

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Y

TERMODINÁMICA APLICADA



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

---

CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO GAMMA-HIDROXIBUTÍRICO  
SOBRE SUPERFICIES DE PLATINO

---

Tesis Doctoral

Rebeca Jiménez Pérez

Córdoba, 2017

TITULO: *CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO GAMMA-HIDROXIBUTÍRICO  
SOBRE SUPERFICIES DE PLATINO*

AUTOR: *Rebeca Jiménez Pérez*

---

© Edita: UCOPress. 2017  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---



Trabajo presentado para optar al Grado de Doctor en Química



Fdo.: Rebeca Jiménez Pérez  
Licenciada en Ciencias Químicas

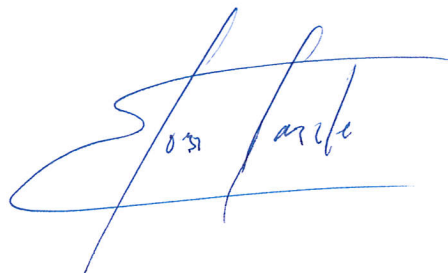
Título de Tesis:

CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO GAMMA-HIDROXIBUTÍRICO SOBRE  
SUPERFICIES DE PLATINO

Los directores del trabajo:



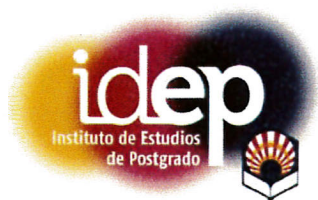
Fdo.: José Manuel Sevilla Suárez de Urbina  
Profesor Titular del Departamento de  
Química Física y  
Termodinámica Aplicada  
Universidad de Córdoba



Fdo.: José González Rodríguez  
Reader in Analytical Chemistry  
School Of Chemistry  
University of Lincoln







**TÍTULO DE LA TESIS:** CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO GAMMA-HIDROXIBUTÍRICO  
SOBRE SUPERFICIES DE PLATINO

**DOCTORANDO:** Rebeca Jiménez Pérez

**INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS**

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

La Tesis doctoral de Doña Rebeca Jiménez Pérez, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba y en los laboratorios Joseph Banks de la School of Life Sciences de la Universidad de Lincoln (UK). La evolución y desarrollo de la tesis han sido los adecuados en el cumplimiento de los Planes de Formación e Investigación. El estudio de la electrocatálisis de GHB sobre electrodos de platino es complejo y ha necesitado un esfuerzo importante. La parte realizada en la Universidad de Lincoln abarcó los estudios de espectroelectroquímica (Raman). La investigación ha sido publicada en las mejores revistas de la especialidad: Electrochimica Acta (2), Journal of Electroanalytical Chemistry (1) e International Journal of Electrochemical Science (1), y presentada en congresos nacionales e internacionales (6, GE de la RSEQ). El conjunto de la labor científica desarrollada, ha sido valorada de forma muy positiva en foros científicos nacionales y extranjeros.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 15 de Enero de 2017

Firma de los directores

Fdo.: José Manuel Sevilla Suárez de Urbina

Fdo.: José González Rodríguez



Mediante la defensa de esta memoria se pretende optar a la mención de “Doctorado Internacional”, habida cuenta que el doctorando reúne los requisitos exigidos para tal mención.

1. Se cuenta con informes favorables de dos doctores expertos, con experiencia investigadora acreditada, pertenecientes a alguna institución de educación superior o instituto de investigación fuera de España.

2. En el Tribunal, que ha de evaluar la Tesis, existe un miembro de una institución de educación superior o centro de investigación de un país distinto al nuestro.

3. Parte de la redacción y defensa de esta Memoria se realizará en una de las lenguas habituales para la comunicación científica y distinta a cualquiera de las lenguas oficiales en España.

4. El doctorando ha realizado dos estancias de investigación en la School Of Life Sciences de la University Of Lincoln (Lincoln, England), de más de tres meses cada una, siendo una de ellas gracias a la concesión de una ayuda para la movilidad con objeto de obtener el Doctorado con Mención Internacional, concedida por la Universidad de Córdoba.



La investigación realizada en la presente Memoria, forma parte de la programación plurianual de actividades del Grupo de Investigación FQM-111 de la Universidad de Córdoba, para la cual ha recibido financiación a través de:

- El apoyo financiero de la Junta de Andalucía a los Grupos de investigación.
- El apoyo financiero de la Junta de Andalucía al proyecto P10-FQM-6408.
- El apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad, proyectos CTQ 2010-16137 y CTQ 2014-60227R.
- El apoyo financiero de la Universidad de Córdoba en el marco de las Ayudas “Plan Propio de Investigación de la Universidad de Córdoba”
- Por otra parte, Doña Rebeca Jiménez Pérez ha recibido financiación de la Universidad de Lincoln para la realización de la investigación.



# ÍNDICE







## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. La sustancia química Ácido Gamma-Hidroxibutírico .....	3
1.2. Antecedentes de las reacciones de oxidación de alcoholes con electrodos metálicos .....	4
1.3. Electrooxidación sobre superficies Pt-NPs .....	8
2. OBJETO DE ESTE TRABAJO .....	8
3. BIBLIOGRAFÍA.....	10
<b>CAPÍTULO 2: ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL ÁCIDO GAMMA- HIDROXIBUTÍRICO (GHB) EN UN ELECTRODO DE PLATINO EN MEDIO ÁCIDO.....</b>	<b>15</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	17
2. EXPERIMENTAL .....	18
2.1. Reactivos y disoluciones.....	18
2.2. Espectroscopía UV-visible.....	19
2.3. Estabilidad de GHB en medio ácido .....	20
2.4. Determinación del pKa de GHB .....	20
2.5. Medidas electroquímicas. Instrumentación .....	21
2.6. Tratamiento de datos.....	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	24

3.1. Equilibrios de GHB en medio ácido .....	24
3.2. Voltametría Cíclica. Comportamiento General .....	28
3.3. Influencia del pH.....	34
3.4. Estudio con la velocidad de barrido.....	36
3.5. Efecto de la concentración de GHB.....	39
3.6. Cronoamperometría .....	42
3.6.1. Comportamiento a altos potenciales .....	42
3.6.2. Comportamiento a bajos potenciales .....	49
3.6.3. Corriente estacionaria. Estudio con la concentración .....	54
3.7. Esquema general de la electrooxidación de GHB en un electrodo de platino en medio ácido .....	56
3.7.1. Estudio de los residuos .....	56
3.7.2. Mecanismo de oxidación de GHB .....	58
3.8. Dependencia de la temperatura de la electrooxidación de GHB .....	61
3.8.1. Voltametría cíclica .....	62
3.8.2. Cronoamperometría .....	64
3.9. Estudio mediante espectroscopía de impedancia electroquímica .....	66
3.9.1 Elementos del circuito equivalente .....	69
3.9.1.1. Resistencia de la disolución y elemento de fase constante.....	69
3.9.1.2. Impedancia por la difusión.....	70

3.9.1.3. Inductancia y $R_o$ .....	71
3.9.1.4. Resistencia de transferencia de carga. Energía de activación.....	72
3.9.2. Estudio con Electrodo de Disco Rotatorio.....	73
3.9.3. Medidas de impedancia-AC a altas concentraciones.....	75
3.10. Intermedios de reacción .....	77
4. CONCLUSIONES.....	80
5. BIBLIOGRAFÍA.....	82
ANEXO I.....	85
<b>CAPÍTULO 3. ESTUDIO DE LA ELECTROOXIDACIÓN DE GHB SOBRE UN ELECTRODO DE PLATINO MEDIANTE ESPECTRO-ELECTROQUÍMICA IN SITU SERS (SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING) .....</b>	<b>89</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	91
2. EXPERIMENTAL .....	93
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	99
3.1. Electroquímica de GHB. In Situ SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).....	99
3.2. Intermedios de reacción. Electroquímica Raman In situ .....	104
3.3. Estudio comparativo del ácido $\gamma$ -hidroxibutírico (GHB) y otros compuestos derivados mediante electroquímica raman (SERS) sobre una superficie de platino .....	108
3.3.1. Voltametría Cíclica .....	109

3.3.2. In Situ SERS de GHB .....	110
3.3.3. In situ SERS de 1-butanol.....	114
3.3.4. In situ SERS de ácido butírico, ácido succínico y GBL .....	119
4. CONCLUSIONES.....	126
5. BIBLIOGRAFÍA.....	128

**CAPÍTULO 4. ELECTROOXIDATION OF GHB ON PLATINUM NANOPARTICLES SURFACE. A STUDY IN THE PRESENCE OF ETHANOL.....131**

1. INTRODUCTION.....	133
2. EXPERIMENTAL .....	136
2.1. Reactant and synthesis of NPs-PVA .....	136
2.2. Working electrodes .....	137
2.3. Electrochemical Instrumentation .....	138
2.4. Measurements of open circuit potential (OCP) .....	138
2.5. TEM microscopy instrumentation .....	139
2.6. UV-Vis spectroscopy instrumentation.....	139
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	140
3.1. Cyclic voltammetry. Working electrode: PtNPs-PVA surface.....	140
3.2. Cyclic voltammetry of GHB and Ethanol.....	142
3.3. Study with the alcohol concentration .....	144

3.4. Effect of the application of a pre-electrolysis potential .....	148
3.5 Study with the scan rate .....	152
3.5.1. Concentration 100 mM .....	152
3.5.2. Concentration 25 mM .....	154
3.6. Chronoamperometry .....	156
3.7. Electrochemical behaviour of GHB-Ethanol mixtures .....	159
3.7.1. Pt-NPs-PVA surface electrode .....	159
3.7.2 Electrochemical behaviour of GHB-ethanol mixtures on Pt-NPs-PVA surface electrode applying a pre-electrolysis potential ..	167
3.7.3. Polycrystalline electrode .....	170
3.7.4. Electrochemical behaviour of GHB-Ethanol mixtures on platinum polycrystalline electrode applying a pre-electrolysis potential .....	171
3.8. A first inspection in real samples on Pt-NPs-PVA .....	173
4. CONCLUSIONS .....	178
5. BIBLIOGRAPHY .....	180
ANNEX I .....	184
<b><u>ANEXO FINAL</u></b>	
ARTÍCULOS Y COMUNICACIONES A CONGRESOS .....	189



# CAPÍTULO 1

---

---

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS





## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. La sustancia química Ácido Gamma-Hidroxibutírico.

Ácido Gamma-Hidroxibutírico (GHB) es una molécula sencilla con una cadena de cuatro carbonos y dos grupos funcionales en los extremos: un grupo hidroxilo y un ácido carboxílico. La simplicidad química de la molécula contrasta con la complejidad de su actividad fisiológica, las dificultades para detectarla en el cuerpo y la escasa literatura existente para explicar su comportamiento desde un punto de vista electroquímico.

GHB puede encontrarse en el cuerpo de forma natural en concentraciones variables, y en la orina con valores entre 1.46 mg/L [1] y 6.63 mg/L [2]. También puede estar presente en las bebidas alcohólicas y otros alimentos en pequeñas cantidades [3] y se ha convertido en una sustancia tristemente famosa porque se utiliza con frecuencia como droga de abuso en los clubes y pubs [4]. Usado en baja concentración (30-100 mg/L, 0.288 mM-0.980 mM), este fármaco produce euforia y falta de inhibición [5], pero si la concentración excede los 500 mg/L (4.9 mM) produce amnesia, somnolencia, deterioro visual y pérdida del conocimiento [6] e incluso la muerte en los casos más críticos (más de 500 mg/L).

GHB tiene una vida media de alrededor de 20-53 min, lo que parece aumentar a mayor concentración de GHB [7]. Esto significa que tras 3-9 horas (10 half-life) sólo permanece el 0.097% de concentración de la droga originalmente ingerida. Esta estrecha ventana para el análisis y las pequeñas cantidades existentes en el cuerpo de forma natural hace difícil una identificación positiva como para documentar cualquier posible ataque si no es analizado dentro de las primeras 8 horas tras la administración.

La forma más efectiva para detectar GHB en fluidos biológicos (sangre, plasma u orina) es por medio de cromatografía de gases-espectrometría de masas con [8] o sin derivatización [9] o utilizando cromatografía líquida-espectrometría de masas [10]. Todos estos métodos son sensibles y tienen suficiente potencial analítico para detectar la droga y sus metabolitos, aunque son caros de comprar y poner en marcha y, además no son portables. Recientemente, se ha publicado un método de detección no invasiva de pacientes intoxicados por GHB [11]. Parecen necesarios nuevos métodos sencillos y portátiles para detectar GHB in situ y lo más rápido posible. En este sentido, el único método cualitativo previamente publicado que se encuentra en la literatura y que cumple estos requisitos se basa en pruebas microcristalinas simples y rápidas [12].

## **1.2. Antecedentes de las reacciones de oxidación de alcoholes con electrodos metálicos.**

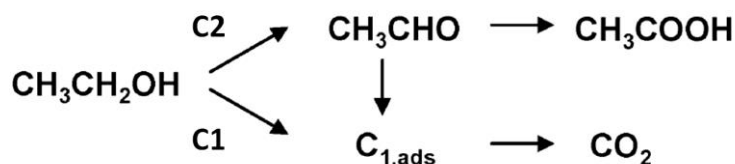
La oxidación de alcoholes en electrodos metálicos ha sido estudiada en los últimos años especialmente motivada por la necesidad de alternativas energéticas a los combustibles fósiles. En este sentido, la oxidación del etanol sobre electrodos de platino merece una mención especial porque esta molécula combina algunas características atractivas para su uso en la conversión de energía química en energía eléctrica a bajas temperaturas [13]. En primer lugar porque su toxicidad es relativamente baja y también porque se producen en grandes cantidades como biocombustible de la fermentación de la biomasa. Además, el etanol puede servir como un compuesto modelo porque, junto con el acetaldehído, es la molécula orgánica oxigenada más pequeña que contiene el enlace carbono-carbono cuya ruptura es necesaria para la oxidación completa. Además, es conocida la alta actividad catalítica de Pt sobre la reactividad redox de sustancias orgánicas. Aunque la oxidación del etanol en dióxido de carbono

es un proceso termodinámicamente favorecido (el potencial es 0.08 V frente a RHE), la eficacia de esta reacción está fuertemente limitada por la formación parcial de productos de oxidación en los que el enlace C-C está intacto y por la formación de intermedios que permanecen fuertemente adsorbidos a la superficie del electrodo. Específicamente para etanol, se obtienen acetaldehído y ácido acético [14-16] como productos de reacción.

Por otra parte, hay evidencia contrastada por los estudios FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) [17-22], SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) [23, 24] y DEMS (differential electrochemical mass spectrometry) [25-27], entre otros, de la presencia de monóxido de carbono adsorbido como fuente primaria de intoxicación del electrodo en la oxidación de etanol y otros alcoholes. De forma similar, se ha sugerido y observado la presencia de grupos adsorbidos  $(CH_x)_n$  del resto de la molécula [13, 18, 22, 26-29]. En cualquier caso, el conocimiento de la presencia de intermedios en la superficie del electrodo ha sido y es actualmente una fuente de investigación porque, junto con otros derivados de la superficie de platino como PtOH [30-32], pueden ser utilizados en ciertas condiciones experimentales para promover la catálisis heterogénea y generar productos de degradación con valor añadido, o bien para mejorar la eficiencia de la electrooxidación.

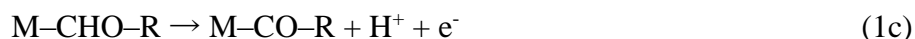
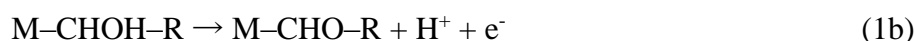
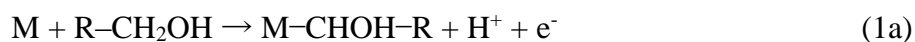
En resumen, podemos indicar que existen tres problemas principales en el uso del etanol como combustible: (i) Para concentraciones que serían razonables en la producción de energía, la oxidación del etanol a  $CO_2$  tiene una contribución menor. La ruta principal en el mecanismo, llamada C2, produce la conversión de etanol en acetaldehído y ácido acético. (ii) La ruta denominada C1, para la cual el etanol se convierte principalmente en  $CO_2$ , es un proceso con etapas complejas. Esta ruta, además, implica la adsorción de residuos de CO y  $CH_x$ . (iii) Finalmente, la velocidad de reacción global para la electrooxidación del

etanol en un electrodo de platino, a pesar de ser el más eficiente para estos procesos, se considera demasiado lenta para usos prácticos. El segundo problema indicado, ligado a la oxidación por la ruta C1, es el más importante. Ambas rutas de la electrooxidación del etanol se muestran en el esquema 1 [33].



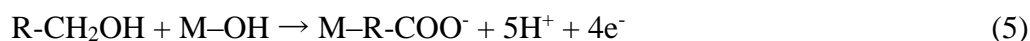
**Esquema 1.** Mecanismo general de electrooxidación del etanol en electrodo de platino.

Numerosos alcoholes y derivados, especialmente de bajo peso molecular, han sido estudiados por oxidación electroquímica directa para establecer también su uso como biocombustible: metanol, ácido fórmico, éter dimetílico, etilenglicol, etc. [17, 18, 27, 29, 30, 34-41]. Es posible añadir algún aspecto complementario al mecanismo de oxidación de los alcoholes. Así, la oxidación completa de un alcohol de dos o más átomos de carbono a  $\text{CO}_2$  requiere, como se ha indicado anteriormente, la ruptura del enlace C-C, que sigue siendo un reto importante en la electrocatálisis de alcoholes. La clave es encontrar un ánodo que sea un catalizador eficaz y pueda proporcionar cada uno de los siguientes procesos: deshidrogenación (Ecs (1a) - (1c)), ruptura del enlace C-C (Ec (2)), activación del agua (Ec (3)) a bajo potencial de electrodo y una posterior oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (Ec. (4)) como se sugiere y se resume en el siguiente esquema de conversión de alcoholes en  $\text{CO}_2$ .



Aunque el Pt es el catalizador más conocido por la adsorción disociativa de pequeñas moléculas orgánicas, tiene una capacidad limitada que se relaciona con las desventajas antes mencionadas: la ruptura del enlace C-C y también su vulnerabilidad al envenenamiento de la superficie por especies adsorbidas fuertemente como CO. Estos hechos dificultan la cinética del proceso de electrooxidación especialmente a bajas temperaturas. En este sentido, hay muchos estudios relacionados con la modificación del electrodo con otros metales que promueven la eficiencia del proceso oxidativo [13, 31, 32].

Los alcoholes primarios también pueden reaccionar directamente con la especie hidroxilo adsorbida para producir el carboxilato a través de una ruta tetraelectrónica.



Esta reacción, que puede ser un grave inconveniente en el uso de alcoholes como combustibles, tiene interés por el alto rendimiento en la producción de ácidos orgánicos de valor añadido [42, 43].

Este tipo de aspectos mecanísticos que han sido estudiados en etanol y otros alcoholes, son de interés para hacer frente al estudio de la electrooxidación de la GHB sobre electrodos de platino, y se considera como un punto de partida para

encontrar la metodología que haga posible la rápida detección de este hidroxidácido.

### **1.3. Electrooxidación sobre superficies Pt-NPs**

Actualmente se conocen muchas aplicaciones electroquímicas de reacciones catalizadas sobre nanoestructuras que contienen platino, entre las que se encuentran: oxidación de monóxido de carbono, pilas de combustible de hidrógeno, pilas de combustible de metanol, oxidación electroquímica de etanol, oxidación electroquímica de ácido fórmico, depleción de oxígeno, detección de glucosa etc., entre otros [44]. Recientemente, se han realizado estudios de la oxidación del etanol y otras pequeñas moléculas sobre superficies de nanopartículas de platino sintetizadas por métodos coloidales donde se encontró mayor eficiencia electrocatalítica [45-47].

De esta manera, se ha investigado la electrooxidación de GHB sobre un electrodo de trabajo que contiene una superficie dopada con nanopartículas de platino (Pt-NPs) obtenida a partir de suspensiones coloidales de alcohol polivinílico (PVA-Pt-NPs) para aumentar la eficiencia electrocatalítica. Pretendemos obtener un sensor electroquímico para la determinación de GHB.

## **2. OBJETO DE ESTE TRABAJO.**

GHB es un producto químico de gran interés desde el punto de vista médico, farmacológico y toxicológico. Esto se debe a su presencia en el cuerpo y su uso como droga recreativa. Por otra parte, debido a la estructura de la molécula, su potencial como combustible puede ser considerado como el de otros alcoholes alifáticos que se postulan como una alternativa a los combustibles fósiles.

Platino es conocido como un metal que tiene excelentes propiedades catalíticas y se utiliza ampliamente en la electrocatálisis. En particular, se ha descrito su alta actividad catalítica en la electrooxidación de alcoholes.

En este contexto, en este trabajo de tesis doctoral, se estudia la electrooxidación de la GHB en superficies de platino enfocando un doble objetivo.

Por un lado, conocer el mecanismo de la reacción electroquímica en detalle. Para ello, el estudio se lleva a cabo utilizando técnicas electroquímicas clásicas: voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia. Además, se estudia el proceso por espectroelectroquímica in situ Raman-SERS que permite conocer aspectos a nivel superficial sobre los intermedios de reacción, la coadsorción de moléculas que participan en la catálisis y la evolución con el potencial aplicado y el estado de oxidación de la superficie de platino.

Por otra parte, mediante la construcción de un sensor con platino nanoestructurado es posible aumentar la eficiencia electrocatalítica y hacer una contribución inicial a la determinación electroanalítica de GHB en presencia de etanol.

Los contenidos de esta tesis doctoral forman parte de una línea de trabajo del grupo de investigación PAIDI FQM-111 del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba en colaboración con el Profesor Dr. José González Rodríguez de la Facultad de Ciencias de la Vida de la Universidad de Lincoln (UK) sobre el estudio electroquímico de moléculas de interés biológico y toxicología forense.



### 3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C.E. Crookes, M.C. Faulds, A.R.W. Forrest, J.H. Galloway, *J. Anal. Toxicol.*, 28 (2004) 644-649.
- [2] K.A. Sporer, R.L. Chin, J.E. Dyer, R. Lamb, *Ann. Emerg. Med.*, 42 (2003) 3-8.
- [3] W. Andrew, W. Rosen, *Depressants. From Chocolate to Morphine* (2nd ed.), Houghton Mifflin Company, Boston/New York, p. 77, 1993.
- [4] P.M. Gahlinger, *Am. Fam. Physician.*, 69 (2004) 2619-2626.
- [5] M.A. ElSohly, S.J. Salamone, *J. Anal. Toxicol.*, 23 (1999) 141-146.
- [6] S. Jickells, A. Negrusz (Eds.), A. C. Moffat, M. D. Osselton, B. Widdop (C. Eds.), *Clarke's Analytical Forensic Toxicology*, Pharmaceutical Press 2008.
- [7] P. Palatini, L. Tedeschi, G. Frison, R. Padrini, R. Zordan, R. Orlando, L. Gallimberti, G.L. Gessa, S.D. Ferrara, *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, 45 (1993) 353-356.
- [8] M.P. Elie, M.G. Baron, J.W. Birkett, *Analyst.*, 137 (2012) 255-262.
- [9] D. Richard, B. Ling, N. Authier, Th.W. Faict, A. Eschalier, F. Coudoré, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 1354-1360.
- [10] M. Wood, M. Laloup, N. Samyn, M.R. Morris, E.A. De Bruijn, R.A. Maes, M.S. Young, V. Maes, G. De Boeck, *J. Chrom. A*, 1056 (2004) 83-90.
- [11] L. Criado-García, D.M. Ruszkiewicz, G.A. Eiceman, C.L.P. Thomas, *J. Breath Res.*, 10 (2016) 017101.

- [12] M.P. Elie, M.G. Baron, J.W. Birkett, *J. Forensic Sci.*, 53 (2008) 147-150.
- [13] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Leger, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 799-809.
- [14] S.C. Chang, L.W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 6013–6021.
- [15] G.A. Camara, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 578 (2005) 315–321.
- [16] M.J.S. Farias, G.A. Camara, A.A. Tanaka, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 600 (2007) 236-242.
- [17] V. del Colle, A. Berna, G. Tremiliosi, E. Herrero, J.M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 3766–3773.
- [18] J. Shin, W.J. Tornquist, C. Korzeniewski, C.S. Hoaglund, *Surf. Sci.*, 364 (1996) 122-130.
- [19] X.H. Xia, H.D. Liess, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 437 (1997) 233–240.
- [20] J.L. Rodriguez, E. Pastor, X.H. Xia, T. Iwasita, *Langmuir*, 16 (2000) 5479–5486.
- [21] M. Farias, G.A. Camara, A.A. Tanaka, *J. Solid State Electrochem.*, 11 (2007) 1465-1469.
- [22] Q. Wang, G.Q. Sun, L.H. Jiang, Q. Xin, S.G. Sun, Y.X. Jiang, S.P. Chen, Z. Jusys, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 2686–2696.
- [23] Z.Q. Tian, B. Ren, D.Y. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 9463–9483.

- [24] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleyn, V. Rosca, M.T.M. Koper, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 19080–19087.
- [25] U. Schmiemann, U. Muller, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 99–107.
- [26] J. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E. Pastor, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2008) 517–522.
- [27] S.C.S. Lai, M.T.M. Koper, *Faraday Discuss.*, 140 (2008) 399–416.
- [28] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 531–537.
- [29] J.F.E. Gootzen, W. Visscher, J.A.R. vanVeen, *Langmuir*, 12 (1996) 5076–5082.
- [30] M.H. Shao, R.R. Adzic, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2415-2422.
- [31] S.S. Gupta, J. Datta, *J. Electroanal. Chem.*, 594 (2006) 65-72.
- [32] S.S. Gupta, S. Singh, J. Datta, *Mat. Chem. Phys.*, 120 (2010) 682-690.
- [33] P. A. Christensen, S. W. M. Jones and A. Hamnett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 17268-17276.
- [34] T.H.M. Housmans, A.H. Wonders, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. B*, 110 (2006) 10021–10031.
- [35] T. Iwasita, X.H. Xia, E. Herrero, H.D. Liess, *Langmuir*, 12 (1996) 4260–4265.
- [36] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 1207–1214.

- [37] D. Tripkovic, S. Stevanovic, A. Tripkovic, A. Kowal, V.M. Jovanovic, J. Electrochem. Soc., 155 (2008), B281-B289.
- [38] H. Wang, Y. Zhao, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Power Sources, 155 (2006), 33–46.
- [39] R.B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich, Electrochim. Acta, 49 (2003) 85–91.
- [40] A. Dailey, J. Shin, C. Korzeniewski, Electrochim. Acta, 44 (1998) 1147–1152.
- [41] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Electroanal. Chem., 595 (2006) 23–36.
- [42] N.H. Li, S.G. Sun, J. Electroanal. Chem., 436 (1997) 65-72.
- [43] Y.L. Chen, T.C. Chou, J. Appl. Electrochem., 26 (1996) 543-545.
- [44] A. Chen, P. Holt–Hindle, Chem. Rev., 110 (2010) 3767–3804.
- [45] S. Chumillas, C. Busó-Rogero, J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, Electrochem. Commun., 13 (2011) 1194-1197.
- [46] C. Busó-Rogero, S. Brimaud, J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, R. Jürgen Behm, J.M. Feliu. J. Electroanal. Chem., 763 (2016) 116-124.
- [47] C. Busó-Rogero, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, E.Herrero, J.M. Feliu, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 1096-1106.



## CAPÍTULO 2

---

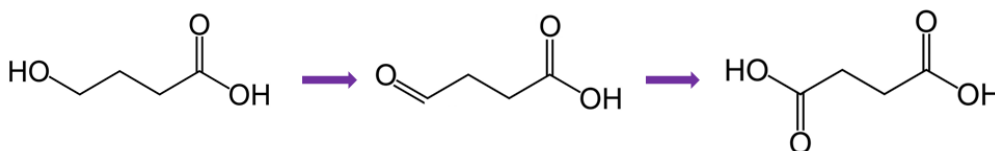
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL  
ÁCIDO GAMMA-  
HIDROXIBUTÍRICO (GHB) EN UN  
ELECTRODO DE PLATINO EN  
MEDIO ÁCIDO.



## 1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo de la tesis doctoral se ha realizado un estudio electroquímico del ácido gamma-hidroxiбутírico (GHB) en un electrodo de platino en disoluciones ácidas mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. Hasta el año 2013 no hay referencias de estudios sobre el comportamiento electroquímico de esta sustancia [1]. En cualquier caso, la electrooxidación de alcoholes y ácidos carboxílicos en Pt y otros electrodos metálicos es un tema extensamente estudiado [2-7]

Este estudio se presenta como una oportunidad para conocer el comportamiento electroquímico de esta molécula con el fin de comprender su reactividad en condiciones experimentales próximas a las fisiológicas y en disolución acuosa. En este sentido, los datos obtenidos sugerirán que el grupo hidroxilo de la molécula (véase el Esquema 1) se oxida en un medio ácido a ácido succínico en una amplia gama de potenciales. La caracterización electroquímica de este proceso puede ser de gran interés ya que permite la detección de este fármaco utilizando sensores electroquímicos de forma rápida y fiable, cuestión que es de gran importancia por sus características terapéuticas, toxicológicas y forenses.



**Esquema 1:** Oxidación de GHB



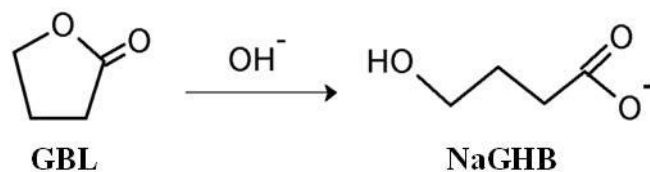
## 2. EXPERIMENTAL.

### 2.1. Reactivos y disoluciones.

Lactona del ácido gamma-hidroxibutírico (GBL) se obtuvo de Aldrich (reactivo, pureza mínima 99%). Ácido perclórico (pureza 70%) se adquirió de Aldrich, y ácido sulfúrico (pureza 98%) y ácido fosfórico (pureza 85%) de Merck. Hidróxido sódico de pureza semiconductor-grade fue adquirido de Sigma-Aldrich.

Todas las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada producida por un sistema Millipore.

La sal sódica de GHB se preparó por adición lenta de una disolución acuosa recién preparada 0.2 M de NaOH (50 mL) a GBL (0.86 g, 0.01 mol) a 0°C bajo agitación magnética. La disolución se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El producto se concentró y se recristalizó tres veces con etanol caliente.



La identificación se realizó por medidas de espectroscopía infrarrojo usando un espectrómetro Brucker Alpha T, y mostró la presencia de NaGHB como el único producto de la reacción. Los espectros obtenidos para GBL y NaGHB se muestran en la Figura 1.

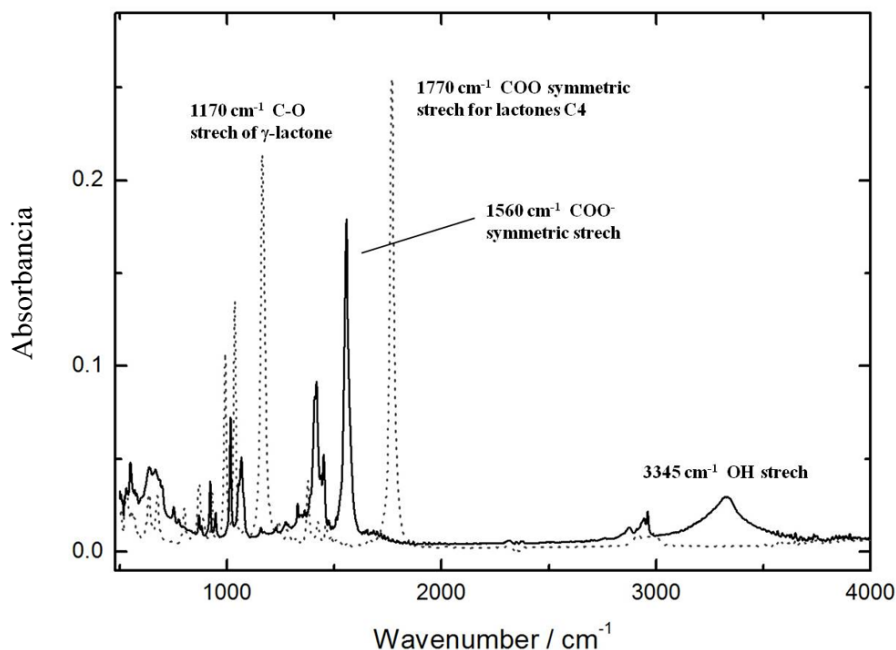


Figura 1. Espectros de absorción IR de (—) gamma-hidroxi butirato sódico (de la síntesis) y (---) GBL.

Las bandas del espectro de NaGHB a  $3345\text{ cm}^{-1}$  (banda de tensión de hidroxilo) y a  $1560\text{ cm}^{-1}$  (banda de tensión simétrica del grupo carboxílico, que debido a la deslocalización del enlace  $\pi$  del carbonilo reduce la frecuencia de tensión de C-O) están totalmente ausentes en el espectro de GBL. Además, en el espectro IR de GBL, la banda a  $1770\text{ cm}^{-1}$  (tensión simétrica del grupo carboxilato de lactonas de cuatro carbonos) y la banda a  $1170\text{ cm}^{-1}$  (tensión CO en  $\delta$ - y  $\gamma$ -lactonas) no aparecen en el espectro de NaGHB.

## 2.2. Espectroscopía UV-visible.

Las propiedades termodinámicas y cinéticas en medio acuoso de GHB y GBL han sido estudiadas por espectroscopia UV-visible, donde estas sustancias presentan espectros característicos en la región ultravioleta. Los espectros UV-

visibles se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-570, utilizando en diferentes casos cubetas de 0.2 ó 1 cm de paso óptico. El rango de trabajo en todos los experimentos es entre 350 y 190 nm.

### 2.3. Estabilidad de GHB en medio ácido.

Con el fin de establecer las condiciones experimentales para la caracterización electroquímica de GHB en disoluciones ácidas, se estudió mediante espectroscopia UV-visible la cinética de la reacción del equilibrio de conversión de GHB a GBL. Los resultados son presentados y discutidos en una sección posterior.

### 2.4. Determinación del pK<sub>a</sub> de GHB.

En la Figura 2 se muestran los espectros de GHB a diferentes valores de pH en el intervalo 2-6. Se observa una clara evolución relacionada con la ionización del grupo carboxílico de GHB. Para la determinación experimental de pK<sub>a</sub> se tomaron valores de absorbancia a 191 nm. La evolución de la fracción de GHB con el pH se puede determinar a partir de la ecuación (1)

$$\% \text{GHB} = \frac{A_{\text{GHB}^-}^{\circ} - A_{\text{GHB}}}{A_{\text{GHB}^-}^{\circ} - A_{\text{GHB}}^{\circ}} \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $A_{\text{GHB}}^{\circ}$  y  $A_{\text{GHB}^-}^{\circ}$  son las absorbancias de GHB y la correspondiente forma ionizada, respectivamente, a 191 nm, y  $A_{\text{GHB}}$  es la absorbancia a la misma longitud de onda a cada pH. En el cuadro de la Figura 2 se representan los valores obtenidos. En la misma figura se muestra en línea sólida la curva de disociación que mejor se ajusta a la variación obtenida de acuerdo con la ecuación (2)

$$\% \text{GHB} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + K_a} \cdot 100 \quad (2)$$

De donde se obtiene un valor de  $\text{p}K_a = 4.2 \pm 0.1$  para la ionización del grupo carboxílico de GHB.

