_1 + (K_2 + K_{-1})\beta_1} \quad (\text{Ec.16})$$

Balance de masa para C_{ads}

$$\frac{d[C_{ads}]}{dt} = V_{\text{formación de } C_{ads}} - V_{\text{consumo de } C_{ads}} \quad (\text{Ec.17})$$

$$V_{\text{formación de } c_{ads}} = K_2[B_{ads}] \quad (\text{Ec.18})$$

$$V_{\text{consumption of } c_{ads}} = K_{-2}[C_{ads}] + K_2[D][C_{ads}] \quad (\text{Ec.19})$$

Por lo que la ecuación de evolución para C_{ads} es:

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = K_2\beta_1\theta_1 - K_{-2}\beta_2\theta_2 - K_3\beta_2\theta_2[D] \quad (\text{E.20})$$

Evaluando la ecuación 26 en el estado estacionario:

$$\theta_{2s} = \frac{K_2\beta_1\theta_{1s}}{\beta_2(K_{-2} + K_3[D])} \quad (\text{Ec.21})$$

Linealizando la Ec.20 utilizando series de Taylor tenemos que:

$$\frac{d(\theta_{2s} + \Delta\theta_2(t))}{dt} \quad (\text{Ec.22})$$

$$= f(E_s, \theta_{2s}) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_{2s}} \Delta\theta_1 + \left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_{1s}} \Delta\theta_{2s} + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2} \Delta E$$

Evaluando las diferenciales

$$\left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_{2s}} = K_2\beta_1 \quad (\text{Ec.23})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_{1s}} = -\beta_2(K_{-2} + K_3[D]) \quad (\text{Ec.24})$$

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2} = K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + \beta_2\theta_{2s}K_{-2}b_{-2} \quad (\text{Ec.25})$$

Por lo tanto

$$\frac{\beta_2 d\Delta\theta_2}{dt} = K_2\beta_1\Delta\theta_1 - \beta_2(K_{-2} + K_3[D])\Delta\theta_2 + (K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s})\Delta E \quad (\text{Ec.26})$$

Aplicando Transformada de Laplace

$$\beta_2 j\omega \overline{\Delta\theta_2} = (K_2\beta_1)\overline{\Delta\theta_1} - \beta_2(K_{-2} + K_3[D])\overline{\Delta\theta_2} + [K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s}] \overline{\Delta E} \quad (\text{Ec.27})$$

Dividiendo la expresión por ΔE y despejando

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \frac{(K_2\beta_1)\frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\overline{\Delta E}} + [K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s}]}{(\beta_2 j\omega + \beta_2(K_{-2} + K_3[D]))} \quad (\text{Ec.28})$$

Esta segunda función de transferencia asociada al adsorbato 2 depende de $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$ por lo tanto debe resolverse el sistema de ecuaciones. La constante de tiempo asociada al adsorbato 2 está dada por:

$$\tau_2 = \frac{1}{K_3[D] + K_{-2}} \quad (\text{Ec.29})$$

Las Ec.8 y Ec.21 son dependientes, sustituyendo la Ec.21 en Ec. 8 y despejando θ_{1s} , obtenemos:

$$\theta_{1s} = \frac{K_1}{[K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2)] + \frac{K_1 K_2 \beta_1}{\beta_2(K_3[D] + K_{-2})} - \frac{K_2 K_{-2} \beta_1}{K_3[D] + K_{-2}}} \quad (\text{Ec.30})$$

Las Ec.15 Y Ec.28 también son dependientes entre sí, por lo que sustituyendo la Ec.28 en la Ec.15 y despejando $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$ obtenemos:

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{(K_{-2}\beta_2 - K_1)(K_2b_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s}) + \left[\frac{K_1b_1(1 - \theta_{1s} - \theta_{2s}) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_{2s} + \beta_{1s}\theta_1(K_{-1}b_{-1} - K_2b_2)[\beta_2(j\omega + K_{-2} + K_3[D])]}{\beta_{1s}j\omega + K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2)} \right]}{(\beta_{1s}j\omega + K_1 + \beta_1(K_{-1} + K_2))[\beta_2(j\omega + K_{-2} + K_3[D])] - (K_{-2}\beta_2 - K_1)K_2\beta_1} \quad (\text{Ec.31})$$

Teniendo resueltas los sistemas de ecuaciones, se realiza el balance de carga del sistema:

Balance de carga

$$I = nF(V_{\text{formación de } B_{\text{ads}}} - V_{\text{consumo de } B_{\text{ads}}}) + nF(V_{\text{formación de } C_{\text{ads}}} - V_{\text{consumo de } C_{\text{ads}}}) \quad (\text{Ec.32})$$

$$I = 2F(K_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - K_{-1}\beta_1\theta_{1s}) + F(K_2\beta_1\theta_1 - K_{-2}\beta_2\theta_2) \quad (\text{Ec.33})$$

Diferenciando la ecuación,

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_1} = -2F(K_1 + K_{-1}\beta_1) + FK_2\beta_1 \quad (\text{Ec.34})$$

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_2} = -2FK_1 - K_{-2}\beta_2 \quad (\text{Ec.35})$$

$$\frac{\partial I}{\partial E} = 2F(K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-1}b_{-1}\beta_1\theta_1) + F(K_2b_2\beta_1\theta_1 + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2) \quad (\text{Ec.36})$$

Expresando en incrementos finitos y dividiendo por ΔE obtenemos:

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = -F(2(K_1 + K_{-1}\beta_1) + K_2\beta_1) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - F(2K_1 + K_{-2}\beta_2) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + 2F(K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_{-1}b_{-1}\beta_1\theta_1) + F(K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2 + K_2b_2\beta_1\theta_1) \quad (\text{Ec.37})$$

Para evaluar la ecuación 37, es necesario sustituir las ecuaciones 31, 28, 30, y 21 ya que se evalúa en el estado estacionario.

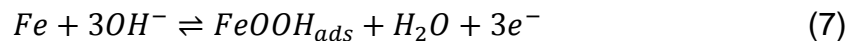
La impedancia farádica está dada por:

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{Ec.38})$$

Y la impedancia total del sistema

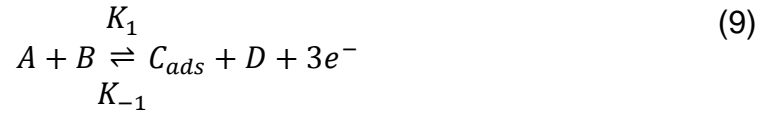
$$Z_t = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{\text{int}}} \quad (\text{Ec.39})$$

Modelo II





De manera general



Balance de masa para C_{ads}

$$\frac{d[C_{ads}]}{dt} = V_{formación\ de\ C_{ads}} - V_{consumo\ de\ C_{ads}} \quad (Ec.17)$$

Las velocidades de formación y de consumo entonces están dadas por:

$$V_{formación\ de\ C_{ads}} = K_1[B](1 - \theta_1) \quad (Ec.40)$$

$$V_{consumption\ of\ C_{ads}} = K_{-1}[C_{ads}] + K_2[C_{ads}] \quad (Ec.41)$$

En donde:

$$[C_{ads}] = \beta_1 \theta_1 \quad (Ec.42)$$

y

$$K_1 = k_1 e^{b_1 E}, \quad K_{-1} = k_{-1} e^{-b_{-1} E} \quad (Ec.43)$$

Sustituyendo en Ec.17, obtenemos la ecuación de evolución para el adsorbato1.

$$\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = K_1[B](1 - \theta_1) - \beta_1 \theta_1 (K_{-1} + K_2) \quad (Ec.44)$$

Evaluando la Ec.44 en el estado estacionario, $\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = 0$, obtenemos

$$\theta_{1s} = \frac{K_1[B]}{K_1[B] + \beta_1(K_{-1} + K_2)} \quad (Ec.45)$$

Linealizando la Ec.44 utilizando series de Taylor tenemos que:

$$\frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} = f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_E \Delta\theta_1 + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1} \Delta E \quad (Ec.46)$$

Evaluando las diferenciales

$$\left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_E = -K_1[B] - \beta_1(K_{-1} + K_2) \quad (Ec.47)$$

