

Voltammetry: electrochemical fundamentals and applications

VOLTAMPEROMETRÍA: FUNDAMENTOS ELECTROQUÍMICOS Y APLICACIONES

Jerson González-Hernández^{1,2,a}, Jairo García-Céspedes^{3,b}

La voltamperometría es una técnica electroquímica con un amplio campo de aplicación en la determinación cuantitativa de analitos, en el análisis de caracterización y en el estudio de procesos de difusión, adsorción, reducción y oxidación. La capacidad de adaptación de esta herramienta analítica se atribuye, principalmente, a la integración de diversas modificaciones en su metodología, impulsadas por los avances tecnológicos que han mejorado y evolucionado los equipos y los arreglos experimentales electroquímicos. En esta revisión se abordan los principios fundamentales de la voltamperometría que incluyen la termodinámica y la cinética de los procesos electroquímicos, las bases de la instrumentación, así como un repaso por las técnicas voltamperométricas y algunas aplicaciones relevantes en distintos campos, tales como el análisis ambiental, la industria alimenticia y las ciencias forenses. Los múltiples estudios interdisciplinarios que se basan en la voltamperometría evidencian un amplio uso y una aplicabilidad reconocida de la técnica electroquímica.

Palabras clave: análisis químico; diferencia de potencial; electroquímica; potenciostato; voltamperometría; voltamperograma.

Voltammetry is an electrochemical technique with a wide range of applications, including quantitative determinations of analytes, characterization analysis, and the study of diffusion, adsorption, reduction, and oxidation processes. The versatility of this analytical tool stems from various methodological modifications, driven by technological advances that have improved both the equipment and three-electrode systems. This review discusses the fundamental principles of voltammetry, including the thermodynamics and kinetics of electrochemical processes. It also covers the instrumentation, voltammetric techniques and several relevant applications across fields such as environmental analysis, pharmaceutical industry, and forensic science. The numerous interdisciplinary studies based on voltammetry highlight its significant utility and broad applicability.

Keywords: chemical analysis; electrochemistry; potential difference; potentiostat; voltammetry; voltammogram.

Recibido: 2 de julio de 2024

Aceptado en forma final: 24 de septiembre de 2024

Cómo citar este artículo: González-Hernández, J y García-Céspedes, J.: "Voltamperometría: fundamentos electroquímicos y aplicaciones". Revista de Química, 2024, 38 (2). 2-17

DOI: <https://doi.org/10.18800/quimica.202402.001>

¹Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química, Universidad de Costa Rica.

²Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica.

³Laboratorio de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología, Universidad de Costa Rica.

^a  <https://orcid.org/0000-0003-1688-4050> (jerson.gonzalez@ucr.ac.cr)

^b  <https://orcid.org/0009-0001-2933-0287>



INTRODUCCIÓN

Las reacciones químicas pueden ocurrir en un medio homogéneo –por ejemplo, una disolución acuosa que contiene diversos componentes químicos– o en un medio heterogéneo compuesto por dos o más fases –especies en una disolución líquida en contacto con la superficie de un electrodo–¹ como es el caso de muchas reacciones electroquímicas.

La transferencia de n electrones, $n e^-$, durante una reacción electroquímica ocurre a un potencial electroquímico específico entre una especie oxidada, Ox, y su análoga reducida, Red, y es expresada como:



Las especies reducidas experimentan una oxidación al perder electrones mientras que las especies oxidadas se reducen simultáneamente por ganar electrones durante esta transferencia. En consecuencia, se establece una corriente eléctrica directamente proporcional a la concentración de las sustancias involucradas en el proceso electroquímico².

En este contexto, el desarrollo de los métodos electroquímicos se basa en la interacción de la energía eléctrica con la materia. Esta interacción puede evaluarse mediante propiedades como la corriente eléctrica (i) a través de diversas variables, entre ellas la diferencia de potencial (E), la impedancia (Z), la resistencia eléctrica (R) o la carga eléctrica (Q). Incluso, es factible correlacionar la cantidad

de una sustancia con la masa electrogenerada (m) o con el tiempo de reacción (t).

Los procedimientos electroanalíticos emplean algunas de las técnicas instrumentales en electroquímica más precisas, específicas y sensibles disponibles actualmente³. Asimismo, ofrecen la ventaja de que el tratamiento de las muestras es relativamente sencillo y representan una inversión de menor costo para los laboratorios en comparación con otras técnicas de análisis, por ejemplo, la espectroscopia o técnicas de separación cromatográficas⁴.

Las condiciones y el diseño experimental constituyen la base para la clasificación de los métodos electroanalíticos porque según el lugar donde ocurre la medición estos métodos pueden agruparse en dos categorías principales, de acuerdo con el sitio donde ocurren los eventos de interés, ya sea en la disolución o en una zona de interfase electrodo-disolución.

Una de ellas está enfocada en las características de la disolución iónica: las mediciones de las propiedades electroquímicas se hacen en el seno de la disolución. En la otra categoría se engloban los métodos interfaciales o electródicos: la señal medida está relacionada con los fenómenos que ocurren en la interfase entre la disolución y un electrodo que suele encontrarse en fase sólida^{5,6}. Estos métodos electródicos son más versátiles que los del primer grupo, pues el alcance de sus aplicaciones es más amplio hoy en día. En la **Figura 1** se presenta la clasificación general común de los métodos electroanalíticos⁴.

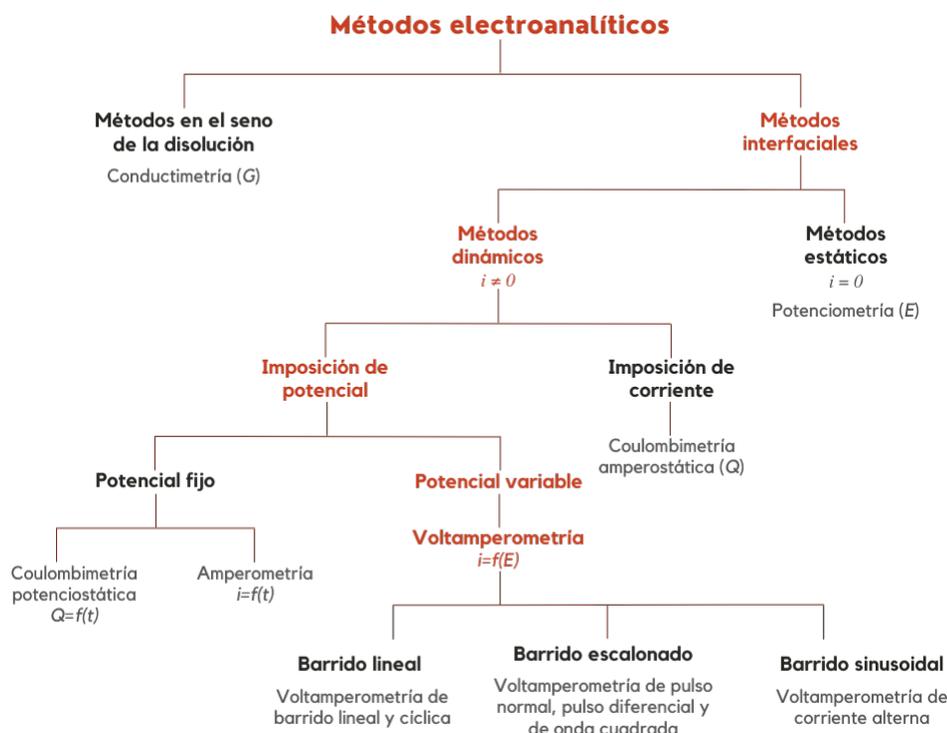


Figura 1. Clasificación global de los métodos electroquímicos más comunes en el análisis químico.

En este documento se hace énfasis en las técnicas de voltamperometría en disoluciones estacionarias, es decir, sin agitación mecánica.

INSTRUMENTACIÓN

Convencionalmente, una celda electroquímica se constituye de tres electrodos sumergidos en una disolución electrolítica. El electrodo indicador o de trabajo (ET) se construye de un material químicamente inerte al contenido de la celda, tales como el carbón vítreo, el platino o el oro. En el electrodo de referencia (ER), usado para medir y controlar el potencial del ET durante los ensayos, se mantiene un potencial de semicelda constante e independiente de los cambios en las condiciones durante la medición; para ello son muy usados el electrodo saturado de calomelanos (Hg_2Cl_2) y el electrodo de Ag/AgCl en KCl. El contraelectrodo (CE) o electrodo auxiliar se fabrica con un material conductor inerte –como el grafito o el platino– que facilita el transporte de la corriente eléctrica a lo largo del circuito de la celda electroquímica⁷.

Un potenciostato es un dispositivo analítico que regula la diferencia de potencial entre el ET y el ER. Para lograr esto, se aplica una corriente eléctrica que fluye del contraelectrodo hacia el electrodo de trabajo en una celda electroquímica^{8,9}, según se observa en el esquema del funcionamiento básico de un potenciostato que se exhibe en la **Figura 2**. Con este instrumento se generan, controlan y miden potenciales eléctricos y corrientes. La tendencia actual de gran parte de la investigación electroquímica sobre transferencia de electrones se basa en el uso de un potenciostato.

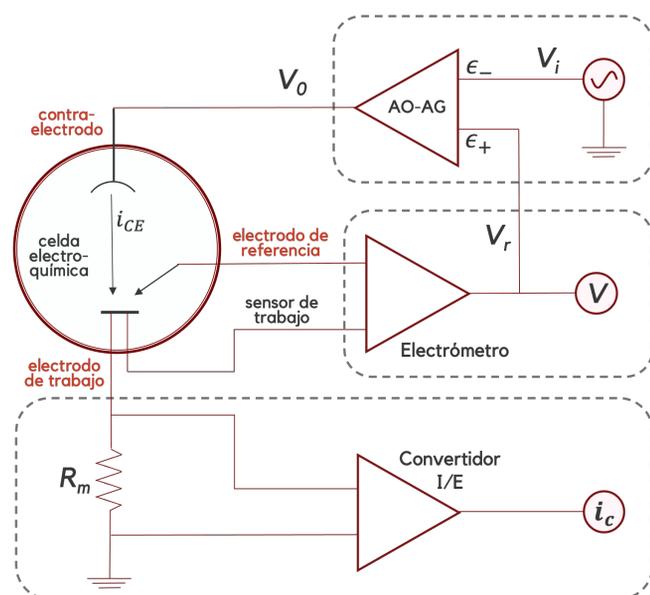


Figura 2. Representación esquemática del circuito electrónico básico de un potenciostato.

Los potenciostatos tienen un amplificador operacional de alta ganancia (AO-AG) que es un componente electrónico que incrementa el potencial de entrada. La ganancia en bucle abierto del AO-AG se define –según el principio de construcción de una configuración de retroalimentación negativa– como el escalar β de acuerdo con la siguiente expresión^{10,11}:

$$V_o = -\beta(\epsilon_- - \epsilon_+) = -\beta V_i \quad (1)$$

en la que V_o es el voltaje de salida y V_i es el voltaje de entrada al amplificador operacional calculado como la diferencia de potencial entre una entrada inversora (ϵ_-) y una entrada no inversora (ϵ_+). El potencial se mide como la diferencia de potencial entre el ET y el ER.