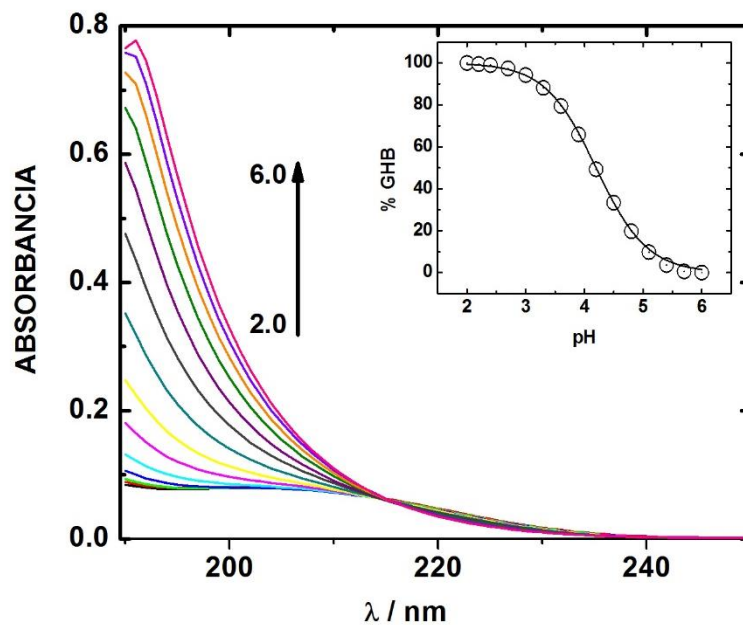


Figura 2. Espectros de absorción UV-visible de GHB 10 mM a diferentes valores de pH. Paso óptico: 2 mm. Cuadro: representación del %GHB vs. pH; (O) valores experimentales calculados desde la ecuación (1), (—) variación teórica con  $\text{p}K_a = 4.2$  (ecuación 2).

## 2.5. Mediadas electroquímicas. Instrumentación.

Los estudios de voltametría cíclica (CV), cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron con un instrumento Autolab (Ecochemie modelo Pgstat30) que contiene un módulo FRA (frequency response analyzer) conectado a un PC con software apropiado (GPES y FRA)

para el control total de los experimentos y adquisición de datos (Imagen 1). Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron en el rango de frecuencias de 10 kHz a 100 mHz con el uso del modo AC simple-seno. La amplitud del potencial AC fue de 5 mV. Los datos de impedancia se ajustaron a circuitos equivalentes utilizando el software disponible con el equipo (FRA Versión 4.9). Las curvas de impedancia ajustadas corresponden a las líneas continuas en todas las figuras.

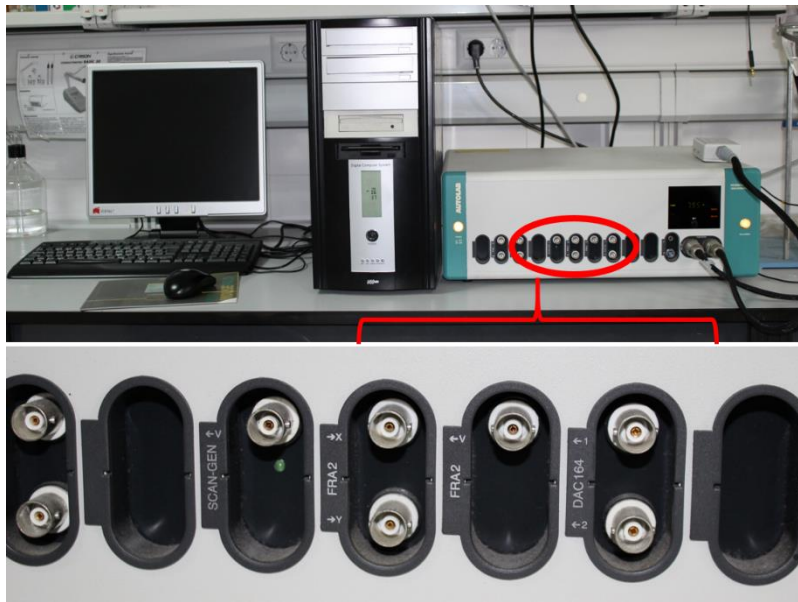


Imagen 1: PGSTAT 30 + Módulo FRA2.

Se ha utilizado una configuración de tres electrodos para las medidas electroquímicas: electrodo de platino como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl (3M) como electrodo de referencia y un electrodo de platino que actúa como contraelectrodo. El electrodo de trabajo utilizado para los diferentes experimentos fue un electrodo de platino de 1.6 mm de diámetro de Bioanalytical Systems (Kenilworth, RU). El electrodo de trabajo se pulió con una suspensión

de  $0.05 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ , se aclaró y se sonicó en agua Milli-Q de  $18 \text{ M}\Omega$  (Millipore, Maryland, EE.UU.) y se secó antes de su uso. El área superficial electroactiva se determinó usando los picos voltamétricos de adsorción/desorción de hidrógeno sobre la superficie de platino que tienen una densidad de carga conocida de  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.0 \text{ M}$ . Se encontró un valor de  $0.036 \pm 0.001 \text{ cm}^2$  y se utilizó para normalizar la intensidad de corriente presentada en esta memoria. El potencial a circuito abierto de la célula, OCP, se midió en presencia de GHB para el electrodo de platino recién limpiado y para el electrodo oxidado, de uso en experimentos de cronoamperometría. En la siguiente sección se explican las medidas. Antes de cada experiencia se burbujeó nitrógeno en la célula electroquímica durante 20 minutos. Todas las medidas realizadas con GHB se llevaron a cabo con una disolución recién preparada.

El control del pH se llevó a cabo con un pHmetro Crison Basic 20+, previamente calibrado con tres disoluciones tampón de pH ácido, neutro y alcalino.

## **2.6. Tratamiento de datos**

El cálculo, procesamiento y ajustes de datos, lineales y no lineales, utilizando expresiones teóricas y que se muestran a lo largo de la memoria, se realizaron utilizando el software Microcal OriginPro (versión 7).

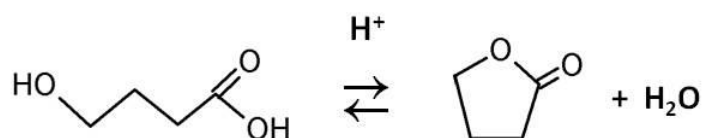
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Equilibrios de GHB en medio ácido.

La química del GHB en disolución acuosa está condicionada por un doble equilibrio. Por un lado, la reacción de ciclación para producir la lactona (GBL) y, por otro, el equilibrio ácido/base en el que la forma de ácido carboxílico se disocia en la forma iónica con un  $pK_a = 4.2$  (ver sección experimental).



La velocidad de conversión en lactona es un proceso relativamente lento en medios moderadamente ácidos y requiere un período de tiempo de horas a  $\text{pH} \geq 2$  [8]. En medio ácido fuerte, la formación de la lactona en un medio homogéneo se cataliza mediante el ion  $\text{H}^+$  a través de la reacción:



Hemos llevado a cabo un estudio de la cinética de ciclación de GHB en el intervalo de  $\text{pH}$  entre 0.8 y 3 por espectroscopia UV-visible con el fin de establecer las condiciones experimentales para una caracterización electroquímica inequívoca de GHB en disoluciones ácidas.

En la Figura 3, se muestran los espectros de disoluciones recién preparadas de GHB y GBL 12.5 mM a  $\text{pH}$  1.5. Para GHB se observa una banda centrada a 206 nm y para GBL la banda tiene un máximo a 193 nm y un hombro a longitudes de onda superiores a 200 nm. Los valores del coeficiente de extinción molar para GHB y GBL son  $35$  y  $68 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando transiciones típicas  $n \rightarrow \pi^*$  de los grupos carbonilo.

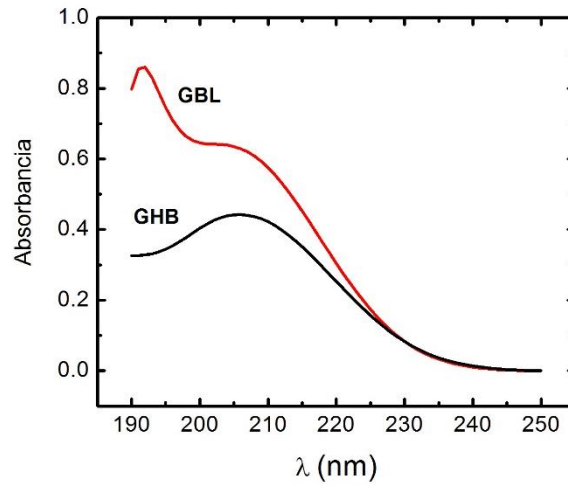


Figura 3. Espectros UV-visible de GHB y GBL 12.5 mM en tampón fosfato pH 1.5.

En la Figura 4 se muestran los espectros de GHB a diferentes tiempos. Se observa una lenta evolución en la que cabe destacar que después de 100 minutos de la preparación de la disolución de GHB, el nivel de esta sustancia se encuentra todavía por encima del 98%.

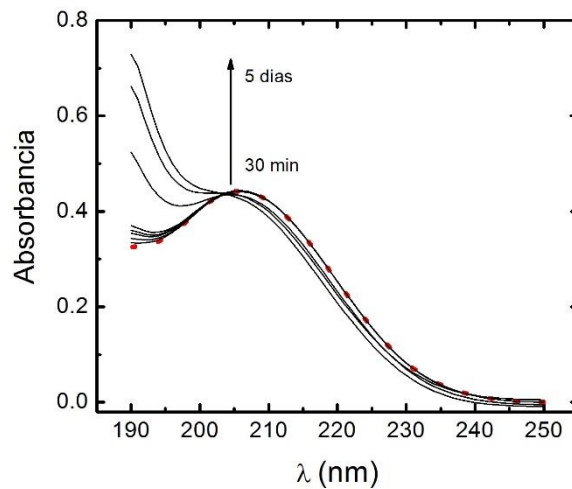


Figura 4. Espectros de absorción de GHB 12.5mM en ácido fosfórico 0.05M a diversos tiempos: 30, 60, 90, 130, 150, 1140, 5400 y 7200 min.



La relación de absorbancias  $(A^{\circ}_{\text{GBL}} - A_{\text{GHB}}) \cdot 100 / (A^{\circ}_{\text{GBL}} - A^{\circ}_{\text{GHB}})$  a 193 nm proporciona la cantidad de GHB en tanto por ciento en disolución. En esta relación,  $A^{\circ}_{\text{GHB}}$  y  $A^{\circ}_{\text{GBL}}$  son la absorbancia de las disoluciones de GHB y GBL a tiempo cero, respectivamente. En la Figura 5 se representa el %GHB en función del tiempo a varios pH en la región fuertemente ácida donde se observa una fuerte disminución que tiende a un valor constante cuando se alcanza el equilibrio  $\text{GHB} = \text{GBL} + \text{H}_2\text{O}$ .

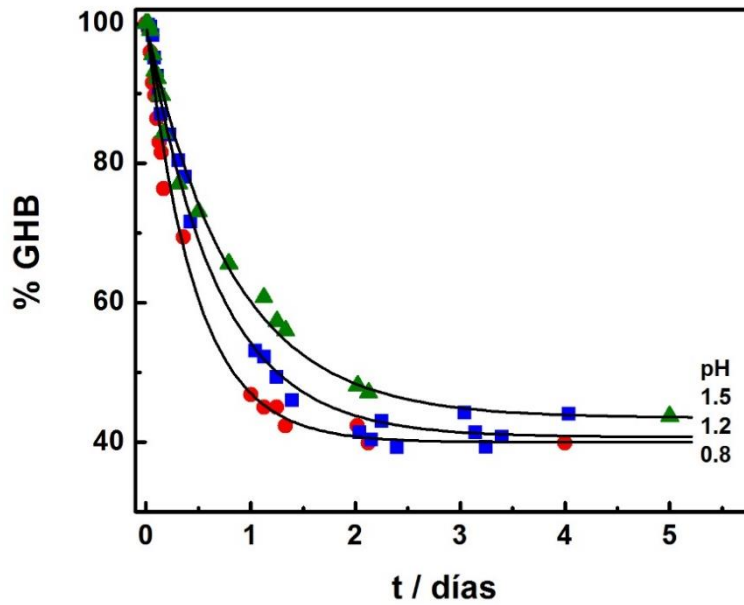
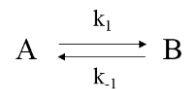


Figura 5. Variación del %GHB vs t. GHB 12.5 mM en tampon fosfato. Puntos: valores experimentales. Línea (—) curva teórica de acuerdo con la ecuación (3)

Esta curva se ajusta bien con un modelo sencillo



donde A y B representan a GHB y GBL, respectivamente. Así, el % GHB puede ser expresado:

$$\%GHB = \frac{[GHB]}{[GHB]_0} \cdot 100 = \left[ \frac{1}{K_{eq} + 1} + \frac{K_{eq}}{K_{eq} + 1} e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

donde  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio de la reacción de formación de la lactona cíclica GBL,  $k_1$  es la constante de velocidad de la reacción en el sentido directo y  $k_{-1}$  la pseudoconstante de velocidad de primer orden de reacción en la dirección inversa (hidrólisis de la lactona). Curvas similares se obtuvieron a pH 1 y 1.2 (no se muestran para mayor claridad) y los mejores valores de los ajustes de la expresión anterior se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos mediante medidas de absorbancia (espectroscopía UV-visible) con el tiempo a diferentes valores de pH.

pH	%GHB (100min)	$K_{eq}$	$(k_1 + k_{-1})10^4/\text{min}^{-1}$	$k_1 10^4/\text{min}^{-1}$	$k_{-1} 10^4/\text{min}^{-1}$
0.8	96.1	2.01	14.90	9.94	4.96
1.0	98.2	1.57	12.40	7.58	4.82
1.2	98.3	1.46	10.29	6.11	4.18
1.5	98.8	1.30	8.50	4.80	3.70
2.0	99.7	0.923	7.91	3.79	4.12

Obsérvese que la constante de velocidad de la formación de lactona cíclica ( $k_1$ ) aumenta con la disminución del pH, mostrando catálisis ácida. En el caso de la catálisis ácida homogénea, la constante observada puede escribirse como:

$$k_1 = k_o + k_c [H^+] \quad (4)$$

donde  $k_0$  es la constante de velocidad de formación de GBL a partir de GHB y  $k_c$  es la constante de velocidad catalítica. En la figura 6 se muestra la representación de  $k_1$  frente a  $[H^+]$ . Observamos una variación lineal de la que se obtienen los valores  $k_0 = 3.45 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  y  $k_c = 4.12 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

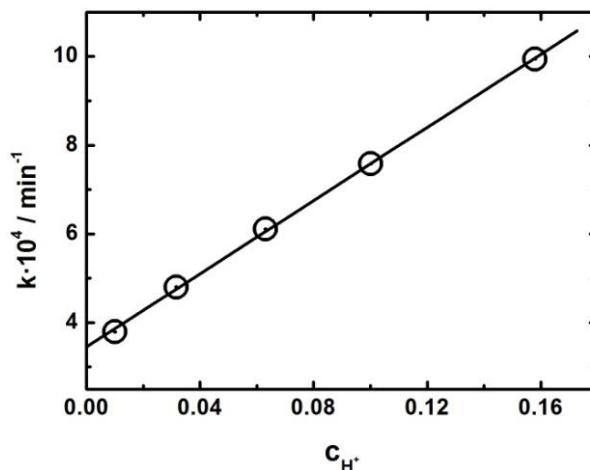


Figura 6. Representación de  $k_1$  vs  $[H^+]$ . GHB en ácido fosfórico.

La conclusión de mayor interés para el estudio electroquímico que se presentará en las siguientes secciones, es que por debajo de  $pK_a$  de GHB e incluso cerca de pH 1.0, las disoluciones tienen niveles de lactona prácticamente despreciables durante la primera hora después de la preparación. Además, como se resaltarán también en los resultados electroquímicos, la actividad electrocatalítica de GBL en estas condiciones no impide la descripción de la reactividad redox de GHB sobre un electrodo de platino.

### 3.2. Voltametría Cíclica. Comportamiento General.

La Figura 7 muestra los voltamogramas cíclicos (CV) de GHB 25 mM en  $HClO_4$  0.1 M junto con la curva en ausencia de GHB a una velocidad de barrido de 0.01 V/s. El CV típico para una superficie de platino policristalino en  $HClO_4$  0.1 M

muestra tres regiones de potencial: (a) la región de UPD de hidrógeno (-0.2 a +0.15 V) caracterizada por la presencia de hidrógeno adsorbido sobre la superficie del electrodo que muestra los picos correspondientes a la adsorción/desorción de átomos de hidrógeno con diferentes energías. A  $E < -0.2$  V se produce la descarga de hidrógeno; (b) la región de óxido de platino en  $E > 0.7$  V donde comienza a formarse una capa de óxido de platino según el potencial se hace cada vez más positivo; esta capa se electroreduce posteriormente durante el barrido de vuelta con la aparición de un pico centrado a 0.45 V y, (c) la región de doble capa en el intervalo de potencial de 0.1-0.7 V durante el recorrido positivo y 0.15-0.3 V en el barrido catódico. Por lo general, en esta región ni las especies  $H_{ad}$  ni  $O_{ad}$  están presentes en la superficie.

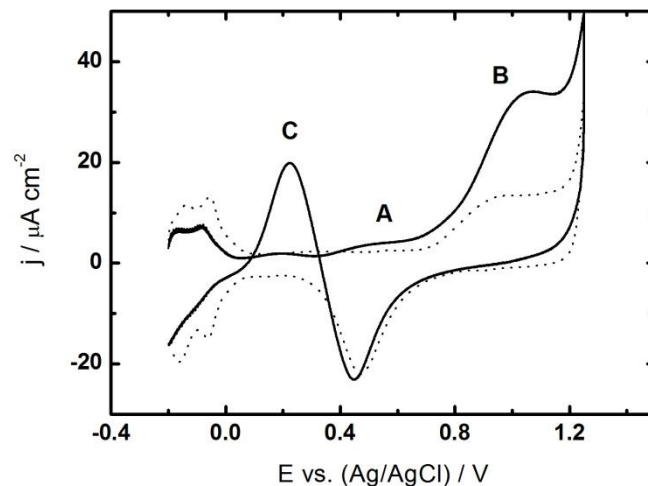


Figura 7. Voltagramas cíclicos en ácido perclórico 0.1 M para un electrodo de Pt (—) en presencia de GHB 25 mM, (----) en ausencia de GHB. Velocidad de barrido 0.01 V/s.

En presencia de GHB se obtienen algunos cambios importantes en el CV. En el barrido de potencial positivo se observa una supresión parcial de los picos de desorción de hidrógeno que alcanzan el mismo nivel de corriente en la región de

doble capa. Esto es indicativo de un bloqueo superficial por adsorción de GHB y/o sus residuos. A  $E > 0.37$  V, se observa una pequeña corriente inicial de oxidación (pico A) seguido de una onda de mayor intensidad de corriente que coincide con la región de formación de óxido de platino (pico B). Es interesante observar que el potencial umbral para la oxidación del GHB está por debajo del inicio para la formación del óxido de platino. En el barrido de potencial negativo se observa la onda de reducción del óxido superficial de platino pero, después de alcanzar el potencial de pico, la corriente cae bruscamente hasta valores de corrientes positivas superiores a la obtenida en el PGPS, produciendo un pico único (pico C). Este pico se observa en el intervalo de potencial de 0.4 a 0.0 V y desde este punto evoluciona a corrientes catódicas. Las características observadas en el CV son similares a las obtenidas para la electrooxidación del 1-butanol en las mismas condiciones experimentales [6, 9, 10]. La molécula de 1-butanol tiene la misma estructura química de GHB excepto para el grupo del ácido carboxílico en la posición 4. Por lo tanto, en una primera aproximación se puede esperar que el proceso de oxidación observado en el presente experimento corresponde al grupo alcohol en la molécula. Además, se han obtenido características voltamétricas similares para la oxidación de otros derivados mono- y di-alcoholes alifáticos de diferente longitud de cadena, y las conclusiones sobre el mecanismo son más o menos iguales, estando las diferencias relacionadas con las mayores o menores corrientes de oxidación y el mecanismo preferencial que explica el comportamiento reportado [6, 11-13].

La Figura 8 muestra el CV de GHB 25 mM en una disolución tampón de ácido fosfórico 0.1 M a una velocidad de barrido de 0.01 V/s. Se puede observar que el perfil j-E es similar al de la Figura 7. También hemos registrado el CV en ácido sulfúrico 0.2 M con resultados análogos (resultados no mostrados). Aunque se sabe que los aniones fosfato y sulfato se adsorben en platino [14, 15],

nuestros resultados indican que la respuesta electroquímica de la electrooxidación de GHB es similar en todos los electrolitos indicados. Sin embargo, la intensidad y la densidad de carga de los picos A y C son mayores en la disolución de ácido fosfórico. Las principales razones de la diferencia observada está en la distinta adsorción de los electrolitos y la diferencia en el pH de las disoluciones. Además, la molécula de GHB se adsorbe en la superficie del platino desde el primer contacto a potenciales negativos. Esto se evidencia por la importante supresión de los picos de UPD de hidrógeno en la región a bajos potenciales.

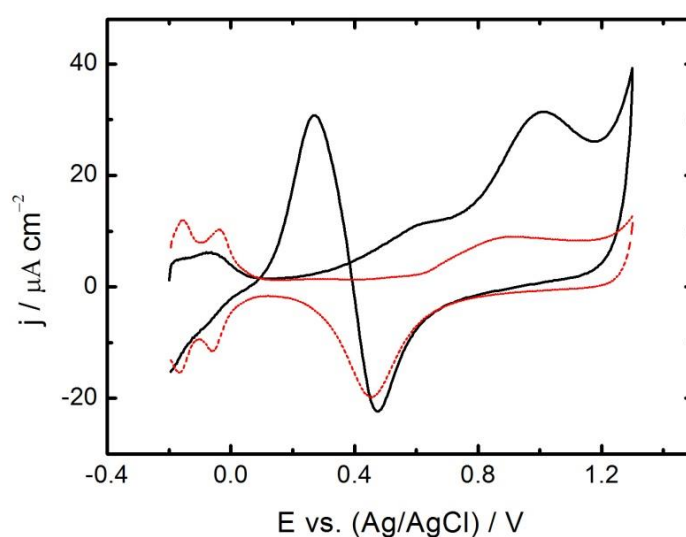


Figura 8. Voltagramas cíclicos en ácido fosfórico 0.1 M para electrodo de Pt (—) en presencia de GHB 25 mM, (---) en ausencia de GHB. Velocidad de barrido 0.01 V/s.

Como se ha indicado en la sección anterior, en medio ácido y moderadamente ácido, GHB es estable frente a la formación de lactona cíclica (GBL) al menos durante los primeros 100 minutos después de preparar una disolución (nivel > 98% como se indica en la Tabla 1 a  $\text{pH} \geq 1$ ). En cualquier caso, todos los registros

presentados fueron de disoluciones recién preparadas. Además, se han preparado disoluciones de GBL en condiciones experimentales similares para obtener el comportamiento electroquímico por voltametría cíclica en el mismo intervalo de potenciales que en los registros para GHB. La Figura 9 muestra el perfil j-E a pH 1.5 de una disolución recién preparada. Se puede ver una supresión pequeña pero visible de la carga asociada con el UPD de hidrógeno. De forma similar, la corriente anódica es muy alta a un potencial superior a 1.1 V. Sin embargo, los picos anódicos que hemos denominado A, B y C sólo se observan cuando GHB está presente en solución, confirmando así que estos picos están asociados con la electrooxidación del GHB.

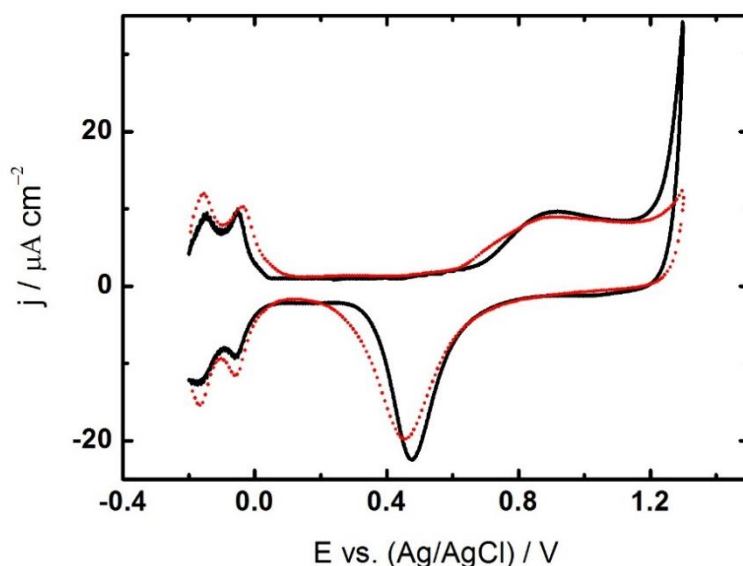


Figura 9. Voltagrama cíclico sobre electrodo de platino en ácido fosfórico 0.1 M (⋯), y en presencia de GBL 25 mM (—). Velocidad de barrido 0.01 V/s

Un hecho importante en la electrooxidación del GHB en el platino es que el perfil CV se mantiene invariante bajo ciclado sucesivo y no se observa ninguna disminución de la corriente después de diez barridos de potencial (Figura 10).

Se observa que no hay ninguna modificación en ninguno de los picos de oxidación para GHB, lo que sugiere que, bajo esta velocidad de barrido y condiciones experimentales (comportamiento similar se observa en  $v \leq 0.1$  V/s y  $c \leq 25$  mM), se alcanza un equilibrio controlado por el transporte de masa. Además, se puede deducir que la cinética de las etapas de adsorción-desorción involucradas en el mecanismo electroquímico global son rápidas en comparación con la difusión.

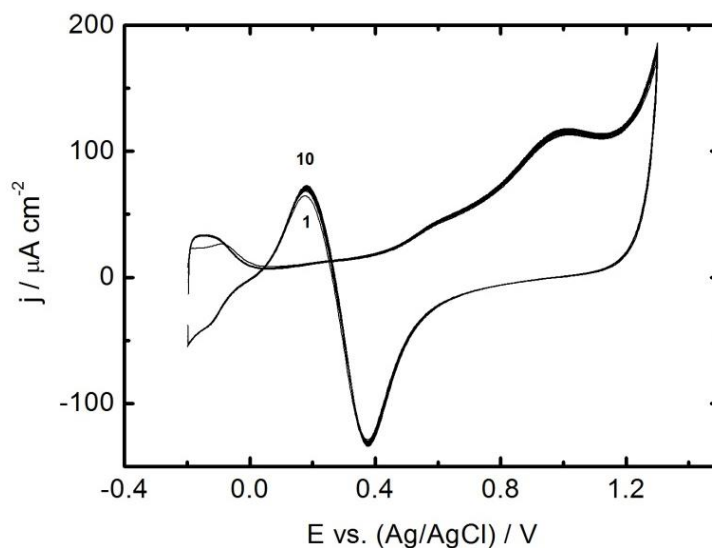


Figura 10. Barrido sucesivos de GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5. Velocidad de barrido 0.05 V/s.

Este resultado contrasta con el hecho de que los picos UPD de hidrógeno se suprimen en presencia de GHB, lo que significa que la molécula se adsorbe sobre la superficie en el potencial inicial del registro. Se ha descrito que el grupo alcohol interacciona con la superficie del platino mediante un proceso de adsorción disociativa que produce  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y algún derivado alcano. Las moléculas de CO permanecen adsorbidas hasta potenciales lo suficientemente positivos como para producir  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, no se encuentran evidencias claras de la



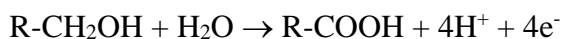
presencia de un pico asociado con este proceso, y a mayores potenciales se produce la oxidación del grupo alcohol, probablemente a través del camino en el que no hay escisión de C-C, y para producir el aldehído y el ácido carboxílico (picos A y B). Además, se puede concluir que el pico anódico obtenido en el barrido catódico y a bajos potenciales (pico C) aparece en una superficie de platino limpia que se genera tras la reducción de óxido de platino.

La densidad de corriente para el pico B es cercana a  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , similar a la obtenida por otros autores [11, 12] en la oxidación de dioles cuando se estudia en las mismas condiciones: 25 mM y  $v = 0.01 \text{ V/s}$  (Figuras 7 y 8). Este hecho también coincide con que el proceso de oxidación electroquímico es muy similar para GHB y se corresponde con la oxidación del grupo alcohol hasta el aldehído y el ácido carboxílico (ácido succínico, esquema 1 del capítulo anterior).

Dentro de estas consideraciones generales sobre el comportamiento electroquímico de GHB en medio ácido sobre un electrodo de platino, cabe destacar que la oxidación de esta molécula tiene lugar en tres regiones de diferente potencial y distanciada en 0.3-0.4 V. Esto ocurre por la fuerte actividad Pt frente a GHB en diferentes entornos de la superficie metálica que dependen del potencial y de las condiciones experimentales de las medidas.

### 3.3. Influencia del pH.

Como se puede observar en la Figura 11, los picos de oxidación de GHB son muy sensibles a la concentración del ion  $\text{H}^+$ . El desplazamiento hacia potenciales inferiores del pico B con el aumento del pH es compatible con la oxidación del grupo hidroxilo de forma dependiente del pH. Alquil-alcoholes y di-alcoholes se oxidan para producir el ácido carboxílico correspondiente de acuerdo con la reacción [6, 9, 10]:



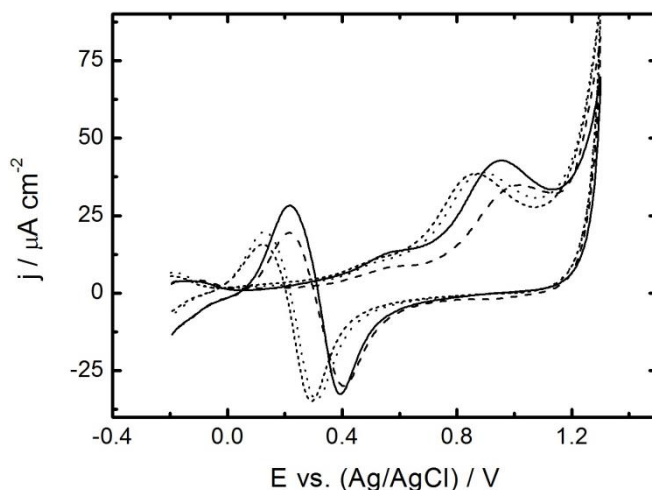


Figura 11. Voltagramas cíclicos para GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M en electrodo de Pt. Velocidad de barrido 0.01 V/s. pH: (---) 1.2, (—) 1.4, (···) 2.7, (-·-) 3.2.

El potencial de pico sigue una tendencia lineal con una pendiente de  $-74\text{mV/pH}$  (Figura 12), que es compatible con la reacción de oxidación descrita anteriormente para alcoholes (según la ecuación de Nernst, una pendiente cercana a  $-60\text{ mV/pH}$  es predecible para una reacción electroquímica con el mismo número de electrones y protones).

El pico C sigue la misma tendencia cambiando hacia valores más catódicos (potenciales más bajos) con el aumento del pH. El potencial de pico está influenciado por el desplazamiento del pico catódico asociado con la reducción del óxido superficial de platino y sigue una variación lineal con una pendiente de  $-61\text{ mV/pH}$ .

En la figura 12, se representa la influencia del pH en la intensidad de corriente asociada a los picos B y C. Para el pico B la intensidad no cambia considerablemente a  $\text{pH} \geq 1$  y sólo se puede observar una caída a pH más altos, lo que podría explicarse por la proximidad del  $\text{pK}_a$  para GHB a medida que el pH llega al valor 4.2. En medios altamente ácidos, la intensidad disminuye

debido a la formación de la lactona en un medio homogéneo y que está calalizada por el ion  $H^+$  como se ha indicado anteriormente.

La intensidad de corriente del pico C está más influenciada por el pH. Este hecho puede explicarse de nuevo por la fuerte influencia del pico asociado a la reducción del óxido de platino. La corriente óptima se obtiene a un pH alrededor de 1.5, como un compromiso entre la formación de lactona y la aparición de carga negativa en el grupo carboxílico.

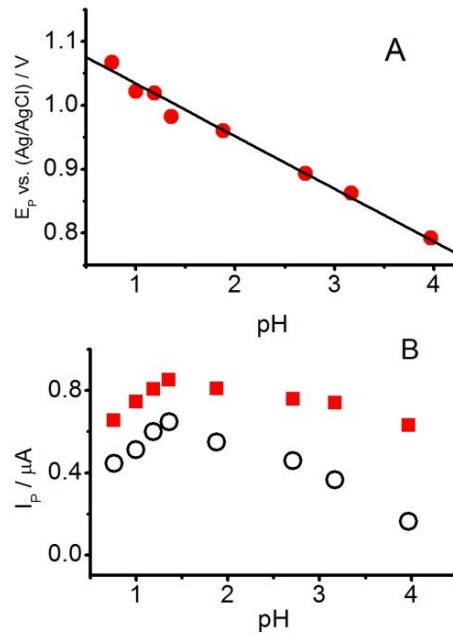


Figura 12. (A) Representación del potencial del pico B vs pH. (B) Representación de la intensidad de corriente vs pH: (■) pico B, (○) pico C. GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M en electrodo de Pt. Velocidad de barrido 0.01 V/s.

### 3.4. Influencia de la velocidad de barrido.

La influencia de la velocidad de barrido en el proceso de oxidación electroquímica se llevó a cabo en el intervalo de 0.005 a 0.2 V/s. Este estudio también se realizó a diferentes concentraciones de GHB en disoluciones acuosas

tamponadas con ácido fosfórico 0.1 M. La Figura 13 muestra la variación de los picos B y C con la velocidad de barrido. Se puede apreciar que el potencial del pico B aumenta hacia valores más anódicos con una velocidad de barrido creciente con una pendiente de +64 mV/dec. Este comportamiento es compatible con un proceso de oxidación irreversible con una primera transferencia electrónica lenta. Este valor es similar para las diferentes concentraciones examinadas, con un límite inferior de +55 mV/dec a la concentración más baja (4 mM) y un límite máximo de +68 mV/dec a la concentración más alta (100 mM).

La tendencia observada para el potencial del pico C en el barrido catódico es opuesta a la del pico B, ya que al aumentar la velocidad de barrido el potencial de pico disminuye con una pendiente de -54 mV/dec. Este comportamiento es paralelo al del pico asignado a la reducción del óxido de platino. Así, el pico C tiene una fuerte influencia de este último y de la corriente catódica obtenida en este proceso de reducción.

Los resultados para el pico A son difíciles de analizar debido a la baja intensidad que presenta y también porque aparece como un hombro del pico B.

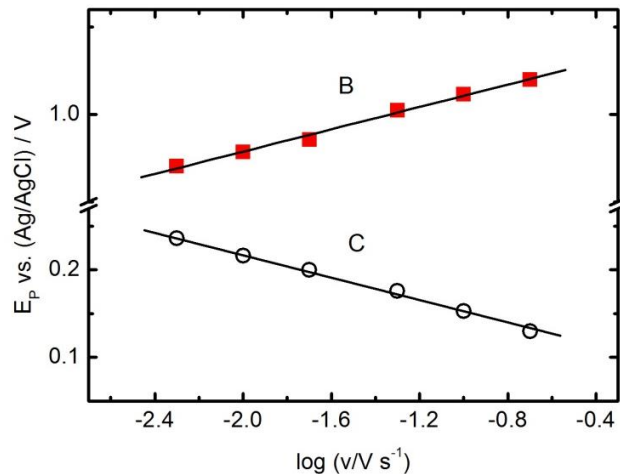


Figura 13. Potencial de pico vs. log v para 25 mM de GHB en 0.1 M de ácido fosfórico pH 2.0 en electrodo de Pt.

Por último, la pendiente de la dependencia de la velocidad de barrido para la corriente del pico B (representaciones logarítmicas) es de 0.63 y 0.56 a concentraciones baja y alta de GHB, respectivamente, lo que indica que el control cinético es una mezcla de procesos de difusión y adsorción en la oxidación de GHB y de la superficie de platino.