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1} = K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1 \quad (\text{Ec.48})$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{\beta_1 d\Delta\theta_1}{dt} = & -(K_1[B] + \beta_1(K_{-1} + K_2))\Delta\theta_1 \\ & + [K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1]\Delta E \end{aligned} \quad (\text{Ec.49})$$

Aplicando transformada de Laplace a la Ec.49 obtenemos:

$$\begin{aligned} \beta_1 j\omega \overline{\Delta\theta_1} = & -(K_1[B] + \beta_1(K_{-1} + K_2))\overline{\Delta\theta_1} \\ & + [K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1]\overline{\Delta E} \end{aligned} \quad (\text{Ec.50})$$

Para obtener nuestra primera función de transferencia, dividimos la Ec.50 por $\overline{\Delta E}$, lo que nos permite obtener el termino $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$,

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) - K_2 b_2 \beta_1 \theta_1 + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1}{K_1 [B] + K_2 \beta_1 + K_{-1} \beta_1 + j\omega \beta_1} \quad (\text{Ec.51})$$

Esta primera expresión que describe el cambio en la fracción de recubrimiento del adsorbato respecto al potencial, tiene asociada una constante de tiempo:

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{K_1 [B] + \beta_1 (K_2 + K_{-1})} \quad (\text{Ec.52})$$

Balance de carga

$$I = 3F(K_1 [B](1 - \theta_1) - \beta_1 \theta_1 K_{-1}) \quad (\text{Ec.53})$$

Diferenciando la ecuación 53,

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_1} = -3F(K_1 [B] + \beta_1 K_{-1}) \quad (\text{Ec.54})$$

$$\frac{\partial I}{\partial E} = 3F(K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1) \quad (\text{Ec.55})$$

Expresando en incrementos finitos y dividiendo por ΔE obtenemos:

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = -3F(K_1 [B] + \beta_1 (K_{-1})) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + 3F(K_1 b_1 [B](1 - \theta_1) + K_{-1} b_{-1} \beta_1 \theta_1) \quad (\text{Ec.56})$$

Para evaluar la ecuación 56, es necesario sustituir las ecuaciones 45 y 51, ya que se evalúa en el estado estacionario.

La impedancia farádica está dada entonces por:

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{Ec.38})$$

Y la impedancia total del sistema

$$Z_t = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{int}} \quad (\text{Ec.39})$$

Modelo III



El esquema general para se expresa como



Balance de masa para B_{ads}

$$\frac{d[B_{ads}]}{dt} = V_{formación\ de\ B_{ads}} - V_{consumo\ de\ B_{ads}} \quad (\text{Ec.1})$$

Las velocidades de formación y de consumo entonces están dadas por:

$$V_{formación\ de\ B_{ads}} = K_1(1 - \theta_1) \quad (\text{Ec.57})$$

$$V_{consumption\ of\ B_{ads}} = K_2[B_{ads}] \quad (\text{Ec.58})$$

En donde:

$$[B_{ads}] = \beta_1\theta_1 \quad (\text{Ec.59})$$

y

$$K_1 = k_1 e^{b_1 E}, \quad (\text{Ec.60})$$

Sustituyendo en Ec.1, obtenemos la ecuación de evolución para el adsorbato1.

$$\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = K_1(1 - \theta_1) - K_2\beta_1\theta_1 \quad (\text{Ec.61})$$

Evaluando la Ec.61 en el estado estacionario, $\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = 0$, obtenemos

$$\theta_{1s} = \frac{K_1}{K_1 + K_2\beta_1} \quad (\text{Ec.62})$$

Linealizando la Ec.61 utilizando series de Taylor tenemos que:

$$\frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} = f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_E \Delta\theta_1 + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1} \Delta E \quad (\text{Ec.46})$$

Evaluando las diferenciales

$$\left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_E = -K_1 - K_2\beta_1 \quad (\text{Ec.63})$$

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1} = K_1b_1(1 - \theta_1) \quad (\text{Ec.64})$$

Por lo tanto

$$\frac{\beta_1 d\Delta\theta_1}{dt} = -(K_1 + K_2\beta_1)\Delta\theta_1 + K_1b_1(1 - \theta_1)\Delta E \quad (\text{Ec.65})$$

Aplicamos transformada de Laplace a la Ec.65 obtenemos:

$$\beta_1 j\omega \overline{\Delta\theta_1} = -(K_1 + K_2\beta_1)\overline{\Delta\theta_1} + K_1b_1(1 - \theta_1)\overline{\Delta E} \quad (\text{Ec.66})$$

Para obtener nuestra primera función de transferencia, dividimos la ecuación 6 por $\overline{\Delta E}$, lo que nos permite obtener el termino $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$,

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{K_1b_1(1-\theta_1)}{K_1 + K_2\beta_1 + j\omega\beta_1} \quad (\text{Ec.67})$$

Esta primera expresión que describe el cambio en la fracción de recubrimiento del adsorbato respecto al potencial, tiene asociada una constante de tiempo:

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{K_1 + \beta_1 K_2} \quad (\text{Ec.68})$$

Balance de carga

$$I = 2F(K_1(1 - \theta_1) - K_2\beta_1\theta_1) \quad (\text{Ec.69})$$

Diferenciando la ecuación 69,

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_1} = -2F(K_1 + K_2\beta_1) \quad (\text{Ec.70})$$

$$\frac{\partial I}{\partial E} = 2F(K_1 b_1 (1 - \theta_1)) \quad (\text{Ec.71})$$

Expresando en incrementos finitos y dividiendo por ΔE obtenemos:

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = -2FK_1 \frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\Delta E} + 2FK_1 b_1 (1 - \theta_1) \quad (\text{Ec.72})$$

Para evaluar la ecuación 72, es necesario sustituir las ecuaciones 62 y 67.

La impedancia farádica está dada entonces por:

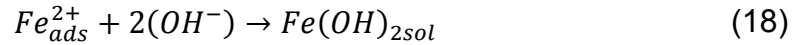
$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{Ec.38})$$

Y la impedancia total del sistema

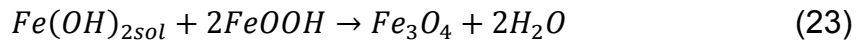
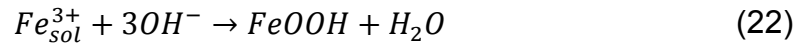
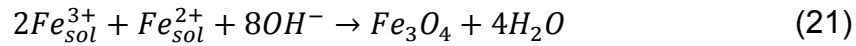
$$Z_t = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{int}} \quad (\text{Ec.39})$$

Modelo Propuesto

mecanismo entonces se expresa como:



En solución



El esquema general



$$C_{ads} \xrightleftharpoons[K_{-3}]{K_3} D_{ads} + e^- \quad (26)$$



Balance de masa para B_{ads}

$$\frac{d[B_{ads}]}{dt} = V_{formación\ de\ B_{ads}} - V_{consumo\ de\ B_{ads}} \quad (Ec.1)$$

Las velocidades de formación y de consumo entonces están dadas por:

$$V_{formación\ de\ B_{ads}} = K_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + K_{-2}[C_{ads}] \quad (Ec.73)$$

$$V_{consumption\ of\ B_{ads}} = K_2[B_{ads}] \quad (Ec.74)$$

En donde:

$$[B_{ads}] = \beta_1\theta_1, \quad [C_{ads}] = \beta_2\theta_2, \quad [D_{ads}] = \beta_3\theta_3 \quad (Ec.75)$$

y

$$K_1 = k_1 e^{b_1 E}, \quad (Ec.76)$$

$$K_2 = k_2 e^{b_2 E}, \quad K_{-2} = k_{-2} e^{-b_{-2} E} \quad (Ec.77)$$

$$K_3 = k_3 e^{b_3 E}, \quad K_{-3} = k_{-3} e^{-b_{-3} E} \quad (Ec.78)$$

Susituyendo en Ec.1, obtenemos la ecuación de evolución para el adsorbato1.

$$\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = K_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + K_{-2}\beta_2\theta_2 - K_2\beta_1\theta_1 \quad (Ec.79)$$

Evaluando la Ec.79 en el estado estacionario, $\frac{\beta_1 d\theta_1}{dt} = 0$, obtenemos

$$\theta_{1s} = \frac{K_1(1 - \theta_{2s} - \theta_{3s}) + K_{-2}\beta_2\theta_{2s}}{K_2\beta_1 + K_1} \quad (Ec.80)$$