De esta manera, el amplificador operacional amortigua los cambios de voltaje con el objetivo de que el potencial de celda se mantenga similar al potencial de entrada V_i que se origina en la fuente. El dispositivo modifica el voltaje de salida V_o en el CE para regular de forma autónoma la corriente que circula a través de la celda (i_c); en consecuencia, la señal de potencial se ajusta por sí sola al valor fijado por el operador¹². La corriente que fluye desde el CE hacia la celda electroquímica (i_{CE}) es dirigida hacia el ET mientras, el potencial de la celda disminuye poco a poco debido a la resistencia eléctrica de la disolución.

El sensor de trabajo mide el potencial del ET y se conecta a un electrómetro o amplificador operacional verdadero al que también está conectado el ER. Para evitar la circulación de la corriente en esta parte del circuito, el electrómetro tiene una alta impedancia que reduce la corriente a un valor de casi cero. La corriente de la celda electroquímica es obligada a circular a través del ET y altera su potencial eléctrico. En contraste, debido a su diseño el potencial del ER permanece constante.

El voltaje de retroalimentación (V_r) es el potencial de salida del electrómetro y marca la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Este voltaje sostiene la entrada no inversora (ϵ_+) del amplificador operacional de alta ganancia. La función del amplificador operacional es ajustar el valor de V_o para igualar el valor de V_i con el de V_r ¹³.

Ambas entradas (ϵ_- y ϵ_+) tienen el mismo valor, de acuerdo con el circuito en la **Figura 2**. Esto es debido a un cortocircuito virtual que evita una diferencia de potencial entre ellas; en este punto se combinan los potenciales de entrada V_i y de salida V_o gracias a un bucle de retroalimentación. Este enfoque simplifica el análisis del circuito y permite que el

ET esté referenciado virtualmente a tierra en relación con el electrodo de referencia (0 V)¹⁴.

La corriente en el ET no se mide de forma directa. En su lugar se emplea una resistencia de valor conocido (R_m) que produce una caída de voltaje descrita por la ley de Ohm de acuerdo con la siguiente expresión:

$$i_c = \frac{V_r}{R_m} \quad (2)$$

Los potenciostatos modernos incluyen en la configuración de su circuito un convertidor de corriente a voltaje –denominado I/E– para medir corrientes tan dispares entre ellas que abarcan varios órdenes de magnitud gracias a una selección automática de la resistencia para un potencial determinado. En general, el ajuste del potencial de la celda mediante la medición simultánea de la corriente que fluye a través del ET se considera el principio fundamental de la voltamperometría¹⁵.

VOLTAMPEROMETRÍA

Tras su invención en la década de 1920 y posterior desarrollo, la técnica de análisis electroquímico de voltamperometría sufrió un periodo de desuso debido a las dificultades asociadas al diseño de las celdas electroquímicas y al auge de otras técnicas analíticas, particularmente la espectrometría de masas¹⁶. Sin embargo, en la década de 1960, la electroquímica instrumental resurgió gracias a diversas modificaciones y avances tecnológicos, convirtiéndose en una herramienta más sensible y versátil¹⁷.

La técnica de voltamperometría consiste en la aplicación de un potencial, que varía en el tiempo, a un ET en un sistema electroquímico y, consecuentemente, en la medición de la corriente resultante en función de ese potencial^{18–20}.

El potencial de la celda electroquímica alcanza un umbral a partir del cual la especie electroactiva se oxida o se reduce y genera una corriente eléctrica que fluye en el electrodo de trabajo: *corriente faradaica*. En principio, la modulación externa del potencial para que ocurra la transferencia de electrones está vinculada con la diferencia de energía entre el orbital molecular desocupado de menor energía LUMO y el orbital molecular ocupado de mayor energía HOMO (LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* y HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*), tal como se muestra en la **Figura 3**²¹.

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada IUPAC (*International Union of Pure and*

Applied Chemistry), para una reacción interfacial con un solo electrodo, la corriente anódica es la corriente parcial debida a la transferencia de carga por una especie química en la disolución hasta la superficie del electrodo (barrido de potencial en dirección positiva), lo que provoca oxidación; mientras que la corriente catódica es la corriente parcial causada por el flujo de carga desde el electrodo hacia la especie en el seno en disolución, lo que resulta en reducción (barrido de potencial en dirección negativa)²².

La convención internacional de la IUPAC presenta los potenciales negativos o reductores a la izquierda del valor 0,00 y los potenciales positivos u oxidantes a la derecha. Las corrientes de reducción (catódicas) se representan con valores negativos (hacia abajo) en el eje vertical, mientras que las corrientes de oxidación (anódicas) se muestran con valores positivos (hacia arriba). Cabe mencionar que la convención clásica o polarográfica –ampliamente usada en los Estados Unidos de América– emplea un ordenamiento de signos completamente contrario a la convención IUPAC, tanto para los potenciales como para las corrientes.

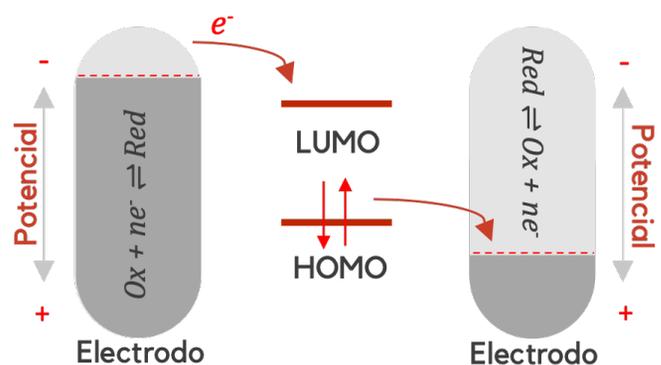


Figura 3. Ilustración de la transferencia de electrones en reacciones redox mediadas con sistemas electródicos. La reducción electroquímica (**izquierda**) ocurre cuando el electrodo cede electrones al LUMO. En la reacción de oxidación (**derecha**) el electrodo acepta electrones del HOMO de la especie reactante.

Termodinámica de los procesos electroquímicos

El máximo trabajo eléctrico que se puede obtener de una celda electroquímica está relacionado con la diferencia en la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción electroquímica a presión y temperatura constantes, según la ecuación (3):

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K \quad (3)$$

aquí, Q es el cociente de la reacción –la proporción relativa en un instante particular de productos y reactivos que componen la mezcla de reacción, la expresión es análoga a la de la constante de equilibrio K para dicha reacción–; T es la

temperatura absoluta (K) y R es la constante universal de los gases ideales ($8,314 \text{ J/(K mol)}$).

El trabajo máximo realizado por unidad de carga eléctrica (q) se relaciona con el potencial de la celda (E_c) de acuerdo con la expresión (4):

$$E_c = -\frac{\Delta G}{q} \quad \text{o} \quad \Delta G = -n F E_c \quad (4)$$

En la ecuación anterior F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y n corresponde al número de electrones transferidos en la reacción. La reacción electroquímica es espontánea ($\Delta G < 0$) si el potencial de la celda es positivo. En condiciones estándar la igualdad anterior se representa como se ve a continuación:

$$\Delta G^\circ = -n F E_c^\circ \quad (5)$$

Entonces, se puede obtener una expresión para el potencial estándar de la celda (E_c°) a partir del valor de la constante de equilibrio de la reacción química (K), que resulta en la ecuación (6)

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (6)$$

puesto que el término ΔG° se puede reemplazar con la Ecuación (5), se puede obtener la igualdad:

$$R T \ln K = n F E_c^\circ \quad (7)$$

Al sustituir las ecuaciones (4) y (7) en la ecuación (3), se obtiene la ecuación de Nernst –en honor a Walther Nernst (1864-1941)– indicada a continuación:

$$E_c = E_c^\circ - \frac{R T}{n F} \ln Q \quad (8)$$

En el contexto de la voltamperometría, donde la corriente tiene un valor distinto de cero, el potencial de la celda electroquímica, es decir, el diferencial de potencial entre los ET y ER, es el que determina si se alcanza termodinámicamente un flujo de corriente faradaica. No obstante, en condiciones prácticas, es la cinética de la reacción electroquímica la que primordialmente condiciona la magnitud de la corriente faradaica²³.

Cinética de los procesos electroquímicos

La voltamperometría se enfoca en la zona interfase entre un electrodo y una disolución, lo que implica que las

reacciones químicas que ocurren en el electrodo de trabajo estén influenciadas por dos factores cruciales: el transporte de las sustancias reactivas desde el seno de la disolución hasta el electrodo, denominado transferencia de masa, y la transferencia de electrones denominada transferencia de carga en la superficie del electrodo²⁴.

Transporte de masa

El transporte de masa se compone de tres mecanismos fundamentales: migración, convección y difusión. La migración eléctrica es el movimiento de partículas cargadas, unas repelidas y otras atraídas por la polaridad del electrodo, en un gradiente de potencial eléctrico generado por un campo eléctrico. Este fenómeno hace posible la conducción eléctrica a través de la disolución^{25,26}.

Desde un punto de vista electroquímico, la convección es el desplazamiento forzado por medios mecánicos de las especies en la disolución. Algunos ejemplos son la agitación del medio y la rotación del electrodo con respecto al electrolito durante la reacción electroquímica, la influencia de la agitación por ultrasonido o el uso de celdas de flujo para movilizar las especies reactantes hacia la superficie del electrodo y, a su vez, retirar los productos²⁷.

Por otro lado, si se genera un gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo se produce la difusión, de esta manera las moléculas o los iones forman una capa difusiva (δ) puesto que se difunden hacia la región menos concentrada desde la región de mayor concentración, tal y como se ilustra en la **Figura 4**.

Si la velocidad de difusión es insuficiente, se requiere aplicar un sobrepotencial de difusión para compensar una disminución en la caída óhmica (iR). Este fenómeno corresponde a la polarización por concentración y suele disminuir la eficiencia de la celda, pues incrementa el potencial necesario para mantener la corriente. La limitación se debe a la transferencia de masa, siempre y cuando la cinética de la reacción electroquímica en la superficie del electrodo sea mucho más rápida^{23,28}.