La Figura 14 muestra el estudio completo con GHB 50 mM donde para el pico B se obtiene una pendiente de +67 mV/dec a partir de la variación del potencial de pico con la velocidad de barrido. En la representación de  $\log J_B$  vs  $\log v$  se obtiene una pendiente de 0.57. La densidad de corriente del pico C aumenta con la velocidad de barrido que tiende a un límite a las velocidades de barrido más altas estudiadas.

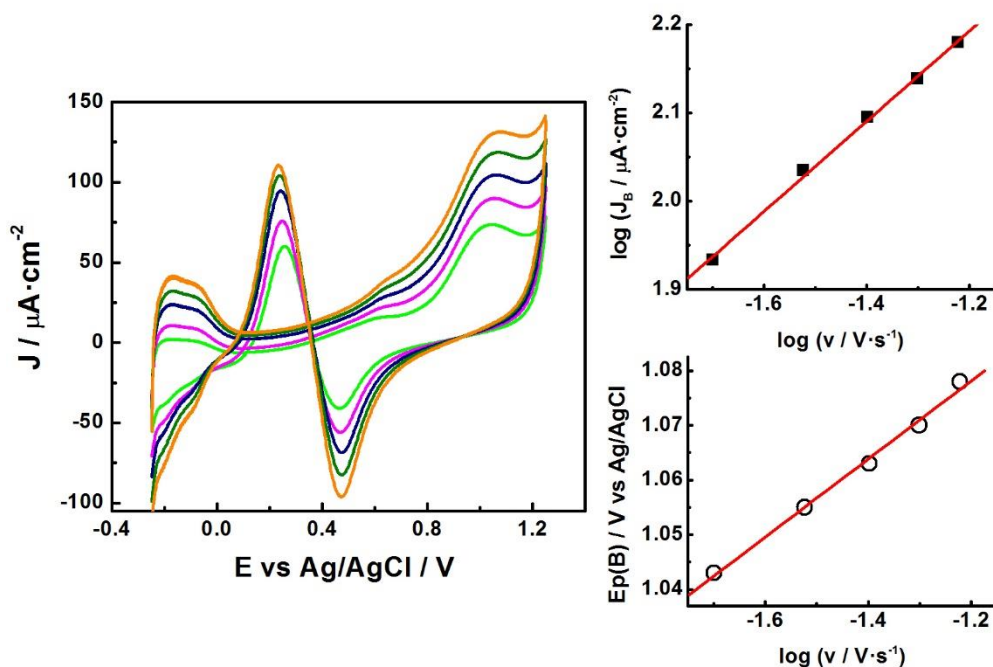


Figura 14. Voltametría Cíclica. Estudio con la velocidad de barrido. CV de GHB 50 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5. Representación del potencial de pico y del logaritmo de la densidad de corriente del pico B vs  $\log v$ .

Los valores típicos de densidad de corriente para un proceso electroquímico oxidativo que implica la oxidación de un grupo alcohol en un aldehído y en un ácido carboxílico completamente controlado por difusión deberían estar en el intervalo de 1 a 100 mA/cm<sup>2</sup> para una disolución 25 mM a las velocidades de barrido estudiadas. Los valores obtenidos para GHB son muy inferiores a estos, lo que parece indicar que la oxidación del GHB se produce a través de un proceso superficial complejo donde los hidróxidos de platino desempeñan un papel importante como ya ha sido descrito por varios autores [11,12,16-19].

La corriente del pico C tiende a un límite con el aumento de la velocidad de barrido. Podemos explicar este resultado teniendo en cuenta que al aumentar la velocidad de barrido, la ventana de tiempo en la que se produce la oxidación de GHB es más corta dando la apariencia de un proceso más lento. Esto sugiere, en este proceso electroquímico, la adsorción de GHB controlada por difusión sobre la superficie activa de platino.

### **3.5. Efecto de la concentración de GHB.**

La Figura 15 muestra la influencia de la concentración de GHB sobre los CV en ácido fosfórico 0.1 M pH 2 a la velocidad de barrido de 0.01 V/s. Como era de esperar, todos los picos de oxidación del GHB aumentan con concentraciones crecientes de la droga. La densidad de corriente correspondiente al pico B en un gráfico  $\log J_B$  frente a  $\log c$  produce una representación lineal con una pendiente de 0.94 de acuerdo con un orden de reacción de uno con respecto a la concentración de GHB. A velocidades de barrido crecientes se obtienen valores más bajos de la pendiente que indican una mayor contribución de la onda de oxidación de platino en la intensidad de corriente observada (analizando los resultados obtenidos a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, la pendiente es de 0.87).

También es importante señalar que la corriente del pico C aumenta con la concentración de GHB hasta un valor límite de saturación, lo que confirma que la oxidación del GHB a valores de potenciales cercanos a 0.2 V está ligada a un mecanismo de adsorción en el que la superficie activa producida por la reducción del óxido de platino desempeña un papel importante. Este comportamiento se puede observar a todas las velocidades de barrido estudiadas.

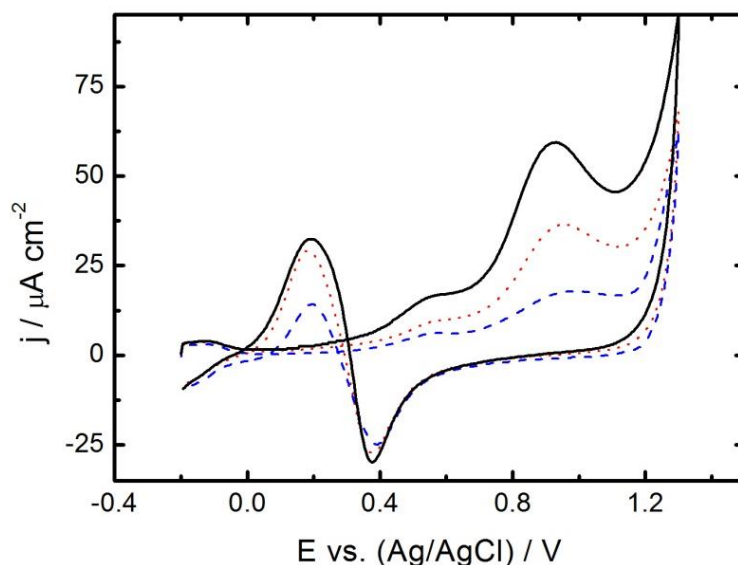


Figura 15. Voltagramas cíclicos de GHB en ácido fosfórico 0.1 M pH 2.0 en electrodo de Pt y (---) 4 mM; (···) 25 mM; (—) 50 mM. Velocidad de barrido 0.1 V/s.

La Figura 16 muestra la variación de la intensidad de corriente normalizada para el pico C frente a la concentración de GHB a tres velocidades de barrido diferentes, 0.01, 0.05 y 0.1 V/s. La corriente aumenta bruscamente a las concentraciones más bajas y tiende a alcanzar un valor límite a las concentraciones más altas. Este comportamiento es consistente con una ecuación de tipo Langmuir dada por (5),

$$\frac{I_p}{I_p^L} = \frac{Bc}{1+Bc} \quad (5)$$

donde  $I_p$  es la corriente a la concentración  $c$  de GHB, y  $B$  e  $I_p^L$  son el coeficiente de adsorción aparente y el valor de la corriente límite, respectivamente. Los ajustes no lineales de los datos experimentales a esta ecuación permiten obtener valores para  $I_p^L$  y  $B$ . Para este último parámetro ajustado se han obtenido valores de 489, 203 y 79  $M^{-1}$  para 0.01, 0.05 y 0.1 V/s, respectivamente. Por otro lado, con los valores del parámetro ajustado  $I_p^L$  se ha normalizado la intensidad de corriente, como se muestra en la figura 16. La variación del parámetro  $B$ , dependiente del potencial para un comportamiento de tipo Langmuir asociado a la oxidación del GHB en el pico C, indica que el acortamiento de la ventana de tiempo limita el proceso de saturación sobre la superficie del electrodo.

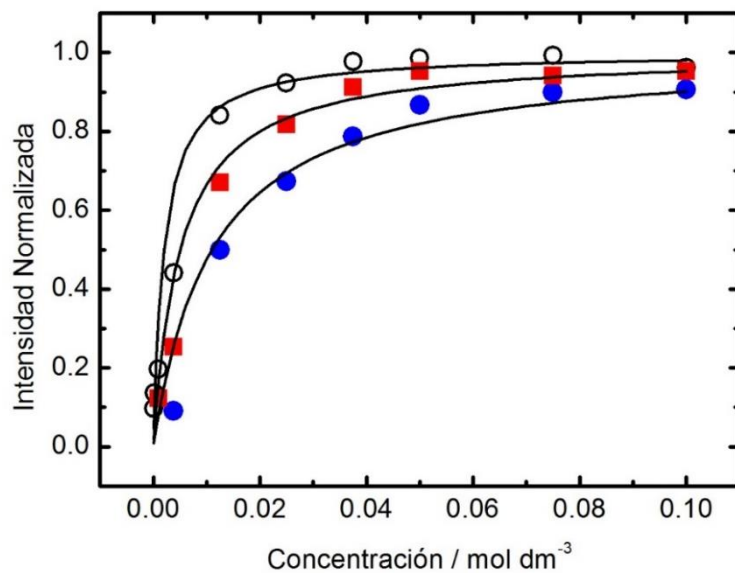


Figura 16. Intensidad de corriente normalizada vs concentración para el pico C de GHB en ácido fosfórico pH 2.0 en electrodo de platino. Velocidad de barrido (o) 0.01 V/s, (■) 0.05 V/s, (●) 0.1 V/s. Líneas continuas de acuerdo con la ecuación tipo Langmuir (5).



### **3.6. Cronoamperometría.**

Los estudios de oxidación de alcoholes en electrodos de platino utilizando cronoamperometría son escasos en la literatura científica y los encontrados se realizan generalmente a alta concentración. La densidad de corriente estacionaria, medida a diferentes potenciales y tiempos largos, muestra una discrepancia aparente entre el potencial al que se alcanza la mayor corriente estacionaria y el potencial al que se puede observar el pico voltamétrico. Esto puede explicarse por el papel que juega el agua en la formación de hidróxidos superficiales capaces de participar en la deshidrogenación de alcoholes [16] y por la presencia de intermedios químicos capaces de modificar la corriente anódica [17]. Ambos efectos han demostrado ser dependientes del potencial. En el estudio presentado aquí, al contrario de lo que se encuentra en la literatura para otros alcoholes, el intervalo de concentración usado para GHB es considerablemente más bajo en la mayoría de los experimentos realizados. En estas condiciones se encuentra una estrecha relación en el comportamiento obtenido por voltametría cíclica y mediante cronoamperometría. Sólo se encuentra una diferencia cercana a 70-100 mV entre el potencial máximo del pico B y el potencial donde se alcanza la mayor corriente estacionaria. Sin embargo, la oxidación del GHB está en buen acuerdo con el esquema general aceptado para la oxidación de alcoholes.

#### **3.6.1. Comportamiento a altos potenciales.**

Se han registrado las curvas de densidad de corriente vs tiempo (curvas j-t) para una disolución de GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M a pH 1.5 en un intervalo de potencial de +0.3 a +1.1 V. Este intervalo de potenciales es aquel en el que los dos picos, A y B, aparecen en el barrido anódico cuando se analizan utilizando voltametría cíclica. Previamente, se ha determinado el potencial a

circuito abierto de la celda, OCP, en presencia de GHB para la superficie de platino del electrodo recién limpiado y para el electrodo oxidado necesario en los experimentos de cronoamperimetría a bajos potenciales. Los valores obtenidos fueron  $0.178 \pm 0.012$  and  $0.712 \pm 0.014$  V, respectivamente, y los mismos se encontraron en el primer minuto de la curva OCP-t registrada. En la Figura 17 se muestran los resultados obtenidos en todas las condiciones experimentales.

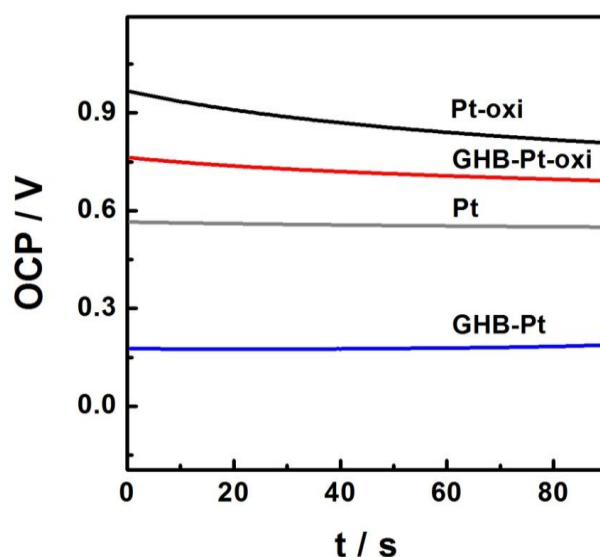


Figura 17. OCP vs tiempo de la superficie de platino con disoluciones ácido fosfórico 0.1M pH 1.5 y GHB 50 mM en las curvas indicadas.

La Figura 18 muestra la curva  $j-t$  a  $+0.8$  V como un ejemplo de los resultados obtenidos a todos los potenciales. En todos, se obtuvo una curva con la típica caída de la corriente farádica en tiempos cortos y una densidad de corriente estacionaria a largos tiempos. La densidad de corriente disminuye abruptamente a valores por debajo del 10% del valor original en menos de 10 segundos. Este es un aspecto que diferencia las curvas observadas con otros alcoholes sobre platino [16, 19]. La figura 18 también muestra la señal transitoria obtenida para

el blanco, que permite observar una caída más rápida (a cero en este caso) en la densidad de corriente asociada a la oxidación rápida de la superficie del electrodo de platino. Este último sugiere que la caída inicial y la densidad de corriente estacionaria observada en el primer caso son indudablemente debidas a la presencia de GHB en disolución.

El cuadro de la Figura 18 muestra la variación de la corriente estacionaria frente al potencial aplicado a diferentes concentraciones. Destaca que la corriente estacionaria aumenta significativamente a los potenciales correspondientes al pico B con valores máximos a +0.9 V. A este potencial la representación del logaritmo de la corriente frente al logaritmo de la concentración es lineal con una pendiente de 0.91, valor similar al obtenido para el pico B por voltametría cíclica e indica que la reacción es de orden cercano a la unidad con respecto a GHB.

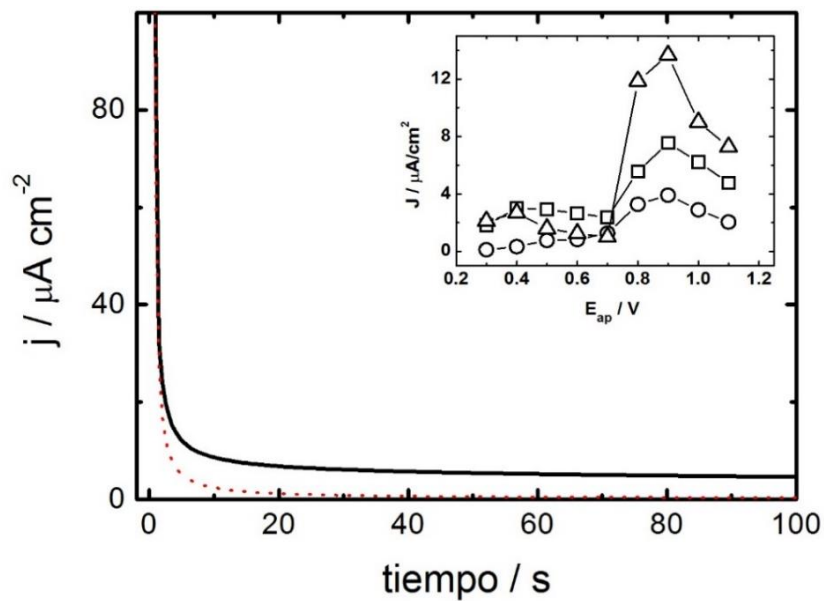


Figura 18. Curvas cronoamperométricas en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5. (—) en presencia de GHB 25 mM, (---) en ausencia de GHB . Potencial aplicado +0.8 V. Cuadro: Representación de  $j_{st}$  vs  $E_{ap}$  a (o) 25 mM, (□) 50 mM, (Δ) 100 mM.

Las curvas experimentales a otros potenciales estudiados se muestran en las Figuras 19 y 20.

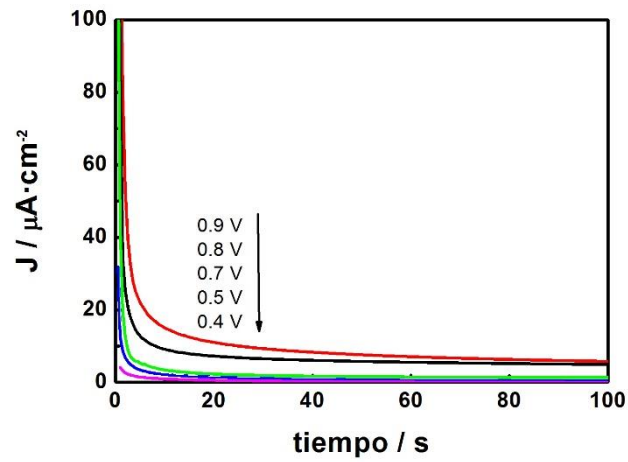


Figura 19. Curvas cronoamperometricas en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5 en presencia de GHB 25 mM a los potenciales indicados.

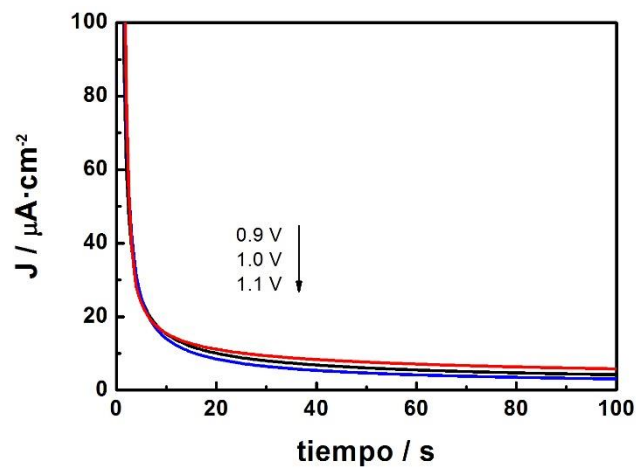


Figura 20. Curvas cronoamperometricas en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5 en presencia de GHB 25 mM a los potenciales indicados.

Los datos experimentales obtenidos para las curvas  $j$ - $t$  muestran una buena concordancia con los valores teóricos obtenidos teniendo en cuenta varias contribuciones: una según la ecuación de Cottrell ( $j_{\text{Cott}} = c/t^{1/2}$ ) demostrando que

el transporte por difusión es la principal contribución en la curva (Figura 21). Otra a tiempos cortos que sigue el modelo de Langmuir o DL exponencial ( $j_{DL} = a \cdot e^{-bt}$ ), que representa la carga de la doble capa en la superficie del electrodo y que, a  $E > 0.5$  V, incluye el proceso farádico de la oxidación del platino. Por último, es necesario añadir un término independiente o densidad de corriente estacionaria ( $j_{st} = d$ ) asociado a procesos catalíticos y/o procesos controlados por difusión esférica. Todas las contribuciones se pueden combinar en una sola expresión que se puede aplicar para las curvas  $j$ - $t$  obtenidas en las condiciones experimentales empleadas:

$$j(t) = j_{DL} + j_{Cott} + j_{st} = a \cdot e^{-bt} + \frac{c}{t^{1/2}} + d \quad (6)$$

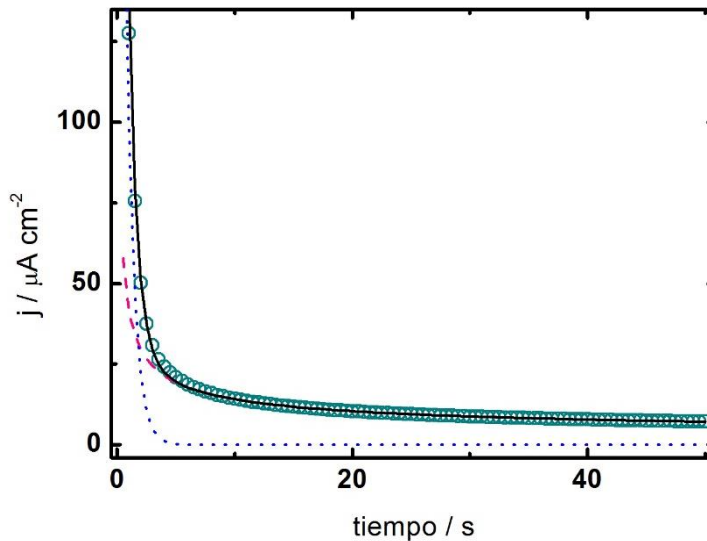


Figura 21. Transitorio de corriente experimental (O) registrado a +0.9 V y el correspondiente a la curva teórica (—) del modelo (ec 6). También se muestran las contribuciones individuales de la ec. 6: (---)  $j_{Cott}+j_{st}$ ; (···)  $j_{DL}$ . GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5.

La Tabla 2 resume todos los valores calculados para los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  utilizando un procedimiento de ajuste no lineal.

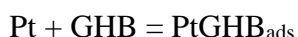
Tabla 2. Parámetros de las curvas  $j$ - $t$  de acuerdo con la ecuación 6 a diferentes potenciales. GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5.

<b>E / V</b>	<b><math>a / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math></b>	<b><math>b / \text{s}^{-1}</math></b>	<b><math>c / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{1/2}</math></b>	<b><math>d / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math></b>
0.3	27.7	2.31	1.56	0.102
0.4	36.1	2.55	1.97	0.155
0.5	86.1	2.47	6.89	0.620
0.6	197	2.43	8.97	0.691
0.7	306	2.07	10.1	0.903
0.8	361	1.85	23.7	3.111
0.9	486	1.50	39.8	3.564
1.0	583	1.47	55.1	2.496
1.1	564	1.07	44.4	2.163

Los valores crecientes obtenidos para el parámetro  $a$  con el potencial pueden explicarse porque por encima de + 0.6 V, la contribución a tiempos más cortos de la exponencial DL contiene la corriente farádica asociada a la rápida oxidación de la superficie de platino. De hecho, un gráfico de  $a$  vs E tiene el perfil de la curva  $j$ -E en voltametría cíclica en ausencia de GHB. Es importante añadir que, desde +0.6 V, la contribución del parámetro  $j_{DL}$  a  $j(t)$  se extiende en un intervalo de tiempo más amplio que antes, como lo demuestra la reducción del valor del parámetro  $b$ .

Los valores del parámetro  $c$  aumentan con el potencial de forma que mimetiza el aumento obtenido en la curva de voltametría cíclica  $j$ -E para GHB en las mismas condiciones experimentales. Esto es una evidencia de la hipótesis de que para GHB existe una buena correlación entre el comportamiento observado en voltametría y en cronoamperometría.

La presencia de una densidad de corriente estacionaria es común en la literatura científica (expresada en la ecuación 6 por el término independiente  $-d-$ ) como se muestra en la oxidación catalítica de etanol [16, 19]. Este comportamiento es típico también en aquellos casos en los que existe una contribución significativa de la difusión esférica. Esto parece sugerir que la oxidación de GHB se produce en sitios específicos en la superficie del platino debido a la presencia de núcleos oxigenados como PtOH o PtOH<sub>2</sub>.



Algunos autores han sugerido que la oxidación de los alcoholes se produce en diferentes etapas de acuerdo con un mecanismo similar al sugerido por Langmuir-Hinshelwood involucrando especies oxigenadas adsorbidas en la superficie metálica del electrodo cerca de las moléculas de alcohol o intermediarios del alcohol [16]. Nuestros resultados muestran un máximo de valor de la corriente estacionaria a potenciales que coinciden con los potenciales observados en voltametría cíclica para la oxidación del GHB (pico B) y para la formación de óxidos metálicos.

Como se ha descrito anteriormente, la densidad de corriente obtenida por voltametría cíclica es muy baja con respecto a las esperadas para una molécula como GHB a las concentraciones y la superficie del electrodo utilizado en el presente trabajo. También es consistente con la baja corriente estacionaria observada por cronoamperometría. Debido a la interacción de GHB con la superficie del platino, que puede verse por la supresión parcial del UPD de hidrógeno por voltametría, no podemos descartar una etapa de difusión superficial u otra vía de difusión de GHB hacia centros activados de platino

oxidado (con un espesor finito de la capa de difusión). De esta forma se puede explicar la baja densidad de corriente observada tanto en voltametría como en los experimentos de cronoamperometría, incluso cuando los parámetros electroquímicos indican un aparente control de difusión semi-infinita como contribución predominante.

### **3.6.2. Comportamiento a bajos potenciales.**

Los transitorios de corriente a bajos potenciales asociados al pico C se registraron siguiendo esta estrategia experimental: un primer barrido usando voltametría de barrido lineal (LSV) a 0.01 V/s siguiendo la dirección anódica (comenzando desde -0.25 V hasta +1.25 V) produciendo una capa de óxido de platino en la superficie del electrodo al final del barrido. En segundo lugar, se obtiene una curva j-t aplicando un potencial próximo a +0.2 V, donde el pico C presenta una corriente máxima a pH 1.5.

Como en las condiciones a potenciales superiores a +0.3 V, antes de la aplicación del potencial, se mantuvo la disolución al potencial de circuito abierto de la celda durante un minuto. Es importante destacar que estas condiciones tienen que reproducirse lo máximo posible, ya que se ha observado que la superficie de platino oxidado en disolución ácida y en presencia de GHB sufre una reducción rápida a partir de los 6 minutos. Esto se puede ver en la Figura 22, donde el descenso vertical del OCP hasta un potencial cerca del que corresponde a la superficie libre de platino, sugiere el carácter reductor de GHB en estas condiciones experimentales. La forma de la curva (la caída brusca a un tiempo próximo a los 410 segundos) indica una reacción de reducción de óxidos de platino en un proceso con la formación de núcleos y el crecimiento de una superficie de platino libre.



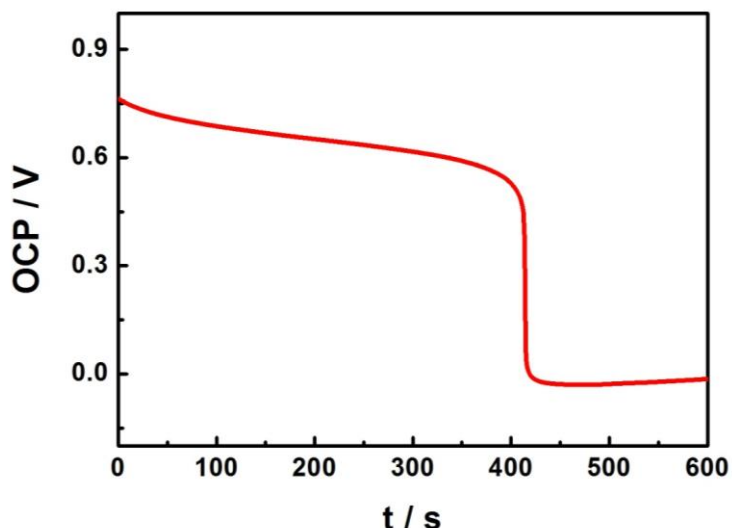


Figura 22. OCP vs tiempo de la superficie de óxido de platino con una disolución de GHB 50 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5.

Una vez aplicado el potencial a  $E < +0.3$  V, se observa una curva j-t con tres zonas (Figura 23):

(i)  $t < 3$  s, un aumento de la densidad de corriente a partir de valores catódicos que indican una reducción rápida de los óxidos de platino formados durante el barrido de LSV (véase la curva punteada correspondiente a un blanco); (ii) un máximo aparente que muestra una corriente positiva que sugiere la oxidación de GHB y (iii)  $t > 4-5$  s, con una densidad de corriente que gradualmente cae a cero describiendo una curva típica. Esta caída en la corriente es más suave que la observada en los potenciales más anódicos. La densidad de corriente es alrededor del 10% de la observada para el máximo obtenido a tiempos próximos a los 50 segundos.

Esta diferencia con respecto al comportamiento a altos potenciales parece sugerir la adsorción de GHB en la superficie del electrodo con una contribución adicional en la curva j-t a bajos tiempos. Esto ha sido indicado anteriormente y reportado en el estudio de voltametría cíclica [1]. Además, la variación de la

densidad de carga con el potencial en la proximidad del pico C, obtenido por integración de cada curva, describe un perfil similar a la curva j-E.

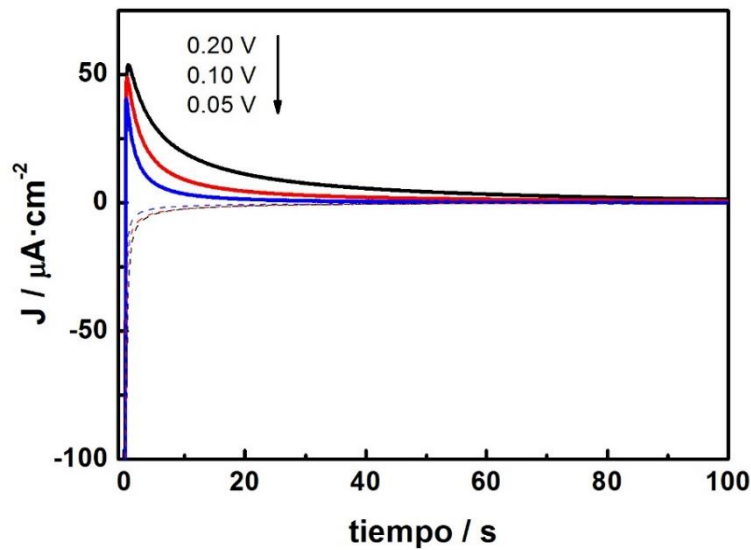


Figura 23. Curvas cronoamperométricas de GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5 a varios valores de potencial aplicado sobre una superficie de óxido de platino (ver texto). Líneas discontinuas: registros en ausencia de GHB.

El análisis de la curva j-t se realizó igual que en el apartado anterior, restando previamente la corriente de una curva j-t, bajo las mismas condiciones, en ausencia de GHB. Con esto se acepta que la reducción de óxido de Pt y la oxidación de GHB son dos procesos consecutivos y sus corrientes son aditivas. El mejor modelo se basa en la construcción de la curva global j-t con una contribución de Cottrell y una tipo Langmuir DL (Figura 24), que podemos expresar como:

$$j(t) = j_{DL} + j_{Cott} = a' \cdot e^{-b't} + \frac{c'}{t^{1/2}} \quad (7)$$

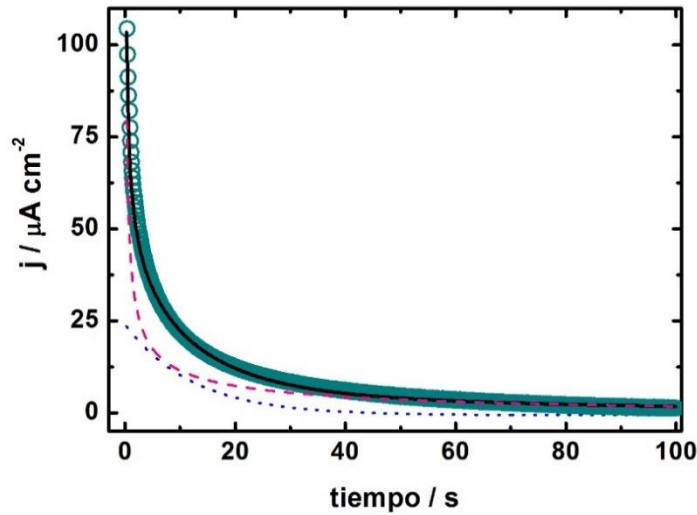


Figura 24. Transitorio de corriente experimental (O) registrado a +0.2 V y la curva teórica correspondiente (—) del modelo (ec. 7). Contribuciones individuales: (---)  $j_{\text{cott}}$ ; (---)  $j_{\text{DL}}$ . GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5.

La Tabla 3 resume los valores obtenidos para  $a'$ ,  $b'$  y  $c'$ .

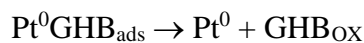
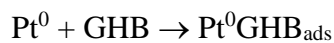
Tabla 3. Parámetros de las curvas  $j$ - $t$  de acuerdo con la ec.7 a diferentes potenciales. GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5.

$E / V$	$a' / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$b' / \text{s}^{-1}$	$c' / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$
0.05	24.2	0.248	8.33
0.10	22.8	0.151	22.8
0.15	19.2	101	33.6
0.20	24.7	0.082	45.0
0.25	8.33	0.062	28.3

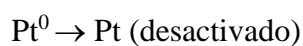
Hay que señalar que el parámetro  $c'$  cambia con el potencial de la misma manera que la densidad de corriente del pico C en voltametría cíclica. Por otra parte, el parámetro  $b'$  aumenta a bajos potenciales, mostrando que la escala de tiempo para la contribución DL ( $j_{\text{DL}}$ ) se acorta a potenciales más lejanos a los que

corresponden para reducir los óxidos superficiales. Además, los valores obtenidos para  $b'$  son menores en un orden de magnitud respecto de los obtenidos para  $b$  (altos potenciales), lo cual es una indicación de que la contribución DL a la densidad de corriente total  $j(t)$  implica eventos electroquímicos de mayor duración. Esto parece sugerir la adsorción de GHB en la superficie del electrodo. Finalmente, el hecho de que la corriente estacionaria caiga a cero apoya la idea de que la oxidación de GHB a bajos potenciales (pico C) se produce a través de una reactivación de la superficie del platino durante la reducción de los óxidos superficiales ( $\text{PtOx} \rightarrow \text{Pt}^0$ ). GHB es adsorbida en la superficie, donde se oxida y a continuación los productos de reacción subsiguientes son desorbidos. Al mismo tiempo, la superficie de platino parece desactivarse a través de un proceso de adsorción iónica y/o de residuos o fragmentos de GHB que podrían haber sido formados a bajos potenciales y que compiten con la oxidación de GHB [17]. Todos estos procesos se producen en una escala de tiempo donde es posible afirmar que el proceso de oxidación de GHB es controlado por la difusión a la superficie del electrodo.

Resumiendo:



En competencia con:



La Figura 25 muestra los valores obtenidos a bajos y altos potenciales para los parámetros de Cottrell  $c$  y  $c'$ , respectivamente, frente al potencial aplicado. La variación observada es similar a la forma de la curva obtenida en voltametría cíclica en condiciones experimentales similares (ver recuadro). Esto sugiere que

el proceso electroquímico, en todo el rango de potencial estudiado, alcanza un equilibrio controlado por el transporte de masas de tal manera que las etapas cinéticas de adsorción-desorción del mecanismo global son rápidas comparadas con los procesos de difusión. Estos hallazgos coinciden con la alta reproducibilidad encontrada para los voltagramas cíclicos de GHB después de barridos sucesivos, y es un comportamiento electroquímico diferente en comparación con el encontrado en otros alcoholes en platino.

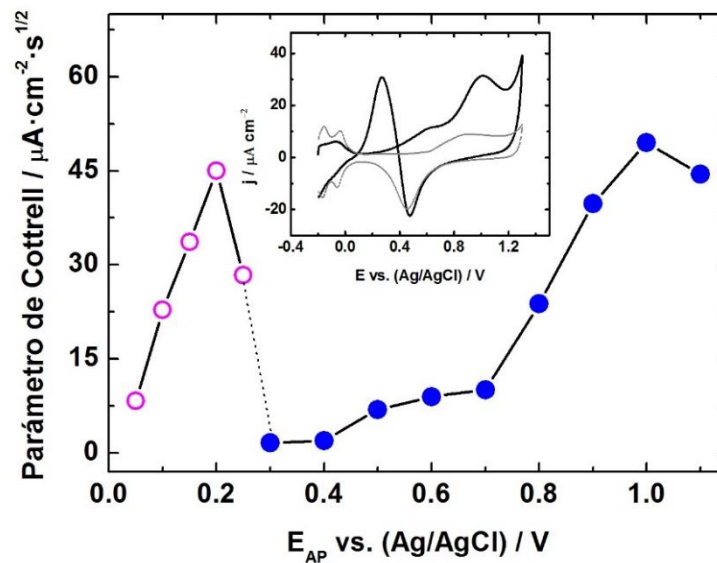


Figura 25. Representación de los parámetros de Cottrell  $c$  y  $c'$  obtenidos por ajuste de las curvas cronoamperométricas, versus potencial aplicado. GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5. (●) valores de  $c$ ; (○) valores de  $c'$ . Cuadro: Voltograma cíclico en condiciones experimentales similares (velocidad de barrido 0.01 V/s).