Linealizando la Ec.80 utilizando series de Taylor tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} &= f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_2, \theta_3} \Delta\theta_1 \\ &+ \left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_1, \theta_3} \Delta\theta_{2s} + \left(\frac{df}{d\theta_3}\right)_{E, \theta_1, \theta_2} \Delta\theta_{3s} + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} \Delta E \end{aligned} \quad (Ec.81)$$

Evaluando las diferenciales

$$\left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E,\theta_{2s}} = -(K_1 + K_2\beta_1) \quad (\text{Ec.82})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E,\theta_{1s}} = -(K_1 - K_{-2}\beta_2) \quad (\text{Ec.83})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_3}\right)_{E,\theta_1,\theta_2} = -K_1 \quad (\text{Ec.84})$$

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1,\theta_2} = K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2 - K_2b_2\beta_1\theta_1 \quad (\text{Ec.85})$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{\beta_1 d\Delta\theta_1}{dt} = & -(K_1 + K_2\beta_1)\Delta\theta_1 - (K_1 - K_{-2}\beta_2)\Delta\theta_2 - K_1\Delta\theta_3 \\ & + [K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2 - K_2b_2\beta_1\theta_1]\Delta E \end{aligned} \quad (\text{Ec.86})$$

Aplicamos transformada de Laplace a la Ec.86 obtenemos:

$$\begin{aligned} \beta_1 j\omega \overline{\Delta\theta_1} = & -(K_1 + K_2\beta_1)\overline{\Delta\theta_1} - (K_1 - K_{-2}\beta_2)\overline{\Delta\theta_2} - K_1\overline{\Delta\theta_3} \\ & + [K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2 - K_2b_2\beta_1\theta_1]\overline{\Delta E} \end{aligned} \quad (\text{Ec.87})$$

Para obtener nuestra primera función de transferencia, dividimos la ecuación 87 por $\overline{\Delta E}$, lo que nos permite obtener el termino $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} & \quad (\text{Ec.88}) \\ &) \\ = & \frac{-(K_1 - K_{-2}\beta_2)\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - K_1\frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} + [K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2 - K_2b_2\beta_1\theta_1]}{K_1 + K_2\beta_1 + j\omega\beta_1} \end{aligned}$$

Esta primera expresión que describe el cambio en la fracción de recubrimiento del adsorbato 1 respecto al potencial, tiene asociada una constante de tiempo:

$$\tau_1 = \frac{\beta_1}{K_1 + \beta_1 K_2} \quad (\text{Ec.89})$$

Balance de carga para C_{ads}

$$\frac{d[C_{ads}]}{dt} = V_{\text{formación de } C_{ads}} - V_{\text{consumo de } C_{ads}} \quad (\text{Ec.17})$$

$$V_{\text{formación de } c_{ads}} = K_2[B_{ads}] + K_{-3}[D_{ads}] \quad (\text{Ec.90})$$

$$V_{\text{consumption of } c_{ads}} = K_{-2}[C_{ads}] + K_3[C_{ads}] + K_4[E][C_{ads}] + K_5[C_{ads}] \quad (\text{Ec.91})$$

Por lo que la ecuación de evolución para C_{ads} es:

$$\frac{\beta_2 d\theta_2}{dt} = K_2\beta_1\theta_1 + K_{-3}\beta_3\theta_3 - \beta_2\theta_2[K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5] \quad (\text{Ec.92})$$

Evaluando la Ec.92 en el estado estacionario:

$$\theta_{2s} = \frac{K_2\beta_1\theta_{1s} + K_{-3}\beta_3\theta_{3s}}{\beta_2[K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5]} \quad (\text{Ec.92})$$

Linealizando la Ec.92 utilizando series de Taylor tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} &= f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_2, \theta_3} \Delta\theta_1 \\ &+ \left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_1, \theta_3} \Delta\theta_{2s} + \left(\frac{df}{d\theta_3}\right)_{E, \theta_1, \theta_2} \Delta\theta_{3s} + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} \Delta E \end{aligned} \quad (\text{Ec.93})$$

Evaluando las diferenciales

$$\left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_2, \theta_3} = K_2\beta_1 \quad (\text{Ec.94})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_1, \theta_3} = -\beta_2[K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5] \quad (\text{Ec.95})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_3}\right)_{E, \theta_1, \theta_2} = K_{-3}\beta_3 \quad (\text{Ec.96})$$

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} = K_2b_2\beta_1\theta_1 - K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3 + \beta_2\theta_2[K_{-2}b_{-2} - K_3b_3] \quad (\text{Ec.97})$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{\beta_2 d\Delta\theta_2}{dt} &= K_2\beta_1\Delta\theta_1 - \beta_2(K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5)\Delta\theta_2 + K_{-3}\beta_3\Delta\theta_3 \\ &+ (K_2b_2\beta_1\theta_1 - K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3 + \beta_2\theta_2[K_{-2}b_{-2} - K_3b_3])\Delta E \end{aligned} \quad (\text{Ec.98})$$

Aplicando Transformada de Laplace

$$\begin{aligned} \beta_2 j\omega \overline{\Delta\theta_2} &= (K_2\beta_1)\overline{\Delta\theta_1} - \beta_2(K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5)\overline{\Delta\theta_2} + K_{-3}\beta_3\overline{\Delta\theta_3} \\ &+ [K_2b_2\beta_1\theta_1 - K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3 + \beta_2\theta_2[K_{-2}b_{-2} - K_3b_3]]\overline{\Delta E} \end{aligned} \quad (\text{Ec.99})$$

Dividiendo la expresión 99 por ΔE y despejando

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} \quad (\text{Ec.100})$$

$$= \frac{K_2\beta_1 \frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\Delta E} + K_{-3}\beta_3 \frac{\overline{\Delta\theta_3}}{\Delta E} + K_2b_2\beta_1\theta_1 - K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3 + \beta_2\theta_2(K_3b_3 - K_{-2}b_{-2})}{(K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5)\beta_2 + j\omega\beta_2}$$

La constante de tiempo asociada al adsorbato 2 es

$$\tau_2 = \frac{1}{K_{-2} + K_3 + K_4[E] + K_5} \quad (\text{Ec.101})$$

Balance de masa para D_{ads}

$$\frac{d[D_{ads}]}{dt} = V_{\text{formación de } D_{ads}} - V_{\text{consumo de } D_{ads}} \quad (\text{Ec.102})$$

$$V_{\text{formación de } D_{ads}} = K_3[C_{ads}] \quad (\text{Ec.103})$$

$$V_{\text{consumption of } D_{ads}} = K_{-3}[D_{ads}] + K_6[D_{ads}] \quad (\text{Ec.104})$$

Por lo que la ecuación de evolución para D_{ads} es:

$$\frac{\beta_3 d\theta_3}{dt} = K_3\beta_2\theta_2 - \beta_3\theta_3[K_{-3} + K_6] \quad (\text{Ec.105})$$

Evaluando la Ec.105 en el estado estacionario:

$$\theta_{3s} = \frac{K_3\beta_2\theta_{2s}}{\beta_3[K_{-3} + K_6]} \quad (\text{Ec.106})$$

Linealizando la Ec.106 utilizando series de Taylor tenemos que:

$$\frac{d(\theta_s + \Delta\theta(t))}{dt} = f(E_s, \theta_s) + \left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_2, \theta_3} \Delta\theta_1 \quad (\text{Ec.107})$$

$$+ \left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_1, \theta_3} \Delta\theta_{2s} + \left(\frac{df}{d\theta_3}\right)_{E, \theta_1, \theta_2} \Delta\theta_{3s} + \left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} \Delta E$$

Evaluando las diferenciales

$$\left(\frac{df}{d\theta_1}\right)_{E, \theta_2, \theta_3} = 0 \quad (\text{Ec.108})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_2}\right)_{E, \theta_1, \theta_3} = K_3\beta_2 \quad (\text{Ec.110})$$

$$\left(\frac{df}{d\theta_3}\right)_{E, \theta_1, \theta_2} = \beta_3[K_{-3} + K_6] \quad (\text{Ec.111})$$

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} = K_3 b_3 \beta_2 \theta_2 + K_{-3} b_{-3} \beta_3 \theta_3 \quad (\text{Ec.112})$$