La difusión de sustancias es el proceso de transporte de masa más usado en los diseños y configuraciones de las condiciones experimentales de las técnicas electroanalíticas. Esto es así porque el modelo matemático es relativamente sencillo y permite visualizar los procesos que ocurren en la superficie electródica. El flujo de sustancias por unidad de área es directamente proporcional al gradiente de concentración y disminuye en dirección hacia la superficie del electrodo. De acuerdo con la ley de Fick, esto se puede expresar mediante la ecuación (9):

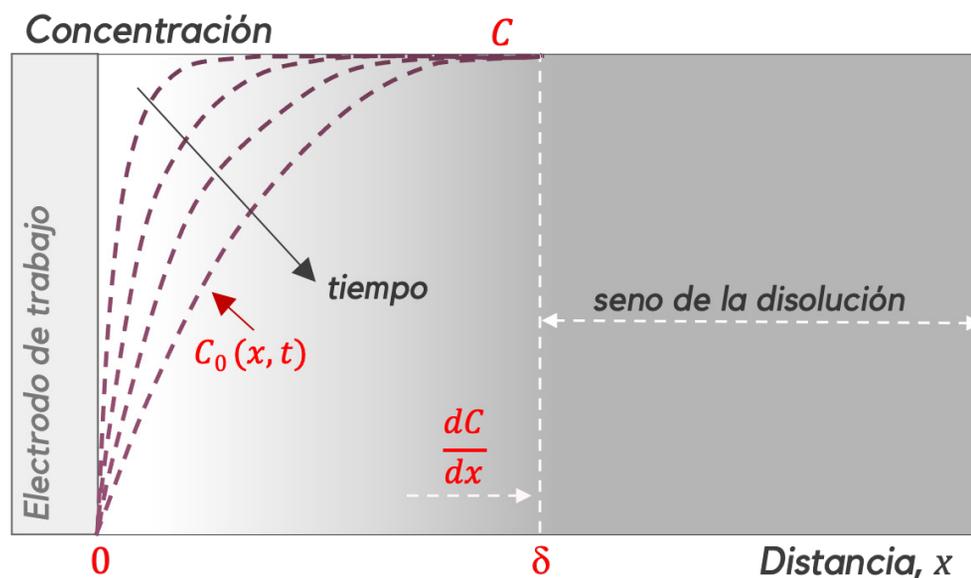


Figura 4. El gradiente de difusión varía en función del tiempo y de la distancia desde el electrodo. La concentración C_0 en la interfase del electrodo es equivalente a la concentración total en el seno de la disolución en un tiempo inicial de cero. A medida que aumenta el tiempo de aplicación del potencial, la distancia desde la superficie electrodoica (δ) en la que inicia la difusión también se incrementa. La expresión dC/dx indica el gradiente de concentración en relación con la distancia x desde el electrodo.

$$\text{Flujo por unidad de área} = -\frac{1}{A} \times \frac{dN}{dt} = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (9)$$

en donde D es el coeficiente de difusión; A corresponde al área del electrodo; dN/dt se refiere al número de moles involucrados por unidad de tiempo t en el electrodo y dC/dx representa el gradiente de concentración desde el electrodo a una distancia x ²⁹.

La velocidad de difusión neta a través de una unidad de área en la superficie del electrodo, en un momento dado t , es proporcional al gradiente de concentración generado por las reacciones químicas. Por lo tanto, la ecuación (9) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\text{Flujo por unidad de área} = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = \frac{D(C-C_0)}{\delta} \quad (10)$$

en la que δ es el grosor supuesto de la capa de difusión, C_0 equivale a la concentración en la superficie del electrodo y C es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución.

La velocidad de descarga de los iones se puede expresar como i/nF , un término correspondiente a la cantidad de corriente eléctrica transportada por equivalente de la especie electroactiva en la disolución. Si se considera que dN/dt es el número de moles reaccionantes por unidad de tiempo, se tiene la igualdad matemática:

$$\frac{i}{nF} = \frac{dN}{dt} \quad (11)$$

Si bien los tres fenómenos de transferencia de masa entre la disolución y el electrodo trabajan simultáneamente,

se puede lograr que la difusión sea el principal mecanismo de transferencia con dependencia de las condiciones del arreglo experimental. En consecuencia, después de hacer un reacomodo algebraico de las ecuaciones (9), (10) y (11) la corriente se puede expresar así:

$$i = \frac{n F A D (C - C_0)}{\delta} \quad (12)$$

Como ya se ha mencionado, para simplificar los cálculos matemáticos es útil minimizar el modo de transporte de masa. Tanto la migración iónica como la convección pueden limitarse por el diseño experimental o por la configuración establecida de medición. Por ejemplo, un electrolito de soporte de alta concentración evita el movimiento por migración de los productos de la reacción electroquímica y de los reactivos bajo la influencia de las cargas electrostáticas.

En el caso de la convección, si bien es cierto que cada vez se realizan más experimentos voltamperométricos en volúmenes de gotas (microescala) debido al diseño de nuevos electrodos sólidos, es importante señalar que la agitación mecánica no siempre debe eliminarse. Los ensayos en presencia de agitación (voltamperometría hidrodinámica) son de sumo interés para ciertos estudios, por ejemplo, la investigación de los mecanismos de reacción redox y la cinética de los procesos electrodoicos^{30,31}.

La ecuación de Cottrell para la transferencia de masa controlada por difusión predice que en el equilibrio la tasa de descarga de los iones es equivalente a la tasa de difusión de las especies electroactivas en la superficie plana de un electrodo en contacto con una disolución. Aunque también se pueden derivar expresiones análogas para electrodos

con geometrías distintas, como rectangulares, cilíndricas o esféricas¹⁵, aquí se presenta la versión para una superficie plana (ecuación 13):

$$i_L = n F A C \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (13)$$

en donde i_L es la corriente límite que se explicará en la siguiente sección. La ecuación (13) evidencia que la corriente faradaica es directamente proporcional a la concentración de las especies electroactivas. Esta expresión matemática revela que dicha proporcionalidad es el principio para el desarrollo de la voltamperometría cuantitativa que se utiliza ampliamente en muchas aplicaciones y campos de la ciencia⁴.

Transferencia de carga

La transferencia de carga es un fenómeno que también afecta a la magnitud de la corriente de Faraday debido a que las reacciones heterogéneas en esta técnica interfacial involucran que las especies electroactivas y los electrodos transfieran electrones. El potencial eléctrico modifica la tasa a la que ocurre la transferencia de carga, que además se ve afectada por los fenómenos de adsorción y desorción, por las reacciones químicas secundarias y por la formación de una estructura de doble capa electroquímica que se explica en la siguiente sección³².

Si la velocidad de transferencia de electrones es lo suficientemente rápida y no está limitada por restricciones de transferencia de masa, las concentraciones de los reactivos y productos en la interfase se aproximan a los valores de equilibrio termodinámico, permitiendo que la reacción electroquímica sea reversible y se aplique la ecuación de Nernst, ecuación (8).

Cuando la cinética de los procesos electródicos es lenta, se necesita un potencial extra para superar la barrera de activación, lo que inhibe la reacción inversa. Esto provoca que la reacción voltamperométrica sea electroquímicamente irreversible, como ocurre en muchas reacciones redox de compuestos orgánicos. Este fenómeno, conocido como polarización cinética, ocurre cuando la corriente depende de la velocidad de transferencia de electrones entre el electrodo y las especies electroactivas en la interfase electrodo-electrolito²⁸.

En un sentido práctico, las reacciones en la interfase del electrodo no siempre satisfacen las condiciones de reversibilidad o irreversibilidad descritas anteriormente. Si la reacción electroquímica directa e inversa se ven influenciadas ambas por el componente de transporte de carga, el proceso electroquímico se denomina cuasi-reversible³³.

Perfil de los voltamperogramas

El registro gráfico de la relación entre la corriente y el potencial conforme avanza el tiempo se conoce como voltamperograma. Esta señal contiene tanto información cualitativa como cuantitativa acerca de las especies químicas involucradas en la transferencia de carga de la reacción electroquímica³.

La corriente de difusión límite (i_L) –presentada en la ecuación (13)– es aquella generada en una celda electroquímica cuando la transferencia de masa es el paso cinéticamente determinante del proceso, i. e. la corriente límite depende de la velocidad de difusión desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. En esta situación, un aumento del potencial no se traduce en un aumento del flujo de electrones. La corriente medida se compone de la corriente faradaica –la corriente del proceso de oxidación-reducción descrito en la sección anterior– y la corriente residual, que es independiente del analito electroactivo³⁴.

A su vez, la corriente residual se origina en dos fuentes. Una de ellas es producto de las reacciones electroquímicas que provienen de las trazas de impurezas que inevitablemente están presentes en la disolución; por ejemplo, las impurezas en la sal del electrolito, el oxígeno disuelto o las trazas de elementos metálicos en el agua. La otra fuente se debe a la polarización superficial del electrodo producto de los cambios en el potencial, a esta se le llama corriente capacitiva o corriente de carga.

En un contexto de polarización, se genera un flujo de corriente sin un proceso redox debido a que el campo eléctrico en la interfase provoca la migración de iones de carga opuesta desde la disolución, como es ilustrado en la **Figura 5**. La capa rígida o capa Stern se define al unir los centros de las especies adsorbidas en el electrodo (plano interno de Helmholtz, PIH) y los iones solvatados de carga opuesta (plano externo de Helmholtz, PEH). La zona que abarca la capa rígida y la subsiguiente capa de difusión se denomina doble capa eléctrica y es la que produce la acumulación de carga, por ende, es el origen de la corriente capacitiva^{35,36}.

Es decir, el perfil de un voltamperograma queda definido de acuerdo con el mecanismo de transporte de masa principal –ya sea difusión o convección– y con la forma en la que se hace la medición de la corriente. Aunque hay una amplia variedad de técnicas voltamperométricas, existen solo tres formas típicas de los voltamperogramas. Un perfil de corriente en forma de S se produce cuando se aplica convección (voltamperometría hidrodinámica). En este caso, la corriente aumenta desde una corriente residual de fondo hasta alcanzar una corriente límite, como se muestra la **Figura 6a**.

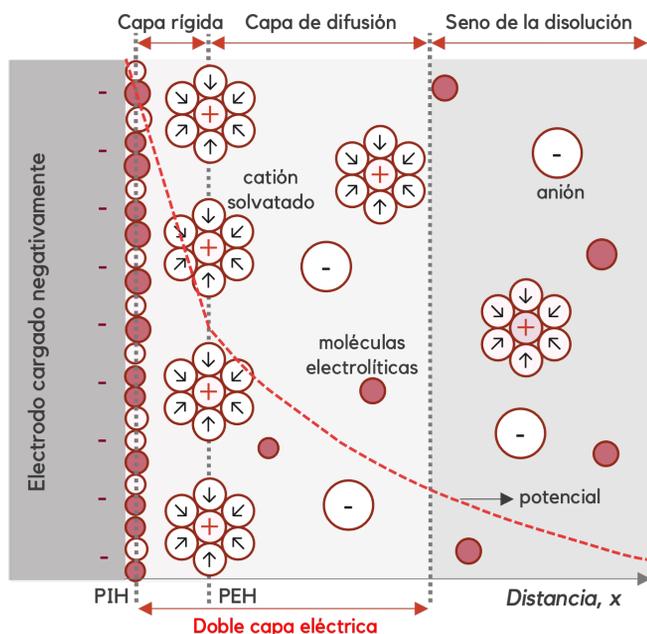


Figura 5. (izquierda) Comportamiento de la doble capa eléctrica al someter un electrodo a una carga negativa. La capacitancia de la doble capa eléctrica depende en este caso de la corriente capacitiva. El potencial (línea roja punteada) experimenta una disminución lineal a medida que aumenta la distancia dentro de la capa rígida (capa Stern), pero cambia a una variación logarítmica espacial en el resto de la disolución. PEH = plano externo de Helmholtz y PIH = plano interno de Helmholtz.