### 3.6.3. Corriente estacionaria. Estudio con la concentración.

En este punto hemos realizado un estudio con la concentración de GHB. De acuerdo con los resultados presentados en la representación del cuadro de la

Figura 18, hemos elegido el potencial de +0.9 V y registrado las curvas j-t a diferentes concentraciones en el intervalo de 0.001 a 0.1 M.

La figura 26 muestra algunos de los cronoamperogramas obtenidos en los que se puede observar un aumento de la corriente estacionaria con la concentración de GHB.

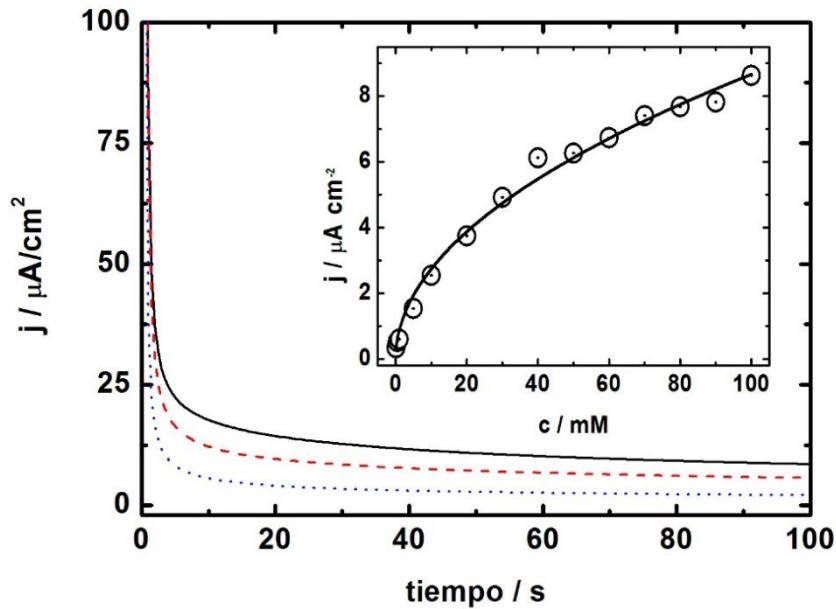
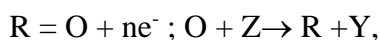


Figura 26. Curvas cronoamperométricas a diferentes concentraciones de GHB en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5: 10 mM (· · ·), 50 mM (- - -), 100 mM (—).  $E_{AP} = +0.9$  V. Cuadro: Representación de  $j_{st}$  vs  $c$ .

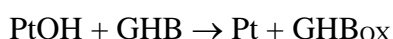
Similares curvas j-t se encuentran a potenciales en la vecindad de +0.9 V con valores de densidad de corriente que son inferiores en todos los casos. Un gráfico de la densidad de corriente estacionaria frente a la concentración (cuadro de la Figura 26) describe una curva que se ajusta bien a la siguiente ecuación:

$$j_{st} = K \cdot c^{1/2} \quad (8)$$

con  $K = (8.63 \pm 0.23) \cdot 10^2 \mu\text{A} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$ . Este comportamiento está de acuerdo con el esquema general descrito para electrooxidaciones catalizadas [20]



Donde, en condiciones de región cinética pura, la densidad de corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de especies Z. En el caso de GHB podemos expresar todo el proceso como:



El esquema de electrocatálisis descrito anteriormente es totalmente compatible con la explicación ofrecida en la sección anterior en el estudio cronoamperométrico a potenciales por encima de +0.3 V.

### **3.7. Esquema general de la electrooxidación de GHB en un electrodo de platino en medio ácido.**

#### **3.7.1. Estudio de los residuos.**

Las conclusiones de la sección anterior apoyan la hipótesis de que el electrodo no sufre un envenenamiento fuerte por ninguna sustancia durante los experimentos electroquímicos con GHB. En una primera aproximación, podemos obtener cierta información sobre la naturaleza de los residuos de GHB adsorbidos en la superficie del electrodo Pt usando voltametría cíclica. En presencia de GHB y del electrolito de soporte, algunos productos pueden ser adsorbidos en la superficie aplicando un potencial fijo ( $E_{\text{ads}}$ ) durante un tiempo dado. A continuación, el electrodo de trabajo se transfiere a una disolución que

sólo contiene electrolito de soporte y se obtiene un voltamograma cíclico bajo las mismas condiciones experimentales anteriores.

La Figura 27 muestra el voltamograma de las especies adsorbidas de GHB después de aplicar un potencial de  $-0.1$  V durante 10 min (en presencia y ausencia de una disolución de GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M a pH 1.5).

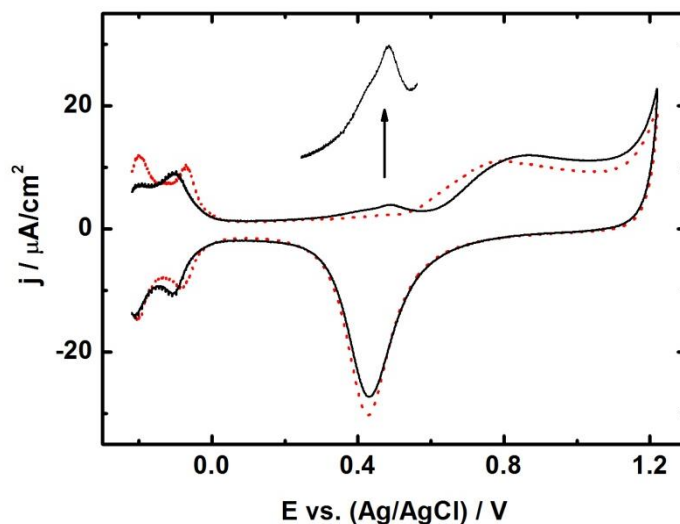


Figura 27. Voltagramas cíclicos por aplicación de un potencial de  $-0.1$  V de residuos de GHB (—), y de una superficie limpia de platino (···). La flecha apunta a una ampliación de la zona de potencial cercano a 0.4-0.5 V. Velocidad de barrido 0.01 V/s.

En esta figura podemos destacar diferentes aspectos: (i) el pico de desorción para el hidrógeno disminuye en un 15-20%; (ii) se pueden encontrar dos picos superpuestos con una corriente pequeña ( $2.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) en el rango de potenciales de 0.4-0.55 V; (iii) la formación de óxidos superficiales se retrasa 60 mV, desde 0.54 V en un electrodo limpio hasta 0.60 V en un electrodo cubierto con algunos residuos; (iv) a potenciales más anódicos ( $E > 0.8$  V) se puede observar un aumento de corriente del 20% en la experiencia con GHB respecto de la realizada con el electrodo limpio.



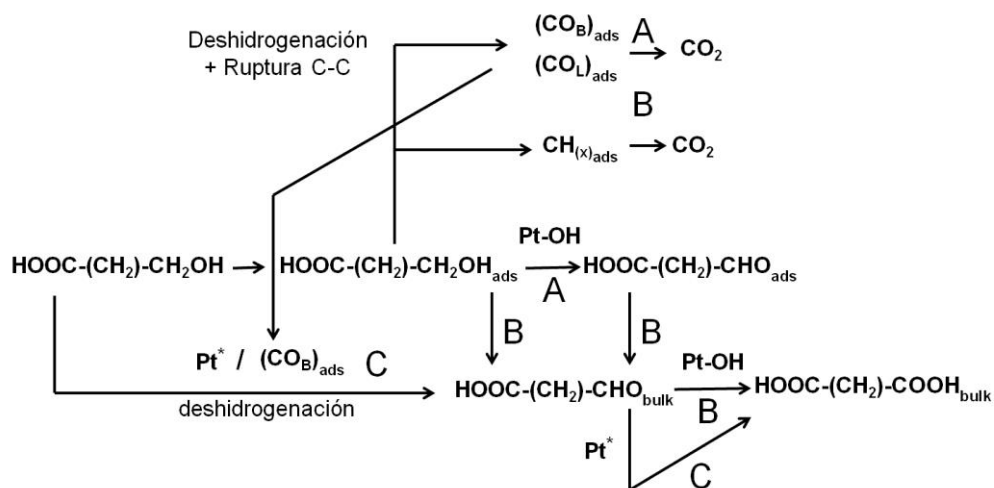
El pico de hidrógeno más pequeño y el retraso en la oxidación de la superficie del platino son claras evidencias de la presencia de algunos residuos en la superficie del electrodo. Los dos pequeños picos superpuestos a 0.405 V (hombro) y 0.495 V pueden atribuirse a la desorción oxidativa de  $\text{CO}_{\text{ads}}^*$  en  $\text{CO}_{\text{B}}$  y  $\text{CO}_{\text{L}}$  y/o adsorbidos en diferentes facetas y defectos de la estructura cristalina de la superficie del electrodo [21, 22]. La pequeña densidad de carga observada ( $12.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) es una prueba de que la electrooxidación de GHB no produce mucho  $\text{CO}_2$  bajo estas condiciones experimentales. Además, no se puede descartar el papel que juega el electrólito soporte en la explicación de estos efectos, como ha sido descrito por Koper et al., ya que se ha visto que el fosfato inhibe la oxidación del etanol en superficies metálicas [17]. La corriente anódica observada indica la oxidación en la fase adsorbida de algunos residuos de GHB de uno o más carbonos en composición, para producir  $\text{CO}_2$  o algunos otros precursores de ácido succínico.

### 3.7.2. Mecanismo de oxidación de GHB

Como ya se ha indicado en secciones anteriores, el comportamiento mediante voltametría cíclica de GHB sobre electrodo de platino presenta bastantes coincidencias con el de otros alcoholes. Por tanto cabe esperar un mecanismo de electrooxidación de acuerdo con el esquema general aceptado en la bibliografía [9, 10, 12] (Esquema 2). Los picos A, B y C obedecen a diferentes caminos para la oxidación de GHB como ocurre en alcoholes primarios de uno a cuatro carbonos sobre electrodos de platino.

---

(\*) CO se adsorbe a través del carbono, de forma lineal (linear bonded  $\text{CO}_{\text{L}}$ ), sobre el centro de un átomo (posición "atop") en una superficie de Pt y sobre sitios puente, entre dos átomos de Pt (bridged bonded  $\text{CO}_{\text{B}}$ ). Una u otra forma de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  depende de las condiciones experimentales y del estado de la superficie del electrodo.



**Esquema 2.** Mecanismo de electrooxidación de GHB

**Pico A.**

La interpretación propuesta para esta onda tiene que ver con la formación de aldehído adsorbido y ocurre a potenciales en los que se forma hidróxido de platino sobre la superficie del electrodo, Pt-OH. A estos potenciales tiene lugar, igualmente, la redisolución oxidativa del CO adsorbido, por lo que en esa región de potenciales debe producirse una mezcla de CO<sub>2</sub> y aldehído. Así la naturaleza del pico A debe ser adscrita a la electrooxidación de GHB para formar dichas sustancias con Pt-OH como intermedio reactivo y fuente de oxígeno. A diferencia de otros alcoholes, en GHB este pico se muestra como un hombro de baja densidad de corriente, y por tanto es una ruta poco favorecida para la oxidación.

**Pico B.**

Esta onda se atribuye a la posterior oxidación del aldehído como intermedio adsorbido y/o como especie hidratada. Algunos autores han encontrado igualmente CO<sub>2</sub> como producto de oxidación a potenciales de la región de

oxidación de platino en óxidos, siendo éstos la fuente de oxígeno. Así, puede producirse  $\text{CO}_2$  desde restos  $\text{CH}_x$  quimisorbidos sobre la superficie del electrodo. Nuestros resultados apoyan la posibilidad de la oxidación directa de GHB para formar el ácido (ácido succínico), como se ha descrito en estudios IR con 1-butanol donde se encuentra como principal ruta de oxidación la formación directa, o a través del aldehído, del ácido butírico [9].

### **Pico C.**

Se asigna a la deshidrogenación del grupo alcohol promovida por la activación de Pt por reducción del óxido metálico y con la posible participación de un intermedio reactivo, que por el anormal bajo potencial al que aparece este pico puede atribuirse a la presencia de  $(\text{CO}_B)_{\text{ads}}$ . Así se produce el aldehído y el ácido derivados en un proceso controlado por la difusión de GHB. Esta explicación para la aparición del pico C, que es aceptada en la literatura sobre la oxidación de alcoholes a bajos potenciales, se pone claramente de manifiesto para GHB en condiciones de concentración "suaves". El hecho de que  $\text{CO}_{\text{ads}}$  no es observado en una importante extensión en estas condiciones de trabajo, indica que el origen del pico C está ligado fundamentalmente a la reactivación de la superficie de platino, donde tiene lugar la oxidación de GHB en un proceso de adsorción controlado por el transporte.

El comportamiento electroquímico de GHB observado y presentado aquí abre muchas posibilidades para una investigación adicional de la electrooxidación de esta droga. En este sentido, se va a presentar en esta memoria el estudio realizado mediante otras técnicas electroquímicas y, también, mediante espectroelectroquímica, que nos va a permitir obtener información sobre la interacción de GHB con el sustrato de platino. Igualmente se va a describir la

obtención de otras formas de la superficie de platino que aumentan la eficiencia electrocatalítica para la reacción de oxidación de GHB.

### **3.8. Dependencia con la temperatura de la electrooxidación de GHB.**

Aunque la electrooxidación de alcoholes en electrodos de platino ha sido el objetivo de numerosas publicaciones en las últimas décadas como se ha indicado anteriormente, pocos estudios han centrado la atención en la dependencia de la temperatura, en particular, mediante cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. Estos se concentraron principalmente en la descripción de los mecanismos de oxidación de etanol y otros alcoholes en platino y electrodos modificados [23-25].

En este capítulo se ha realizado el estudio de la dependencia con la temperatura de la electrooxidación del GHB en una amplia región de potencial por voltamperometría cíclica, así como por medidas de cronoamperometría e impedancia-AC en el electrodo de Pt en medio ácido. Información adicional se ha obtenido mediante espectroelectroquímica SERS in situ, tal como se mostrará en una sección y capítulo posterior. Es importante destacar que la determinación de la energía de activación y otros aspectos relacionados con la adsorción de algunos intermedios de la reacción son una herramienta poderosa para la comprensión de los procesos electroquímicos asociados a la electrooxidación del GHB en un electrodo de platino. Por esta razón, un mejor conocimiento de la electroactividad del GHB sobre este metal puede facilitar el diseño de estrategias futuras para su uso, como un sensor, en la detección de GHB y sustancias similares de interés polivalente.

En primer lugar, desde un punto de vista experimental, debe observarse que, como se indicó anteriormente, se utilizó una configuración de tres electrodos para la celda electroquímica de estos estudios, con un electrodo de Ag/AgCl

como electrodo de referencia. Bard et al. [26] han expresado la siguiente relación para el potencial estándar del electrodo de cloruro de plata en función de la temperatura (donde  $t$  es la temperatura en ° C):

$$E^0(\text{V}) = 0.23695 - 4.8564 \times 10^{-4}t - 3.4205 \times 10^{-6}t^2 - 5.869 \times 10^{-9}t^3 \quad (9)$$

para  $0 < t < 95$  °C. Entre 5 y 30 °C, el intervalo de temperatura estudiado en este trabajo, el potencial del electrodo de referencia varía en 15 mV. Por lo tanto, se puede considerar que el efecto de la temperatura sobre la posición relativa de los picos en voltamperometría cíclica y con respecto al potencial aplicado en cronoamperometría y espectroscopia de impedancia es insignificante. Por otro lado, en esta sección, los experimentos con Electrodo de Disco Rotativo (RDE) se realizaron con un sistema Tacussel que permite realizar medidas incluso a 4000 rpm. El área de la superficie electroactiva del electrodo de disco de platino utilizado (RDE) fue  $0.075 \pm 0.002$  cm<sup>2</sup>.

La información adicional de los experimentos por espectroelectroquímica raman SERS, que se discutirá ampliamente en el próximo capítulo, se menciona brevemente en la discusión con el fin de aclarar algunos aspectos de la electrooxidación de GHB en la superficie de platino.

### 3.8.1. Voltametría Cíclica.

La Figura 28 muestra las curvas  $j$ - $E$  obtenidas para una disolución de GHB 25 mM en medio acuoso a pH 1.5 y con ácido fosfórico actuando como electrolito soporte mediante voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 0.01 V/s en el intervalo de temperatura entre 5 y 30°C. Las medidas a temperaturas más altas no se realizaron debido a un aumento de la velocidad de conversión de la molécula de hidroxiaácido GHB en la lactona cíclica GBL.

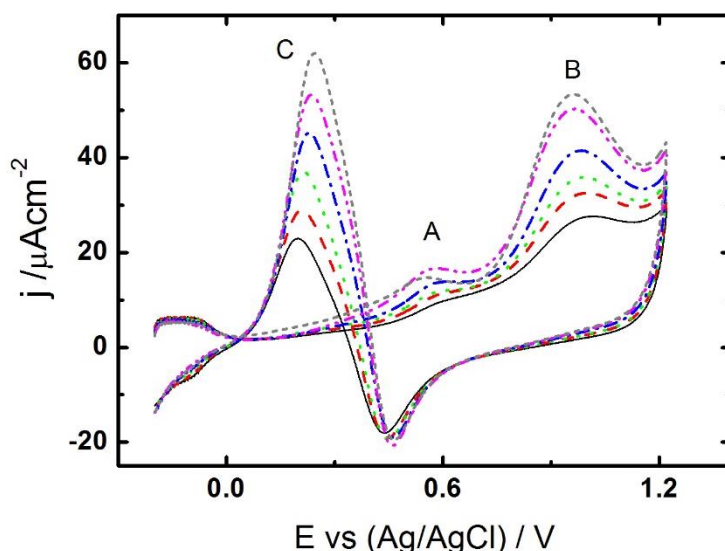


Figura 28. Voltagramas cíclicos de GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5 a varias temperaturas. (—) 5°C, (---) 10°C, (···) 15°C, (-·-·-) 20°C, (-·-·-) 25°C, (- - -) 30°C. Velocidad de barrido 0.01 V/s.

La densidad de corriente de los picos A, B y C aumenta simultáneamente con la temperatura. La representación de  $\log j$  vs  $1/T$  a diferentes potenciales donde GHB es electroactivo, es lineal y permite obtener la energía de activación ( $E_a$ ) para la reacción electroquímica. A los potenciales +0.7, +0.9 y +0.2 V (correspondientes a los picos A, B y C) los valores de  $E_a$  obtenidos fueron de  $17.4 \pm 0.5$ ,  $19.5 \pm 0.6$  y  $22.5 \pm 0.5$  kJ/mol, respectivamente. Indicar también que la corrección de la densidad de corriente con la viscosidad a las diferentes temperaturas conduce a valores ligeramente inferiores de energía de activación. Usando otra concentración y una velocidad de barrido similar (GHB 50 mM y 0.02 V/s), los valores de  $E_a$  obtenidos fueron  $18.0 \pm 0.7$ ,  $23.1 \pm 0.6$  y  $21.0 \pm 0.3$  kJ/mol, a +0.7, +0.9 y +0.2 V, respectivamente. Estos valores son inferiores a los obtenidos por otros autores mediante voltametría cíclica para la electrooxidación del etanol en diferentes superficies de platino [23], y no se

corresponden con una fuerte interacción en la superficie del electrodo, sino más bien con los valores típicos de los procesos controlados por etapas físicas tales como el transporte por difusión.

### **3.8.2. Cronoamperometría.**

En apartados anteriores hemos estudiado el comportamiento electroquímico de GHB por cronoamperometría a varios potenciales y concentraciones. A partir de las curvas  $j-t$  registradas se encontró que a tiempos más largos las densidades de corriente alcanzan valores estacionarios a potenciales por encima de +0.3 V mientras que son cero a potenciales por debajo de este valor. Estas características en las curvas  $j-t$  sugirieron un mecanismo dependiente del potencial aplicado para la electrooxidación de GHB, con procesos catalíticos y de adsorción controlados por el transporte de masa en las regiones de potencial indicadas. El cambio en la corriente estacionaria obtenida a +0,9 V y a potenciales en la proximidad de éste con concentraciones variables de GHB sugirió también un mecanismo de oxidación catalizado por la superficie de platino con los hidróxidos de platino actuando como intermedios de reacción para producir el producto de oxidación final de GHB. En particular, los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman in situ que se desarrollarán en el siguiente capítulo sugieren que la oxidación de GHB se produce en sitios específicos de la superficie catalítica del platino con la participación de moléculas de agua coadsorbidas o con especies oxigenadas de platino.

La Figura 29 muestra las curvas  $j-t$  obtenidas aplicando un potencial a +0.9 V para una disolución de GHB 50 mM en ácido fosfórico pH 1.5 a varias temperaturas.

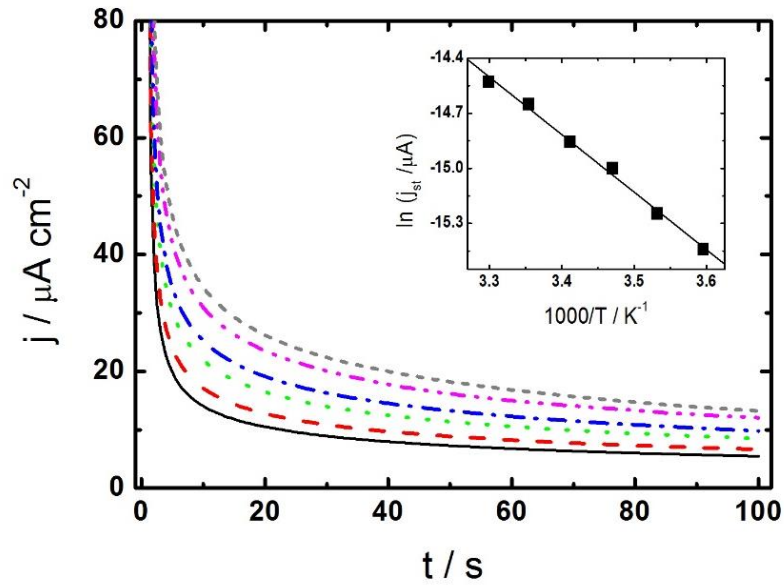


Figura 29. Curvas cronoamperométricas de GHB 50 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5 a varias temperaturas. (—) 5°C, (- -) 10°C, (· · ·) 15°C, (- · - ·) 20°C, (- · - · - ·) 25°C, (- - -) 30°C. Potencial aplicado +0.9 V. Cuadro: Representación de  $\ln j_{st}$  vs  $1/T$ .

En todos los casos se puede observar que las curvas describen una caída típica que alcanza un valor estacionario de densidad de corriente a tiempos más largos. Del mismo modo, podemos ver como la densidad de corriente estacionaria aumenta con la temperatura. Se observa un comportamiento similar a los potenciales +0.7 y +0.8 V correspondientes al final de la onda correspondiente al pico A y al inicio del pico B. En el cuadro de la figura se muestra la representación de  $\log j_{st}$  vs  $1/T$ . Se observa una variación lineal y se obtiene un valor de energía de activación,  $E_a$ , de  $26.1 \pm 0.8$  kJ/mol. Igualmente, los valores de energía de activación obtenidos a +0.7 y +0.8 V fueron  $27.7 \pm 1.2$  y  $24.1 \pm 0.5$  kJ/mol, respectivamente. En este caso, las medidas de la intensidad de corriente estacionaria permitió la determinación de la energía de activación en condiciones



de región cinética pura. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los obtenidos mediante voltametría cíclica.

### **3.9. Estudio mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.**

Existen pocos resultados en la bibliografía sobre la caracterización electroquímica de la electrooxidación de alcoholes sobre superficies de platino mediante espectroscopia de impedancia. En este sentido, Gupta et al. [23] estudiaron la electrooxidación del etanol utilizando catalizadores de Pt y PtSn en diferentes proporciones. Los espectros que se obtuvieron presentaron representaciones de Nyquist con una semi-circunferencia a altas frecuencias indicativa de una transferencia electrónica en el proceso electroquímico e igualmente un lazo inductivo a bajas frecuencias que alcanza al siguiente cuadrante en la representación gráfica sugiriendo la presencia de un intermedio de reacción en la superficie. Por otro lado, las características de los espectros de impedancia en la electrooxidación de metanol y 2-propanol son similares, describiendo el proceso electroquímico por medio de circuitos equivalentes según esquemas de reacción que sugieren la presencia de algunos intermedios adsorbidos [24, 25].

En la figura 30 se pueden observar los espectros de impedancia (diagrama de Nyquist) de una disolución acuosa de GHB 50 mM en ácido fosfórico a pH 1.5 aplicando un potencial DC constante de +0.8 V sobre electrodo de platino en el intervalo de temperaturas estudiado.

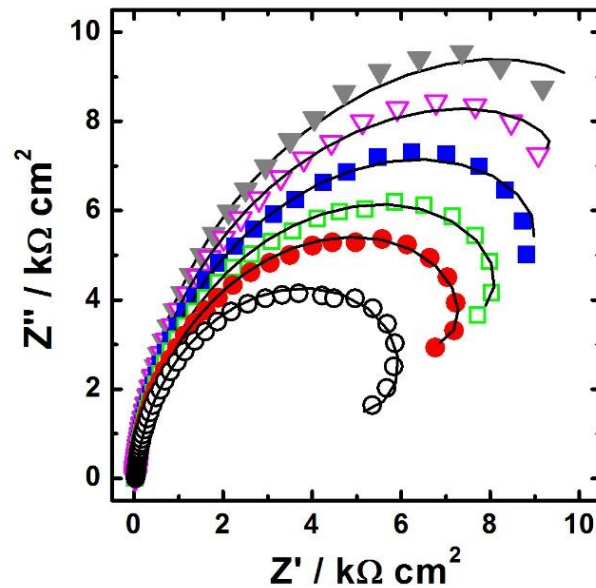
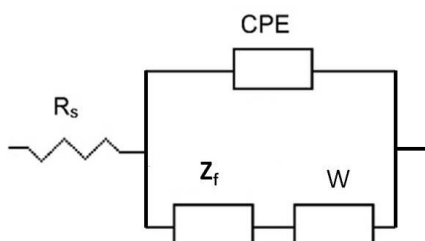


Figura 30. Representación de Nyquist de GHB 50 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5 a varias temperaturas sobre electrodo de platino. ( $\blacktriangledown$ ) 5°C, ( $\blacktriangledown$ ) 10°C, ( $\blacksquare$ ) 15°C, ( $\square$ ) 20°C, ( $\bullet$ ) 25°C, ( $\circ$ ) 30°C. Potential aplicado: +0.8 V.

Globalmente, se observa que la impedancia aumenta a medida que la temperatura disminuye. En todos los casos se describen dos semicírculos típicos. El primero a altas frecuencias, y presenta las características típicas de un proceso de transferencia electrónica. El segundo, a bajas frecuencias, aparece como un lazo inductivo que indica la presencia de intermedios adsorbidos. Sin embargo, es llamativo que los valores de  $Z''$  no cambien de signo como cabría esperar en presencia de un efecto inductivo según se deduce del perfil obtenido a partir del último semicírculo. La curva se sitúa, en el intervalo de frecuencias estudiado, en el mismo cuadrante. Este es un aspecto que diferencia el comportamiento electroquímico de GHB, por medio de medidas de impedancia, con respecto a otros alcoholes que se describen en la bibliografía [23-25] Por aplicación de potencial DC a +0.7 y +0.9 V, las representaciones de Nyquist y su evolución

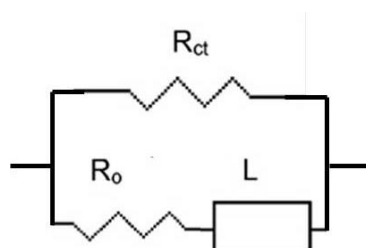
con la temperatura son similares a las observadas en la Figura 30. Las características generales de la electrooxidación del GHB [1] sugieren la presencia de una etapa de transporte de la especie electroactiva que no es despreciable para las medidas de impedancia a la vista de los valores de  $Z''$  y  $Z'$  obtenidos a bajas frecuencias (impedancia de Warburg). De manera que la respuesta por espectroscopía de impedancia puede ser representada a través de un circuito equivalente como el que se indica a continuación (Esquemas 3 y 4, circuito tipo Randless), y que es compatible con la descripción anterior de la electrooxidación de GHB.

Al final del capítulo se incluye un anexo (Anexo I) que describe el esquema general tenido en cuenta en el análisis realizado por espectroscopía de impedancia electroquímica.



**Esquema 3.** Circuito Equivalente para la electrooxidación of GHB.

Los valores de  $Z_f$  están de acuerdo con la combinación de elementos sugeridos en la bibliografía para la electrooxidación de alcoholes [23-25]



**Esquema 4.** Combinación de elementos correspondientes a  $Z_f$  para la electrooxidación of GHB.

### 3.9.1. Elementos del circuito equivalente.

#### 3.9.1.1. Resistencia de la disolución y Elemento de Fase Constante.

De acuerdo con el circuito equivalente mostrado en el esquema 3 y la combinación de elementos correspondiente a  $Z_f$  del esquema 4, se obtuvieron las curvas del mejor ajuste para los espectros de impedancia y que se muestran en la Figura 30 como líneas continuas. Este ajuste permite obtener los valores de los parámetros asociados a los elementos del circuito y su variación con la temperatura. A este respecto, la resistencia de la solución ( $R_s$ ) disminuye con un aumento de temperatura que indica el aumento de la conductividad de la disolución acuosa con esta variable. El elemento de fase constante (CPE) se describe con dos parámetros  $Y_o$  y  $n$  de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Z_{CPE} = 1/(Y_o\omega)^n \quad (10)$$

Para los espectros mostrados en la Figura 30, 'n' tiene un valor promedio de  $0.965 \pm 0.010$  y el parámetro  $Y_o$  aumenta ligeramente con la temperatura desde un valor de  $1.55 \times 10^{-6}$  a  $5^\circ\text{C}$  hasta  $2.24 \cdot 10^{-6}$  a  $30^\circ\text{C}$ , con unidades  $\Omega^{-1/n}\text{s}$ . El conjunto de parámetros del CPE obtenidos en función de la temperatura y el potencial DC se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de los parámetros del CPE del electrode de Pt en función de la temperatura para GHB 50 mM en ácido fosfórico 0.1 M y pH 1.5

E / V	0.7		0.8		0.9	
T / °C	$Y_o \cdot 10^6 / \Omega^{-1/n}\text{s}$	n	$Y_o \cdot 10^6 / \Omega^{-1/n}\text{s}$	n	$Y_o \cdot 10^6 / \Omega^{-1/n}\text{s}$	n
5	1.90	0.970	1.55	0.981	1.92	0.985
10	2.06	0.966	1.64	0.975	1.99	0.986
15	2.01	0.950	1.75	0.963	2.02	0.990
20	2.90	0.957	1.80	0.960	2.00	0.997
25	2.21	0.927	1.90	0.958	2.01	0.992
30	2.22	0.923	2.24	0.953	2.02	0.993

### 3.9.1.2. Impedancia por la Difusión.

Del conjunto de elementos que caracterizan los espectros de impedancia obtenidos para GHB sobre electrodo de platino es importante llamar la atención sobre el relacionado con el transporte de las especies electroactivas, la impedancia W. Los ajustes aceptables para este elemento a bajas frecuencias sólo son posibles mediante un elemento W asociado a un proceso de difusión finita, en particular con una impedancia de tipo T que es una función cotangente hiperbólica que tiene la expresión siguiente:

$$Z_T = [1/Y_O(i\omega)^{1/2}] \coth[B(i\omega)^{1/2}] \quad (11)$$

siendo  $Y_O$  y  $B$  los parámetros de impedancia de Warburg y la constante de tiempo, respectivamente. En las condiciones experimentales utilizadas en la Figura 30,  $Y_O$  aumenta ligeramente con la temperatura de un valor de  $3.98 \cdot 10^{-4}$  a  $5^\circ\text{C}$  hasta  $6.09 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{s}^{1/2}$  a  $30^\circ\text{C}$  y está relacionado con un aumento de la velocidad de transporte. Por otro lado,  $B$  también aumenta con la temperatura, lo que indica que debe existir un aumento del espesor de la capa de difusión finita, ya que  $B=l^2/D$ , siendo " $l$ " el espesor de la capa y  $D$  el coeficiente de difusión. Los valores calculados para el parámetro  $B$  fueron 0.012 y 0.031 s a  $5^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente. Este elemento está asociado al papel que los núcleos PtOH formados en la superficie del electrodo y determinantes en las condiciones de transporte de las especies electroactivas (como se describió anteriormente en este capítulo por medio de cronoamperometría), ejercen sobre el comportamiento electroquímico general de la electrooxidación de GHB. En este sentido, se sugiere que GHB debe seguir una etapa de difusión superficial hacia los centros activados de platino oxidado. A +0.7 y +0.9 V, la evolución de estos parámetros es similar a la determinada anteriormente y los valores medios

obtenidos para Y<sub>o</sub> y B son  $6.70 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} s^{1/2}$  y 0.039 s, y  $4.22 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} s^{1/2}$  y 0.015 s, respectivamente.

### 3.9.1.3. Inductancia y R<sub>o</sub>

Igualmente se han obtenido los valores de R<sub>o</sub> y L, elementos que pueden asociarse con la oxidación de algún intermedio adsorbido. Ambos disminuyen sus valores con el aumento de la temperatura, lo que se atribuye al hecho de que la velocidad de oxidación aumenta con la temperatura. La impedancia asociada con L, para un proceso electroquímico con un intermedio electroactivo adsorbido puede expresarse como:

$$Z_L = i\omega L \quad (12)$$

siendo  $L = \tau R_o$ . De esta manera, a partir de valores R<sub>o</sub> y L, se puede obtener  $\tau^{-1}$  que representa la constante de velocidad relativa del proceso de desorción-adsorción oxidativa del intermedio mencionado anteriormente. Los resultados a +0.7, +0.8 y +0.9 V como potenciales DC permiten describir el comportamiento electroquímico con la temperatura en la zona de potenciales de máxima actividad electrocatalítica para la oxidación de GHB sobre platino. En la Figura 31 se representa los valores de  $\tau^{-1}$  vs T en estos tres potenciales. Se observa un aumento de  $\tau^{-1}$  con la temperatura en todos los casos. A un potencial de +0.7 V, los valores obtenidos son significativamente inferiores a los alcanzados a potenciales próximos al máximo de densidad de corriente del pico B. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los observados para metanol y 2-propanol según han reportado Otomo et al [25].

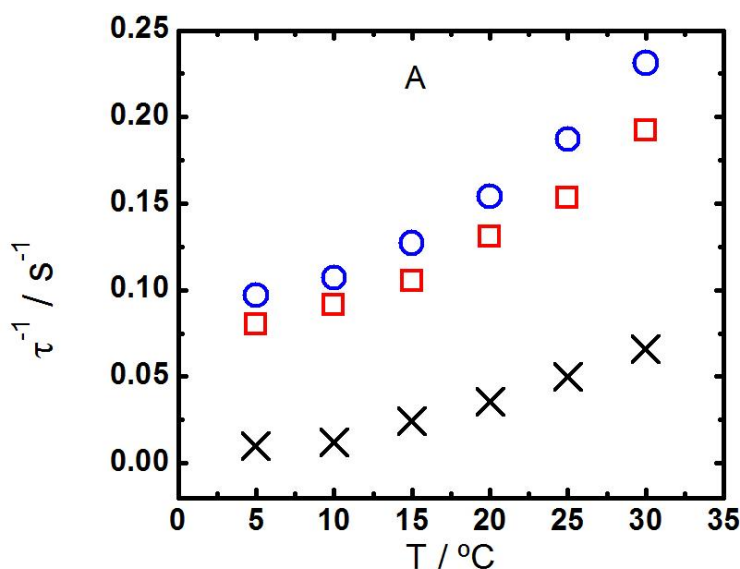


Figura 31. Espectroscopia de impedancia GHB 50 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5. Representación de  $\tau^{-1}$  vs T. Potenciales: (×) +0.7 V, (◻) +0.8 V, (○) +0.9 V.