Por lo tanto

$$\frac{\beta_2 d\Delta\theta_2}{dt} = K_3 \beta_2 \Delta\theta_2 + \beta_3 (K_{-3} + K_6) \Delta\theta_3 + (K_3 b_3 \beta_2 \theta_2 + K_{-3} b_{-3} \beta_3 \theta_3) \Delta E \quad (\text{Ec.113})$$

Aplicando Transformada de Laplace

$$\beta_3 j\omega \overline{\Delta\theta_3} = K_3 \beta_2 \overline{\Delta\theta_2} + \beta_3 (K_{-3} + K_6) \overline{\Delta\theta_3} + (K_3 b_3 \beta_2 \theta_2 + K_{-3} b_{-3} \beta_3 \theta_3) \overline{\Delta E} \quad (\text{Ec.114})$$

Dividiendo la expresión 114 por ΔE y despejando

$$\frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} = \frac{K_3 \beta_2 \frac{\overline{\Delta\theta_2}}{\Delta E} + K_3 b_3 \beta_2 \theta_2 + K_{-3} b_{-3} \beta_3 \theta_3}{(K_{-3} + K_6) \beta_3 + j\omega \beta_3} \quad (\text{Ec.115})$$

La constante de tiempo asociada al adsorbato 2 es

$$\tau_3 = \frac{1}{K_{-3} + K_6} \quad (\text{Ec.116})$$

Las Ec.80, 92 y 106 son dependientes entre sí. Por lo que es necesario resolver el sistema de ecuaciones. la Ec.106 en 92 y posteriormente en 80 y despejando θ_{1s} , obtenemos:

$$\theta_{1s} = \frac{K_1}{[K_1 + \beta_1 K_2] + \frac{K_1 K_2 \beta_1 - K_2 K_{-2} \beta_1 \beta_2}{\beta_2 (K_2 + K_3 + K_4 [D] + K_5) - K_3 K_{-3} \frac{\beta_2}{K_{-3} + K_6}} + \frac{K_1 K_2 K_3 \beta_1}{\beta_3 (K_{-3} + K_6) (K_2 + K_4 [D] + K_5)}} \quad (\text{Ec.117})$$

$$\theta_{2s} = K_2 \frac{\beta_1 \theta_{1s}}{(K_2 + K_3 + K_4 [D] + K_5) - K_3 K_{-3} \frac{\beta_2}{K_{-3} + K_6}} \quad (\text{Ec.118})$$

Las Ec.88, 100 y 115 también son dependientes entre sí. Para simplificar la resolución del sistema de ecuaciones, se recurrió a definir variables para poder manejar las ecuaciones y poder obtener $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$. Por lo que a , b , c , d , e y f se definen como:

$$a = \frac{K_{-3} (K_3 b_3 \beta_2 \theta_{2s} + K_{-3} b_{-3} \beta_3 \theta_{3s})}{j\omega + K_{-3} + K_6} + K_2 b_2 \beta_1 \theta_{1s} - K_{-3} b_{-3} \beta_3 \theta_{3s} \quad (\text{Ec.119})$$

$$- \beta_2 \theta_{2s} (K_3 b_3 - K_{-2} b_{-2})$$

$$b = \beta_2 (j\omega + K_{-2} K_3 K_4 [D] + K_5) - \frac{K_{-3} K_3 \beta_2}{j\omega + K_{-3} + K_6} \quad (\text{Ec.120})$$

$$c = K_3 \beta_2 \frac{a}{b} + K_3 b_3 \beta_2 \theta_{2s} + K_{-3} b_{-3} \beta_3 \theta_{3s} \quad (\text{Ec.121})$$

$$d = \beta_3 (j\omega + K_{-3} + K_6) \quad (\text{Ec.122})$$

$$e = K_1 b_1 (1 - \theta_{1s} - \theta_{2s} - \theta_{3s}) - K_{-2} b_{-2} \beta_2 \theta_{2s} - K_2 b_2 \beta_1 \theta_{1s} \quad (\text{Ec.123})$$

$$f = j\omega \beta_1 + K_1 + K_2 \beta_1 \quad (\text{Ec.124})$$

Entonces $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E}$ y $\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E}$ se definen como:

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{\frac{(K_{-2}\beta_2 - K_1)a}{b} - K_1 \frac{c}{d} + e}{f - \frac{(K_{-2}\beta_2 - K_1)K_2\beta_1}{b} + \frac{K_1K_3\beta_2K_2\beta_1}{bd}} \quad (\text{Ec.125})$$

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \frac{K_2\beta_1 \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + a}{b} \quad (\text{Ec.126})$$

Teniendo resueltas las ecuaciones que describen los balances de masa de los adsorbatos, se realiza el balance de carga

Balance de carga

$$I = F(K_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)) + F(K_2\beta_1\theta_1 - K_{-2}\beta_2\theta_2) + F(K_3\beta_2\theta_2 - K_{-3}\beta_3\theta_3) \quad (\text{Ec.127})$$

Diferenciando la ecuación 127,

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_1} = -FK_1 + FK_2\beta_1 \quad (\text{Ec.128})$$

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_2} = -F(K_1 + K_{-2}\beta_2 - K_3\beta_2) \quad (\text{Ec.129})$$

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_3} = -F(K_1 + K_{-3}\beta_3) \quad (\text{Ec.130})$$

$$\frac{\partial I}{\partial E} = F(K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + (K_2b_2\beta_1\theta_1 + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2) + (K_3b_3\beta_2\theta_2 + K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3)) \quad (\text{Ec.131})$$

Expresando en incrementos finitos y dividiendo por ΔE obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta I}{\Delta E} = & -F(K_1 + K_2\beta_1) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - F(K_1 + K_{-2}\beta_2 - K_3\beta_2) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} - F(K_1 + K_{-3}\beta_3) \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} \\ & + F(K_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2) + (K_2b_2\beta_1\theta_1 + K_{-2}b_{-2}\beta_2\theta_2) \\ & + (K_3b_3\beta_2\theta_2 + K_{-3}b_{-3}\beta_3\theta_3)) \end{aligned} \quad (\text{Ec.132})$$

Para evaluar la ecuación 132, es necesario sustituir las ecuaciones 106, 115, 117, 118, 125 y 126.

La impedancia farádica está dada entonces por:

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{Ec.38})$$

Y la impedancia total del sistema

$$Z_t = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{int}} \quad (\text{Ec.39})$$

ANEXO B

Caracterización fisicoquímica y de internalización celular de nanopartículas de magnetita

La caracterización de nanopartículas de magnetita producto de la síntesis electroquímica aquí tratada se presenta en este anexo

Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron por XRD, TEM, SEM, Magnetismo de saturación e internalización celular.

Para realizar la síntesis en suficiente cantidad para la caracterización de las nanopartículas se empleó el método de pulsos asimétricos [1], que se basa en un cambio en la polarización de los electrodos. Se aplica un pulso anódico al electrodo de trabajo, lo que hace que el electrodo auxiliar este polarizado catódicamente. Posteriormente se invierte la polaridad, es decir, al electrodo de trabajo se le da un pulso catódico y en consecuencia el electrodo auxiliar se polariza anódicamente, por un determinado número de ciclos.

En este proyecto el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar fueron placas de hierro de alta pureza (+98%), se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl en solución de KCl saturado. El electrolito soporte utilizado fue KCl 0.5 M y se trabajó a una distancia entre los electrodos de un centímetro y el sistema se mantuvo con agitación.

Se sintetizaron cuatro distintos tipos de nanopartículas, tres utilizando surfactantes y una más sin surfactantes. Los surfactantes que se emplearon ya han sido utilizados previamente y han mostrado aumentar la biocompatibilidad de las nanopartículas [5]. Los surfactantes fueron: polietilenglicol, polivinilpirrolidona y quitosano.

En la Tabla 1 se resumen las condiciones de síntesis que se llevó a cabo durante 600 ciclos (2 h) para cada uno de los tipos de nanopartículas.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de nanopartículas.