Después de alcanzar la corriente límite, esta se mantiene constante porque la corriente faradaica es inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión (δ), la cual permanece pequeña e invariable. Las sustancias electroactivas se transportan a la zona de interfase superficie del electrodo-electrolito debido a la convección por agitación mecánica, al mismo tiempo que se eliminan los productos de la reacción de la superficie del electrodo.

Con el transcurso del tiempo, si no hay convección, la capa de difusión se expande gradualmente en la disolución. Este fenómeno resulta en una disminución exponencial de la corriente límite, evidenciada por un voltamperograma que exhibe un pico de corriente máxima (i_p), como se ilustra en la **Figura 6b**. Esta es la razón principal por la cual se prefiere un barrido de potencial notablemente rápido al trabajar con microelectrodos estacionarios que alcanzan unos 50 mV/s.

Además de medir la corriente en función del potencial aplicado, también se pueden obtener datos de respuesta (ΔI) aplicando un potencial en forma de pulso, como se muestra en

la **Figura 6c**. Aunque el voltamperograma resultante también muestra una corriente máxima, medir la perturbación entre la corriente residual y la corriente límite, que es proporcional a la concentración del analito, facilita la cuantificación mediante voltamperometría de potencial variable.

La forma del voltamperograma también sirve como una herramienta cualitativa para identificar las especies electroactivas. Para ello, se usa el potencial en el cual la corriente alcanza la mitad de la corriente límite, conocido como potencial de media onda ($E_{1/2}$). Este potencial tiene la ventaja particular de ser independiente de la concentración de la especie química³.

Técnicas voltamperométricas

Las adaptaciones en la técnica de voltamperometría buscan mejorar la sensibilidad del método, al distinguir entre la corriente faradaica y la corriente residual, mediante modificaciones basadas en la polarografía clásica. Los principales cambios se centran en los parámetros

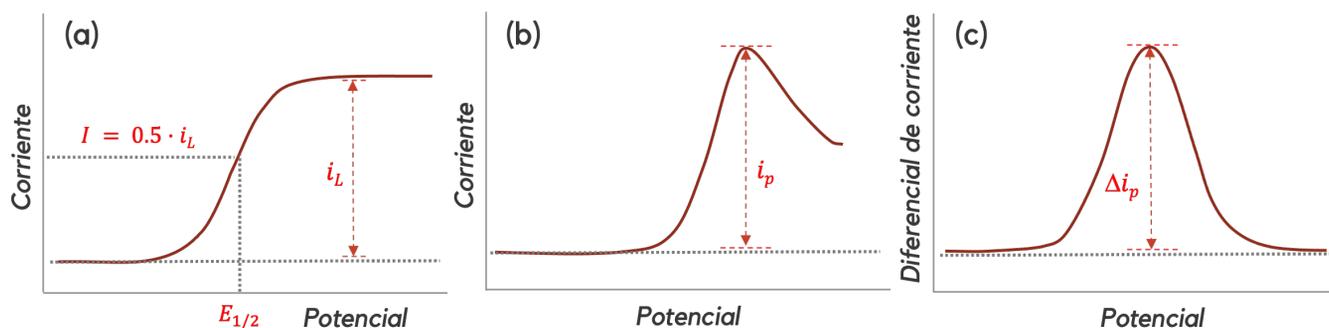


Figura 6. Patrones típicos en la forma de los voltamperogramas. (a) Corriente límite bajo condiciones constantes en la capa de difusión. (b) Pico de corriente máxima en presencia de un aumento en la capa de difusión. (c) Diferencial de corriente al aplicar pulsos de potencial.

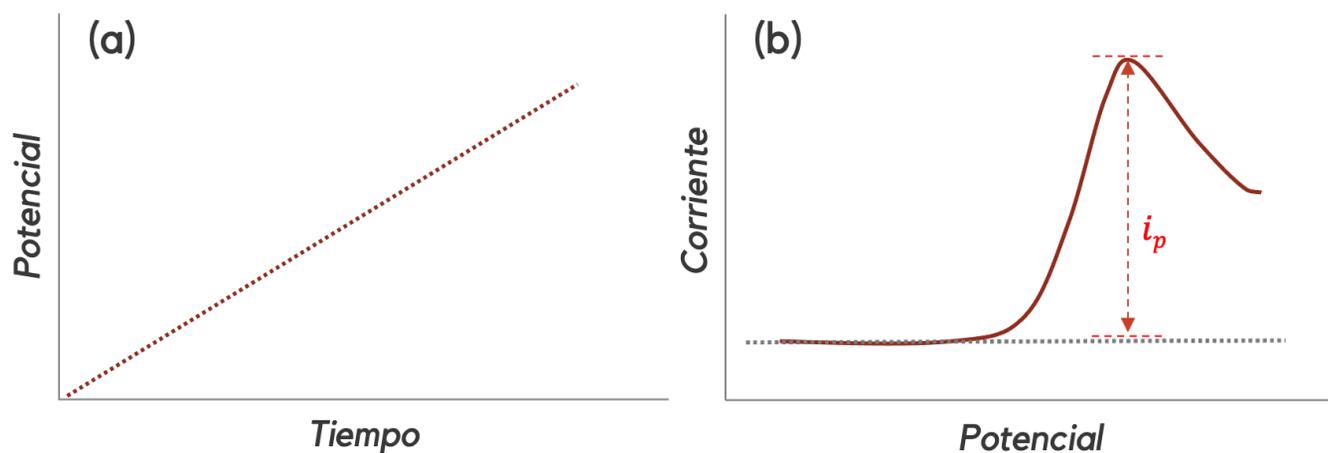


Figura 7. Técnica de voltamperometría de barrido lineal. (a) Aplicación de un potencial lineal en el tiempo (b) Forma típica del voltamperograma en condiciones de medición estacionaria.

experimentales como el modo de aplicación del potencial de excitación, el tiempo preciso del registro de la corriente y si permiten agitación en la celda o no.

Las técnicas de voltamperometría se clasifican según la forma en que se aplica el barrido de potencial y el momento en que se mide la corriente. Se distinguen tres grupos principales: técnicas de barrido lineal de potencial, técnicas de barrido escalonado y técnicas de barrido sinusoidal de corriente alterna.

Técnicas de barrido lineal de potencial

Voltamperometría de barrido lineal (Linear Sweep Voltammetry LSV). Este es el método más sencillo y clásico de la voltamperometría y se remonta a la polarografía desarrollada por el químico checo Jaroslav Heyrovský en 1925³⁷. En esta técnica se aplica un potencial que aumenta linealmente en

un intervalo de tiempo como señal de excitación, mientras se registran los cambios en la corriente. Como ilustran los gráficos de la **Figura 7**, el voltamperograma típico presenta un pico de corriente máxima (i_p) al emplear electrodos sólidos como resultado del aumento de la capa difusiva en ausencia de agitación (medición estacionaria). Experimentalmente, se controlan la velocidad de barrido y los potenciales inicial y final³⁸.

Voltamperometría cíclica (Cyclic Voltammetry CV). Esta técnica tiene la particularidad de que en ella la dirección de la aplicación del potencial es invertida durante la imposición de un barrido lineal en uno o varios ciclos (**Figura 8**). Esta herramienta analítica es bastante útil en el estudio cualitativo y detallado de los procesos electroquímicos (útil para estudios de reversibilidad de reacciones y mecanismos de reacciones redox), sin embargo, se puede emplear también para el análisis cuantitativo³⁹.

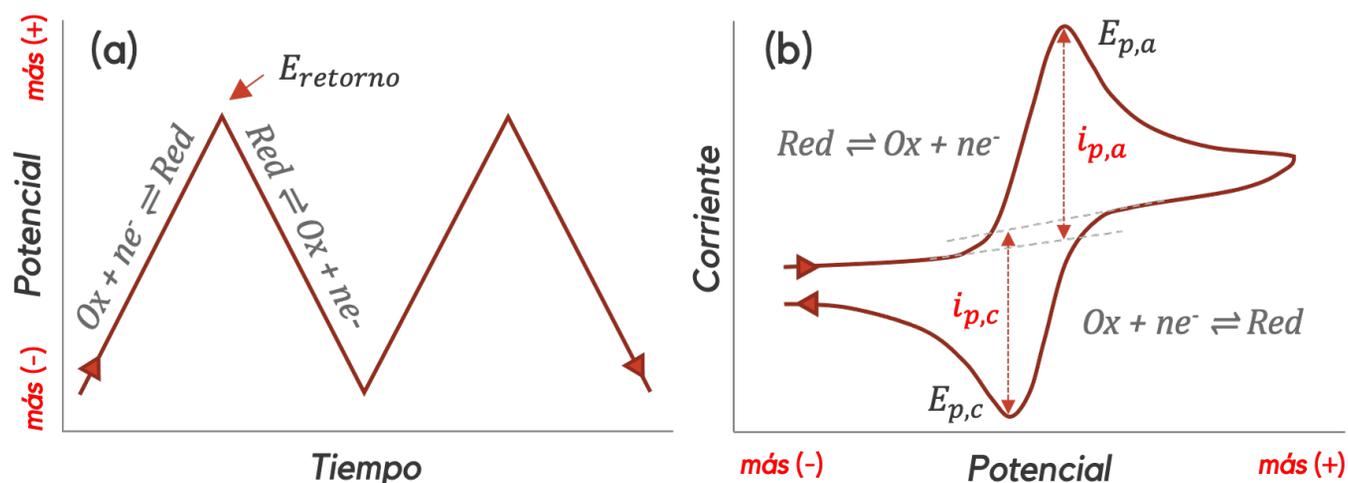


Figura 8. Técnica de voltamperometría cíclica. (a) Gráfica que ilustra la imposición lineal del potencial durante dos ciclos de aplicación. (b) Perfil típico del voltamperograma correspondiente a una reacción electroquímica reversible.