### 3.9.1.4. Resistencia de transferencia de carga, $R_{CT}$ . Energía de activación.

Los valores obtenidos para  $R_{CT}$  desde las curvas  $Z''$ - $Z'$  indican que éstos disminuyen con el aumento de la temperatura, de acuerdo con un aumento de la velocidad de transferencia electrónica. En la figura 32 se representa  $\log 1/R_{CT}$  vs  $1/T$  a tres potenciales. Los valores de energía de activación obtenidos fueron  $17.5 \pm 1.8$ ,  $17.8 \pm 1.4$  and  $14.5 \pm 1.0$  kJ/mol a +0.7, +0.8 and +0.9 V, respectivamente. Resulta importante destacar que los valores más bajos de  $R_{CT}$  se han obtenido a +0.8 V para todas las temperaturas, que corresponde a una zona de potenciales cercanos al pico B y que sugiere que los hidróxidos de platino están implicados en el aumento de la velocidad de transferencia electrónica.

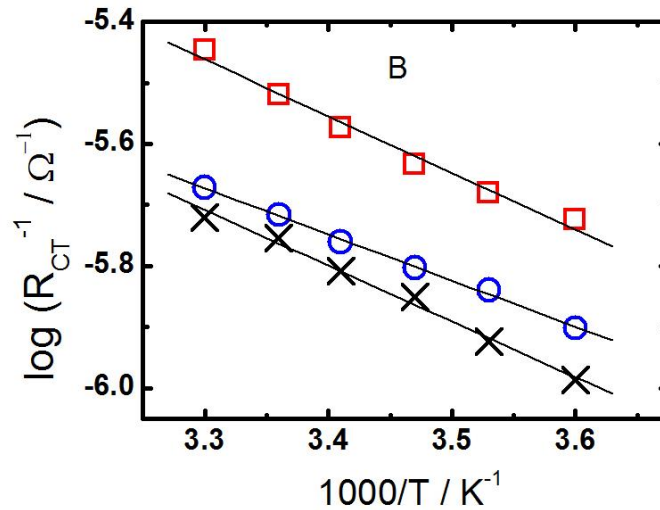


Figura 32. Espectroscopia de impedancia GHB 50 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5. Representación de  $\log R_{ct}^{-1}$  vs  $1/T$ . Potenciales: (×) +0.7 V, (□) +0.8 V, (○) +0.9 V.

### 3.9.2. Estudio con el electrodo de disco rotatorio

La presencia de un elemento de impedancia de difusión finita es compatible con los resultados obtenidos por medio de CV con un RDE. En la figura 33 se muestran los voltogramas a diferentes velocidades de rotación. Se puede observar un pequeño aumento de la densidad de corriente cuando se aumenta la velocidad de rotación de 0 a 500 rpm, y una disminución gradual cuando se aumenta desde 500 hasta 3000 rpm. Esta disminución es de un orden de magnitud cercano al 30% de la corriente máxima observada, lo que indica que el modelo de difusión semi-infinita no es efectivo en el caso de la oxidación de GHB. También sugiere la presencia de un intermedio electroactivo que puede eliminarse de las proximidades del electrodo a altas velocidades de rotación. El recuadro de la Figura 33 muestra los espectros de impedancia a diferentes velocidades de rotación.



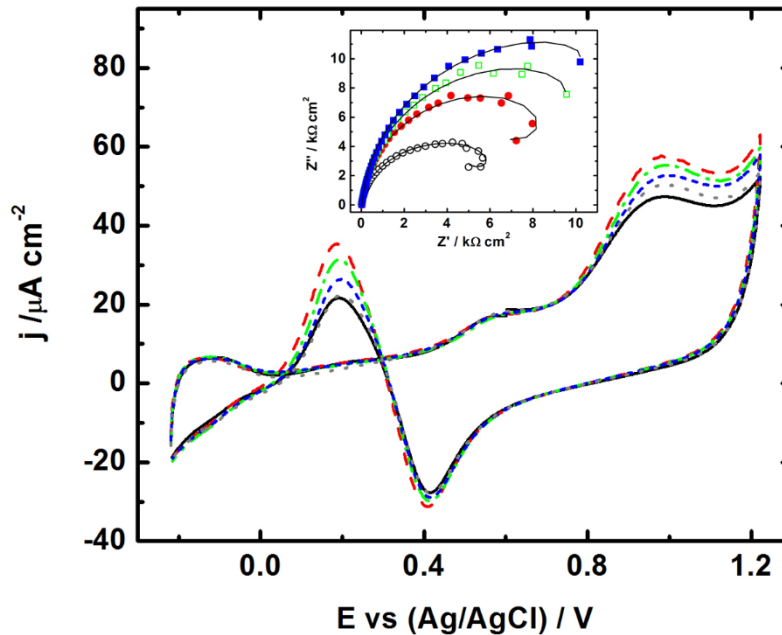


Figura 33. Voltagramas cíclicos de GHB 25 mM en ácido fosfórico 0.1 M pH 1.5 en un RDE de Pt a varias velocidades de rotación. De arriba hacia abajo: 500, 1000, 2000, 3000 and 0 rpm. Cuadro: representación de Nyquist a (○) 0, (●) 500, (□) 1000 and (■) 2000 rpm en las mismas condiciones experimentales. Potencial DC: +0.8 V.

Se puede observar que el aumento de la velocidad de rotación está también ligado a un aumento de la impedancia a todas las frecuencias con un claro aumento del diámetro de la circunferencia a altas frecuencias y una disminución del trazo inductivo a bajas frecuencias. Este comportamiento también es contrario a la hipótesis que implica un proceso de transporte hacia el electrodo a través de la difusión semi-infinita que produciría una disminución de los valores de  $Z''$  y  $Z'$ . Sin embargo, es compatible con la eliminación de intermedios electroactivos cuando la velocidad de rotación aumenta. Este hecho tiene un doble efecto. Por un lado, se puede apreciar un aumento de la resistencia de transferencia de carga, debido a que el proceso de transferencia electrónica

global estaría limitado por la explicación anterior. De esta manera, los valores obtenidos variaron de  $14.6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  hasta  $48.0 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  cuando la velocidad de rotación aumenta de 0 a 3000 rpm, respectivamente. Por otro lado, se obtiene un aumento de  $L$  y  $R_o$  con una disminución de  $\tau^{-1}$  desde  $0.216 \text{ s}^{-1}$  a  $\omega=0$  hasta  $0.136 \text{ s}^{-1}$  (valor medio obtenido a las otras velocidades de rotación). Esta disminución observada es una consecuencia de la incapacidad de llevar a cabo el proceso de adsorción y desorción oxidativa de los intermedios a medida que aumenta la velocidad de rotación (esta evolución es similar a la observada con una disminución con la temperatura).

En este punto, y en relación con la impedancia asociada a la difusión de los procesos que tienen lugar en la proximidad de la capa delgada (tipo T), es posible explicar el hecho de que los valores de densidad de corriente obtenidos en la respuesta  $j$ -E para los CV son extremadamente bajos. Estos bajos valores obtenidos, en particular, para la densidad de corriente de los picos A y B de GHB sugieren que la oxidación de la molécula tiene lugar por medio de un proceso superficial complejo que incluye una etapa de difusión de las especies electroactivas. Así es observado igualmente en el estudio de alcoholes alifáticos, hecho común que se encuentra en numerosos trabajos encontrados en la bibliografía [12, 13, 16-18], en los que la presencia de hidróxidos superficiales de platino formados a potenciales positivos desempeña un papel importante.

### **3.9.3. Medidas de impedancia-AC a concentraciones altas.**

Las medidas de impedancia se realizaron con disoluciones de GHB 100 mM a potenciales +0.7, +0.8 y +0.9 V frente a Ag/AgCl en el mismo intervalo de temperaturas. Además, se realizaron medidas de GHB a 500 mM a los mismos potenciales a 20 °C. La Figura 34 muestra los espectros de impedancia para el caso específico de 100 y 500 mM de GHB a +0.8 V y 20 °C.

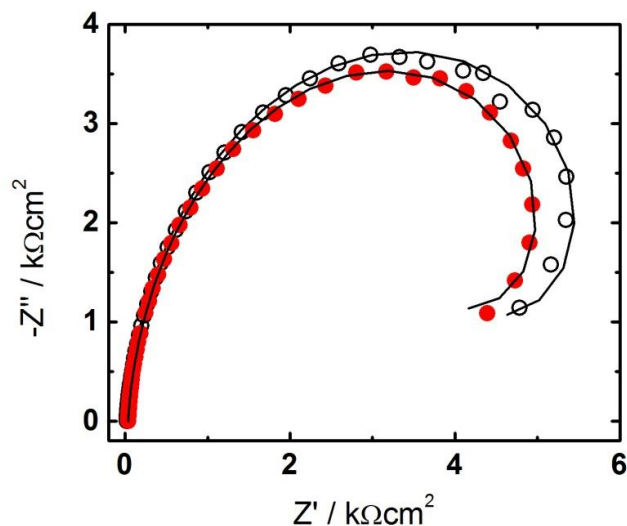


Figura 34. Representación de Nyquist de GHB en ácido fosfórico pH 1.5. a 20 °C. (●) 100 mM, (○) 500 mM. Potential: +0.8 V.

Las características de los espectros son similares a las observadas previamente, lo que sugiere que la oxidación del GHB sobre platino tiene lugar de manera similar a la encontrada a concentraciones más bajas. En primer lugar, se puede observar en la figura 34 que a estas concentraciones se obtienen valores inferiores de impedancia con respecto a los resultados obtenidos a 50 mM. El estudio con la temperatura para GHB 100 mM produjo una energía de activación de  $17.8 \pm 0.5$  kJ/mol, del mismo orden de magnitud que las obtenidas a concentraciones más bajas. Para el GHB 500 mM se obtuvieron algunas desviaciones en el comportamiento observado a los potenciales estudiados. Los valores de los ajustes para los parámetros que caracterizan el elemento CPE se resumen en la Tabla 5, siendo similares a los obtenidos previamente (Tabla 4) con la excepción de los valores a +0.7 V, donde se observa una clara disminución en ambos parámetros. Esta excepción puede explicarse por la adsorción de iones fosfato en la superficie de platino a potenciales correspondientes a la formación

de doble capa, que es más fuerte en estas condiciones experimentales, y antes de producirse la formación de óxidos en la superficie metálica [14].

Tabla 5. Valores de los parámetros del CPE del electrodo de Pt para GHB 500 mM en ácido fosfórico pH 1.5.

E / V	$Y_0 \cdot 10^6 / \Omega^{-1/n_s}$	n
0.7	1.09	0.870
0.8	2.06	0.961
0.9	2.27	0.985

Estudios de espectroelectroquímica de GHB y compuestos derivados por SERS han demostrado la co-adsorción de aniones fosfato, agua y/o hidróxidos en la superficie del platino (ver capítulo siguiente). Por otro lado, los valores de la resistencia de transferencia de carga  $R_{CT}$  son generalmente más bajos, con la excepción de a +0.7 V donde no hay variación con la concentración. Los valores más bajos se han obtenido al potencial DC de +0.8 V. Finalmente, los valores de la constante asociada a la desorción oxidativa,  $\tau^{-1}$ , fueron de 0.123, 0.239 y 0.229  $s^{-1}$  a +0.7, +0.8 y +0.9 V, respectivamente. Estos valores son ligeramente mayores que los encontrados para GHB 50 mM, lo que sugiere de nuevo un efecto de adsorción de fosfato y de interacción de GHB con la superficie de platino durante el proceso de electrooxidación.

### 3.10. Intermedios de reacción.

Para la electrooxidación de GHB sobre platino, se ha indicado hasta ahora que el mecanismo de la reacción catalítica implica al hidróxido de platino como

intermedio de reacción con adsorción de GHB tanto sobre la superficie libre como oxidada. Se sugiere que la oxidación se produce siguiendo un mecanismo similar al sugerido por Langmuir-Hinshelwood involucrando especies oxigenadas adsorbidas en la superficie metálica del electrodo y cerca de las moléculas de alcohol o de intermedios derivados [16].

En el estudio de los residuos presentado anteriormente, los dos picos pequeños superpuestos a 0.405 V (hombro) y 0.495 V se atribuyen a la desorción oxidativa de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  como  $\text{CO}_{\text{B}}$  y  $\text{CO}_{\text{L}}$  y/o adsorbidos en diferentes facetas y defectos de la estructura cristalina de la superficie del electrodo [21, 22]. La carga observada ( $12.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) es una prueba de que GHB no produce mucho  $\text{CO}_2$  bajo estas condiciones experimentales. El hecho de que GHB sea un alcohol con cuatro carbonos, junto con el papel del electrolito soporte en un efecto descrito por Koper et al. donde se ha visto que el fosfato inhibe la oxidación del etanol en las superficies metálicas [17], explica la ausencia de grandes cantidades de intermedios de reacción, y sugiere un papel importante de la coadsorción de otros fragmentos o compuestos en la superficie del platino. La corriente anódica observada indica la oxidación en la fase adsorbida de algunos residuos menores de GHB de uno o más carbonos en composición para producir  $\text{CO}_2$ , o bien algunos otros precursores de ácido succínico.

En el próximo capítulo se estudia la oxidación del GHB mediante espectroelectroquímica SERS in situ. Una primera inspección de la dependencia del potencial para el espectro de SERS en la zona de número de onda baja, entre  $100$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$  ha mostrado la interacción del electrolito fosfórico con la superficie del platino a potencias inferiores a  $+0.5 \text{ V}$ . La variación de la posición de las bandas y la intensidad Raman con el potencial sugiere la co-adsorción competitiva de grupos fosfato e hidróxido sobre la superficie Pt de acuerdo con

la actividad catalítica del platino, siendo Pt-OH postulado como un intermedio de reacción como se mencionó anteriormente.

Por otra parte, el espectro de GHB en la zona de número de onda entre 600 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  muestra los picos asignados al ácido fosfórico adsorbido, el modo de deformación (scisoring) del grupo carboxílico y la tensión simétrica del enlace C-C, respectivamente. La evolución con el potencial sugiere, en este caso, la co-adsorción de GHB y derivados oxidados con el grupo fosfato y, como se ha mencionado anteriormente, asociado al grupo hidroxilo ligado a la superficie del platino. Además, un pico a 1590  $\text{cm}^{-1}$  (tensión asimétrica del grupo carboxílico en una configuración puente) aumenta con el potencial. Esto apoya la hipótesis de un mecanismo de formación de ácido succínico sobre la superficie de platino como intermedio y producto de reacción bajo las condiciones experimentales estudiadas.

El comportamiento general mediante espectroelectroquímica, que se desarrollará en el próximo capítulo, apoya el esquema anterior y está en buen acuerdo con los resultados electroquímicos presentados en este capítulo.

#### 4. CONCLUSIONES

1. El proceso de oxidación de GHB en electrodos de platino a pHs ácidos es un proceso complejo que implica la interacción de la molécula con la superficie del electrodo. Un barrido anódico de GHB muestra dos picos característicos dependientes del entorno químico en la superficie del platino. El barrido catódico produce dos picos principales: uno correspondiente a la reducción de los óxidos de platino formados durante el barrido anódico y otro pico de oxidación que comienza parcialmente solapado con la cola del pico de reducción y que se atribuye a la oxidación del grupo hidroxilo de GHB. Este comportamiento es similar a otros alcoholes como butanol y etanol cuyos mecanismos para la reacción de oxidación siguen siendo aún objeto de estudios sobre platino y electrodos modificados de Pt [5, 27-31]. Además, el proceso de oxidación está influenciado por el pH y la concentración de GHB, lo que puede ser potencialmente utilizado para su identificación y para el diseño de un sensor específico para la determinación de GHB.

2. Los estudios de cronoamperometría sugieren que las curvas  $j-t$ , obtenidas a potenciales correspondientes a los tres picos observados en la oxidación de GHB sobre el electrodo de platino en medio ácido, explican el esquema general de reacción de GHB sobre electrodo de platino. A potenciales superiores a +0.3 V (picos A y B) las curvas alcanzan, a tiempos largos, una corriente estacionaria típica de los procesos catalíticos, mientras que a potenciales inferiores a ese valor (pico C) la corriente cae a cero. El estudio correspondiente a potenciales en las cercanías del pico C también indica que la oxidación del GHB es un proceso de adsorción controlado por el transporte de masa.

3. La dependencia de la densidad de corriente estacionaria con la raíz cuadrada de la concentración de GHB es compatible con un esquema de oxidación catalítica, en el que las especies de hidróxido de platino actúan como intermedios de la catálisis.

4. Los resultados cronoamperométricos descritos están en buen acuerdo con el comportamiento para la electrooxidación de GHB sobre el electrodo de platino en medio ácido observado por voltametría cíclica.

5. Debemos destacar algunos aspectos particulares del comportamiento electroquímico del GHB en relación con los resultados encontrados en la bibliografía para otros alcoholes. En primer lugar, los bajos valores obtenidos para las energías de activación, alrededor de 20 kJ/mol y a veces inferiores. Este hecho es indicativo del importante papel catalítico de la superficie del platino sobre la oxidación del GHB. Los valores obtenidos no son compatibles con la presencia de fuertes interacciones con la superficie del electrodo. En segundo lugar, se observa una etapa de difusión a todos los potenciales donde tiene lugar la electrooxidación GHB. Ambos aspectos podrían tener como denominador común el papel que juegan los diferentes grupos presentes en la molécula de GHB en la interacción en la superficie del platino. Los resultados obtenidos por la técnica de impedancia son compatibles con la presencia de un intermedio de reacción. Las evidencias encontradas de coadsorción de GHB y derivados oxidados con el grupo fosfato y el hidróxido de platino a varios potenciales mediante espectroelectroquímica SERS in situ, apoyan el esquema de electrooxidación de GHB deducido de las medidas mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.



## 5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, *Electrochim. Acta*, 111 (2013) 601-607.
- [2] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Leger, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 799–809.
- [3] V. del Colle, A. Berna, G. Tremiliosi, E. Herrero, J.M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 3766–3773.
- [4] T.H.M. Housmans, A.H. Wonders, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. B*, 110 (2006) 10021–10031.
- [5] T. Iwasita, X.H. Xia, E. Herrero, H.D. Liess, *Langmuir*, 12 (1996) 4260–4265.
- [6] R.M. Souto, J.L. Rodriguez, E. Pastor, *Chem. Eur. J.*, 11 (2005) 3309–3317.
- [7] R.J. Nichols, *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes* (J. Lipkowski, P.N. Ross, Eds.), VCH, Publishers, Inc., Chap.7, 1992.
- [8] L.A. Ciolino, M.Z. Mesmer, R.D. Satzger, A.C. Machal, H.A. McCauley, A.S. Mohrhaus, *J. Forensic Sci.*, 46 (2001) 1315-1323.
- [9] N.H. Li, S.G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 436 (1997) 65-72.
- [10] J.L. Rodriguez, R.M. Souto, L. Fernández-Mérida, E. Pastor, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 2134-2142.
- [11] A. Hilmi, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 435 (1997) 69-75.

- [12] M.M. Dimos, G.J. Blanchard, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 11247-11256.
- [13] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 407-415.
- [14] F.C. Nart, T. Iwasita, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 385-391.
- [15] F.C. Nart, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 322 (1992) 289-300.
- [16] A.P.M. Camargo, B.A.F. Previdello, H. Varela, E.R. González, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 140-143.
- [17] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C. van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, *Catal. Today.*, 154 (2010) 92-104.
- [18] M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. C.*, 114 (2010) 9850-9864.
- [19] Y. Ma, Y. Du, W. Ye, B. Su, M. Yang, C. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2654-2679.
- [20] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons Inc., Chapter 12 (2001).
- [21] S.A. Bilmes, N.R. de Tacconi, A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.*, 164 (1984) 129-143.
- [22] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 206 (1986) 197-208.
- [23] S.S. Gupta, S. Singh, J. Datta, *Mat. Chem. Phys.*, 120 (2010) 682-690.
- [24] S. Shanmugam, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 241, (2005) 52-58.

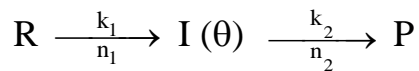
- [25] J. Otomo, X. Li, T. Kobayashi, Ch. Wen, H. Nagamoto, H. Takahashi, J. Electroanal. Chem., 573 (2004) 99-109.
- [26] A.J. Bard, R. Parson, J. Jordan, "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker, Inc., 1985.
- [27] J. Shin, W.J. Tornquist, C. Korzeniewski, C.S. Hoaglund, Surf. Sci., 364 (1996) 122-130.
- [28] Z.Q. Tian, B. Ren, D.Y. Wu, J. Phys. Chem. B, 106 (2002), 9463–9483.
- [29] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleyn, V. Rosca, M.T.M. Koper, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 19080–19087.
- [30] U. Schmiemann, U. Muller, H. Baltruschat, Electrochim. Acta, 40 (1995) 99–107.
- [31] J. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E. Pastor, J. Solid State Electrochem., 12 (2008) 517–522.

## ANEXO I

(Esquema de acuerdo con: I. Rubinstein (ed.) Physical Electrochemistry, Chapter 6, C. Gabrielli, pp. 243-292, Marcel-Dekker 1995)

### Esquema de electrooxidación de GHB mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

**Esquema:**



siendo  $\theta$  el recubrimiento sobre el electrodo

$$\text{balance de masa} \quad \beta \frac{d\theta}{dt} = k_1(1-\theta)c - k_2\theta = p(E, c, \theta)$$

$$\text{balance de carga} \quad I = F[k_1(1-\theta)c + k_2\theta] = I(E, c, \theta)$$

$\beta$ : número máximo de sitios activos por unidad de área que puede ser ocupados por el reactivo R

Linealizando ambas expresiones como derivadas totales, y de acuerdo con una serie de Taylor:

$$\beta \frac{d\Delta\theta}{dt} = \Delta p(E, c, \theta) = \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)\Delta E + \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)\Delta c + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)\Delta\theta$$

$$\Delta I = \Delta I(E, c, \theta) = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)\Delta E + \left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)\Delta c + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)\Delta\theta$$

con  $\Delta E = \bar{E} \exp(j\omega t)$ , se obtienen respuestas sinusoidales de  $\Delta I$ ,  $\Delta c$  y  $\Delta \theta$ , y puede reescribirse como:

$$\beta j\omega \frac{\Delta \theta}{\Delta E} = \left( \frac{\partial p}{\partial E} \right) + \left( \frac{\partial p}{\partial c} \right) \frac{\Delta c}{\Delta I} \left( \frac{1}{Z} \right) + \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) \frac{\Delta \theta}{\Delta E}$$

con

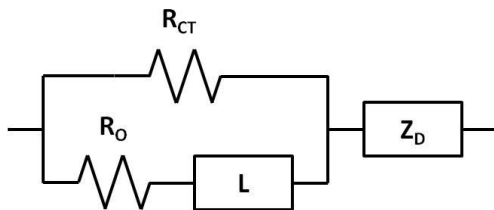
$$\frac{\Delta c}{\Delta I} = -\frac{N(\omega)}{F} \text{ y } Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{\Delta I}{\Delta E} = \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right) + \left( \frac{\partial I}{\partial c} \right) \frac{\Delta c}{\Delta I} \left( \frac{1}{Z} \right) + \left( \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) \frac{\Delta \theta}{\Delta E}$$

eliminando  $\frac{\Delta \theta}{\Delta E}$  de estas dos ecuaciones, la impedancia se expresa como:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{j\omega + j\omega \left( \frac{\partial I}{\partial c} \right) \frac{N}{F} + \frac{1}{\beta} \left[ \left( \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial c} \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial I}{\partial c} \right) \right] \frac{N}{F} - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)}{j\omega \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right) + \frac{1}{\beta} \left[ \left( \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial E} \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right) \right]}$$

formalmente comparable con la expresión para el circuito equivalente



$$Z = \frac{j\omega + j\omega \frac{\bar{Z}_D}{R_{CT}} + \frac{(R_o + R_{CT})}{LR_{CT}} \bar{Z}_D + \frac{R_o}{L}}{j\omega \frac{1}{R_{CT}} + \frac{R_o + R_{CT}}{LR_{CT}}}$$

pueden resolverse las predicciones del modelo propuesto en el caso simplificado en que  $\theta \ll 1$ .

En el estado estacionario:

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = 0 = k_1 c - k_2 \theta \rightarrow \theta_{ss} = \frac{k_1 c}{k_2};$$

y las derivadas quedan

$$\left( \frac{\partial I}{\partial E} \right) = \frac{F^2}{RT} k_1 c (n_1 + n_2)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial E} \right) = 0$$

$$\left( \frac{\partial I}{\partial c} \right) = Fk_1$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial c} \right) = k_1$$

$$\left( \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) = Fk_2$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) = -k_2$$

la combinación en los términos que aparece Z

$$\left[ \left( \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial c} \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial I}{\partial c} \right) \right] = 2Fk_1k_2$$

$$\left[ \left( \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial E} \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right) \right] = \frac{F^2}{RT} k_1k_2c(n_1 + n_2)$$

reemplazando ahora en la expresión de Z

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{j\omega + j\omega k_1N + \frac{1}{\beta} 2k_1k_2N + \frac{1}{\beta} k_2}{j\omega \frac{F^2}{RT} k_1c(n_1 + n_2) + \frac{1}{\beta} \frac{F^2}{RT} k_1k_2c(n_1 + n_2)}$$

y comparando con el circuito equivalente

$$R_{CT} = \frac{RT}{F^2k_1c(n_1 + n_2)}$$

$$Z_D = \frac{RT}{F(n_1 + n_2)c} N(\omega)$$

$$\frac{R_o}{L} = \frac{1}{\beta} k_2$$

$$L = \frac{\beta RT}{F^2k_1k_2c(n_1 + n_2)}$$

Hay que destacar el significado físico de la relación  $R_o/L$ , que representa la velocidad de la desorción oxidativa del intermedio de reacción.

# CAPÍTULO 3

---

---

ESTUDIO DE LA  
ELECTROOXIDACIÓN DE GHB  
SOBRE UN ELECTRODO DE  
PLATINO MEDIANTE ESPECTRO-  
ELECTROQUÍMICA IN SITU SERS  
(SURFACE ENHANCED RAMAN  
SCATTERING)





## 1. INTRODUCCIÓN

Se han analizado mediante espectroelectroquímica in situ SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) los espectros correspondientes a GHB, incluyendo los intermedios y productos formados, las especies adsorbidas de electrolito y agua, que se acumulan en procesos dependientes del potencial. Existen publicaciones recientes sobre la respuesta espectroelectroquímica de alcoholes por Raman (SERS) que describen la detección de fragmentos de intermedios y especies de la electrooxidación disociativa y no disociativa de alcoholes [1, 2]. En general, estudios mediante FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) y DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry), entre otros, han evidenciado la presencia de intermedios sobre electrodo de platino en la oxidación de alcoholes, como ya ha sido referido en el capítulo anterior.

Aunque SERS tiene una sensibilidad superficial extremadamente alta y se ha aplicado en la electroquímica de superficies de Ag, Au y Cu, la sensibilidad es baja para el grupo del Pt. Sin embargo, las ventajas de SERS para los estudios de electrooxidación sobre este importante catalizador superan las desventajas. En este sentido, SERS tiene dos ventajas principales. En primer lugar, se basa en la luz visible en vez de la luz infrarroja, permitiendo la detección de modos de vibración por debajo de  $700\text{ cm}^{-1}$ , una región de difícil acceso con espectroscopía infrarroja debido a la limitada transparencia de la mayoría de las ventanas ópticas en este rango. Sin embargo, esta región es muy importante ya que la mayor parte de las vibraciones metal-adsorbato se encuentran a valores bajos de número de onda. En segundo lugar, las moléculas de agua, ubicuas en la mayoría de los sistemas electroquímicos, tienen una pequeña sección de dispersión Raman que facilita la recolección e interpretación de espectros. Esto es particularmente

interesante para observar los procesos de coadsorción de intermedios, agua y otros componentes presentes en las disoluciones electrolíticas.

Hasta donde sabemos, no existen aún estudios sobre el análisis mediante espectroscopía raman de los intermedios adsorbidos y productos de reacción generados en la electrooxidación de GHB.

Igualmente, en este capítulo, se describen y analizan los espectros registrados para una serie de derivados de GHB con el objeto de estudiar aspectos complementarios de la interacción con platino de estos compuestos análogos que ayuden a entender el comportamiento de GHB en las condiciones experimentales establecidas. El conocimiento de la actividad electrocatalítica de GHB en la superficie de Pt es un paso más en el diseño de estrategias para el uso de este electrodo como sensor para la detección de este fármaco.

## 2. EXPERIMENTAL

Lactona del ácido gamma-hidroxibutírico (GBL) se obtuvo de Aldrich (reactivo, pureza mínima 99%). 1-Butanol (pureza  $\geq 99\%$ ), Ácido butírico (pureza  $\geq 99\%$ ) y Ácido succínico (pureza  $\geq 99\%$ ) se adquirieron de Sigma-Aldrich. Ácido perclórico (pureza 70%) se adquirió de Aldrich, y Ácido sulfúrico (pureza 98%) y Ácido fosfórico (pureza 85%) de Merck. Hidróxido sódico de pureza semiconductor-grade fue adquirido de Sigma-Aldrich.

Todas las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada producida por un sistema Millipore (Millipore, Maryland, US). La sal sódica de GHB se preparó e identificó según se ha descrito en el capítulo 2.

Los análisis de voltametría cíclica (CV) y cronoamperometría se realizaron con un instrumento Autolab (Ecochemie modelo PGSTAT 302N) conectado a un PC con software NOVA para el control total de los experimentos y adquisición de datos.

El montaje electroquímico para la oxidación de GHB se realizó haciendo uso de un sistema de tres electrodos DropSens SPCE (Screen-Printed Carbon Electrode) con deposición previa de Pt en el electrodo de trabajo ( $K_2PtCl_6$  Sigma-Aldrich, reactivo ACS). Para obtener la superficie de Pt electrodepositada sobre SPCE, se empleó el siguiente procedimiento. El SPCE se sumergió en 50 mL de solución de platino ( $K_2PtCl_6$ ) al 0.2% que contenía  $0.01 \text{ molL}^{-1}$  de KCl como electrolito soporte. Después de esto, se aplicó un potencial constante de  $-0.4 \text{ V}$  (frente a Ag-SPCE) durante 300 s. El procedimiento se repitió tres veces (Imagen 1).

El área superficial electroactiva se determinó usando los picos voltamétricos de adsorción/desorción de hidrógeno del electrodo de platino que tienen una densidad de carga conocida de  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M. Se encontró un

valor de  $4.18 \pm 0.12 \text{ cm}^2$  y se utilizó para normalizar la intensidad de corriente presentada en este capítulo.

El potencial a circuito abierto de la celda, OCP, se midió en presencia de GHB para el electrodo de platino recién limpiado. El valor obtenido fue  $0.088 \pm 0.015 \text{ V}$  y se obtuvo en el primer minuto de la curva registrada OCP-t. En la siguiente sección se explican las medidas. Antes de cada experiencia se burbujeó nitrógeno en la celda electroquímica durante 20 minutos. Todas las medidas realizadas con GHB se llevaron a cabo con una disolución recién preparada.

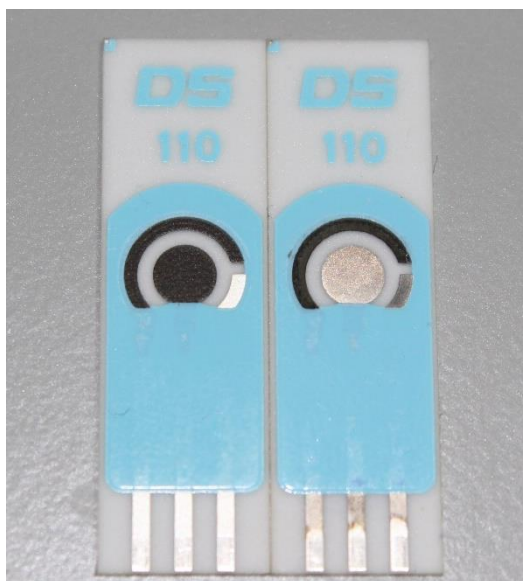


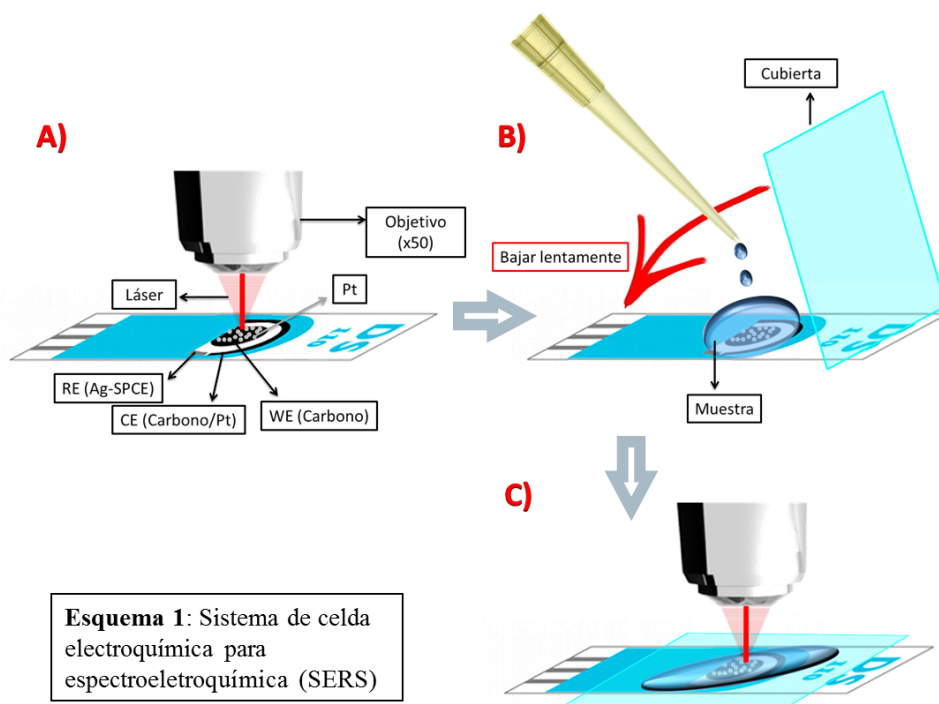
Imagen 1: SCPEs antes y después del dopaje con platino

Las medidas SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopic) se realizaron con un espectrómetro HORIBA Jobin Yvon LabRaman con una rejilla holográfica de  $600 \text{ grmm}^{-1}$ . La línea de excitación fue proporcionada por un láser He-Ne de  $17 \text{ mW}$  a  $633.0 \text{ nm}$ . El haz láser se enfocó a través de un objetivo 50x de Olympus ( $0.5 \text{ NA}$ ) en un punto de  $2 \mu\text{m}$  en la superficie del electrodo. Se realizó

el promedio de la señal de dos espectros con una resolución mayor que  $3\text{ cm}^{-1}$ , con un tiempo de adquisición de 60 s cada uno. La misma configuración se utilizó para las medidas de espectroelectroquímica y consistió en un sistema de tres electrodos DropSens (Pt-SPE). Se añadió un volumen de  $40\ \mu\text{L}$  sobre la superficie Pt-SPE para cada experimento, cubriendo completamente los tres electrodos con un cubreobjetos de vidrio de microscopio (cubreobjetos científicos de Fisher) con el fin de evitar la oxigenación de la muestra (ver Imagen 2 y Esquema 1).