	Duración Pulso anódico (0.2 V)	Duración Pulso catódico (-1V)	Concentración de surfactante
Sin surfactante	7 s	5 s	-
Polietilenglicol $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	7 s	5 s	0.1 M
Polivinilpirrolidona $(C_6H_9NO)_n$	7 s	5 s	5×10^{-3} M
Quitosano β -(1-4)D-glucosamina N- acetil-D-glucosamina	7 s	5 s	1% v/v

Al terminar la síntesis las nanopartículas quedan precipitadas en el electrolito soporte, por lo que se realizaron cuatro enjuagues con agua desionizada y finalmente un enjuague con etanol. Posteriormente las nanopartículas se liofilizaron para obtenerlas libres del disolvente, para su caracterización.

La figura 1. muestra el difractograma de rayos X, en donde pueden observarse los picos característicos de la magnetita [13] [72]–[74]. Esta medición se realizó a las nanopartículas sintetizadas sin surfactante.

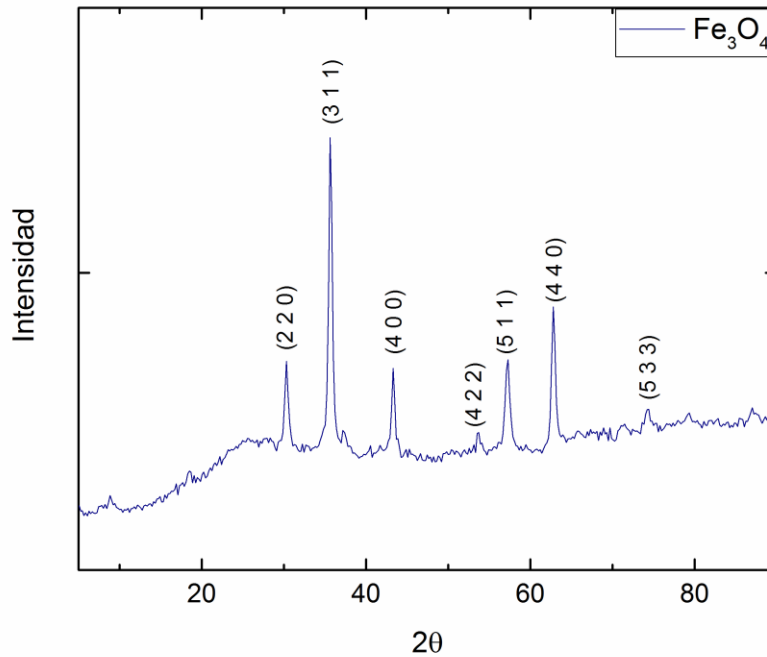


Figura 1. Difractograma obtenido de las NPs de magnetita sintetizadas electroquímicamente por pulsos asimétricos.

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM) para poder observar las nanopartículas y determinar su tamaño, esta técnica solo se utilizó para las nanopartículas sin surfactante. En la figura 2 se muestran las imágenes y la dispersión de tamaño después de analizar las imágenes

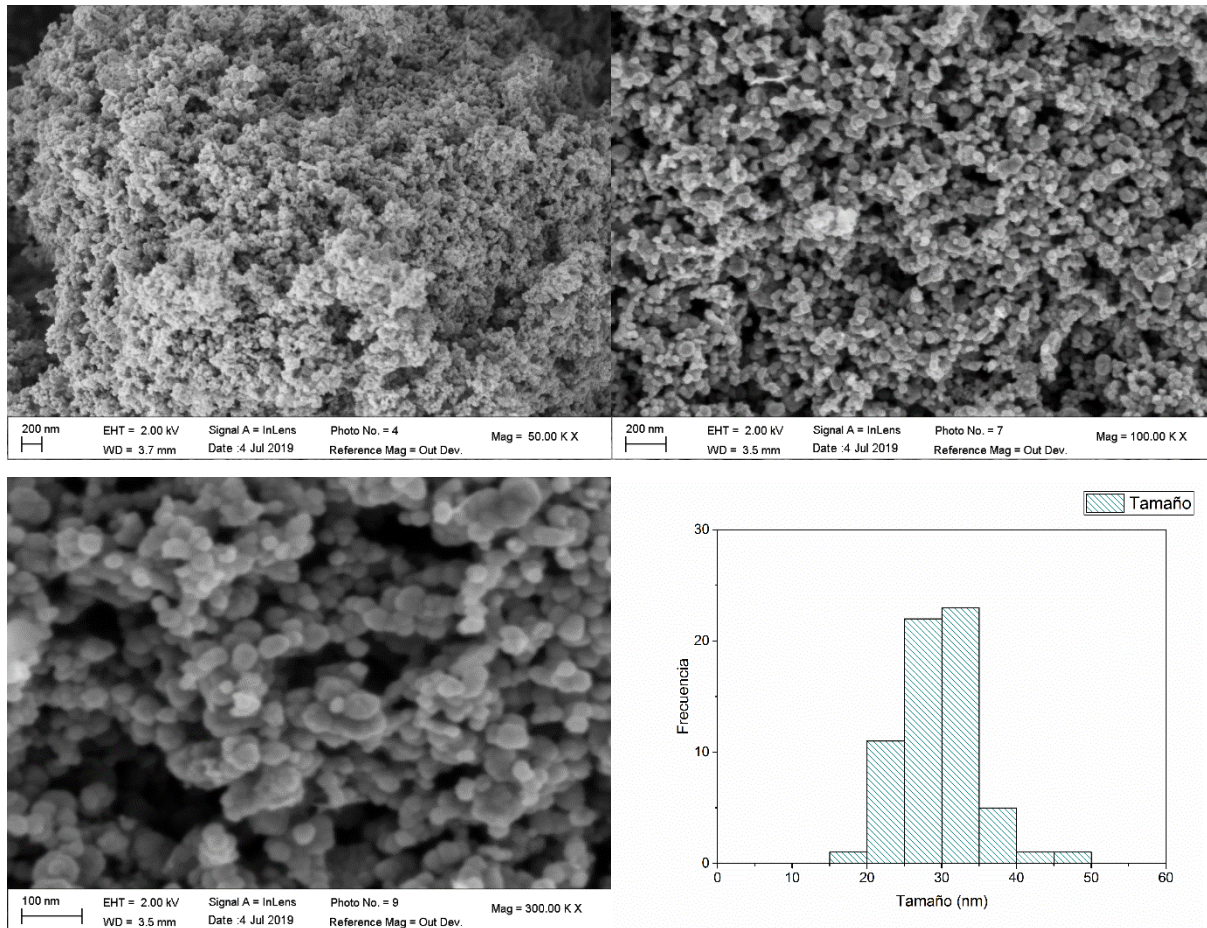


Figura 2. Imágenes de SEM de las nanopartículas de magnetita sin surfactante a diferentes aumentos.

Las imágenes de SEM nos muestran una buena uniformidad de las nanopartículas de magnetita y la estimación de su tamaño arrojan un diámetro promedio de 30 nm, con distribución de ± 17 nm.

Para realizar la medición de las nanopartículas también se empleó el microscopio electrónico de transmisión, con el que fue posible obtener las imágenes de los cuatro tipos de nanopartículas y mediante el análisis de distintas imágenes se realizó la tabla de dispersión de tamaño.

En la Figura 3 se muestra una imagen por TEM de las nanopartículas sin surfactante y se puede observar que su tamaño promedio es de 25 nm. Aunque no se tiene una buena dispersión de las nanopartículas, este mismo comportamiento ha sido reportado [1], [37], [40].

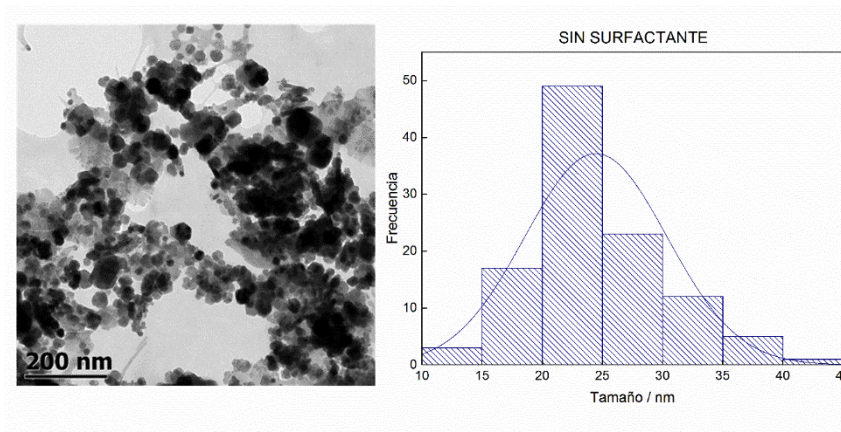


Figura 3. Imagen TEM de las nanopartículas Fe_3O_4 sin surfactante.