La voltamperometría cíclica se realiza en una disolución sin agitación, lo que conduce a la obtención de un pico de corriente máxima. Si la reacción electroquímica es reversible, se observan dos picos de corriente: uno para la hemireacción de oxidación y el otro para la del proceso reductivo (**Figura 8b**). Así, se delimita la altura de cada pico en el gráfico y algebraicamente se relaciona con otras variables a 25 °C según la ecuación de Randles–Ševčík:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) C A n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (14)$$

en donde v representa a la velocidad o tasa temporal de aplicación del barrido del diferencial del potencial. Esta ecuación evidencia que la corriente es dependiente de dicha tasa²¹. Nótese que la separación entre los picos de potencial (ΔE_p), es decir, la diferencia de potencial electroquímico entre la cima del potencial de pico anódico $E_{p,a}$ y la cima del potencial de pico catódico $E_{p,c}$ es independiente de la tasa de barrido y está dada por la ecuación (15):

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,059}{n} \quad (15)$$

En consecuencia, el potencial de media onda denotado como $E_{1/2}$, se sitúa en un punto intermedio entre los potenciales de pico anódico y catódico y se define de la siguiente manera:

$$E_{1/2} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (16)$$

Si el proceso electroquímico está limitado por una cinética de transferencia de carga lenta, el sistema es irreversible y no se cumplen las condiciones para aplicar la ecuación de Nernst, entonces los potenciales de pico se desplazan en función de la velocidad de barrido. En este contexto, la corriente de pico se expresa mediante la ecuación (17), en donde α hace referencia al coeficiente de transferencia de carga:

$$i_p = (2,99 \times 10^5) C A n^{3/2} \alpha^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (17)$$

Para sistemas cuasi-reversibles, aquellos en los que tanto la difusión como la transferencia de carga tienen una marcada influencia sobre la corriente de pico, las ecuaciones (14) y (17) revelan la extensión en la que libremente el analito se difunde en la disolución y la contribución del coeficiente de transferencia de carga en los sistemas no reversibles⁴⁰.

En un gráfico de i_p versus $v^{1/2}$ las desviaciones de la linealidad indican que la transferencia de electrones ocurre a través de la adsorción de la especie electroactiva en la superficie del electrodo o que el sistema es electroquímicamente cuasi-reversible⁴¹. Son casos en los que el papel de la adsorción es significativo y permiten describir la corriente de respuesta mediante la ecuación (18):

$$i_p = \frac{F^2}{4RT} n^2 A \Gamma v = (9,39 \times 10^5) n^2 A \Gamma v \quad (18)$$

en la que Γ representa a la cobertura superficial de la especie adsorbida en mol/cm² a la temperatura constante de 25 °C.

A diferencia de los sistemas difusivos, en los que la relación linealmente proporcional está en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$), en los casos adsorptivos la relación de la corriente de pico (i_p) es linealmente dependiente con respecto a v .

En un contexto general y obviando las características específicas del sistema electroquímico, el aumento en la velocidad de barrido (v) produce un gradiente de concentración más pronunciado en las cercanías del electrodo. Este efecto resulta en una reducción en el tamaño de la capa de difusión, lo que conduce a un incremento en el pico de corriente observado.

Técnicas de barrido escalonado de potencial

En esta modalidad, el potencial eléctrico se incrementa gradualmente en una serie discreta de pulsos simétricos. Entre menor sea la altura del peldaño (incremento del potencial) y mientras más breve sea el tiempo del pulso, mayor es la similitud con un barrido lineal de potencial⁴².

Estas técnicas ofrecen una ventaja significativa al mejorar la sensibilidad analítica, impulsada por dos factores clave. En primer lugar, la relación entre las concentraciones de las especies involucradas (*i.e.* las sustancias reducidas y oxidadas) y el potencial de la celda, según la ecuación de Nernst (8), garantiza que las concentraciones de las especies químicas se ajustan al aplicar un pulso de potencial que genera un incremento instantáneo de la corriente.

El segundo factor tiene que ver con la discriminación entre las corrientes faradaica y capacitiva. Ambas corrientes alcanzan un valor máximo al inicio del pulso y luego se reducen exponencialmente conforme avanza el tiempo. No obstante, la disminución de la corriente capacitiva es más pronunciada en comparación con la caída de la corriente faradaica. Si en lugar de hacer las mediciones de la corriente continuamente, estas se realizan de forma discreta al final del pulso o se llevan a cabo de manera diferencial –la resta de la magnitud de la corriente antes del pulso y después de él– será mayor la corriente faradaica que la corriente capacitiva. Como resultado, la razón señal/ruido será más favorable¹⁶. La **Figura 9** ilustra las formas de la señal de excitación y del voltamperograma generado en disoluciones estacionarias con tres formas distintas de hacer el barrido escalonado, que se detallan a continuación.

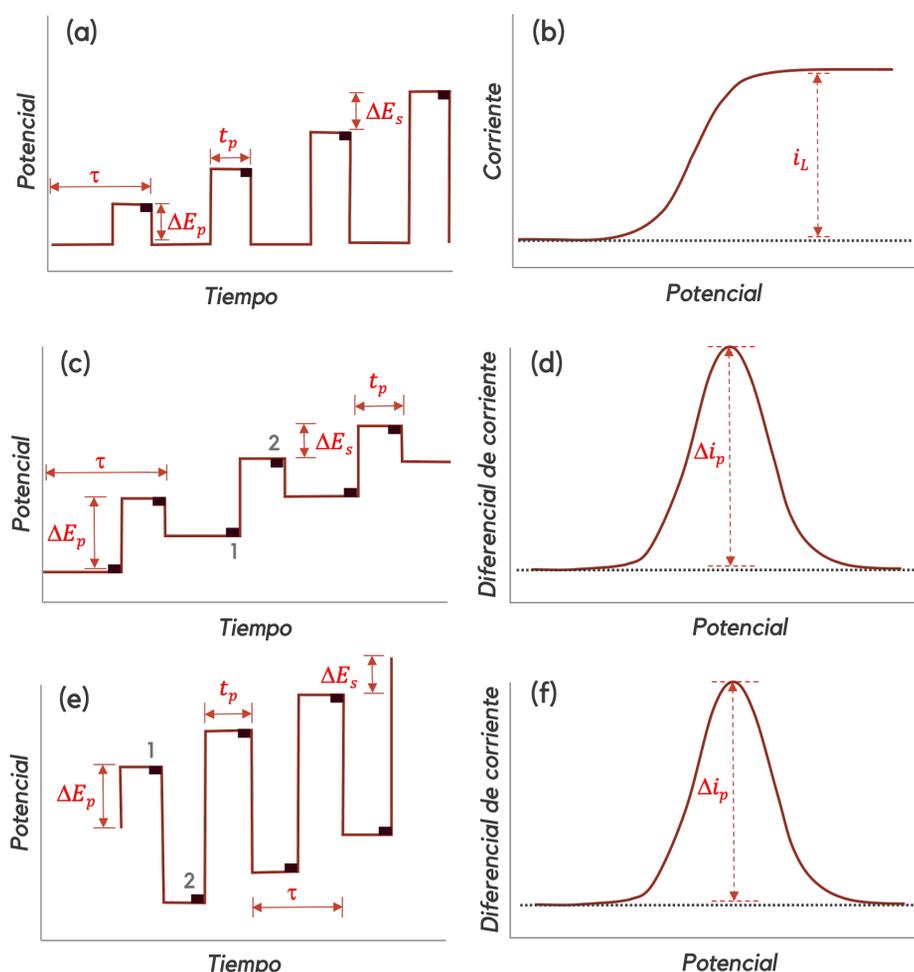


Figura 9. Técnicas de voltamperometría de barrido escalonado. Los rectángulos negros indican el tiempo de medición de la corriente. (a) y (b) describen la aplicación de los pulsos de potencial y el perfil típico de la señal para la voltamperometría de pulso normal. (c) y (d) ilustran la imposición del potencial en forma de pulsos escalonados y la forma de la onda para la voltamperometría de pulso diferencial. (e) y (f) enseñan las señales escalonadas de pulsos de potencial y el perfil del voltamperograma que resulta de la voltamperometría de onda cuadrada.

Voltamperometría de pulso normal (Normal Pulse Voltammetry NPV): Aquí lo que se hace es variar el potencial a través de la serie de pulsos, pero asegurando que la amplitud de cada uno sea mayor que el anterior, es decir, de forma creciente. Los pulsos están caracterizados por un potencial del pulso ΔE_p , un cambio de potencial por ciclo de ΔE_s , un ciclo de tiempo τ y un tiempo del pulso t_p , (Figura 9a). La corriente se mide justo antes de regresar el potencial a su valor inicial y se registra en función del incremento de la amplitud del pulso⁴³.

A partir del voltamperograma, gráficamente se obtiene una corriente límite de difusión i_L —según es observado en la Figura 9b— pues el tiempo τ es suficiente para que la capa difusiva se renueve después de cada ciclo⁴⁴. La NPV se utiliza cuando es crucial mantener inalterada la superficie eléctrica, ya que la imposición de un potencial podría afectarla.

Voltamperometría diferencial de pulso (Differential Pulse Voltammetry DPV): esta variante utiliza un barrido de potencial similar al de la técnica de pulso normal, pero con pulsos de amplitud fija que se superponen a un barrido lineal o escalonado de potencial (Figura 9c).

La corriente se mide dos veces por cada ciclo: precisamente antes de aplicar el pulso y justo antes de que finalice. El diferencial de corriente Δi —es decir, la diferencia entre ambas mediciones— le da el nombre de esta técnica. La forma del voltamperograma es tal que resulta más sencillo medir la altura del pico de corriente o el área bajo la curva de una señal que obtener la corriente límite de difusión, y es en este aspecto en el que radica la ventaja de la DPV⁴².

Voltamperometría de onda cuadrada (Square Wave Voltammetry SWV): esta variante se fundamenta en la aplicación de dos pulsos simétricos de potencial —uno en la dirección negativa y el otro en la positiva— superpuestos a un barrido escalonado de potencial que genera una onda cuadrada. Usualmente, se ajustan los parámetros para que la frecuencia quede entre 1 Hz y 100 Hz (Figura 9e).

La primera medición de corriente se lleva a cabo cuando termina el del pulso de avance de la onda cuadrada. La segunda medición se realiza al final del pulso de retorno de la onda. Puesto que las dos señales individuales tienen polaridad opuesta y signos diferentes, esta diferencia de magnitud da como resultado un pico mayor. Como con esta técnica se pueden usar valores muy pequeños de τ se reduce significativamente el tiempo del análisis³⁸.

Técnicas de barrido sinusoidal de potencial

Este método es conocido como voltamperometría de corriente alterna (Alternating Current Voltammetry ACV). En esta alternativa se superpone un potencial constante de corriente alterna de frecuencias típicas entre 10 Hz y 100 Hz (onda sinusoidal) sobre un potencial de barrido lineal de corriente directa (**Figura 10**).

De manera análoga al procedimiento convencional, para emplear esta técnica se ajusta, en la escala habitual, el potencial de corriente continua, pero se mide la corriente alterna faradaica generada por el potencial alterno. En el perfil del voltamperograma, la corriente máxima tiene forma de pico. Gracias a un desfase de 45° entre las corrientes faradaica y capacitiva, se facilita distinguir entre ambas. Además de esta ventaja, esta técnica resulta útil para estudios de cinética electroquímica.

Límites de detección

La voltamperometría cíclica se emplea, primordialmente, para estudiar el comportamiento de un proceso electroquímico. En cambio, la voltamperometría de barrido lineal (LSV), las técnicas de barrido escalonado (NPV, DPV y SWV) y la voltamperometría de corriente alterna (ACV), son herramientas que se utilizan ampliamente para el análisis químico cuantitativo.