Imagen 2. Espectrómetro HORIBA JobinYvon LabRaman



El potencial se mantuvo constante durante el tiempo necesario hasta alcanzar la corriente estacionaria de la curva j-t. En todos los casos la corriente estacionaria observada está de acuerdo con un modelo de mecanismo catalítico para la reacción de electrooxidación de GHB y derivados. En las condiciones experimentales de este trabajo es necesario sólo entre 120-200 segundos para lograr la corriente estacionaria con independencia del estado de la superficie y la concentración de la sustancia objeto de análisis. Este procedimiento nos permitió asegurar que GHB y/o derivados adsorbidos estuvieran presentes en la superficie del electrodo al inicio de cada experimento SERS. Fijamos nuestra atención en varias regiones del espectro donde encontramos los resultados más relevantes relacionados con la presencia de intermedios y productos de la electrooxidación de GHB y de los derivados estudiados. Las curvas j-t correspondientes a GHB registradas antes de la realización del espectro, conducen a valores de corriente estacionaria que se resumen en la Tabla 1 a 0.05

96

y 0.5 M. En este contexto podemos indicar que no encontramos diferencias notables del comportamiento con el aumento de la concentración de GHB. Este resultado difiere de los encontrados en la bibliografía para etanol [3, 4] y puede explicarse por la presencia del ácido fosfórico. Los espectros mostrados corresponden a la concentración superior donde la relación señal/ruido es más alta.

Tabla 1. Intensidad de corriente estacionaria a diferentes potenciales y concentraciones de GHB

E vs Ag/AgCl/ V	Ist / $\mu\text{A cm}^{-2}$	
	0.05 M	0.5 M
0.00	0.11	0.65
0.25	0.45	1.11
0.50	1.23	5.03
0.75	2.36	11.70
0.90	4.32	19.31
1.10	3.89	17.93

El haz del láser se enfocó en uno de los aglomerados de Pt en la superficie del electrodo. En la Figura 1 se muestran varias imágenes de AFM (Atomic Force Microscopy) de la superficie de platino obtenidas como resultado del acondicionamiento superficial por electrodeposición de platino. Las imágenes se obtuvieron usando un Bioscope-Catalyst AFM de Bruker (Imagen 3).



Imagen 3. Bioscope-Catalyst AFM.



Los experimentos se realizaron utilizando Peak Force Tapping, empleando puntas Bruker Scan Asyst Air con una constante de resorte de 0.4 N/m y una frecuencia de resonancia de 70 kHz. La resolución lateral teórica es de 12 nm.

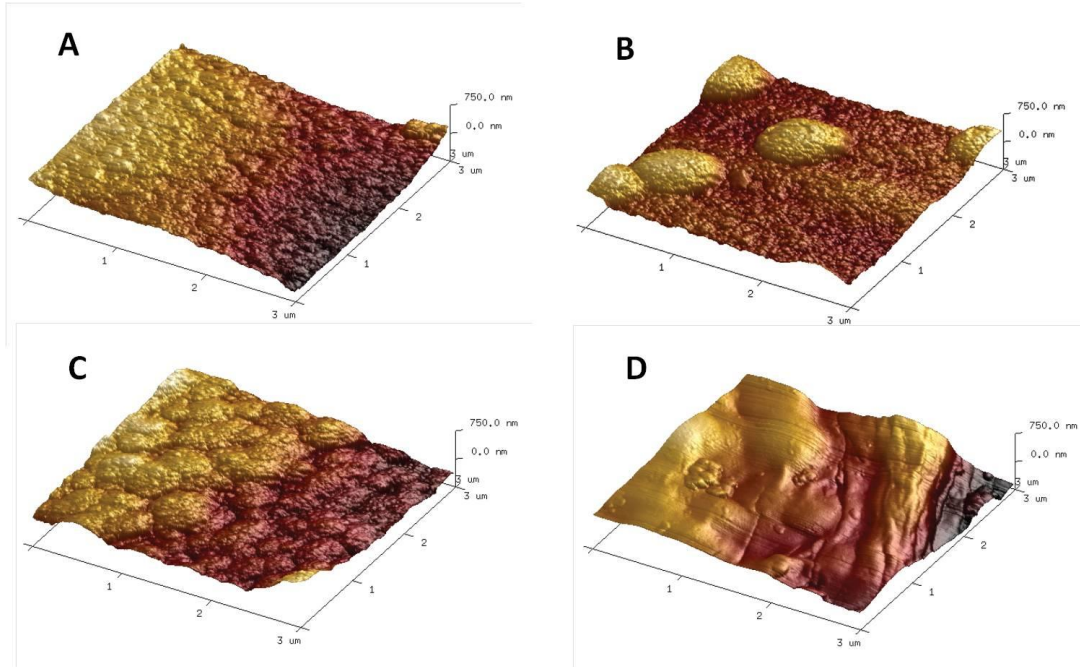


Figura 1. Imágenes AFM de la superficie de platino por electrodeposición a diferentes tiempos de aplicación (aumentando desde A hasta D) en Screen-Printed Carbon Electrode (SPCE) sobre un área de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  (256x256 px) con una velocidad de barrido de 0.5 Hz.

La figura muestra imágenes típicas de la superficie de platino después de la electrodeposición sobre el electrodo de carbono aplicando potencial a diferentes tiempos. La rugosidad de la superficie aumenta con el aumento del tiempo de electrodeposición en un factor de 5 a 20. Pueden observarse varios aglomerados/agrupaciones dependiendo del tiempo de aplicación de potencial. Estas imágenes proporcionan información de las regiones superficiales donde podemos enfocar el láser en los experimentos de Raman.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Espectroelectroquímica de GHB. In Situ SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)

Como se ha explicado en la sección experimental, cada espectro se ha registrado después de aplicar el potencial durante el tiempo necesario para alcanzar la condición de estado estacionario de intensidad de corriente. Este procedimiento nos permite asegurar que la molécula de GHB adsorbida y sus especies derivadas estén presentes en la superficie del electrodo al inicio de cada experimento SERS.

La Figura 2 muestra las curvas j-t en estas condiciones experimentales a varios potenciales aplicados donde se puede ver que el perfil de las curvas es similar al encontrado en otras condiciones experimentales de concentración de GHB como se ha indicado anteriormente.

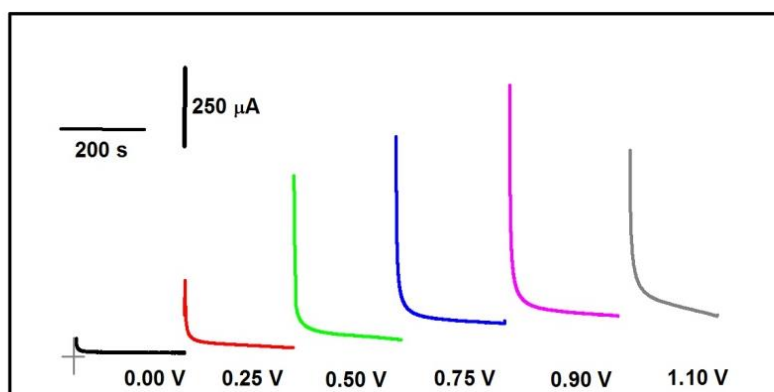


Figura 2. Cronoamperometría. Curvas J-t a varios potenciales (vs Ag/AgCl). Disolución test: GHB 0.5 M GHB + ácido fosfórico 0.5 M.

La Figura 3 muestra el espectro SERS recogido para el electrodo de platino en GHB 0.5 M y ácido fosfórico 0.5 M en condiciones de densidad de corriente estacionaria en una curva j-t con un potencial aplicado de -0.1 V.

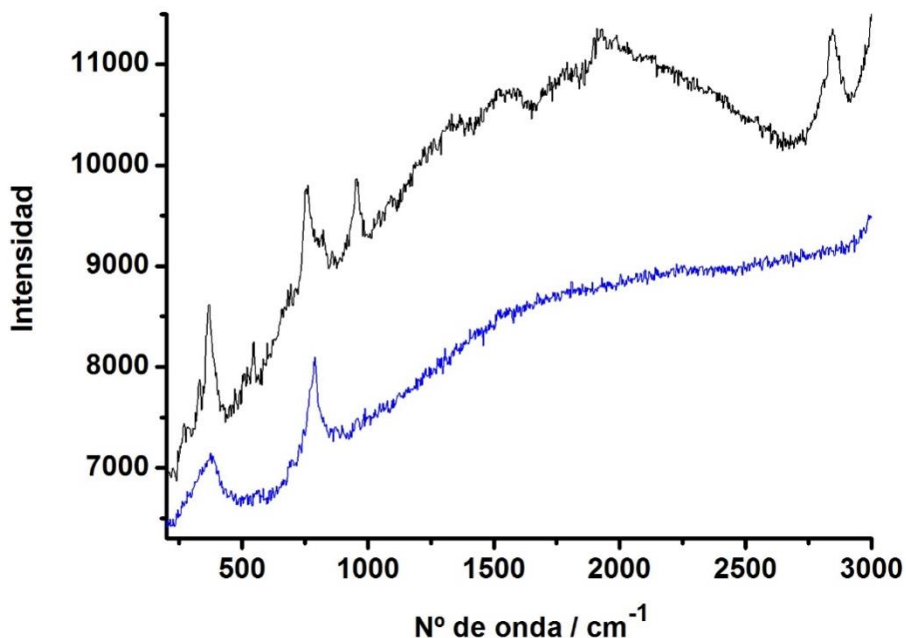


Figura 3. Espectro SERS con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. El potencial aplicado es -0.1 V vs Ag/AgCl. Disolución test: (negro) 0.5 M GHB + 0.5 M ácido fosfórico; (azul) 0.5 M ácido fosfórico en ausencia de GHB. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s.

Con excepción de las bandas que corresponden al ácido fosfórico adsorbido a  $367\text{ cm}^{-1}$  [5] y  $770\text{ cm}^{-1}$  (ver el espectro del electrolito/blanco en las mismas condiciones), las bandas en estos espectros corresponden a GHB y a especies de agua adsorbida que se están formando/consumiendo en los procesos de adsorción que dependen del potencial.

En primer lugar, las bandas débiles que se pueden observar a  $520\text{ cm}^{-1}$  y  $1935\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al  $\text{CO}_B$ , aunque tampoco se puede rechazar categóricamente

una contribución del  $\text{CO}_L$  [1, 6, 7]. También están presentes el modo de tensión de CH a  $2841\text{ cm}^{-1}$  [8, 9], y de tensión OH del agua adsorbida a  $3149$  y  $3320\text{ cm}^{-1}$  (no se muestra en los espectros de la Figura 3) [10]. Por otro lado destaca un pico a  $950\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la tensión simétrica del enlace C-C [2]. A  $830\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que se superpone con la correspondiente al electrolito de fosfato y que se asigna al modo vibración de deformación (scissoring) del grupo carboxílico [11]. Las bandas débiles en el rango entre  $1000$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  presentan un importante solapamiento y corresponden a la banda de tensión de adsorción de C-OH, a las bandas de flexión de los grupos  $\text{CH}_2$  y OH, y la tensión simétrica del grupo OCO [2].

Hay que indicar la presencia de CO adsorbido a pesar del hecho conocido de que en un medio con ácido fosfórico, la formación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en la oxidación disociativa de alcoholes y su posterior oxidación, está fuertemente inhibida [4]. Por otro lado, la presencia de las bandas asociadas con las moléculas de agua interfacial puede relacionarse con el papel catalítico del disolvente en la electrooxidación de GHB en electrodos de Pt. Por último, en esta inspección general por aplicación de potencial a  $-0.1\text{ V}$ , se observaron señales débiles a  $1740\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$ , zona de los grupos carbonilo asociados a los aldehídos intermedios [12].

Es importante llamar la atención sobre la aparición de bandas débiles en la zona  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  a varios potenciales donde la adsorción de GHB, o de un intermedio, sobre la superficie del platino, puede ser reconocida por la presencia de un pico débil a  $1510\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de la cadena (fingerprint, flexión de  $-\text{CH}_2-$ ) [13, 14]. Este pico está presente en todo el intervalo de potenciales, como puede verse en la Figura 4, de acuerdo con el papel que desempeña el intermedio o la propia molécula de GHB en la electrooxidación catalítica. De la misma manera, cuando el potencial aumenta,

se observa un pico que es visible a  $1590\text{ cm}^{-1}$  (sólo como un hombro por debajo de  $0.5\text{ V}$ ) que se asigna al modo de tensión asimétrica del grupo carboxílico y que corresponde también con el número de onda del modo de tensión de un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  conjugado [11, 15]. Esto hace que no se pueda descartar la idea de la formación, junto con ácido succínico, de un compuesto conjugado (probablemente ácido maleico).

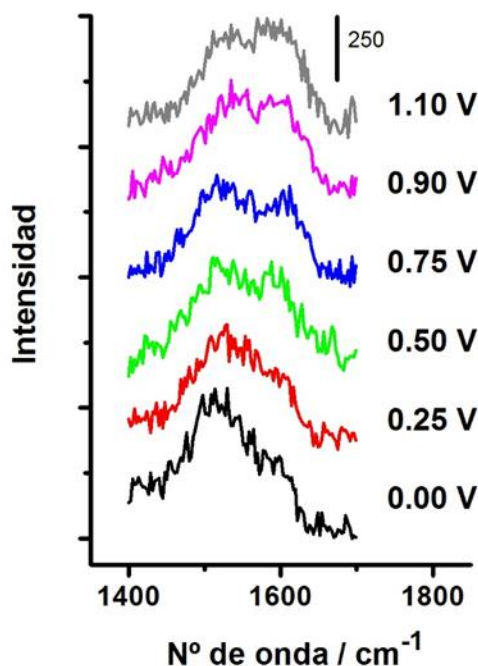


Figura 4. Espectros SERS entre  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  de GHB con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. El potencial es el indicado junto a los registros.

Compuestos de cadena de cuatro carbonos tales como los ácidos butírico y succínico mostraron un pico predominante cercano a  $1590\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5, espectros superiores) a  $0.75\text{ V}$ , mientras que para 1-butanol la banda predominante corresponde a la vibración de la cadena (deformación HCH) sobre la superficie de platino (Figura 5, espectro inferior). Por otra parte, GBL mostró dos bandas a  $1500$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$ , esta última asignada al grupo carbonilo del

compuesto cíclico [16]. De este grupo de compuestos estudiados, sólo la lactona mostró una banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , incluso para los espectros de Raman obtenidos en disoluciones acuosas ácidas (espectros no mostrados). Los perfiles de los espectros de la Figura 5 no dependen del potencial aplicado. Sólo con 1-butanol se puede apreciar la aparición de un hombro a los potenciales más altos correspondiente a la formación y adsorción del ácido butírico. Por lo tanto, la evolución con el potencial observado para los picos de GHB es una evidencia de la formación de ácido succínico como producto de reacción.

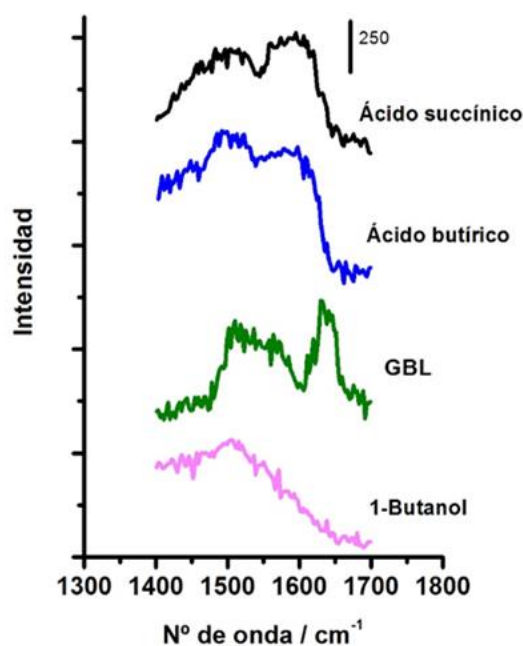


Figura 5. Espectros SERS entre  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  de 1-butanol, GBL, ácido butírico y ácido succínico registrados aplicando un potencial a  $0.75\text{ V}$ , con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución test: compuesto soluto  $0.5\text{ M}$  + ácido fosfórico  $0.5\text{ M}$ . Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de  $60\text{ s}$ .

El estudio de la dependencia con el potencial de los espectros en la zona de bajo número de onda (Figura 6) muestra una evolución de la banda a  $370\text{ cm}^{-1}$  que corresponde, según se ha indicado anteriormente, con la interacción del

electrolito fosfórico con la superficie de platino a potenciales inferiores a 0.0 V. Una banda a 430-470  $\text{cm}^{-1}$  comienza gradualmente a aparecer a 0.5 V, muy probablemente de las vibraciones Pt-OH y Pt-Ox [17, 18]. La intensidad creciente de esta última banda es paralela a la corriente de los picos observados en el voltamograma del electrolito soporte (blanco) por la formación de hidróxidos y óxidos de Pt en la superficie del electrodo.

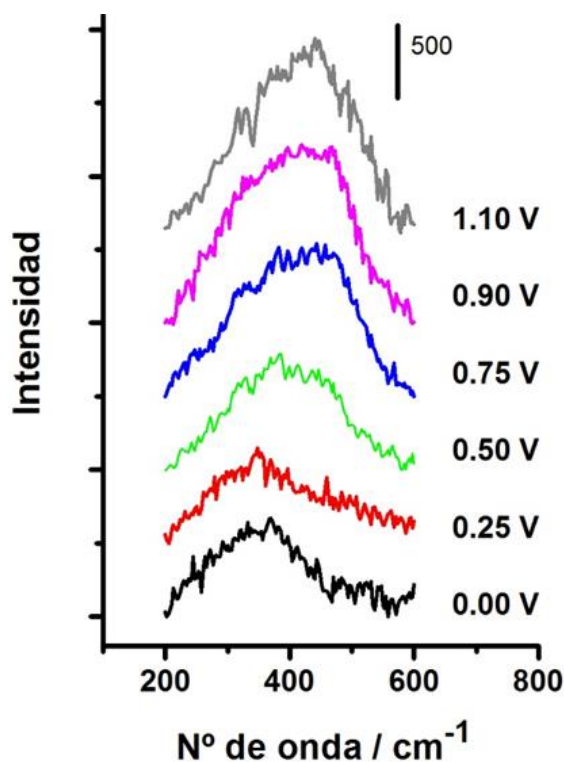


Figura 6. Espectros SERS entre 200-600  $\text{cm}^{-1}$  de GHB con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución test: GHB 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s.

El conjunto de resultados y discusión de este estudio mediante el análisis de las bandas in situ Raman observadas para los componentes involucrados en la

electrooxidación de GHB es, además, concordante con las conclusiones señaladas en el capítulo anterior.

### **3.2. Intermedios de reacción. Espectroelectroquímica In situ Raman.**

Para la electrooxidación de GHB se sugiere un esquema catalítico que se ha explicado en el capítulo dos, donde se admite la adsorción de GHB sobre la superficie de Pt y el papel jugado por Pt-OH como intermedio de reacción. También la participación del electrolito fosfato en forma adsorbida, que suprime la formación y presencia de monóxido de carbono. Además, se admite que la oxidación de GHB se produce según un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, involucrando especies oxigenadas adsorbidas sobre la superficie metálica del electrodo y cerca de la molécula electroactiva o derivados intermedios como se observa en otros alcoholes [19].

Volviendo a examinar con más detalle el espectro SERS en la zona de número de onda entre 100 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , nos detenemos en la dependencia con el potencial de la banda a 370  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la interacción del electrolito fosfórico con la superficie de platino a potenciales inferiores a 0.5 V. La variación de la posición e intensidad Raman de las bandas con el potencial a estos números de onda, sugieren la co-adsorción competitiva de grupos fosfato e hidróxido sobre la superficie de Pt. Esto está de acuerdo con la actividad catalítica del platino, siendo el Pt-OH postulado como intermedio de reacción según se mencionó anteriormente. Los espectros obtenidos son ajustables con varias curvas gaussianas, lo que permite distinguir la participación individual de cada banda y vibración asignada (Figura 7). El aumento del pico a 480  $\text{cm}^{-1}$  se asemeja a las curvas j-E de los voltogramas de GHB de acuerdo con el papel de Pt-OH en la catálisis. A potenciales por encima de 0.5 V se distingue un pico a 420  $\text{cm}^{-1}$  que aparece como una evidencia de la presencia de un enlace Pt-Ox. Los detalles del



ajuste del espectro con gaussianas a los potenciales estudiados, permiten visualizar la contribución de las bandas correspondientes al electrolito fosfórico, las del hidróxido de platino y del óxido de platino al espectro global (ver a la derecha de la Figura 7).

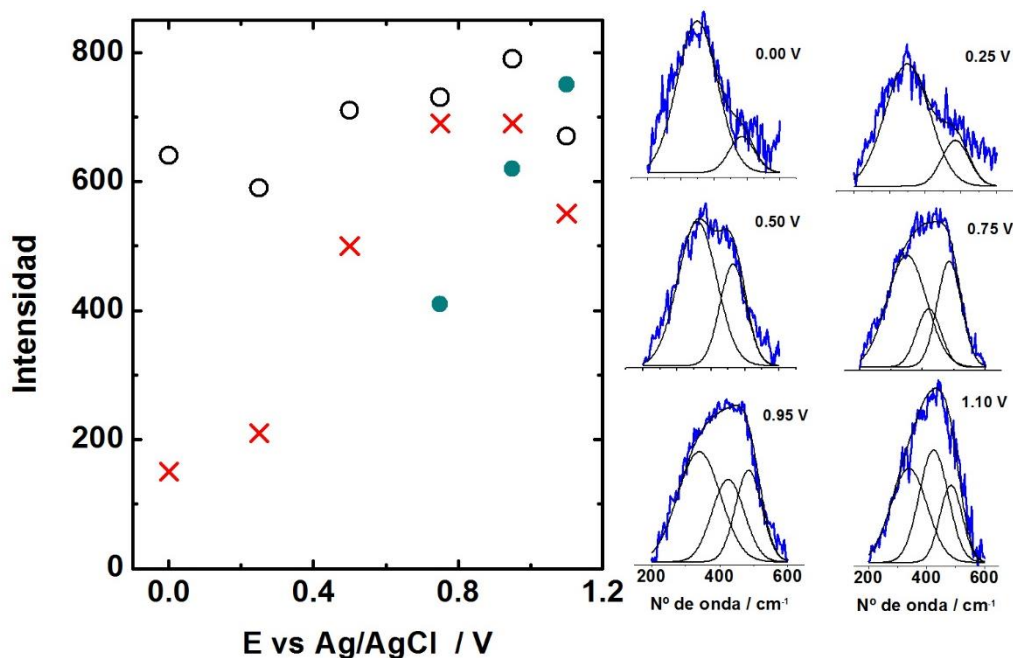


Figura 7. Intensidad de las bandas a número de onda (cm<sup>-1</sup>): 360 (O), 420 (●) and 480 (X). Espectros SERS con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución: GHB 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Parte derecha: Ajuste de los espectros mediante la contribución de curvas gaussianas a 360, 420 and 480 cm<sup>-1</sup>.

Por otra parte, la Figura 8 muestra el espectro de GHB en la zona de número de onda entre 600-1000 cm<sup>-1</sup>. Los picos observados a 764, 830 (hombro) y 957 cm<sup>-1</sup> se asignan al ácido fosfórico adsorbido, al modo de deformación (scissoring) del grupo carboxílico y a la tensión simétrica del enlace C-C, respectivamente [10, 11, 2]. La evolución con el potencial sugiere, en este caso, la co-adsorción de GHB y derivados oxidados con el grupo fosfato y, como se

ha mencionado anteriormente, también ligada a los cambios en la oxidación de la superficie de platino. El comportamiento espectroelectroquímico global apoya el esquema anterior y está en buen acuerdo con el conjunto de resultados electroquímicos obtenidos y presentados en la presente memoria.

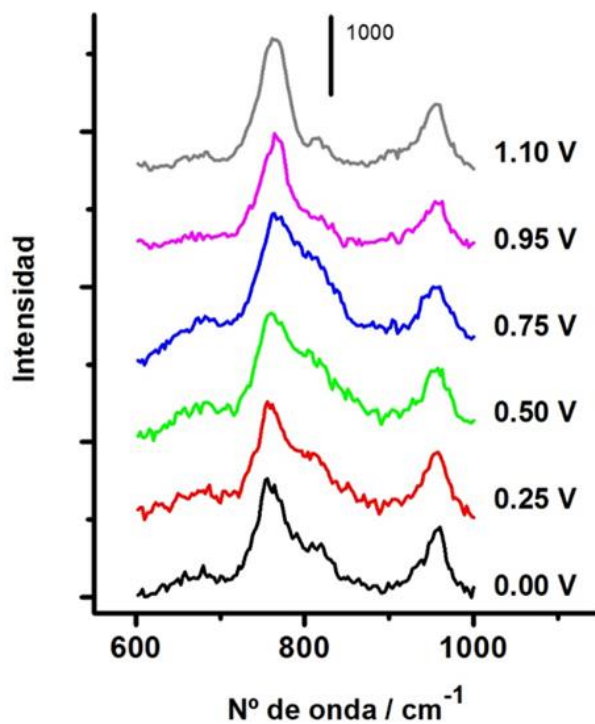


Figura 8. Espectros SERS entre 600-1000  $\text{cm}^{-1}$  de GHB con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución test: compuesto soluto 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s.

Debe recordarse una vez más, que en las condiciones experimentales de este trabajo, los resultados mediante espectroelectroquímica demuestran que el ácido succínico desempeña el papel tanto de intermedio (para producir el derivado conjugado) como de producto en la oxidación del GHB.

Finalmente, hay que subrayar que la espectroelectroquímica Raman de GHB en las condiciones estudiadas, y descrita por primera vez, proporciona evidencias

que apoyan el hecho de que la electrooxidación GHB en electrodos de platino en medio ácido sigue un patrón, en gran medida, similar al obtenido para otros alcoholes en estas condiciones experimentales. Sin embargo, tenemos que destacar algunos aspectos particulares de su comportamiento electroquímico. En primer lugar, los bajos valores obtenidos para las energías de activación, iguales o inferiores a 20 kJ/mol. Este hecho es indicativo del importante papel catalítico de la superficie del platino sobre la oxidación del GHB. En segundo lugar, se observa una etapa de difusión a todos los potenciales donde tiene lugar la electrooxidación GHB. Ambos aspectos podrían tener como denominador común el papel que juegan los grupos presentes en la molécula de GHB en la interacción con la superficie del platino.

### **3.3. Estudio comparativo de ácido $\gamma$ -hidroxibutírico (GHB) y otros compuestos derivados mediante espectroelectroquímica raman (SERS) sobre superficies de platino.**

El comportamiento electroquímico del ácido gamma-hidroxibutírico (GHB), la lactona cíclica derivada (GBL), 1-butanol, ácido butírico y ácido succínico en un electrodo de platino en medio ácido se ha estudiado mediante espectroelectroquímica Raman utilizando el efecto SERS. Se ha encontrado que sólo GHB y 1-butanol son sustancias electroactivas, que pueden formar el producto ácido principalmente y otras especies en menor proporción a través de la reacción de oxidación electrocatalítica del grupo alcohol. Las interacciones de todas estas moléculas con platino y los óxidos de platino, generadas durante el proceso electródico, han sido investigadas en un amplio intervalo de potenciales. En las últimas décadas, la electrooxidación de los alcoholes ha recibido una atención especial debido a su uso potencial como combustible según ha sido mencionado en el capítulo 1. La generación de energía utilizando pilas de

combustible ha atraído gran atención debido a las principales demandas energéticas de la sociedad actual, el agotamiento de los combustibles fósiles, el problema de la contaminación ambiental y la baja utilización energética de los procesos térmicos asociados al uso de combustibles fósiles. Los combustibles líquidos, especialmente alcoholes, han sido evaluados como alternativas para esta aplicación. En la Introducción del capítulo 1 se ha revisado también el estudio de la electrooxidación de etanol, que se ha centrado principalmente sobre electrodos de platino en medios ácidos debido al hecho de que éste se considera el mejor catalizador monometálico para la electrooxidación de moléculas orgánicas pequeñas. En este contexto, el presente estudio emplea Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) para avanzar en la investigación de la electrooxidación de GHB sobre superficies de platino. Para ello se analiza el comportamiento de los compuestos derivados de cuatro carbonos en las mismas condiciones experimentales de forma comparativa: 1-butanol, lactona del ácido gamma-hidroxibutírico (GBL), ácido butírico y ácido succínico. Hasta donde sabemos, nuestro análisis de la detección de los intermedios adsorbidos y productos de reacción generados en la disociación y electrooxidación de GHB y sus derivados por espectroscopía Raman SERS es descrito por primera vez en el trabajo presentado aquí.

### **3.3.1. Voltametría Cíclica.**

La Figura 9 muestra los voltagramas superpuestos para el conjunto de sustancias estudiadas. Podemos observar que GHB y 1-butanol presentan picos de oxidación en la zona de potenciales más positivos y en la zona de la doble capa en el barrido de vuelta, mientras que para los otros compuestos sólo se observa algún cambio menor respecto del blanco, que se relaciona con alguna interacción con la superficie de platino. Así, se puede ver una perturbación parcial de los

picos de UPD para el hidrógeno a bajos potenciales y, también, el retraso en la oxidación de la superficie del platino, con la correspondiente disminución del pico de reducción de los óxidos de platino a 0.45 V.

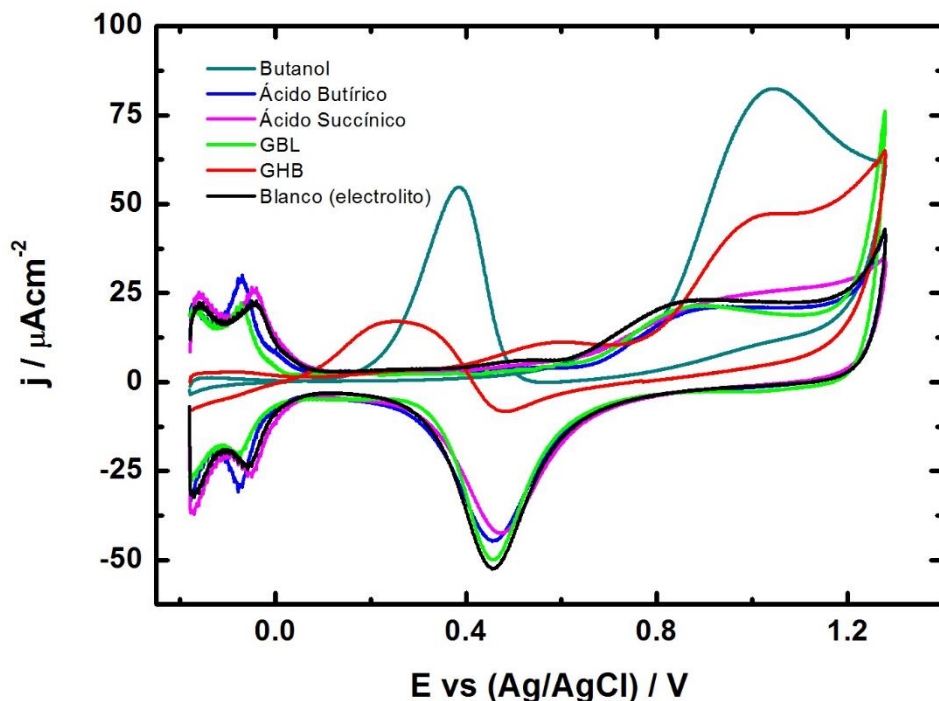


Figura 9. Voltagramas cíclicos de los compuestos indicados y registrados con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución test: compuesto soluto 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. La densidad de corriente de 1-butanol and GHB está corregida por un factor 10 y 3, respectivamente. Velocidad de barrido: 20 mV/s

### 3.3.2. In Situ SERS de GHB

La Figura 10 muestra la serie de espectros de SERS recogidos para el electrodo de platino en una disolución 0.5 M de GHB + 0.5 M de ácido fosfórico a varios potenciales.

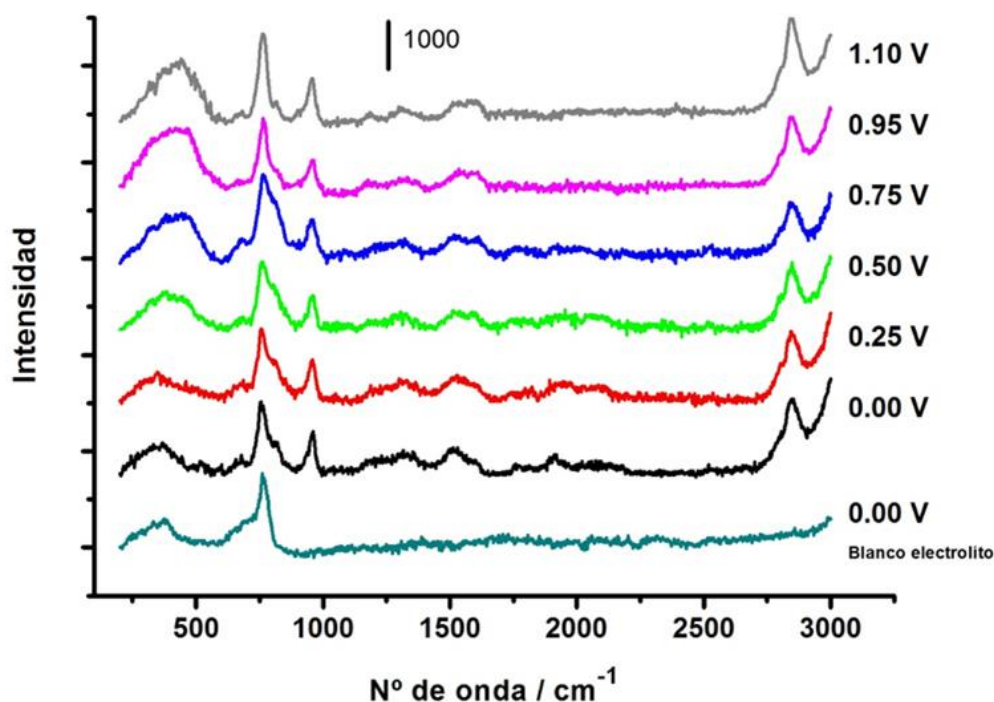


Figura 10. Espectros SERS recogidos con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono a diferentes potenciales. Disolución test: GHB 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s y corregidos por sustracción de una línea base.

Como se explicó en la sección anterior, los espectros se registraron después de aplicar el potencial durante el tiempo necesario para alcanzar la condición estacionaria (densidad de corriente estacionaria en una curva  $j-t$ , Figura 2). Este procedimiento nos permitió asegurar que GHB adsorbida y sus especies derivadas estuvieran presentes en la superficie del electrodo al inicio de cada experimento SERS.

Con la excepción de las bandas correspondientes al ácido fosfórico adsorbido a  $367\text{ cm}^{-1}$  y  $770\text{ cm}^{-1}$ , observadas también en el espectro de electrolito/blanco, las

bandas en estos espectros corresponden a GHB, sus derivados y especies de agua adsorbidas en procesos que dependen del potencial.

La Tabla 2 resume las bandas observadas en un amplio intervalo de potenciales dentro del rango de número de onda estudiado en todos los compuestos. La evolución con el potencial de las bandas más significativas de GHB se ha descrito en la sección anterior. Sin embargo, a la vista de los espectros completos, se pueden añadir comentarios adicionales relevantes.

Tabla 2. Número de onda y asignación de modos de vibración de GHB		
$\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Asignación	Referencias
360	$\delta$ -ácido fosfórico	5
420	vibración Pt-Ox	17,18
470	vibración Pt-OH	17,18
530	$\nu$ -CO <sub>B</sub>	1,6,7
770	$\nu$ - ácido fosfórico	5
830	$\delta$ -s COOH (sh)	11
950	$\nu$ -s C-C	2
1000-1400	Solapamiento: $\nu$ C-OH, $\delta$ CH <sub>2</sub> , OH, $\nu$ -s COO	2
1510	$\delta$ -CH <sub>2</sub> - (vibración de cadena, fingerprint)	13,14
1590	$\nu$ -as COOH, $\nu$ -C=C (ácido maleico)	11,15
1740-1770	$\nu$ -C=O aldehído	12
1935	$\nu$ -CO <sub>B</sub>	1,6,7
2841	$\nu$ -CH	8,9
3149	$\nu$ -agua	10
3320	$\nu$ -agua	10
Abreviaciones. $\nu$ , modo de tensión (s denota simétrica y as antisimétrica); $\delta$ , modo de deformación (s denota scissoring); r, modo rocking; w, modo wagging; ip, en plano; oop, fuera de plano; sh, hombro.		