La figura 4 muestra la imagen correspondiente cuando se utiliza polietilenglicol (PEG) como surfactante, lo que nos arroja nanopartículas con tamaño promedio de 35 nm. Cuando se utiliza este surfactante tampoco se tienen partículas completamente dispersas, pero se puede observar menos aglomeración que cuando no se utiliza surfactante.

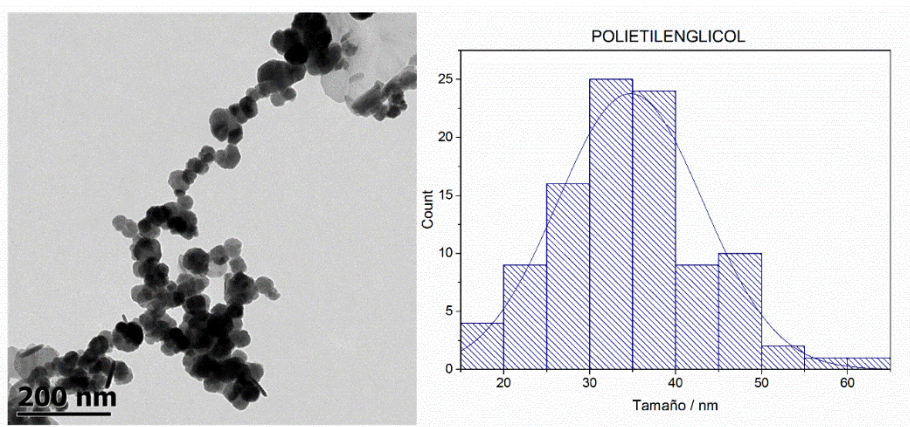


Figura 4. Imagen TEM de las nanopartículas Fe_3O_4 con polietilenglicol.

La síntesis que se realizó en presencia de quitosano arrojó las nanopartículas con menor tamaño promedio 24 nm, teniendo un comportamiento similar en aglomeración a las anteriores.

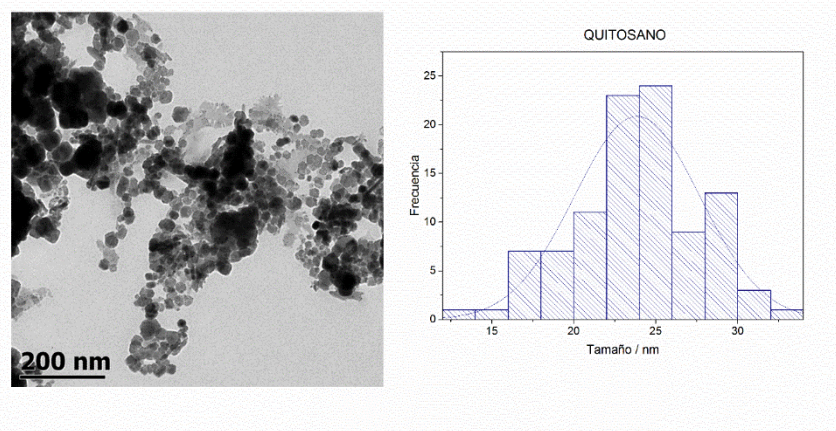


Figura 5. Imagen TEM de las nanopartículas Fe_3O_4 con quitosano.

En la figura 6 se encuentra la imagen para las NPs con polivinilpirrolidona (PVP), que presentaron un tamaño promedio de 30 nm, pero que presentó también las partículas más grandes (80 nm) y la dispersión más amplia de las nanopartículas que se sintetizaron. Los distintos tipos de nanopartículas presentaron una forma similar, hexagonal.

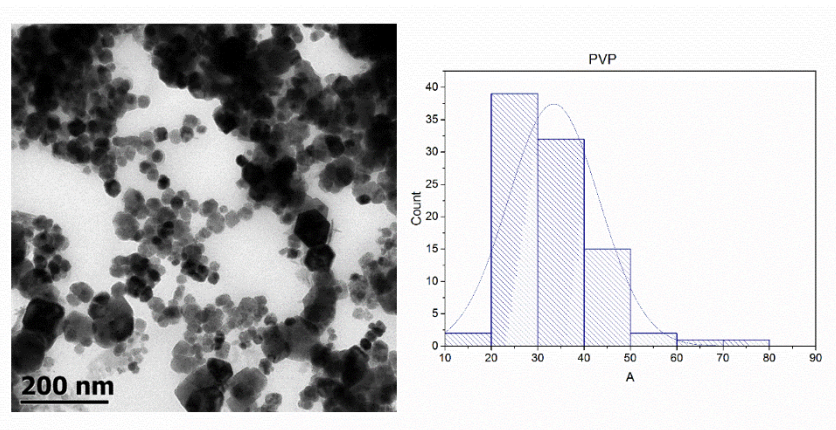


Figura 6. Imagen TEM de las nanopartículas Fe_3O_4 con polivinilpirrolidona.

Uno de los parámetros de importancia para las nanopartículas magnéticas es el magnetismo de saturación. La saturación magnética es un efecto que se observa en algunos materiales y se caracteriza como el estado alcanzado cuando cualquier incremento posterior en un campo de magnetización externo H no provoca un aumento en la magnetización del material. El efecto de saturación se puede observar en la curva de magnetización o también llamada curva de histéresis. Experimentalmente, al material

se le aplica un campo magnético y se determina el momento magnético, siendo la saturación el punto en el que el material no cambia su momento con el cambio del campo. La figura 7 muestra la curva de magnetismo de saturación para las cuatro diferentes nanopartículas.

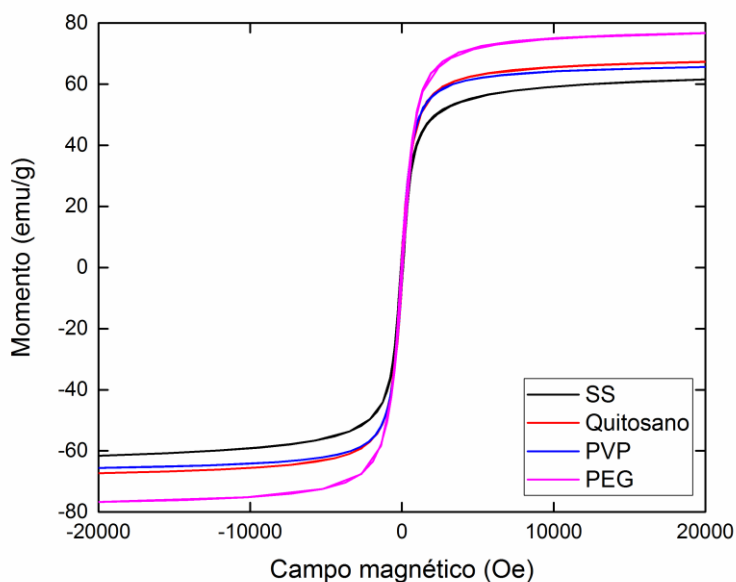


Figura 7. Curva de magnetismo de saturación para las nanopartículas de Fe_3O_4 sin surfactante y con surfactantes.

Las nanopartículas recubiertas con polietilenglicol (PEG) mostraron el valor de momento más alto (76.746 emu/g), mientras que las nanopartículas sin surfactante (SS) presentaron el valor de saturación más bajo (61.58). Las saturaciones se presentaron alrededor de los 10,000 Oe. Estos valores obtenidos se encuentran en el rango reportado para las nanopartículas de magnetita[1], e incluso más altos que lo que reportan algunos autores.

Los estudios de internalización de las nanopartículas en las células se realizaron en una línea celular de hepatocarcinoma humano HepG2. El desarrollo para obtener estas imágenes en el microscopio electrónico de transmisión se llevó a cabo en el Instituto de Neurobiología de la UNAM.

Se realizó el sembrado de 50,000 células de la línea celular HepG2 en una placa de 12 pozos, se pusieron en contacto con nanopartículas en concentración de 50mg/ml. Se

incubaron por 72 horas para posteriormente proceder a realizarles el tratamiento necesario para poder obtener imágenes en el microscopio electrónico de transmisión.