Para elegir si un análisis electroquímico se realiza por una técnica voltamperométrica u otra, es necesario conocer el propósito del ensayo, las características específicas de la matriz por analizar, la identidad de los analitos de interés, la concentración esperada de cada analito y los niveles necesarios de precisión y exactitud, en particular, los límites de detección.

Para LSV los límites de detección se sitúan, comúnmente, en el orden de 10^{-5} mol/L. Con el objetivo de mejorar este valor, se han desarrollado modificaciones que dieron lugar a métodos como el barrido sinusoidal y el barrido escalonado, así como a combinaciones de estas técnicas con otros procedimientos alternativos. En el caso de ACV, es posible encontrar límites de detección del orden de 10^{-6} mol/L, para NPV del orden de 10^{-7} mol/L, para DPV del orden de 10^{-8} mol/L y para SWV del orden de 10^{-9} mol/L^{28,45}.

En la actualidad, los procedimientos de preconcentración electroquímica, ya sean electroquímicos o adsorptivos, permiten reducir los límites de detección a valores entre 10^{-10} mol/L y 10^{-13} mol/L⁴⁶⁻⁴⁹. Estos métodos son aplicables a las técnicas mencionadas anteriormente y se conocen con el nombre de voltamperometría de redisolución anódica y catódica –preconcentración electroquímica– o de adsorción.

APLICACIONES REMARCABLES DE LA VOLTAMPEROMETRÍA

Los electrodos miniaturizados de distintos materiales, como metales puros o modificados con diferentes metales u otros materiales no metálicos, han impulsado la creación de sensores electroquímicos muy versátiles que pueden ser utilizados en un ambiente de laboratorio o in situ, de acuerdo con los requerimientos del análisis⁵⁰. Entre estos tipos de electrodos se pueden mencionar los electrodos selectivos de iones para voltamperometría (VISE por sus siglas en inglés), los electrodos sólidos del tipo carbón vítreo o diamante dopado con boro y la enorme familia de los electrodos serigrafados que son desechables y que cuentan con la ventaja de tener integrados el electrodo de referencia y el contraelectrodo⁵¹.

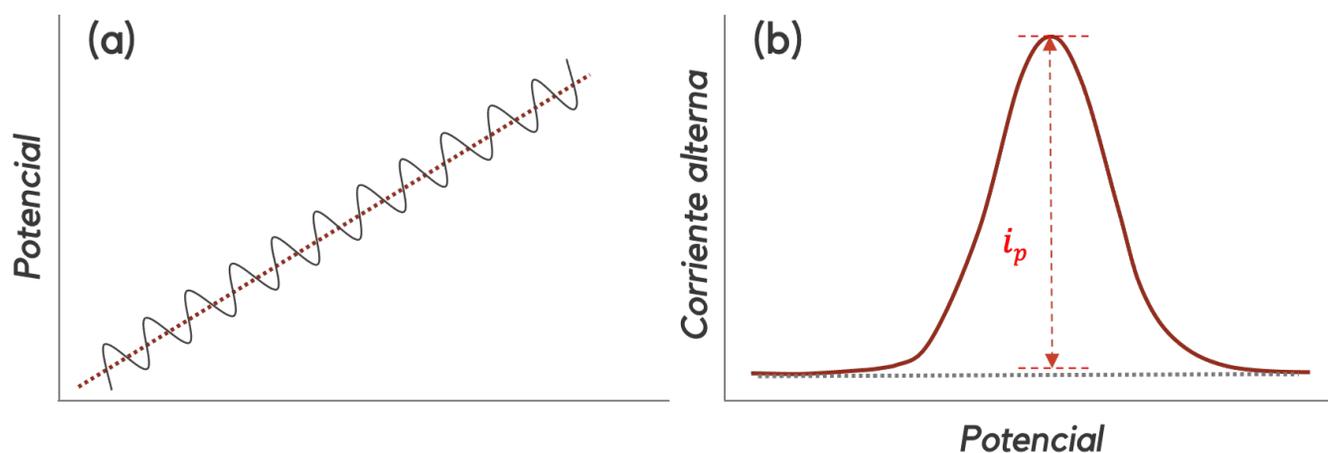


Figura 10. Técnica de voltamperometría de barrido sinusoidal de potencial. (a) Esquema del programa de barrido en voltamperometría de corriente alterna. (b) Representación típica del voltamperograma en la forma de corriente alterna versus potencial.

El uso de las técnicas electroquímicas como la voltamperometría tiene un impacto relevante en distintos campos entre los que destacan: el estudio de la corrosión, el análisis ambiental, la industria alimenticia y farmacéutica, la caracterización de materiales, así como la toxicología, la biomedicina y las ciencias forenses⁵²⁻⁵⁷.

Diversas metodologías o configuraciones electroquímicas se utilizan para analizar el comportamiento de la corrosión y de las películas pasivas formadas en las superficies de los metales y las aleaciones, incluyendo la voltamperometría de barrido lineal (LSV) y la voltamperometría cíclica (CV). Como ejemplo, A. M. Taher aplicó estas y otras técnicas electroquímicas para estudiar el comportamiento electroquímico de una aleación comercial de cobre-níquel C70600 en agua de mar natural y en disoluciones salinas artificiales con diferente contenido de sulfato. Demostró que la presencia de sulfato afecta significativamente los procesos de corrosión y pasivación y que la metodología electroquímica, en comparación con los procedimientos de inmersiones convencionales, representan una forma eficiente de evaluar la corrosión, tanto en el laboratorio como en el campo en muy poco tiempo⁵⁸.

Una de las áreas más exploradas con esta técnica es la química ambiental para el análisis de iones metálicos tóxicos –e. g. plomo (Pb^{2+}), cadmio (Cd^{2+}) y mercurio (Hg^{2+})– y metaloides –e. g. arsénico (As^{3+})– en concentraciones trazas en matrices tan diversas que incluyen organismos vegetales y animales, suelos, sedimentos, agua potable y residual, agua de cuerpos naturales y gases, entre otros⁵⁹⁻⁶¹. Por ejemplo, Ademar Wong et al. emplearon el método de SWV de redisolución anódica con un electrodo de carbono vítreo modificado para la determinación simultánea de plomo y cadmio en muestras de agua tomadas de ríos⁶².

La voltamperometría como herramienta analítica permite la detección y cuantificación de una amplia gama de compuestos y contaminantes emergentes de gran relevancia en el sector agrícola, tales como plaguicidas, herbicidas y nutrientes presentes en los suelos, el agua y los materiales vegetales⁶³. Su alta sensibilidad y su notable rapidez en la obtención de resultados la convierten en un método muy atractivo para monitorear de manera eficiente la calidad de los recursos, optimizar los procesos de fertilización y controlar la presencia de contaminantes que puedan afectar los cultivos^{64,65}.

Chetan Chauhan en su artículo de revisión destaca el potencial de las técnicas voltamperométricas contemporáneas para la caracterización y cuantificación de una gran cantidad de plaguicidas en muestras ambientales. Aunque en el sector industrial las técnicas electroquímicas han sido menos exploradas que las espectroscópicas, las cromatográficas y

las electroforéticas, ofrecen soluciones sustentables para tareas específicas, incluyendo la caracterización cualitativa y cuantitativa de moléculas como tioureas, benzimidazoles, organofosforados, ditiocarbamatos, triazinas, carbamatos y organoclorados⁶⁶.

La capacidad de análisis in situ permite obtener resultados en tiempo real y tomar decisiones rápidas basadas en datos precisos y actualizados sobre el estado de los cultivos y su entorno⁶⁷. A medida que se siguen desarrollando nuevos sensores y mejorando la instrumentación, se espera que la voltamperometría desempeñe un papel cada vez más importante en la agricultura de precisión y en la promoción de prácticas agrícolas respetuosas con el medio ambiente.

El análisis de alimentos es de suma importancia para garantizar el control de calidad y la seguridad alimentaria de los consumidores. En esta extensa área se pueden encontrar aplicaciones voltamperométricas que incluyen estudios como la detección de compuestos alfa-dicarbonílicos en vinos y cervezas⁶⁸, la cuantificación de riboflavina en matrices complejas como huevos de pato, camarones, leche en polvo y miel⁶⁹, así como el análisis de vitamina B1 (tiamina) en el arroz⁷⁰. Tahereh Zabihpour *et al.* describen muy bien el uso de un sensor voltamperométrico basado en una pasta de carbono para la determinación de vainillina y triptófano en muestras de alimentos, tales como: café con leche, chocolate y galletas⁷¹.

En el campo del análisis químico farmacéutico, se acostumbra el uso de técnicas instrumentales –como las que se basan en las metodologías de separación– acopladas al análisis de espectrometría de masas; no obstante, la electroquímica se ha abierto paso en este tipo de determinaciones gracias a la simplicidad de los métodos, a la rapidez con que se obtienen los resultados, a los buenos parámetros de desempeño analítico y también a los precios, comparativamente más bajos, de los equipos e insumos⁷².

Se pueden mencionar, a modo de ejemplo, numerosas aplicaciones de sensores electroquímicos para el análisis de epinefrina como un analito clave en muestras farmacéuticas o clínicas⁷³, un sensor voltamperométrico para la detección de la hormona estriol en fármacos y orina⁷⁴ y la determinación de favipiravir empleado como un fármaco antiviral para el tratamiento del Covid-19⁷⁵. Por su parte, Selva Bilge *et al.* desarrollaron el primer método voltamperométrico para la detección de pazopanib (PZB), un ingrediente farmacológicamente activo que pertenece a la clase de inhibidores de la tirosina quinasa, a través de un electrodo de carbono vítreo modificado y un método de SWV de redisolución de adsorción⁷⁶.

En el análisis bioelectroquímico, la voltamperometría es una metodología fácil de usar para comparar los potenciales

redox de diferentes metaloproteínas y diferenciarlas de las no metaloproteínas. Saeed Rezaei-Zarchi *et al.* reportaron un electrodo de plata modificado con bromuro que cataliza las reacciones redox de metaloproteínas. La adición de diferentes proteínas como mioglobina, citocromo c y catalasa a la disolución de iones bromuro provocó un desplazamiento positivo del potencial del ion bromuro y la aparición de nuevos picos catódicos y anódicos a diferentes rangos de potencial. En el caso de la superóxido dismutasa, se observó un aumento lineal de la corriente del pico catódico de los iones bromuro al aumentar la concentración de la proteína⁷⁷.

Catrina G. Pheaney *et al.* emplearon un análisis electroquímico multiplexado por medio de CV para caracterizar las propiedades redox y el mecanismo de transferencia de electrones de la proteína endonucleasa III que contiene un clúster [4Fe-4S], cuando está unida al ADN. El estudio reveló dos posibles vías de reducción –transferencia de electrones mediada por el ADN o reducción directa por la superficie del electrodo– y se observó que los cambios de estabilidad y accesibilidad al disolvente cerca del clúster pueden modular el acoplamiento electrónico y las tasas de transferencia de electrones, lo cual demuestra la utilidad de esta técnica para estudiar las metaloproteínas reparadoras del ADN⁷⁸.