En primer lugar, pueden observarse bandas muy débiles a  $520 \text{ cm}^{-1}$  y  $1935 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a CO<sub>B</sub>, como se ha descrito a -0,1 V en la sección anterior. Cuando el potencial aumenta estas bandas disminuyen hasta desaparecer. La contribución

del  $\text{CO}_L$  no se observa aunque en estas condiciones no se puede descartar su presencia [1, 6, 7]. Un comportamiento similar con el potencial se encuentra para 1-butanol en la región  $1650\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ , como se describirá en la siguiente sección y donde nos centraremos en esta zona del espectro. El modo de tensión CH a  $2841\text{ cm}^{-1}$  [8, 9], y la tensión OH del agua adsorbida a  $3149$  y  $3320\text{ cm}^{-1}$  (no se muestra en los espectros de la figura 9) [10] también están presentes. La presencia de las bandas asociadas con las moléculas de agua interfacial puede relacionarse con el papel catalítico del disolvente en la electrooxidación de GHB sobre electrodos de Pt. Estas bandas son observadas en todos los espectros a todos los potenciales de los compuestos estudiados. Por otro lado un pico a  $950\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la tensión simétrica del enlace C-C [2]. También, a  $830\text{ cm}^{-1}$ , se observa una banda que se superpone con la correspondiente a la del electrolito fosfato y que se asigna al modo de deformación (scissoring) del grupo carboxílico [11]. La intensidad de estas dos bandas cambia con el potencial de forma inversa lo que es compatible con una interacción diferente de estos grupos con la superficie de platino libre y oxidada. Se observan señales muy débiles a  $1740\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$  que disminuyen hasta desaparecer en la zona de los grupos carbonilos asociados a los intermedios aldehídos [12]. En la siguiente sección se mostrará una figura ampliada de esta región para 1-butanol en la que se destacará la evolución que se ha mencionado anteriormente.

La dependencia con el potencial de los espectros en la zona de los números de onda bajos mostró una evolución que se ha descrito con detalle en la sección 3.2. La formación de óxidos e hidróxidos de Pt en la superficie del electrodo apoya el papel catalítico de la oxigenación superficial en la reacción de electrooxidación del GHB. El comportamiento en esta última región es común para todos los espectros de los compuestos estudiados.



### 3.3.3. In situ SERS de 1-butanol.

La Figura 11 muestra la serie de espectros de SERS recogidos para el electrodo de platino en una disolución 0.5 M de 1-butanol + 0.5 M de ácido fosfórico a varios potenciales.

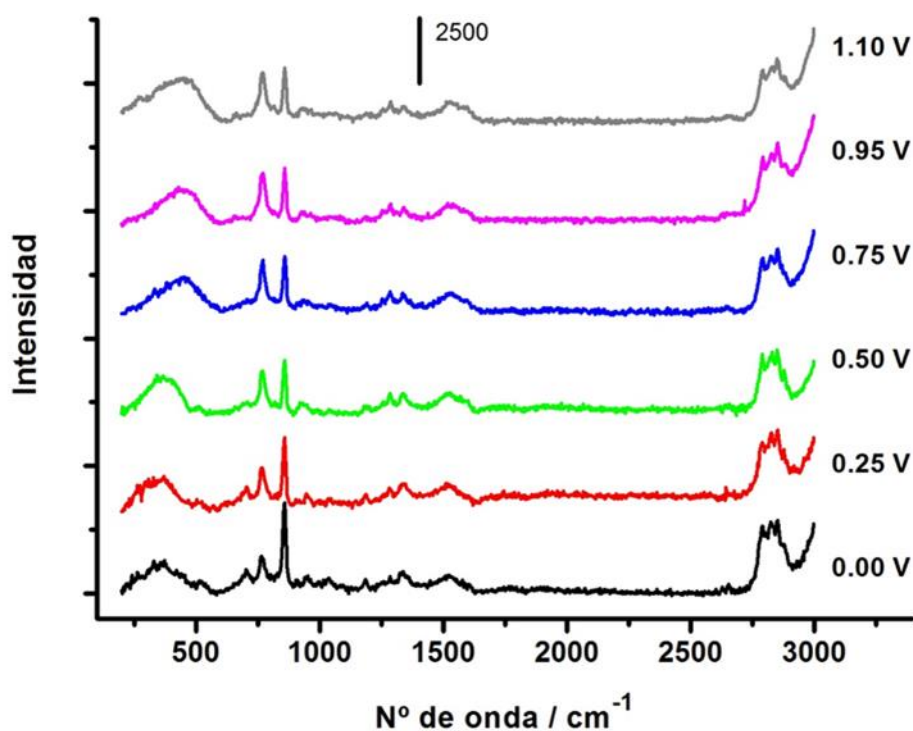


Figura 11. Espectros SERS recogidos con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono a diferentes potenciales. Disolución test: 1-butanol 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s y corregidos por sustracción de una línea base.

1-butanol es la otra sustancia electroactiva sobre electrodo de platino según se ha mostrado en la sección 3.3.1. La Figura 12 muestra el detalle de la zona 1000-1650  $\text{cm}^{-1}$ . Se puede observar una buena resolución de las bandas en la zona

1000-1400  $\text{cm}^{-1}$  con picos a 1015, 1184, 1250, 1285 y 1336  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a  $\delta(\text{P-OH})$ ,  $\nu(\text{P=O})$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\delta(\text{OH})$  and  $\delta(\text{CH}_3)$ , respectivamente.

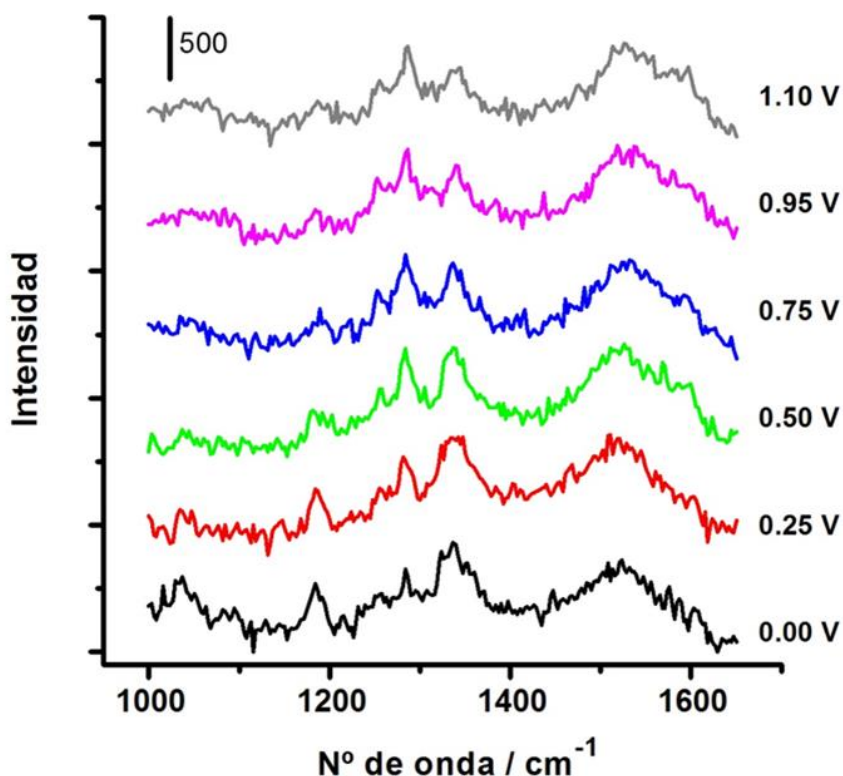


Figura 12. Espectros SERS (zona 1000-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) de 1-butanol con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución test: 1-butanol 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s.

La Tabla 3 resume las respuestas obtenidas en esta zona para los derivados de GHB estudiados indicando la presencia y la tendencia de cada banda cuando el potencial utilizado se incrementa de 0 a 1.1 V.

En el caso del 1-butanol, la intensidad de las dos primeras bandas disminuye cuando el potencial aumenta hasta que prácticamente desaparecen, lo que indica que la interacción de la superficie de platino con el ácido fosfórico disminuye fuertemente con la formación de formas oxigenadas de platino.

Por el contrario, las bandas a 1250 y 1285  $\text{cm}^{-1}$  aumentan indicando la adsorción de 1-butanol. Estos resultados sugieren la co-adsorción de electrolito y 1-butanol sólo a bajos potenciales. Una pequeña disminución de esta última banda y la correspondiente a  $\delta(\text{CH}_3)$  a potenciales altos, están relacionadas con el proceso de oxidación. En este sentido, en la zona 1400-1650  $\text{cm}^{-1}$  de la Figura 12, se puede observar una banda a 1590  $\text{cm}^{-1}$  (como hombro) que aumenta con el potencial correspondiente a la formación del ácido butírico como producto de reacción de la oxidación de 1-butanol. Esta banda es una evidencia de la interacción del grupo carboxílico con la superficie del platino.

Tabla 3. Bandas SERS en la región 1000-1400  $\text{cm}^{-1}$  para compuestos derivados de GHB y la tendencia de la intensidad de los picos con el aumento de potencial\*

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ /asignación	1-butanol		Ác. Butírico		Ác. Succínico		GBL	
	pico	tendencia	pico	tendencia	pico	tendencia	pico	tendencia
1015 / $\delta(\text{P-OH})$	√	↓↓	√	↓↓	√	↓↓↓	—	—
1122 / $\delta(\text{anillo})$	—	—	—	—	—	—	√	↑
1184 / $\nu(\text{PO})$	√	↓↓	√	↓↓	—	—	√	↓↓↓
1250 / $\delta(\text{CH}_2)$	√	↑	√	↓	√	↓	√	=
1285 / $\delta(\text{OH})$	√	↑↓	√	↓	√	↓	√	↑
1336 / $\delta(\text{CH}_3)$	√	↓	√	=	—	—	—	—

(\*) En esta zona, GHB muestra un gran solapamiento de bandas que dificulta la asignación (ver Figura 10).

En la Figura 13 se observan unas bandas muy débiles a 1750, 1930 y 2050  $\text{cm}^{-1}$  que desaparecen a potenciales crecientes e indican la presencia de un derivado aldehído y las formas B (bridge) y L (atop) de monóxido de carbono, respectivamente.

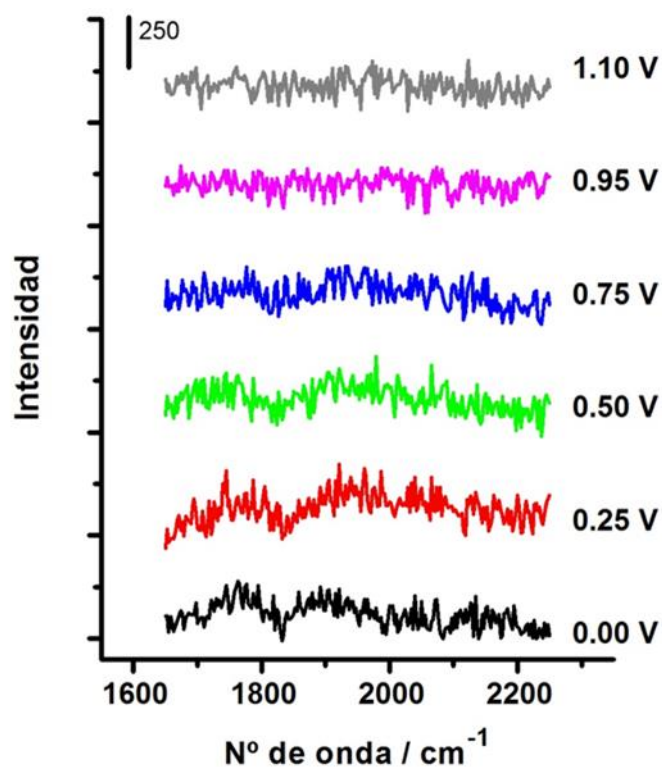


Figura 13. Espectros SERS (zona 1650-2250  $\text{cm}^{-1}$ ) de 1-butanol con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución test: 1-butanol 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s.

Finalmente, es necesario destacar los cuatro picos observados en la Figura 14 en la zona 2600-2950  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a modos de tensión simétricos y anti-simétricos de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de 1-butanol y los derivados resultantes de la reacción electroquímica. Para estas bandas se observa que al aumentar el potencial hay una disminución asociada con una diferencia en la fuerza de adsorción, y además se puede observar algún efecto asociado con la competencia por la adsorción del producto principal de reacción, el ácido butírico [9].

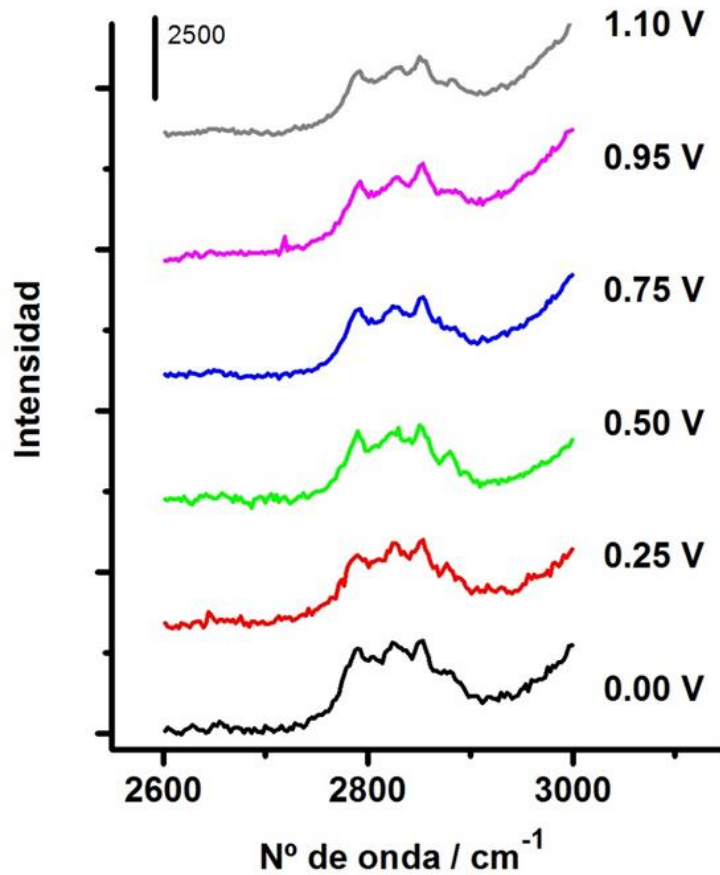


Figura 14. Espectros SERS (zona 2600-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) de 1-butanol con una superficie de platino electrodepositada sobre electrodo de carbono. Disolución test: 1-butanol 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Se promediaron dos espectros con un tiempo de adquisición de 60 s.

Siguiendo un esquema de bandas similar al descrito previamente para GHB, la Tabla 4 muestra los modos de vibración encontrados en el intervalo de potenciales estudiado para 1-butanol.

Tabla 4. Número de onda y asignación de modos de vibración de 1-butanol	
$\nu/\text{cm}^{-1}$	Asignación
360	$\delta$ -ácido fosfórico
420	Vibración Pt-Ox
470	Vibración Pt-OH
530	$\nu$ -CO <sub>B</sub>
770	$\nu$ -ácido fosfórico
830	$\delta$ -s COOH
950	$\nu$ -s C-C
1015	$\delta$ (P-OH)
1184	$\nu$ (P=OH)
1250	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
1285	$\delta$ (OH)
1336	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
1510	$\delta$ -CH <sub>2</sub> - (vibración de cadena, fingerprint)
1740-1770	$\nu$ (C=O) aldehído (w)
1935	CO <sub>B</sub> (w)
2050	CO <sub>L</sub> (w)
2750-2950	$\nu$ -s (CH <sub>2</sub> ), $\nu$ -s (CH <sub>3</sub> ), $\nu$ -as (CH <sub>2</sub> ), y $\nu$ -as (CH <sub>3</sub> ) (sh)
3149	$\nu$ -agua
3320	$\nu$ -agua

### 3.3.4. In situ SERS de ácido butírico, ácido succínico y GBL.

Las figuras siguientes (Figuras 15, 16 y 17) muestran la serie de los espectros SERS recogidos para el electrodo de platino en una disolución de ácido fosfórico 0.5 M a varios potenciales para ácido butírico, ácido succínico y GBL, respectivamente.

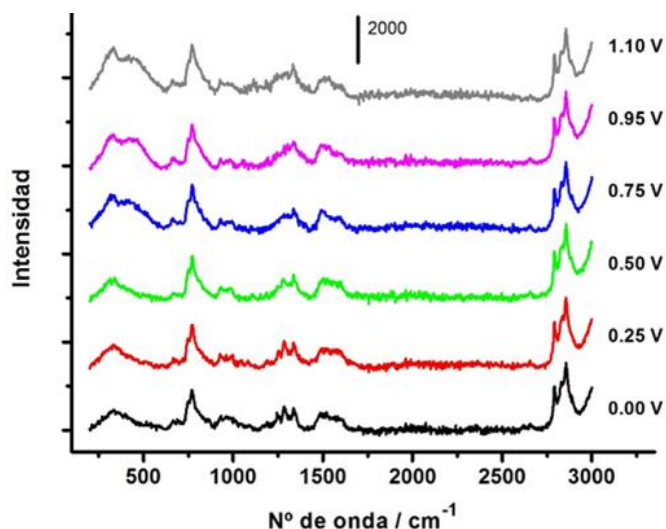


Figura 15. Espectros SERS recogidos con una superficie de platino electrodepositada sobre un electrodo de carbono. El potencial aplicado vs Ag/AgCl se muestra en la figura. Disolución de ensayo: ácido butírico 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Los espectros recogidos con un tiempo de adquisición de 60 s fueron promediados y corregidos por sustracción de una línea de base.

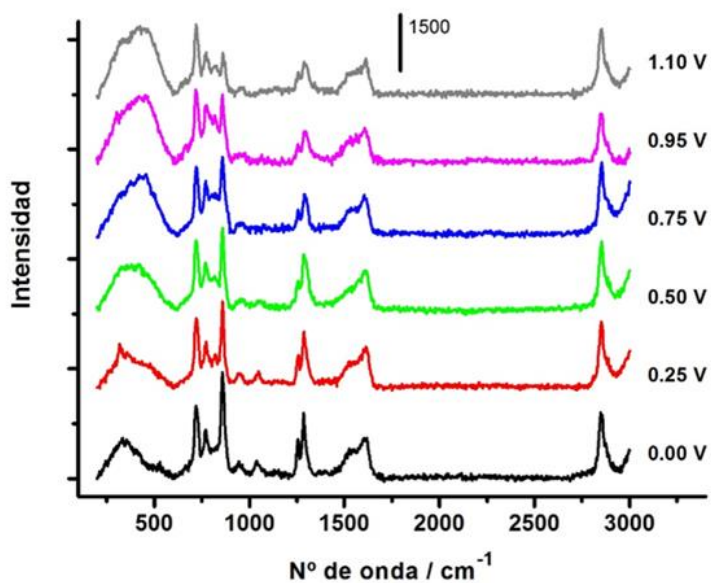


Figura 16. Espectros SERS recogidos con una superficie de platino electrodepositada sobre un electrodo de carbono. El potencial aplicado vs Ag/AgCl se muestra en la figura. Disolución de ensayo: ácido succínico 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Los espectros recogidos con un tiempo de adquisición de 60 s fueron promediados y corregidos por sustracción de una línea de base.

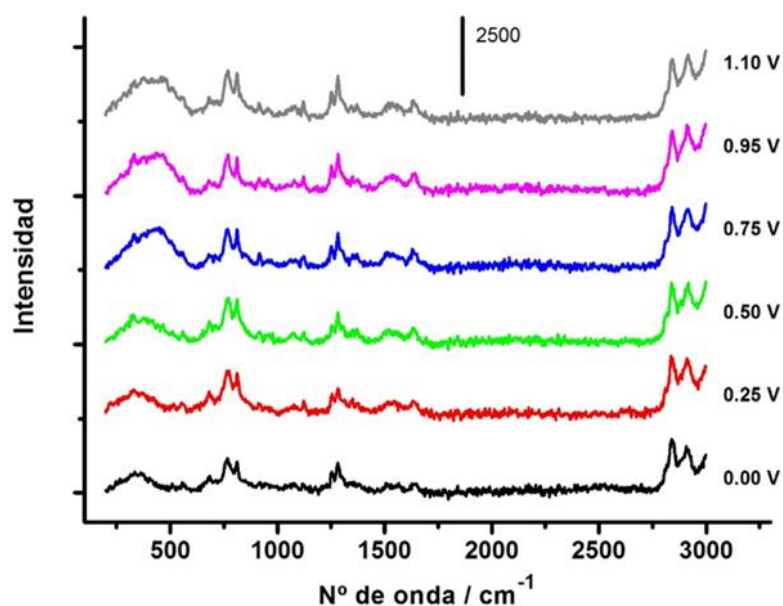


Figura 17. Espectros SERS recogidos con una superficie de platino electrodepositada sobre un electrodo de carbono. El potencial aplicado vs Ag/AgCl se muestra en la figura. Disolución de ensayo: GBL 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Los espectros recogidos con un tiempo de adquisición de 60 s fueron promediados y corregidos por sustracción de una línea de base.

En relación con el espectro completo para cada una de estas sustancias, hay que destacar las bandas observadas para los ácidos butírico y succínico en la zona  $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 3) de acuerdo con la estructura de la molécula. De esta manera, para el ácido succínico se observan solamente las bandas a  $1253$  y  $1284\text{ cm}^{-1}$  asignadas a  $\delta(\text{CH}_2)$  y  $\delta(\text{OH})$ , respectivamente. En el caso del ácido butírico se observa también un pico a  $1335\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\delta(\text{CH}_3)$ . Cabe destacar que los picos correspondientes a la interacción del ácido fosfórico en esta zona presentan una intensidad muy baja. Por otra parte, el espectro de la lactona (GBL) muestra las mismas bandas que el ácido succínico en esta zona (Tabla 3) junto con un pico específico a  $1122\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de la cadena de carbono en el anillo de la lactona [16]. Esta banda aumenta su intensidad con el potencial, indicando que la interacción es más fuerte con la superficie de los



óxidos de platino. Además, indicar que sólo se observa una banda muy débil correspondiente al ácido fosfórico a  $1184\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de ácido butírico y ácidos succínicos en la zona  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  son independientes del potencial aplicado y en ambos casos se destacan las bandas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 18). Para el ácido succínico la intensidad es superior, lo que sugiere una mayor interacción de los grupos carboxílicos de la molécula con la superficie del platino. También se observa una pequeña disminución de esta banda cuando el potencial aumenta, indicando algún debilitamiento de esta interacción con la presencia de óxidos metálicos. En relación con la adsorción de ácido succínico sobre Pt, se puede señalar que hay evidencias de ello incluso en los voltagramas de la Figura 9, donde la intensidad de la corriente del pico de reducción de óxidos disminuye cerca del 20% en comparación con la intensidad de la corriente del electrolito/blanco.

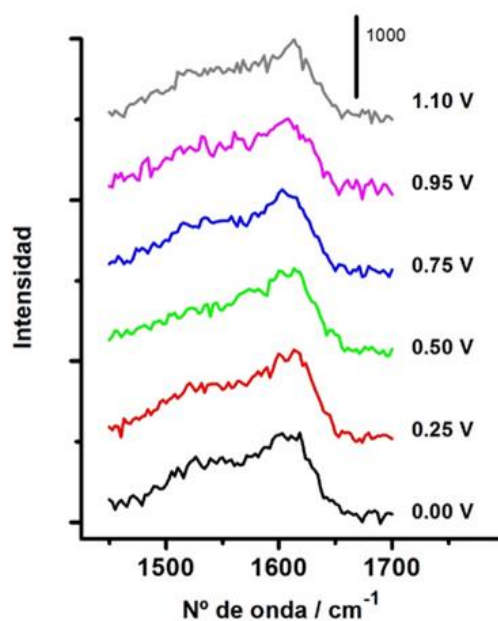


Figura 18. Espectros SERS (zona  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) de ácido succínico con una superficie de platino electrodepositada sobre un electrodo de carbono. El potencial aplicado vs Ag/AgCl se muestra en la figura. Disolución test: ácido succínico 0.5 M + ácido fosfórico 0.5 M. Espectros recogidos con tiempo de adquisición 60 s.

Las bandas observadas a  $1590\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  para los derivados ácidos apoyan la conclusión de la formación electrocatalítica de ácido succínico a partir de GHB, como puede verse por la evolución de esta banda a este número de onda en los espectros de la Figura 4. En cualquier caso, no se puede descartar la posible formación de compuestos derivados diénicos (probablemente, ácido maleico), ya que a este número de onda la banda observada también se puede asignar a la tensión del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  en esta familia de compuestos [11].

La Figura 19 muestra los espectros de GBL en la zona  $900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  con la presencia de una banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la tensión del grupo  $\text{CO}$  en el compuesto cíclico [16]. El aumento de la intensidad de esta banda con el potencial sugiere una interacción importante de la lactona en la zona de los óxidos de platino, que está apoyada por los resultados obtenidos en el rango de  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  donde se observa que la intensidad máxima de la banda a  $1122\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  del anillo de la lactona) también aumenta (Figura 19).

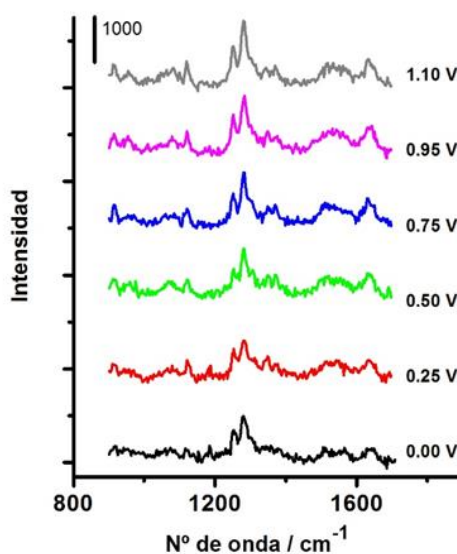


Figura 19. Espectros SERS (zona  $900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) de GBL con una superficie de platino electrodepositada sobre un electrodo de carbono. El potencial aplicado vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  se muestra en la figura. Disolución test: GBL  $0.5\text{ M}$  + ácido fosfórico  $0.5\text{ M}$ . Los espectros recogidos con un tiempo de adquisición de  $60\text{ s}$ .

Las tablas 5, 6 y 7 resumen el conjunto de modos de vibración encontrados en el intervalo de potenciales estudiado para el resto de compuestos (ácido butírico, ácido succínico y GBL, respectivamente).

Tabla 5. Número de onda y asignación de modos de vibración de ácido butírico	
$\nu/\text{cm}^{-1}$	Asignación
360	$\delta$ -ácido fosfórico
420	vibración Pt-Ox
470	vibración Pt-OH
530	$\nu$ -CO <sub>B</sub>
770	$\nu$ -ácido fosfórico
830	$\delta$ -s COOH
950	$\nu$ -s C-C
1015	$\delta$ (P-OH)
1184	$\nu$ (P=OH)
1250	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
1285	$\delta$ (OH)
1336	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
1510	$\delta$ -CH <sub>2</sub> - (vibración de cadena, fingerprint)
1590	$\nu$ -as COOH, $\nu$ -C=C (ácido maleico)
1740-1770	$\nu$ C=O aldehído (w)
1935	CO <sub>B</sub> (w)
2750-2950	$\nu$ -s (CH <sub>2</sub> ), $\nu$ -s (CH <sub>3</sub> )(sh) y $\nu$ -as (CH <sub>2</sub> )
3149	$\nu$ -agua
3320	$\nu$ -agua

Tabla 6. Número de onda y asignación de modos de vibración de ácido succínico	
$\nu/\text{cm}^{-1}$	Asignación
360	$\delta$ - ácido fosfórico
420	vibración Pt-Ox
470	vibración Pt-OH
530	$\nu$ -CO <sub>B</sub>
770	$\nu$ -ácido fosfórico
830	$\delta$ -s COOH
950	$\nu$ -s C-C
1015	$\delta$ (P-OH)
1250	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
1285	$\delta$ (OH)
1510	$\delta$ -CH <sub>2</sub> - (vibración de cadena, fingerprint)
1590	$\nu$ -as COOH, $\nu$ -C=C (ácido maleico)
1935	CO <sub>B</sub> (w)
2750-2950	$\nu$ -s (CH <sub>2</sub> )
3149	$\nu$ -agua
3320	$\nu$ -agua

Tabla 7. Número de onda y asignación de modos de vibración de GBL	
$\nu/\text{cm}^{-1}$	Asignación
360	$\delta$ -ácido fosfórico
420	vibración Pt-Ox
470	vibración Pt-OH
530	$\nu$ -CO <sub>B</sub>
770	$\nu$ -ácido fosfórico
830	$\delta$ -s COOH (sh)
1122	$\delta$ (anillo lactona cíclica)
1184	$\delta$ (P=O)
1250	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
1285	$\delta$ (OH)
1510	$\delta$ -CH <sub>2</sub> - (vibración de cadena, fingerprint)
1590	$\nu$ -as COOH, $\nu$ -C=C (ácido maleico)
1650	$\nu$ -CO del anillo
2750-2950	$\nu$ -s (CH <sub>2</sub> ), $\nu$ -as (CH <sub>2</sub> )
3149	$\nu$ -agua
3320	$\nu$ -agua

El conjunto de los resultados obtenidos apoyan la hipótesis de una mayor actividad electroquímica de los compuestos 1-butanol y GHB en la región en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . En concreto, podemos destacar la aparición selectiva de la banda a  $1590\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la formación de ácido butírico y succínico como productos de la reacción de ambos alcoholes, respectivamente.

Estos resultados también están de acuerdo con el esquema general aceptado (Esquema 1, capítulo 1) para la electrooxidación catalítica de alcoholes sobre platino [1]. En este sentido, GHB sigue el camino C2 como ruta principal como se deduce de los resultados obtenidos en el presente capítulo.

#### 4. CONCLUSIONES.

1. Los espectros Raman (SERS) correspondientes a GHB y las especies adsorbidas, incluyendo el agua, en los procesos interfaciales que dependen del potencial aplicado, están de acuerdo con los resultados electroquímicos. Hay que destacar que, en las condiciones experimentales empleadas, los resultados espectroelectroquímicos demostraron que el ácido succínico puede desempeñar el papel tanto de intermedio (para producir el derivado conjugado) como del producto en la oxidación del GHB. Un pico a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo de vibración de la tensión asimétrica del grupo carboxílico en una configuración de puente, aumenta con el potencial. Esto apoya la hipótesis de un mecanismo con la formación de ácido succínico sobre la superficie del platino como producto de reacción bajo las condiciones experimentales estudiadas.

2. Se ha realizado el estudio comparativo del ácido gamma-hidroxi-butírico (GHB), de la lactona cíclica derivada (GBL), del 1-butanol y de los ácidos butírico y succínico sobre un electrodo de platino policristalino en medio ácido. GHB y 1-butanol son las únicas sustancias electroactivas como se demuestra por voltametría cíclica, aunque mediante espectroelectroquímica in situ SERS se observa, para todas las moléculas estudiadas, una importante interacción con la superficie del platino que depende del potencial aplicado.

3. En las condiciones experimentales desarrolladas para este trabajo, los resultados de espectroelectroquímica demostraron que la electrooxidación de 1-butanol produce predominantemente ácido butírico. La electrooxidación catalizada del grupo alcohol sobre superficies de platino y de óxido de platino genera el derivado carboxílico como el producto principal tanto para GHB como para 1-butanol.

4. Para cada compuesto estudiado, se han mostrado evidencias de la co-adsorción con el disolvente y el electrolito, particularmente a bajos potenciales. Además, los esqueletos de carbono ( $\text{CH}_2$ ) y de anillo presentaron una interacción predominante con la superficie de óxido de platino para 1-butanol y GBL, respectivamente.

5. En este trabajo se presenta por primera vez el análisis por espectroelectroquímica Raman de los intermedios adsorbidos y productos finales de la electrooxidación de GHB y algunos compuestos derivados. Este estudio comparativo puede ser crucial para encontrar una metodología que permita la detección de GHB. También hay que destacar que, pese a la dificultad existente para obtener señales Raman con superficies de platino y con óxidos de platino formados durante el proceso electródico, las moléculas estudiadas se adsorbieron sobre el electrodo Pt y mediante el efecto SERS se ha podido lograr la sensibilidad requerida para detectar estas interacciones. Este estudio puede servir como punto de partida para futuras investigaciones de compuestos orgánicos, y sus interacciones con este sustrato metálico y sus óxidos mediante espectroelectroquímica Raman

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.C.S. Lai, S.E.F.Kleyn, V. Rosca, M.T.M. Koper, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 19080–19087.
- [2] J.M. Delgado, R. Blanco, J.M. Orts, J.M. Pérez, A. Rodes, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 2055–2064.
- [3] G.A. Camara, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 578 (2005) 315–321.
- [4] S.C.S. Lai, S.E.F.Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C.vanReesVellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, *Catal. Today.*, 154 (2010) 92-104.
- [5] W.W. Rudolph, *J. Solution Chem.*, 41 (2012) 630–645.
- [6] F.L.S. Purgato, P. Olivi, J.M. Léger, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, C. Lamy, K.B. Kokoh, *J. Electroanal. Chem.*, 628 (2009) 81–89.
- [7] R. Gómez, J.M. Pérez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 9943–9949.
- [8] Y. Yu, K. Lin, X. Zhou, H. Wang, S. Liu, X. Ma, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 8971–8978.
- [9] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.B. Fateley and J.G. Graselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press: Boston, 1991.
- [10] W.W. Rudolph, G. Irmer, *Applied Spectroscopy*, 61 (2007) 1312–1327.

- [11] J.P. Schulte, S. Grass, L. Treuel, *J. Raman Spectroscopy*, 44 (2013) 247–254.
- [12] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A. Berna, E. Herrero, J.M. Feliu, *Faraday Discuss.*, 140 (2008) 379–397.
- [13] N.H. Li, S.G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 436 (1997) 65–72.
- [14] *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers, Ed., *Interpretation of Infrared Spectra. A Practical Approach*, J. Coates, Wiley&Sons Inc. (2000) 10815-10837.
- [15] J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, J.M. Pérez, A. Aldaz, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 6971–6977.
- [16] W.F. Pearman, M. Lawrence-Snyder, S.M. Angel, A.W. Decho, *Applied Spectroscopy*, 61 (2007) 1295-1300.
- [17] B. Ren, X.Q. Li, C.X. She, D.Y. Wu, Z.Q. Tian, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 193–205.
- [18] B. Xu, I.S. Park, Y. Li, D.J. Chen, Y.J. Tong, *J. Electroanal. Chem.*, 662 (2011) 52–56.
- [19] A.P.M. Camargo, B.A.F. Previdello, H. Varela, E.R. González, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 140–143.





# CAPÍTULO 4

---

ELECTROOXIDATION OF GAMMA-  
HYDROXIBUTYRIC ACID (GHB) ON  
PLATINUM NANOPARTICLES SURFACE.  
A STUDY OF GHB IN THE PRESENCE  
OF ETHANOL.



## 1. INTRODUCTION

In recent years platinum nanoparticles have been of scientific and technological interest for their applications in different fields such as catalysis, energy storage and sensors [1-2]. The increasing interest in nanoparticles of this metal is due to its high catalytic efficiency as well as other applications such as in the field of medicine, electronics and recently as a catalyst for electrochemical reactions of fuel cells [3].