La Figura 8. muestra dos imágenes de las células HepG2 en presencia de nanopartículas de magnetita sin surfactante y sin nanopartículas. Estas primeras imágenes se utilizaron para mejorar la preparación de la muestra y el reconocimiento de la línea celular.

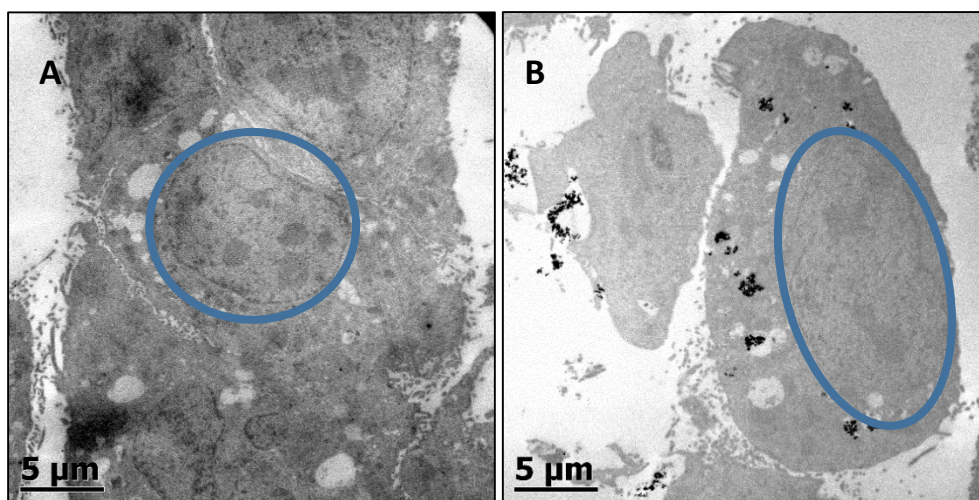


Figura 8. Imágenes de TEM de A) HepG2 y B) HepG2 + Fe₃O₄ NPs

Los círculos azules en las imágenes muestran el núcleo de la célula, en la figura 8A se tienen las células sin presencia de nanopartículas, si bien puede ver la presencia de lo que posiblemente sean orgánulos, aún no es posible identificarlos claramente. En la figura 8B donde se tiene la presencia de las nanopartículas, se identifica que estas se encuentran fuera del núcleo de la célula, de acuerdo a las funciones de los orgánulos podemos inferir que se encuentran en lisosomas o vesículas. Los lisosomas son orgánulos encargados de degradar material intracelular o de origen externo al igual que las vesículas que por fagocitosis introducen a la célula partículas extrañas del exterior, en este caso las nanopartículas, para degradarlas [75]. Estos procesos son un mecanismo de defensa y protección para la célula, lo que permite que las características de la célula no se ven afectadas por la presencia de las nanopartículas. Se ha reportado que las nanopartículas de magnetita se han internalizado en vesículas en otras línea celular [76].

Este tipo de comportamiento es deseado ya que se espera que las nanopartículas por sí mismas no dañen las células, si no que sirvan ya sea como acarreadores de

medicamento, o para hipertermia. El mismo comportamiento se observó en los cuatro tipos de nanopartículas.

De acuerdo a los resultados de caracterización se puede concluir que las nanopartículas presentan las propiedades adecuadas de tamaños promedio que oscilan entre 24 y 40 nm, los momentos magnéticos superiores a 60 emu/g y biocompatibilidad en línea celular HepG2.

Bibliografía

- [1] A. Rodríguez-López, J. J. Cruz-Rivera, C. G. Elías-Alfaro, I. Betancourt, H. Ruiz-Silva, and R. Antaño-López, "Fine tuning of magnetite nanoparticle size distribution using dissymmetric potential pulses in the presence of biocompatible surfactants and the electrochemical characterization of the nanoparticles," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 46, no. June, pp. 538–547, 2015.
- [2] O. A. Noqta, A. A. Aziz, I. A. Usman, and M. Bououdina, "Recent Advances in Iron Oxide Nanoparticles (IONPs): Synthesis and Surface Modification for Biomedical Applications," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, no. 4, pp. 779–795, 2019.
- [3] A. Nikitin *et al.*, "Synthesis, characterization and MRI application of magnetite water-soluble cubic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, pp. 6–13, 2017.
- [4] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fa, and R. Felix, "Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 201, pp. 413–419, 1999.
- [5] S. Laurent *et al.*, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical characterizations, and Biological applications," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, 2008.
- [6] A. Rodríguez-López *et al.*, "Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 8, p. 993, Jul. 2012.
- [7] S. Mosivand and I. Kazeminezhad, "Structural and magnetic characterization of electro-crystallized magnetite nanoparticles under constant current," *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 328–335, 2015.

- [8] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*. 2003.
- [9] N. Saxena and M. Singh, "Efficient synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles under air for biomedical applications," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 429, pp. 166–176, 2017.
- [10] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, Third edit. SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V.
- [11] V. Noval Lara, *Sistemas magnéticos estructurados tipo core-shell Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂ basados en magnetita (Fe₃O₄): diseño, caracterización y aplicaciones en catálisis heterogénea*. 2017.
- [12] V. E. Noval and C. O. Puentes, "Magnetita (Fe₃ O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea Resumen Magnetite (Fe₃ O₄): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis Abstract Magnetita (Fe₃ O₄): Uma estrutura ."
- [13] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M. P. Morales, and P. Herrasti, "Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 8, pp. 3436–3441, Mar. 2008.
- [14] S. Kanagesan *et al.*, "Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity of Iron Oxide Nanoparticles," *Adv. Mater. Sci. an Eng.*, vol. 2013, 2013.
- [15] Y. Fukumori and H. Ichikawa, "Nanoparticles for cancer therapy and diagnosis," *Adv. Powder Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–28, 2006.
- [16] B. Sanz, M. P. Calatayud, T. E. Torres, M. L. Fanarraga, M. R. Ibarra, and G. F. Goya, "Magnetic hyperthermia enhances cell toxicity with respect to exogenous heating," *Biomaterials*, 2017.
- [17] A. Radoń *et al.*, "Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 607, p. 125446, 2020.
- [18] M. Shahrashoub and S. Bakhtiari, "The efficiency of activated carbon/magnetite nanoparticles composites in copper removal: Industrial waste recovery, green synthesis, characterization, and adsorption-desorption studies," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 311, p. 110692, 2021.
- [19] P. Xu *et al.*, "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 424, pp. 1–10, 2012.

- [20] N. Sattarahmady, N. Azarpira, A. Hosseinpour, H. Heli, and T. Zare, "Albumin coated arginine-capped magnetite nanoparticles as a paclitaxel vehicle: Physicochemical characterizations and in vitro evaluation," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 36, pp. 68–74, 2016.
- [21] A. K. Gupta and M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Biomaterials*, vol. 26, no. 18, pp. 3995–4021, 2005.
- [22] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, and C. Jiang, "Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis , surface functional strategies and biomedical applications," vol. 16, 2015.
- [23] O. M. Lemine *et al.*, "Sol–gel synthesis of 8nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties," *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, no. 4, pp. 793–799, 2012.
- [24] J. Xu *et al.*, "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 309, no. 2, pp. 307–311, 2007.
- [25] O. E. Shapovalova, A. S. Drozdov, E. A. Bryushkova, M. I. Morozov, and V. V. Vinogradov, "Room-temperature fabrication of magnetite-boehmite sol-gel composites for heavy metal ions removal," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 1933–1944, 2020.
- [26] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, and B. Raj, "Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 1, pp. 168–175, 2007.
- [27] F. Fajaro, H. Setyawan, W. Widiyastuti, and S. Winardi, "Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, pp. 328–333, 2012.
- [28] H. Setyawan and W. Widiyastuti, "Progress in the preparation of magnetite nanoparticles through the electrochemical method," *KONA Powder Part. J.*, vol. 36, no. 36, pp. 145–155, 2019.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- [30] M. A. Perez, A. Perez Hidalgo, and E. Perez Berenguer, "Introducción a los sistemas de control y modelo matemático para sistemas lineales invariantes en el