Muchos de los estudios relacionados con el uso de sensores voltamperométricos en determinaciones toxicológicas o forenses, van dirigidos hacia el análisis de componentes químicos en muestras biológicas –e. g. orina, saliva y suero– y muestras de materiales incautados como drogas ilícitas^{79,80}. Entre las investigaciones que se pueden mencionar en este campo está la determinación simultánea de p-metoxianfetamina (PMA) y metilendioximetanfetamina (MDMA) en pastillas conocidas como éxtasis⁸¹, el análisis voltamperométrico de muestras callejeras de cocaína adulteradas con codeína, paracetamol y cafeína⁸² y la construcción de sensores espectroelectroquímicos para el análisis de mefedrona y 4-metiletcatinona en muestras de orina y muestras de incautación⁸³.

Se ha reportado el desarrollo de un biosensor enzimático –citocromo c– construido a base de un electrodo serigrafiado de carbono modificado con nanotubos de carbono, para determinar fentanilo en muestras de orina a través de la técnica de CV de redisolución de adsorción⁸⁴.

La lista de estudios relacionados con los métodos voltamperométricos en la última década es extensa, interdisciplinaria y pone en evidencia un importante avance de la electroquímica, cuyas propiedades y características atraen la atención de quienes realizan investigación básica y aplicada^{85–87}. Los ejemplos de este apartado buscan ilustrar la aplicabilidad y la versatilidad analítica de la técnica electroquímica como una herramienta aliada para el análisis

químico en un contexto tanto de laboratorio como de campo.

CONCLUSIONES

La voltamperometría es una herramienta analítica versátil que puede aplicarse con diversas configuraciones electroquímicas que incluyen, desde condiciones experimentales para controlar el transporte de masa, hasta cómo se incrementa el potencial en función del tiempo para dar origen a las distintas técnicas electroquímicas. Todos los cambios y modificaciones posibles que se pueden hacer en los procesos electroquímicos voltamperométricos responden a la necesidad de adaptar la técnica a los requerimientos de los usuarios y de las muestras, así como a la mejora de los parámetros de desempeño de los métodos analíticos, tales como la sensibilidad, la precisión y el límite de detección. Los múltiples estudios interdisciplinarios que se basan en la voltamperometría evidencian un uso significativo y una aplicabilidad reconocida de la técnica electroquímica en muchos campos en los que se emplean los métodos de análisis químico.

AGRADECIMIENTOS

Les agradecemos a la Dra. Ana Lorena Alvarado Gámez, a la Dra. Miriam Barquero Quirós, al Dr. Roberto Urcuyo Solórzano y al Dr. Jean Sanabria Chinchilla por la revisión crítica del manuscrito.

REFERENCIAS

1. Nilsson, A.; Pettersson, L. G. M.; Nørskov, J. K. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*; 2008.
2. Sato, N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*; 1998.
3. Gary, C. D. *Química Analítica*, 6th ed.; McGraw Hill Companies: Mexico D.F., 2009.
4. Wilches, M.; Ruiz, L. F.; Hernández, M. *Bioingeniería VI: Fundamentos de Instrumentación Para La Química Clínica y Las Radiaciones Ionizantes*, 1st ed.; Antioquia, Universidad de Colombia, 2007.
5. Fernández Abedul, M. T. Chapter 1 - Dynamic Electroanalysis: An Overview. In *Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis*; Fernandez Abedul, M. T., Ed.; Elsevier, 2020; pp 1–10.
6. Ivaska, A.; Bobacka, J. Process Analysis | Electroanalytical Techniques. In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*; Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C., Eds.; Elsevier: Oxford, 2005; pp 309–316.
7. Pingarrón, J. M.; Labuda, J.; Barek, J.; Brett, C. M. A.; Camões, M. F.; Fojta, M.; Hibbert, D. B. Terminology of Electrochemical Methods of Analysis (IUPAC Recommendations 2019). *Pure and Applied Chemistry* **2020**, *92* (4), 641–694.
8. Hernández, P. R.; Galán, C. A.; Morales, A.; Alegret, S. Measuring System for Amperometric Chemical Sensors Using the Three-Electrode Technique for Field Application. *Journal of Applied Research and Technology* **2003**, *1* (02).
9. Segura, B.; Jiménez, N.; Giraldo, R. Prototipo de Potenciostato Con Aplicaciones En Procesos Electroquímicos. *Entre Ciencia e Ingeniería* **2016**, *10* (19), 61–69.
10. *Gamry Instruments*. Accessed 2024-07-10.

11. Pine Research Instrumentation, Inc. Accessed 2024-07-11.
12. BioLogic Science Instruments. *EC-Lab-Application Note 4 - The mystery of potentiostat stability explained*. Accessed 2024-07-11.
13. Metrohm. *Basic overview of the working principle of a potentiostat / galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup*. Accessed 2024-07-11.
14. Álvaro Angel, A.-A.; Rosa Liliana, T.-C. Sistema Multipotenciostato Basado En Instrumentación Virtual. *Ingeniería, Investigación y Tecnología* **2014**, *15* (3), 321–337.
15. Zoski, C. G.; Leddy, J.; Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Student Solutions Manual*; John Wiley, 2021.
16. León, C. *Química Electroanalítica: Polarografía, Voltamperometría y Amperometría*, 1st ed.; Editorial Universidad de Costa Rica: San José, CR, 2007.
17. Castellanos, P. R.; Criado, P. A. R. *Medio Ambiente, Calidad Ambiental*; Colección Aquilafuente; Ediciones Universidad de Salamanca, 2002.
18. Venton, B. J.; Discenza, D. J. *Electrochemistry for Bioanalysis. Electrochemistry for Bioanalysis* **2020**.
19. Shah, N.; Arain, M. B.; Soyak, M. *Historical Background: Milestones in the Field of Development of Analytical Instrumentation*; INC, 2020.
20. Roy, S.; Pandit, S. *Microbial Electrochemical System: Principles and Application*; Elsevier B.V., 2018.
21. Yamada, H.; Yoshii, K.; Asahi, M.; Chiku, M.; Kitazumi, Y. *Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals. Electrochemistry* **2022**, *90* (10), 102005–102005.
22. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). *Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*, 2.3.3.; 2014.
23. *Analytical Chemistry 2.1 (Harvey)* (accessed 2024-07-11).
24. Almagro, V. Cinética Electroquímica. *Anales de la Universidad de Murcia (Ciencias)* **1965**, *XXIII* (3–4).
25. Modestino, M. A.; Hashemi, S. M. H.; Haussener, S. Mass Transport Aspects of Electrochemical Solar-Hydrogen Generation. *Energy Environ Sci* **2016**, *9* (5), 1533–1551.
26. Wen, C. J.; Huggins, R. A. Thermodynamic and Mass Transport Properties of “LiIn.” *Mater Res Bull* **1980**, *15* (9), 1225–1234.
27. Houghton, R. W.; Kuhn, A. T. Mass-Transport Problems and Some Design Concepts of Electrochemical Reactors. *J Appl Electrochem* **1974**, *4* (3), 173–190.
28. Skoog, D. A.; West, D. M. *Análisis Instrumental*, 2nd ed.; McGraw-Hill, 1989.
29. Patzek, T. W. Fick’s Diffusion Experiments Revisited —Part I. *Advances in Historical Studies* **2014**, *03* (04), 194–206.
30. Oldham, K. B. Advances in Engineering Software Fractional Differential Equations in Electrochemistry j o t. *Advances in Engineering Software* **2010**, *41* (1), 9–12.
31. Pungor, E.; Fehér, Z.; Váradi, M.; Campbell, B. H. Hydrodynamic Voltammetry. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1980**, *9* (2), 97–165.
32. Fields, E.; Fields, S. E. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*; 2014.
33. Seeber, R.; Zanardi, C. The Inherent Coupling of Charge Transfer and Mass Transport Processes: The Curious Electrochemical Reversibility. *Chem Texts* **2016**.
34. Selman, J. R.; Tobias, C. W. Mass-Transfer Measurements by the Limiting-Current Technique; Drew, T. B., Coklet, G. R., Hoopes, J. W., Vermeulen, T., Eds.; Advances in Chemical Engineering; Academic Press, 1978; Vol. 10, pp 211–318.
35. Kurzweil, P. *Electrochemical Double-Layer Capacitors*; Elsevier B.V., 2015.
36. Pal, P. Chapter 4 - Physicochemical Treatment Technology. In *Industrial Water Treatment Process Technology*; Pal, P., Ed.; Butterworth-Heinemann, 2017; pp 145–171.
37. Zuman, P. Electrolysis with a Dropping Mercury Electrode: J. Heyrovský’s Contribution to Electrochemistry. *Crit Rev Anal Chem* **2001**, *31* (4), 281–289.
38. Harvey, D. *Instrumental Analysis*. DePauw University.
39. Bontempelli, G.; Dossi, N.; Toniolo, R. *Linear Sweep and Cyclic*; Elsevier Inc., 2016.
40. Batchelor-McAuley, C.; Li, D.; Compton, R. G. Mass-Transport-Corrected Transfer Coefficients: A Fully General Approach. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (18), 3844–3851.
41. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* **2018**, *95* (2), 197–206.
42. Bontempelli, G.; Dossi, N.; Toniolo, R. Voltammetry | Polarography. In *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*; Worsfold, P., Poole, C., Townshend, A., Miró, M., Eds.; Academic Press: Oxford, 2019; pp 218–229.
43. Westbroek, P. 2 - Electrochemical Methods. In *Analytical Electrochemistry in Textiles*; Westbroek, P., Prinotakis, G., Kiekens, P., Eds.; Woodhead Publishing Series in Textiles; Woodhead Publishing, 2005; pp 37–69.
44. Morris, J. L.; Faulkner, L. R. Normal Pulse Voltammetry in Electrochemically Poised Systems. *Anal Chem* **1977**, *49* (3), 489–494.
45. Harvey, D. *Analytical Chemistry*, 2.1.; Open textbook library; DePauw University, 2016.
46. Grabarczyk, M.; Wlazłowska, E.; Wawruch, A. Stripping Voltammetry with Nanomaterials-Based Electrode in the Environmental Analysis of Trace Concentrations of Tin. *ChemPhysChem* **2024**, *25* (2), 6–11.
47. Vardar Sezgin, H.; Gökçel, H. I.; Dilgin, Y. Adsorptive Anodic Stripping Voltammetric Determination of Antimony(III) on a Glassy Carbon Electrode Using Rivastigmine as a New Chemical Receptor. *Sens Actuators B Chem* **2015**, *209*, 686–694.
48. van den Berg, C. M. G.; Jacinto, G. S. The Determination of Platinum in Sea Water by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal Chim Acta* **1988**, *211*, 129–139.
49. Ariño, C.; Banks, C. E.; Bobrowski, A.; Crapnell, R. D.; Economou, A.; Królicka, A.; Pérez-Ràfols, C.; Soulis, D.; Wang, J. Electrochemical Stripping Analysis. *Nature Reviews Methods Primers* **2022**, *2* (1), 63.
50. García-Miranda Ferrari, A.; Rowley-Neale, S. J.; Banks, C. E. Screen-Printed Electrodes: Transitioning the Laboratory in-to-the Field. *Talanta Open* **2021**, *3* (January).
51. Taleat, Z.; Khoshroo, A.; Mazloum-Ardakani, M. Screen-Printed Electrodes for Biosensing: A Review (2008–2013). *Microchimica Acta* **2014**, *181* (9–10), 865–891.
52. Applications of the Voltammetry. IntechOpen: Rijeka 2017.
53. Gulaboski, R.; Mirceski, V. Application of Voltammetry in Biomedicine - Recent Achievements in Enzymatic Voltammetry. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2020**, *39* (2), 153–166.
54. Alston, F.; Okorie, O. Inorganic Compounds. *Occupational Exposures* **2023**, 93–118.
55. Ortenero, J. R.; Dugos, N. P.; Soriano, A. N.; Borres, E. M. T.; Sing, A. M. J. T.; Pararuan, M. D. A.; Tined, E. L. R. A Review on the Application of Voltammetry in the Determination of Various Substances in Fruit Juices. *Applied Science and Engineering Progress* **2023**, *16* (1), 1–13.
56. Alvarado-Gómez, A. L.; Alonso-Lomillo, M. A.; Domínguez-Renedo, O.; Arcos-Martínez, M. J. A Disposable Alkaline Phosphatase-Based Biosensor for Vanadium Chronoamperometric Determination. *Sensors (Switzerland)* **2014**, *14* (2), 3756–3767.
57. Ding, W.; Bonk, A.; Gussone, J.; Bauer, T. Cyclic Voltammetry for Monitoring Corrosive Impurities in Molten Chlorides for Thermal Energy Storage. In *Energy Procedia*; Elsevier Ltd, 2017; Vol. 135, pp 82–91.
58. Taher, A. M. Evaluating Corrosion and Passivation by Using