- tiempo,” 2008.
- [31] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2008.
- [32] T. Chagas-Almeida, O. E. Barcia, R. M. Moreira, M. C. E. Bandeira, and O. R. Mattos, “Discussion and challenges concerning the elaboration of a dissolution reaction mechanism,” *Electrochimica Acta*, vol. 303. pp. 211–218, 2019.
- [33] C. D. Johnson, *Process Control Instrumentation Technology*, Eighth Edi. Pearson New International Edition.
- [34] B. Kabanov, R. Burstein, and A. Frumkin, “Kinetics of electrode processes on the iron electrode,” *Faraday Discuss.*, vol. 1, pp. 259–269, 1947.
- [35] J. O. M. Bockris, D. Drazic, and A. R. Despic, “THE ELECTRODE KINETICS OF THE DEPOSITION AND DISSOLUTION OF IRON *,” *Electrochim. Acta*, vol. 4, pp. 325–361, 1961.
- [36] D. A. Harrington and P. Van den Driessche, “Stability and electrochemical impedance of mechanisms with a single adsorbed species,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 501, no. 1–2, pp. 222–234, 2001.
- [37] M. Ibrahim, K. Groenen, L. Noe, C. Garcia, and M. Verelst, “Electro-precipitation of magnetite nanoparticles : An electrochemical study,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 155–158, 2009.
- [38] T. Y. Ying, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, “An electrochemical method for the formation of magnetite particles,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 4, pp. 569–576, 2002.
- [39] J. Manrique-Julio, F. MacHuca-Martinez, N. Marriaga-Cabrales, and M. Pinzon-Cardenas, “Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, pp. 81–85, 2016.
- [40] I. Lozano, N. Casillas, C. P. De Le, F. C. Walsh, and P. Herrasti, “New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. 184–191, 2017.
- [41] P. Montoya, T. Mar, and J. A. Calder, “Elucidation of the Mechanism of Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles by In Situ Raman Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. 1056–1065, 2017.
- [42] B. Bechet, M. Keddou, and I. Epelboin, “New Data from Impedance Measurements Concerning the Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulphuric

- Media," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 76, pp. 129–134, 1977.
- [43] M. E. Vela, J. R. Vilche, and A. J. Arvia, "The dissolution and passivation of polycrystalline iron electrodes in boric acid-borate buffer solutions in the 7.5-9.2 pH range," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 16, no. 4, pp. 490–504, 1986.
- [44] H. Ma, G. Li, S. Chen, S. Zhao, and X. Cheng, "Impedance investigation of the anodic iron dissolution in perchloric acid solution," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 6, pp. 1177–1191, 2002.
- [45] M. Keddam, O. R. Mattos, and H. Takenouti, "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: I. Experimental Results and Reaction Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 2, pp. 257–266, 1981.
- [46] M. Keddam, O. R. Mattos, and H. Takenouti, "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance II. Determination of the Reaction Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 2, pp. 267–274, 1981.
- [47] D. A. Harrington and P. Van Den Driessche, "Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 23, pp. 8005–8013, 2011.
- [48] T. Holm, S. Sunde, F. Seland, and D. A. Harrington, "Understanding reaction mechanisms using dynamic electrochemical impedance spectroscopy: Methanol oxidation on Pt," *Electrochim. Acta*, vol. 323, p. 134764, 2019.
- [49] G. G. O. Cordeiro, O. E. Barcia, and O. R. Mattos, "Copper Electrodeposition Mechanism in a 1M Sulfate Medium," *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 213, pp. 319–324, 1993.
- [50] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet-Laurent, K. Ogle, and H. Perrot, "Investigation of zinc chromatation - Part II. Electrochemical impedance techniques," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 11, pp. 1483–1490, 2003.
- [51] M. P. Gomes, I. Costa, N. Pébère, J. L. Rossi, B. Tribollet, and V. Vivier, "On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 306, pp. 61–70, 2019.
- [52] T. Holm, M. Ingdal, E. V. Fanavoll, S. Sunde, F. Seland, and D. A. Harrington, "Mass-transport impedance at channel electrodes: Accurate and approximate solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 202, pp. 84–89, 2016.
- [53] A. Lasia, "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 36, pp. 19484–19518, 2019.

- [54] S. Franger, P. Berthet, and J. Berthon, "Electrochemical synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 8, pp. 218–223, 2004.
- [55] M. Sancy, Y. Goubeyre, E. M. M. Sutter, and B. Tribollet, "Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 1222–1227, 2010.
- [56] G. S. Frankel and D. Landolt, *Fundamentals of Corrosion*. .
- [57] C. Wang, W. Li, Y. Wang, X. Yang, and S. Xu, "Study of electrochemical corrosion on Q235A steel under stray current excitation using combined analysis by electrochemical impedance spectroscopy and artificial neural network," *Constr. Build. Mater.*, vol. 247, p. 118562, 2020.
- [58] I. Epelboin, M. Keddam, and J. C. Lestrade, "Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 56, pp. 264–275, 1973.
- [59] M. Duvall *et al.*, "Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H₂S solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 282, pp. 775–783, 2018.
- [60] M. Keddam, O. R. Mattos, and H. Takenouti, "Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances-II. Elaboration of the reaction model," *Electrochim. Acta*, vol. 31, no. 9, pp. 1159–1165, 1986.
- [61] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, and V. Vivier, "Single pit on iron generated by SECM. An electrochemical impedance spectroscopy investigation," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 25, pp. 7539–7548, 2008.
- [62] G. Z. Meng, C. Zhang, and Y. F. Cheng, "Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3116–3122, 2008.
- [63] C. You, M. A. Zabara, M. E. Orazem, and B. Ulgut, "Application of the Kramers–Kronig Relations to Multi-Sine Electrochemical Impedance Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 2, p. 20515, 2020.
- [64] F. Ciucci, T. Carraro, W. C. Chueh, and W. Lai, "Reducing error and measurement time in impedance spectroscopy using model based optimal experimental design," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 15, pp. 5416–5434, 2011.
- [65] F. Fasmin and R. Srinivasan, "Detection of nonlinearities in electrochemical

- impedance spectra by Kramers–Kronig Transforms,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1833–1847, 2015.
- [66] B. A. Boukamp, “A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, pp. 1885–1894, 1995.
- [67] C. Gabrielli, M. Keddam, and H. Takenouti, “Kramers-Kronig Transformation in Relation to the Interface Regulating Device,” in *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig, Eds. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1993, pp. 140–153.
- [68] W. Ehm, H. Göhr, R. Kaus, B. Röseler, and C. A. Schiller, “The evaluation of electrochemical impedance spectra using a modified logarithmic Hilbert transform,” *ACH - Model. Chem.*, vol. 137, no. 2–3, pp. 145–157, 2000.
- [69] R. Reséndiz, A. Rodríguez, E. R. Larios, J. Torres, F. Castañeda, and R. Antaño-López, “Exploration of new analytical correlations as an alternative to the Kramers-Kronig transforms for the assessment of impedance spectroscopy data,” *J. Electroanal. Chem.*, p. 115879, 2021.
- [70] I.-H. Plonski, “Effect of Surface Structure and Adsorption Phenomena on the Active Dissolution of Iron in Acid Media,” in *Modern Aspects of Electrochemistry No. 29*, J. O. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White, Eds. New York and London, 1993, pp. 301–310.
- [71] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Second., no. 4. CELBECOR, 1974.
- [72] K. Song, S. Lee, C. Y. Suh, W. Kim, K. S. Ko, and D. Shin, “Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles prepared by electrical explosion of fe wire in Ar-O₂ gas mixtures,” *Mater. Trans.*, vol. 53, no. 11, pp. 2056–2059, 2012.
- [73] C. Balasubramanian *et al.*, “X-ray absorption spectroscopy characterization of iron-oxide nanoparticles synthesized by high temperature plasma processing,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 196, pp. 125–129, 2014.
- [74] K. Woo *et al.*, “Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 2814–2818, 2004.
- [75] L. F. Jiménez García and H. Merchant Larios, *Biología celular y molecular*. 2003.
- [76] T. Osaka, T. Nakanishi, S. Shanmugam, S. Takahama, and H. Zhang, “Effect of surface charge of magnetite nanoparticles on their internalization into breast cancer and umbilical vein endothelial cells,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*,