- Electrochemical Techniques. *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research* **2018**, *7* (2), 131–135.
59. Kokkinos, C.; Economou, A. Recent Advances in Voltammetric, Amperometric and Ion-Selective (Bio)Sensors Fabricated by Microengineering Manufacturing Approaches. *Curr Opin Electrochem* **2020**.
 60. Han, H.; Pan, D. Voltammetric Methods for Speciation Analysis of Trace Metals in Natural Waters. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2021**, *29*, e00119.
 61. Holmes, J.; Pathirathna, P.; Hashemi, P. Novel Frontiers in Voltammetric Trace Metal Analysis: Towards Real Time, on-Site, in Situ Measurements. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *111*, 206–219.
 62. Wong, A.; A. Ferreira, P.; Santos, A. M.; Cincotto, F. H.; Silva, R. A. B.; Sotomayor, M. D. P. T. A New Electrochemical Sensor Based on Eco-Friendly Chemistry for the Simultaneous Determination of Toxic Trace Elements. *Microchemical Journal* **2020**, *158*, 105292.
 63. Barbosa, P. F. P.; Vieira, E. G.; Cumba, L. R.; Paim, L. L.; Nakamura, A. P. R.; Andrade, R. D. A.; do Carmo, D. R. Voltammetric Techniques for Pesticides and Herbicides Detection- an Overview. *Int J Electrochem Sci* **2019**, *14* (4), 3418–3433.
 64. Köksoy, B.; Akyüz, D.; Şenocak, A.; Durmuş, M.; Demirbas, E. Sensitive, Simple and Fast Voltammetric Determination of Pesticides in Juice Samples by Novel BODIPY-Phthalocyanine-SWCNT Hybrid Platform. *Food and Chemical Toxicology* **2021**, *147*.
 65. Orlović-Leko, P.; Vidović, K.; Plavšić, M.; Ciglencečki, I.; Šimunić, I.; Minkina, T. Voltammetry as a Tool for Rough and Rapid Characterization of Dissolved Organic Matter in the Drainage Water of Hydroameliorated Agricultural Areas in Croatia. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, *20* (11), 3097–3105.
 66. Chauhan, C. Contemporary Voltammetric Techniques and Its Application to Pesticide Analysis: A Review. *Mater Today Proc* **2020**, *37* (Part 2), 3231–3240.
 67. March, G.; Nguyen, T. D.; Piro, B. Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis. *Biosensors (Basel)* **2015**, *5* (2), 241–275.
 68. Chatterjee, S.; Chen, A. Voltammetric Detection of the α -Dicarbonyl Compound: Methylglyoxal as a Flavoring Agent in Wine and Beer. *Anal Chim Acta* **2012**, *751*, 66–70.
 69. Zhang, L.; Liu, X.; Luo, L.; Hu, C.; Fu, J.; Chang, X.; Gan, T. A High-Performance Voltammetric Methodology for the Ultra-Sensitive Detection of Riboflavin in Food Matrices Based on Graphene Oxide-Covered Hollow MnO₂ Spheres. *Food Chem* **2021**, *352*, 129368.
 70. Wahyuni, W. T.; Putra, B. R.; Marken, F. Voltammetric Detection of Vitamin B1 (Thiamine) in Neutral Solution at a Glassy Carbon Electrode via in Situ PH Modulation. *Analyst* **2020**, *145* (5), 1903–1909.
 71. Zabihpour, T.; Shahidi, S.-A.; Karimi-Maleh, H.; Ghorbani-HasanSaraei, A. Voltammetric Food Analytical Sensor for Determining Vanillin Based on Amplified NiFe₂O₄ Nanoparticle/Ionic Liquid Sensor. *Journal of Food Measurement and Characterization* **2020**, *14* (2), 1039–1045.
 72. David, I. G.; Buleandra, M.; Popa, D. E.; Cheregi, M. C.; David, V.; Iorgulescu, E. E.; Tartareanu, G. O. Recent Developments in Voltammetric Analysis of Pharmaceuticals Using Disposable Pencil Graphite Electrodes. *Processes* **2022**, *10* (3).
 73. Beitollahi, H.; Safaei, M.; Tajik, S. Voltammetric and Amperometric Sensors for Determination of Epinephrine: A Short Review (2013-2017): Original Scientific Paper. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* **2018**, *9* (1), 27–43.
 74. Gomes, E. S.; Leite, F. R. F.; Ferraz, B. R. L.; Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R. Voltammetric Sensor Based on Cobalt-Poly(Methionine)-Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Estriol Hormone in Pharmaceuticals and Urine. *J Pharm Anal* **2019**, *9* (5), 347–357.
 75. Erşan, T.; Dilgin, D. G.; Kumrulu, E.; Kumrulu, U.; Dilgin, Y. Voltammetric Determination of Favipiravir Used as an Antiviral Drug for the Treatment of Covid-19 at Pencil Graphite Electrode. *Electroanalysis* **2023**, *35* (4), e202200295.
 76. Bilge, S.; Dogan-Topal, B.; Atici, E. B.; Sinağ, A.; Ozkan, S. A. Rod-like CuO Nanoparticles/Waste Masks Carbon Modified Glassy Carbon Electrode as a Voltammetric Nanosensor for the Sensitive Determination of Anti-Cancer Drug Pazopanib in Biological and Pharmaceutical Samples. *Sens Actuators B Chem* **2021**, *343*, 130109.
 77. Rezaei-Zarchi, S.; Saboury, A. A.; Norouzi, P.; Hong, J.; Barzegar, A.; Ganjali, M. R.; Ghourchian, H.; Moosavi-Movahedi, A. A.; Javed, A.; Rostami, A. A. Electrochemical Recognition of Metalloproteins by Bromide-Modified Silver Electrode - A New Method. *Int. J. Mol. Sci* **2007**, *8*, 723–735.
 78. Pheeny, C. G.; Arnold, A. R.; Grodick, M. A.; Barton, J. K. Multiplexed Electrochemistry of DNA-Bound Metalloproteins. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (32), 11869–11878.
 79. Shaw, L.; Dennany, L. Applications of Electrochemical Sensors: Forensic Drug Analysis. *Curr Opin Electrochem* **2017**, *3* (1), 23–28.
 80. González-Hernández, J. Drogas Emergentes: Detección Mediante Sensores Electroquímicos. *Revista Colombiana de Química* **2024**, *25*–41.
 81. Cumba, L. R.; Smith, J. P.; Zuway, K. Y.; Sutcliffe, O. B.; Do Carmo, D. R.; Banks, C. E. Forensic Electrochemistry: Simultaneous Voltammetric Detection of MDMA and Its Fatal Counterpart “Dr Death” (PMA). *Analytical Methods* **2016**, *8* (1), 142–152.
 82. Asturias-Arribas, L.; Alonso-Lomillo, M. A.; Domínguez-Renedo, O.; Arcos-Martínez, M. J. Sensitive and Selective Cocaine Electrochemical Detection Using Disposable Sensors. *Anal Chim Acta* **2014**, *834* (1), 30–36.
 83. González-Hernández, J.; Ott, C. E.; Arcos-Martínez, M. J.; Colina, Á.; Heras, A.; Alvarado-Gómez, A. L.; Urcuyo, R.; Arroyo-Mora, L. E. Rapid Determination of the Legal Highs 4-MMC and 4-MEC by Spectroelectrochemistry: Simultaneous Cyclic Voltammetry and In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Sensors*. **2022**.
 84. González-Hernández, J.; Alvarado-Moya, G.; Alvarado-Gómez, A. L.; Urcuyo, R.; Arcos-Martínez, M. J. Electrochemical Biosensor for Quantitative Determination of Fentanyl Based on Immobilized Cytochrome c on Multi - Walled Carbon Nanotubes Modified Screen - Printed Carbon Electrodes. *Microchimica Acta* **2022**, *189* (12), 1–12.
 85. Batchelor-Mcauley, C.; Kätelhön, E.; Barnes, E. O.; Compton, R. G.; Laborda, E.; Molina, A. Recent Advances in Voltammetry. *ChemistryOpen* **2015**, *4* (3), 224–260.
 86. Bond, A. M.; Zhang, J.; Gundry, L.; Kennedy, G. F. Opportunities and Challenges in Applying Machine Learning to Voltammetric Mechanistic Studies. *Curr Opin Electrochem* **2022**, *34*, 101009.
 87. Bond, A. M. Past, Present and Future Contributions of Microelectrodes to Analytical Studies Employing Voltammetric Detection. *A Review. Analyst* **1994**, *119* (11), 1–21.

BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

Fields, E.; Fields, S. E. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*; **2014**.

Seeber, R.; Zanardi, C. *The Inherent Coupling of Charge Transfer and Mass Transport Processes: The Curious Electrochemical Reversibility*. *Chem Texts* **2016**.