The distribution of size and morphology in platinum nanoparticles is very important from the point of view of their applications. Ultra-small particles exhibit a higher number of atoms giving rise to a larger surface with a remarkable effect on their activity. The reproducibility in the synthesis of ultra-small nanoparticles is therefore of great importance. Numerous synthetic methods are currently used, among them electrochemical deposition, colloid formation with polymers as well as various physical methods (solvothermal method, hydrothermal synthesis, sonochemistry, etc.) [4,5]. The most common synthesis is carried out by reducing a precursor salt using a reducing agent, typically sodium borohydride, in the presence of a stabilizing colloid, such as polyvinyl pyrrolidone (PVP), polyethylene glycol (PEG), and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) [6]. Reduction with sodium borohydride is a traditional method for the synthesis of metals nanoparticles from their precursors in conjunction with capping agents. The reduction with  $\text{NaBH}_4$  is considered the easiest and most effective method for the preparation of different nanostructured architectures [7]. In some cases the synthesis has been described by simple process, kinetically controlled reduction with  $\text{NaBH}_4$  and no capping agent to obtain metal nanoparticles with high surface area [8]. The advantages of the synthesis process by reduction with  $\text{NaBH}_4$  is evident: the possibility to prepare

structures at room temperature in a rapid form [9]. In addition electrochemical methods allow the formation of bimetallic/trimetallic nanostructures with adjustable compositions [10, 11]. The use of surfactants also plays an important role in controlling the size of nanoparticles of Pt, showing that the interaction of the surfactant on the surface of nanoparticles establishes the control in the particle size of Pt [12]. Others researchers have proposed synthesis approaches as the use of other reduction agent such as vitamin C or ethylene glycol. However, the required reaction temperature is significantly high (105°C) [13]. Most existing study on Pt nanoparticles synthesizing ultra-small sizes by colloidal methods has required temperatures above 50 °C. Recently, Hossain et al. demonstrated incomplete reduction of Pt ions at 80 ° C due to the higher degradation rate of borohydride reducing agent [14]. There are not many studies on synthesis of platinum nanoparticles at room temperature in the literature. Huang et al. have synthesized nanocrystals Pt ultra-small by borohydride reduction method at room temperature using a peptide as a stabilizer [15].

The best known applications of catalyzed reactions nanostructures containing platinum are: oxidation of carbon monoxide, fuel cells hydrogen, fuel cell methanol, electrochemical oxidation of ethanol, electrochemical oxidation of formic acid, oxygen depletion, glucose detection, etc., among other [5]. Recently, there have been studies of the oxidation of ethanol and other small molecules on surfaces of platinum nanoparticles synthesized by methods colloidal where higher electrocatalytic efficiency was found [16-18].

Studies of electrochemical applications with modified electrodes containing platinum nanoparticles synthesized using vinyl polymers as capping agent have been reported. The fundamental advantage is that they are synthesized in one step and often produces nanoparticles with geometries which favor certain electrocatalytic routes. The most commonly used polymers are PVP

(polyvinylpyrrolidone) [19], PVA (polyvinyl alcohol) [20, 21] and PVAc (polyvinyl acetate) [22], among others. Using Pt colloid-NPs with PVA has shown some promising characteristics in electrochemical applications with molecules of interest in various fields [21].

In this chapter is presented the synthesis of platinum nanoparticles with PVA, the surface modification of vitrified graphite with the nanoparticles obtained and some applications linked to the electrooxidation of GHB, including GHB-ethanol mixtures, which highlight the efficiency electrocatalytic of the electrode manufactured.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactant and synthesis of NPs-PVA.

Gamma-hydroxy butyric lactone (GBL) was obtained from Aldrich (reagent, minimum 99% purity). Sulphuric acid (98% purity), phosphoric acid (85% purity), and sodium hexachloroplatinate salt (+99% purity) were purchased from Merck. Semiconductor grade purity sodium hydroxide, polyvynil alcohol (mw 15000) and Sodium borohydride was purchased from Sigma-Aldrich. Glassy carbon (GC) was obtained from Goodfellow. Nafion ® 117 (NF) was purchased from Fluka. All solutions were prepared with deionized water produced by a Millipore system.

GHB, sodium salt, was prepared and identified as is described in chapter 2.

Nitrogen was bubbled in the electrochemical cell for 20 min before analysis. All the measurements realized in this work were carried out with a freshly prepared solution.

Platinum nanoparticles were prepared using chemical reduction in  $\text{NaBH}_4$  and were capped in a polyvinyl alcohol (PVA) colloidal suspension similar to described in reference 21. Platinum nanoparticles were prepared by a soft solution technique starting from a solution of  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (Sigma-Aldrich) in deionized water and an aqueous solution of  $\text{NaBH}_4$  and PVA.  $\text{NaBH}_4$  was used as a reducing agent and PVA as a capping agent. In a typical synthesis, PVA (20 mg) was dissolved in hot deionized water (2 mL), and 1 mL of this second solution was then mixed with 5 mL of  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  solution (0.01 M) under vigorous stirring. 5%  $\text{NaBH}_4$  solution was added drop wise to the mixture. The colour of the reaction solution gradually changed from light yellow to dark brown. This solution is filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  filter (Filter-Lab from filter ANOIA).

## 2.2. Working electrodes.

Two different working electrodes were used for the different experiments. A 1.6 mm diameter polycrystalline platinum electrode was obtained from Bioanalytical Systems (Kenilworth, UK). This working electrode was polished with 0.05 m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurry, rinsed and sonicated in 18 M Milli-Q water (Millipore, Maryland, US) and dried before use. And a PtNPs-PVA modified glassy carbon electrode which was rinsed with 18 M Milli-Q water and dried under nitrogen stream before use.

The electroactive surfaces areas of the working electrodes were determined using the hydrogen adsorption/desorption voltammetric peaks of platinum electrode with a known charge density of 210  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A value of 0.036  $\text{cm}^2$  was found and used for normalize the current intensity in the cyclic voltammograms presented in this work for polycrystalline platinum electrode. Values ranging from 5 to 1  $\text{cm}^2$  were obtained for PtNPs-PVA electrode over the effective life of the electrode.

Prior to the electrode surface modification, a bare glassy carbon sheet (GC) with a width of 1 cm was polished mechanically with 0.05  $\mu\text{m}$  alumina slurry on a polishing pad, washed with deionized water in an ultrasonic bath for 5 min and dried with a N<sub>2</sub> gas flow. For the modification of electrode, a 70  $\mu\text{L}$  of the uniform PtNPs-PVA solution was dropped directly onto a clean GC surface to obtain the proposed modified electrode (GC/PtNPs-PVA) and then 30  $\mu\text{L}$  of Nafion® 117 (0.05%) were added, this last in order to stabilize the nanoparticles on the carbon surface. The PtNPs-PVA electrode was dried at room temperature for 12 h. The system was stable for more than 10 weeks during which the electrode was subjected to daily experiences.



### 2.3. Electrochemical Instrumentation.

Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry analyses were performed with a Autolab (Ecochemie model Pgstat3) instrument attached to a PC with proper software (NOVA) for the total control of the experiments and data acquisition. A three electrode configuration was used: platinum electrode acting as working electrode, a Ag/AgCl used as reference electrode and a platinum electrode acted as counter electrode.

### 2.4. Measurements of open circuit potential (OCP)

The open circuit potential (OCP) in the absence and presence of alcohols studied in aqueous solutions of all experiments in this chapter, pH 4, 0.1 M phosphoric has been measured. Figure 1 shows the evolution over time for 5 minutes of this potential, highlighting a small drop for solutions containing only the supporting electrolyte, and an initial drop remained almost constant from the first minute in the presence of GHB and ethanol.

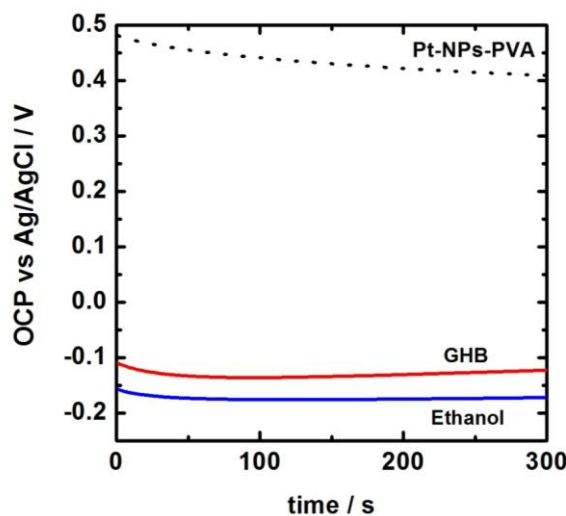


Figure 1. OCP vs time of PtNPs-PVA surface with 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 solutions, 50 mM GHB and 50 mM ethanol in the indicated curves.

The mean values measured near the first minute (waiting time to apply the potential measures by chronoamperometry) were  $+0.451 \pm 0.010$  V for support electrolyte and  $-0.136 \pm 0.005$  V and  $-0.175 \pm 0.002$  V in the presence of 50mM GHB and ethanol solutions, respectively. This concentration was used in chronoamperometry experiences to be described later.

## **2.5. TEM microscopy instrumentation**

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using a High-resolution Transmission Electron Microscope JEOL JEM 1400. A small amount of the sample was dispersed in distilled water, and then a drop of this suspension was deposited on a Cu grid for TEM observation.

## **2.6. UV-Vis spectroscopy instrumentation**

The UV-Vis absorption spectrum was recorded in the range between 190 and 900 nm using a Jasco V-570 UV-vis spectrophotometer. Solution spectra were obtained by measuring the absorption of prepared nanoparticle dispersions in a quartz cuvette (1 cm optical path).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Cyclic voltammetry. Working electrode: PtNPs-PVA surface

In Figure 2 TEM images of the colloid prepared for the modification of glassy carbon electrode are presented. The particle distribution is relatively homogeneous in size and shape, and draws a histogram with a narrow distribution and a diameter value for the particle size of  $1.5 \pm 0.6$  nm. In the image some agglomerations of particles which were not taken into account for counting particles and their sizes are shown. In this same figure the record of UV-visible spectrum for a fraction of the colloid is shown. The apparition of the characteristic plasmon signal of platinum in the area 220-260 nm supports the presence of platinum nanoparticles with dimensions of few units in nanometers [21, 23, 24]. The colloid is stable for months, not being observed aggregation or changes in the electrochemical experiments carried out with samples of the same colloidal dispersion used once elapsed the specified time.

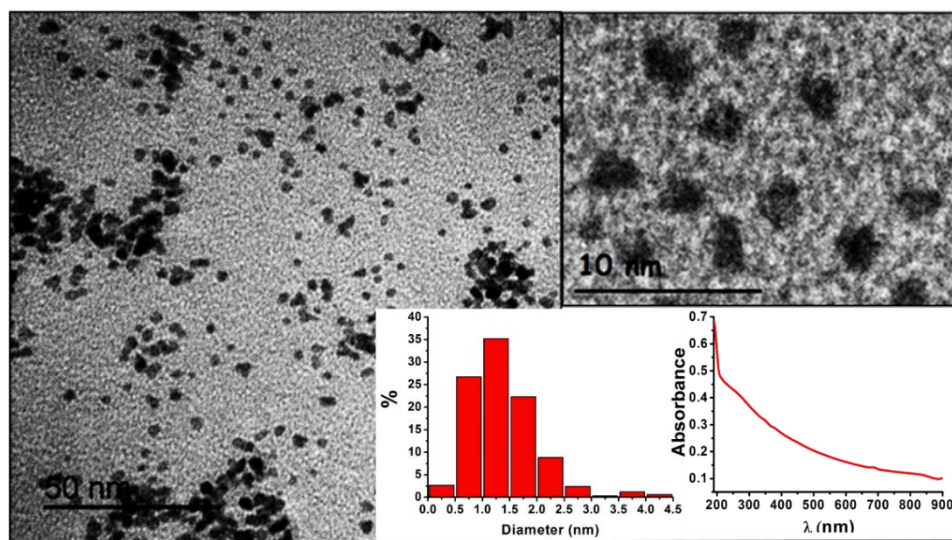


Figure 2. TEM images of PtNPs-PVA under different magnification. The insets show the size distribution histogram and an UV-visible spectrum of the PtNPs-PVA colloid

These particles were taken to a glassy carbon surface and the new surface was used as working electrode in the studies presented. The system was stable for more than 10 weeks during which the electrode was subjected to daily experiences. In Figure 3 the voltammograms obtained are shown for the platinum electrode in sulfuric acid 1 M, showing the typical characteristics of the profile of platinum in the zones adsorption-desorption of H (UPD hydrogen), region of the double layer, oxidation to more positive potentials and peak reduction of oxides in the sweep back.

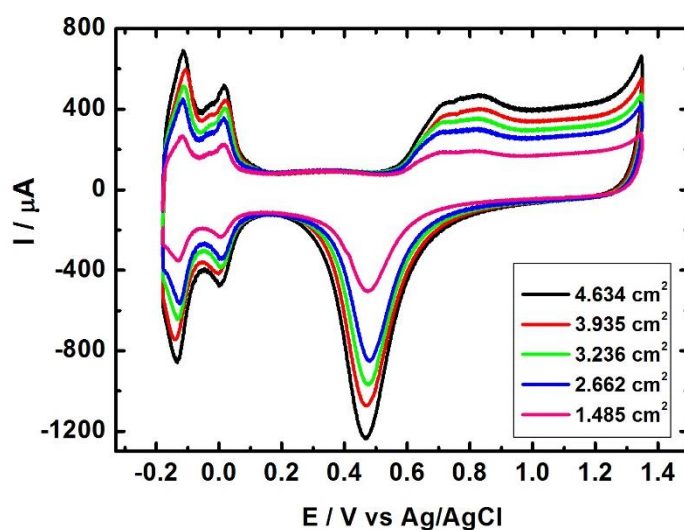


Figure 3. Cyclic voltammograms of PtNPs-PVA/GC in the solution of 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$  and different time.

The profile does not change after time and only a decrease in current density faradic processes indicating the rate with which are lost homogeneously particles platinum electrode by the use the same during the electrochemical experiences of this study. Of the current UPD peaks of hydrogen it has been determined electrochemically active area obtained values ranging from 5 to  $1 \text{ cm}^2$  over the effective life of the electrode. For comparison of the voltammograms in different studies it has always been considered certain current density in each experiment.

It has been found that performing records voltammograms above 1.5 V causes a very significant loss of active platinum surface, probably a poorer affinity of the deposited particles with oxidized forms of carbon vitreous substrate.

Here the study of GHB and ethanol electrooxidation of this support will be described. Some results obtained compared with the known behavior of these molecules in the polycrystalline platinum electrode is also shown [25-31]

### 3.2. Cyclic voltammetry of GHB and Ethanol

Figure 4 shows the records by cyclic voltammetry of GHB (left) and ethanol (right) 100 mM to pH 4 in solutions of phosphoric acid 0.1 M. pH 4 was chosen because the peaks are observed to less positive values that in acidic medium (results described above, [25,26]). This will develop the study with minimal overlap to more positive potentials where the current of the substrate (vitrified carbon) is observed.

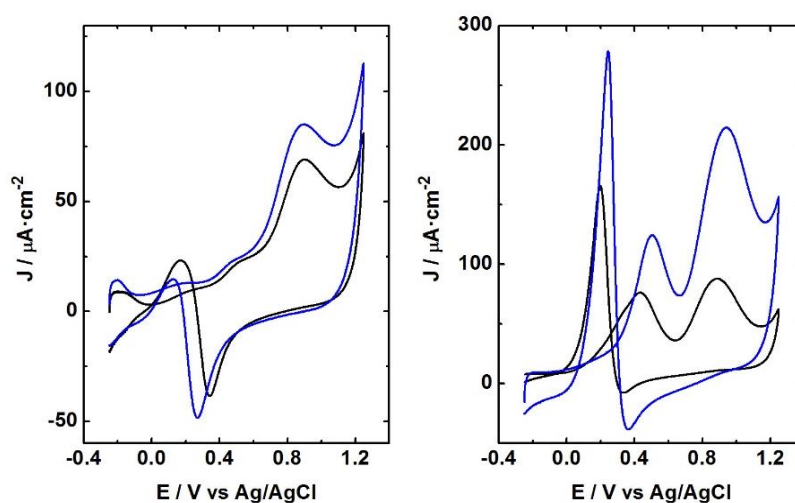


Figure 4. Cyclic voltammograms of GHB (left) and ethanol (right) on Pt polycrystalline (—) and PtNPs-PVA (—) surfaces. Solutions of 100 mM of concentration in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0. Scan rate 0.02 V/s

Voltammograms profiles of GHB and ethanol on the surface with PtNPs-PVA are similar to those observed with polycrystalline platinum. In the direct scan towards more positive potentials two peak, A and B are observed in the case of GHB. Peak A has a very low intensity that is similar on both substrates. Peak B, however, increases in both cases with values of 84.13 and 202.9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  for GHB and ethanol, respectively. This means an increase by a factor of 1.24 and 2.55, respectively. The gain in catalytic efficiency is higher in ethanol under these experimental conditions. During the back scan the appearance of an oxidation peak at less positive potential, peak C, about 0.15 and 0.2 V for GHB and ethanol, respectively, is observed. In any case, at pH 4, the peak C is lower, especially for GHB, than observed to strongly acidic medium. It is likely that at this pH, the presence of charged species of the electrolyte (phosphate) reduces the window of time required for the electrooxidation of alcohol, once reduced the oxide layer of platinum in the sweep back process, through some adsorption process on the electrode.

On the electrode under study an important fact is observed which has also been obtained on polycrystalline electrode in strongly acidic medium [25]. The profile of the cyclic voltammogram remains unchanged in successive cycles and the current does not change after twenty sweeps potential. In Figure 5 the voltammograms for GHB and ethanol under the same experimental conditions are shown (100 mM and 50 mV/s). No modification of any of the oxidation peaks suggests that for this scan rate and under these experimental conditions an equilibrium controlled by mass transport is reached. Thus, it can be deduced that the kinetics of adsorption-desorption in steps involved in the overall electrochemical process are fast compared with the transport processes. This result contrasts with the fact that peaks of hydrogen UPD are suppressed in the

presence of both ethanol and GHB, indicating that both molecules are adsorbed on the surface to the initial potential sweep.

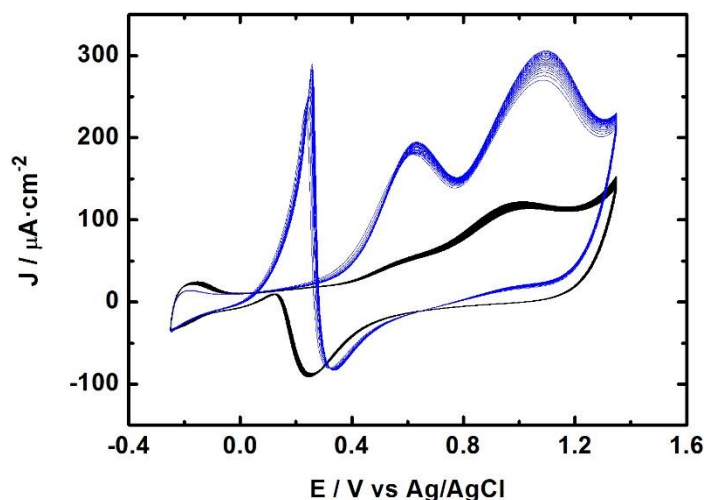


Figure 5. Consecutive scan of 100 mM of GHB (—) and ethanol (—) in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0. Scan rate 0.05 V/s.

It is known that alcohol group of these molecules interact with the surface of platinum by a process of dissociative adsorption for producing  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . However, the latter process seems strongly inhibited when the supporting electrolyte is phosphate as described in the literature [32] and observed by SERS experiments spectroelectrochemistry (chapter 3) [33]. This allows further understand that observed in successive records of cyclic voltammograms both GHB and ethanol.

### 3.3. Study with the alcohol concentration

In Figures 6 and 7 the voltammograms of GHB and ethanol are shown at different concentrations in the range between 10 and 100 mM. For GHB, peak B increases with concentration whilst a poor evolution to peaks A and C is observed. In addition, the peak B is slightly shifted to less positive potential with increasing concentration.

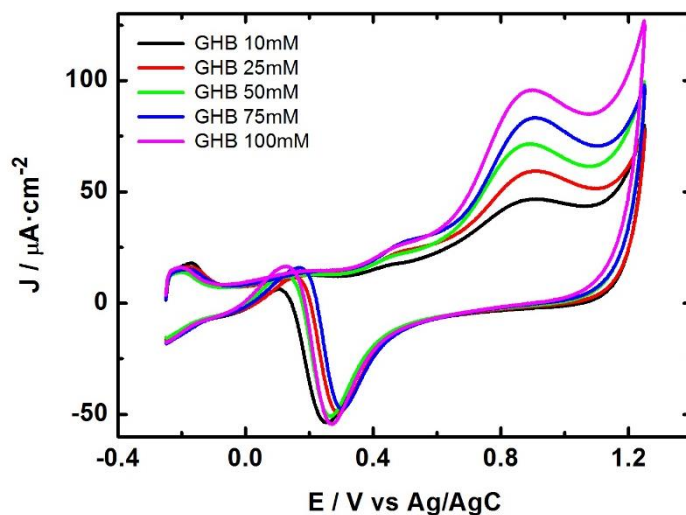


Figure 6. Cyclic voltammograms of GHB in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA surface at different concentrations: 10, 25, 50, 75 and 100 mM. Scan rate 0.02 V/s.

For ethanol, the three peaks clearly increase with concentration. In this case, all the peaks shift to more positive potentials with increasing concentration.

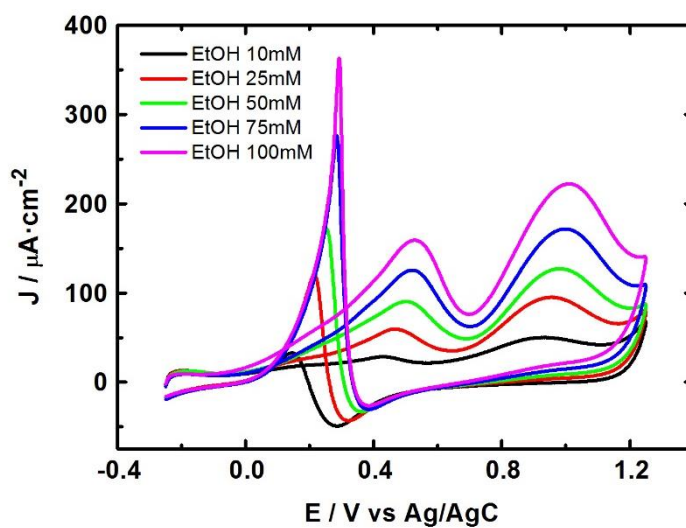


Figure 7. Cyclic voltammograms of ethanol in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA surface at different concentrations: 10, 25, 50, 75 and 100 mM. Scan rate 0.02 V/s.



In Figure 8 the variation of the current density and the potential of peak B with concentration for both alcohols are shown.

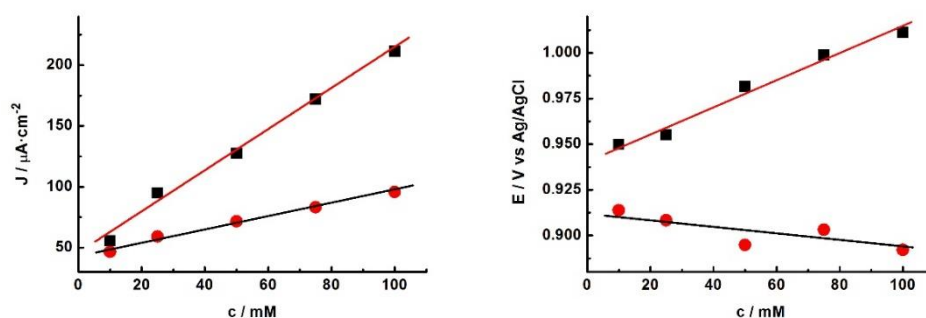


Figure 8. Plots of current density (right) and peak potential (left) of peak B vs concentration of GHB (●) and ethanol (■) for PtNPs-PVA in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0. Scan rate  $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

In both cases the current density increases linearly with the concentration obeying the equations:

$$J_{\text{GHB}}(\text{B}) = 0.528c + 43.8; r^2 = 0.9912$$

$$J_{\text{Ethanol}}(\text{B}) = 1.68c + 45.0; r^2 = 0.9873$$

Moreover, it is remarkable the different behavior of the variation in the potential of peak B with concentration, where for GHB evolves towards less positive potential with increase concentration while for ethanol increases with concentration. The fact that at higher concentrations the difference between peak potential reaches values above 100 mV highlights a difference in the electrochemical behavior between the two substances than can be explained based on a significant increase of carboxylate anion of the GHB and the adsorption on platinum oxide as described in previous chapters.

In the case of ethanol, it is interesting to observe the evolution of the current density of the peaks A and C with concentration following a linear variation according to the equations:

$$J_{\text{Ethanol (A)}} = 1.009c + 28.9; r^2 = 0.9905$$

$$J_{\text{Ethanol (C)}} = 2.58c + 10.8; r^2 = 0.9821$$

Noteworthy is the difference in behavior of the peak C of ethanol compared to GHB. For the latter one, on a platinum electrode polycrystalline in strongly acidic medium, it shows a variation reaching a limit value following a Langmuir-type curve as previously described [25]. This behavior suggests a mechanism of adsorption in which the active surface produced by the reduction of platinum oxides plays an important role. Changes in the profile of the J-c curve by varying the scan rate show that this process is controlled by the diffusion of GHB on the electrode. On platinum nanoparticles, in the experimental conditions, the current peak C of GHB is small and does not follow a well-defined pattern. However, for ethanol, as seen in Figure 7 and described in equation current density with the concentration, it is suggested that the mechanism of oxidation of ethanol in the zone of the peak C is due to a catalytic process that follows a similar scheme to the oxidation reaction to more positive potentials. The peak C profile, narrow and diffusion tailless, also suggests that the adsorption of ethanol on the surface newly generated after platinum oxide reduction process controls the electrooxidation of ethanol at low potential. The potential displacement of peak B to more positive values with increasing ethanol concentration indicates that the electrooxidation is controlled by a pre-adsorption step. For GHB the behavior is contrary by increasing the potential peak when the concentration decreases. This is consistent with results previously found by spectroelectrochemistry SERS [26, 33]. GHB is adsorbed on the electrode surface of platinum and

platinum oxide through the carboxylic group, so that the reaction on the platinum surface is favored at high concentrations where the coating electroactive species is increased.

### **3.4. Effect of the application of a pre-electrolysis potential**

In Figure 9 cyclic voltammograms of GHB and ethanol are shown at 100 mM concentration at pH 4 in 0.1 M phosphate buffer and recorded at a scan rate of 20 mV/s. These recordings were made without applying a previous potential and applying a pre-electrolysis potential of +0.2 V and of +0.52 V vs Ag/AgCl for 3 minutes, respectively. These potentials were chosen in the area/zone of the double layer, in the corresponding potential of peak A and before the oxide regions, where it is known that adsorption of both alcohols and some derivatives is important on platinum electrode [33, 34]. Applying a pre-electrolysis potential an appreciable increase in the current density is produced as shown in Figure 9. For GHB, the current peak to +0.55 V, increases by a factor of 1.84 and 3.17, by applying the pre-electrolysis potential +0.2 and +0.52 V, respectively. For the current measured at peak potential for peak B, the magnification factor with such potentials is 1.66 and 3.02, respectively. Furthermore peak B moves less positive values similar to that observed in the study with concentration. For the peak C it is also observed an increase, though in an order of magnitude much lower than the peaks A and B. For ethanol, the peak A current increases by a factor 1.83 and 4.51 by application of the pre-electrolysis potentials +0.2 and +0.52 V, respectively. The magnification factor for the peak B with such potentials is 1.99 and 3.80 respectively. In this case, the peak potential shifts slightly more positive potentials, so that the observed behavior is similar to observed when the concentration of the alcohols varies. In this case, peak C clearly increases with

applied potential. The magnification factor in measuring the current maximum of this peak is 1.33 and 3.97, respectively.

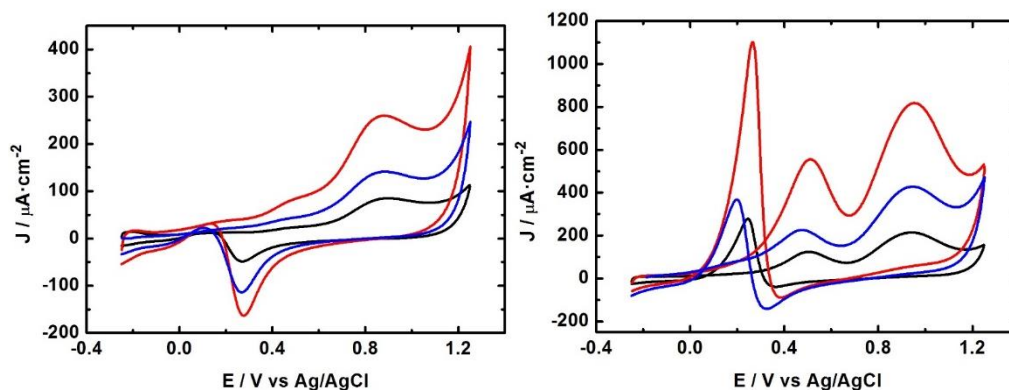


Figure 9. Cyclic voltammograms of 100 mM GHB (left) and 100 mM ethanol (right) in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA surface in the absence of the application of a pre-electrolysis potential (black) and with the application of pre-electrolysis potential for 3 min of +0.2 V (blue) and +0.52 V (red).

It is emphasized that the application of pre-electrolysis potential increases the oxidation peaks current in both cases, being more remarkable in the case of ethanol. This suggests that the application of this potential favors the accumulation of electroactive substance on the platinum surface, and particularly for ethanol. In Figure 10 the current density of the peak B is plotted against concentration for both molecules in studies on polycrystalline electrode and the platinum nanoparticles surface presented in this work. The pre-electrolysis potential (results by applying +0.52 V vs Ag/AgCl) greatly increases the current density in both molecules and on both surfaces at all concentrations, highlighting the values reached with ethanol on platinum PtNPs-PVA.

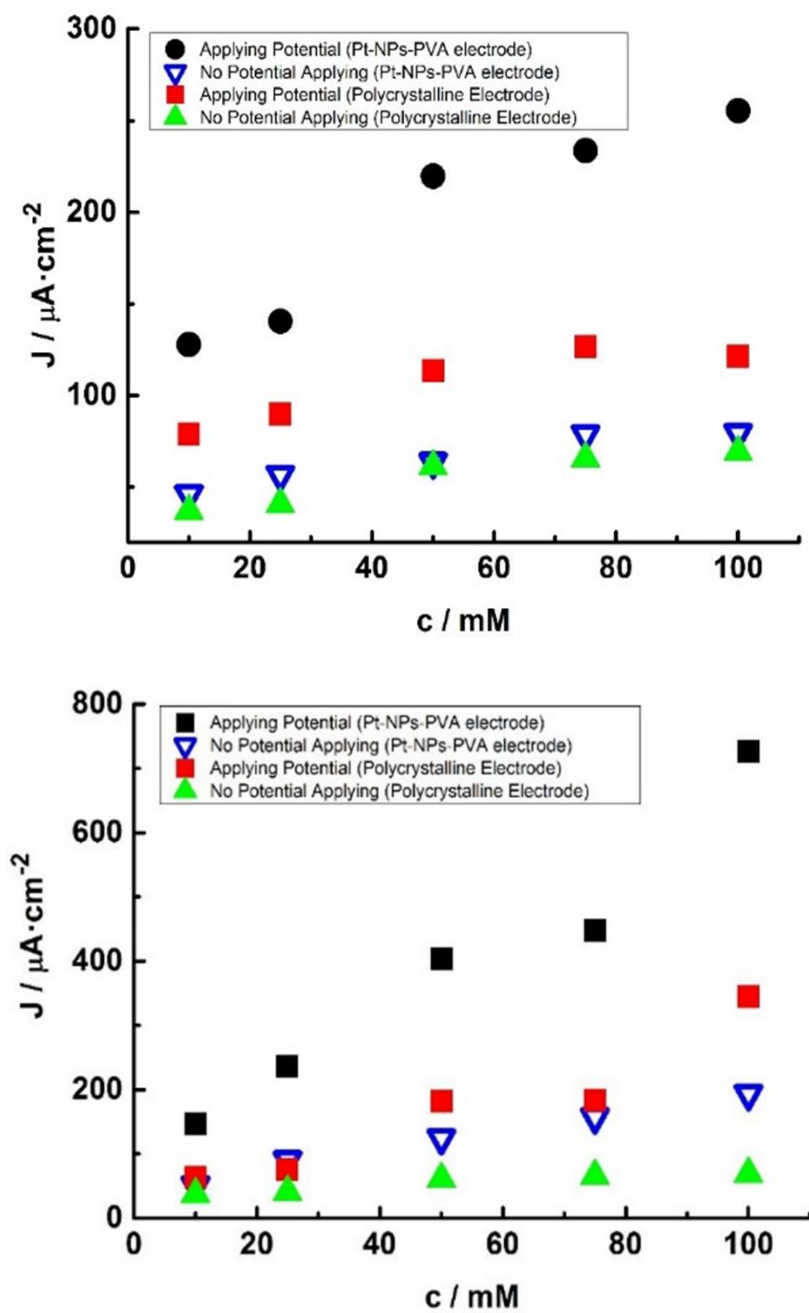


Figure 10. Current density vs concentration for GHB (top) and ethanol (bottom) for PtNPs-PVA surface and Pt polycrystalline surface in absence of the application of a pre-electrolysis potential and with the application of pre-electrolysis potential during 3 min of +0.52 V (see inset).

In Table 1 the values of current density of GHB and ethanol for the peak B to 100 mM concentration in the different experimental conditions of pre-electrolysis are summarized.

Table 1. Current density for GHB and ethanol for PtNPs-PVA surface and Pt polycrystalline surface in the absence of the application of a pre-electrolysis potential and with the application of pre-electrolysis potential.

Electrode	$J_B / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$					
	GHB 100 mM			Ethanol 100 mM		
	$t_e = 0$	$t_e (+0.2 \text{ V}) = 3 \text{ min}$	$t_e (+0.52 \text{ V}) = 3 \text{ min}$	$t_e = 0$	$t_e (+0.2 \text{ V}) = 3 \text{ min}$	$t_e (+0.52 \text{ V}) = 3 \text{ min}$
Pt polycrystalline	67.81	87.25	119.9	79.4	101.9	366.9
PtNPs-PVA	84.13	142.0	258.8	202.9	421.3	782.2

The results of this table establish that PtNPs-PVA electrode increased the electrocatalytic performance of the oxidation reactions of both alcohols obtained suggesting the presence of a larger number of active sites per unit area on the nanoparticles. The application of a pre-electrolysis potential multiplies this effect on both surfaces, probably because it allows the accumulation of electroactive substance, being higher for ethanol (by a factor about 4 compared to a factor of 3 for GHB in the case of higher sensitivity). This different increased sensitivity in electrochemical signal will condition the development of strategies that allow the selective determination of alcohols, as described in following sections.

### 3.5 Study with the scan rate.

#### 3.5.1. Concentration 100 mM.

A study of the influence of the scan rate in the range from  $v = 5$  mV/s to 100 mV/s for GHB and ethanol concentration 100 mM pH=4 and using 0.1 M phosphate as supporting electrolyte has been carried out. This concentration was chosen according to the results obtained above, in which for the peak B of both alcohols it must be emphasized that there is a greater difference between the peak potential ( $> 100$  mV). In Figure 11 the voltammograms of GHB and representations  $\log J$  vs  $\log v$  and  $E_p$  vs  $\log v$  for peak B are shown. Both representations are linear with slopes +0.493 and +102.1 mV/s, respectively. This peak current is controlled by mass transport, and the peak potential shifts to more positive potentials to increase the scan rate indicating that the overall electron transfers are irreversible.

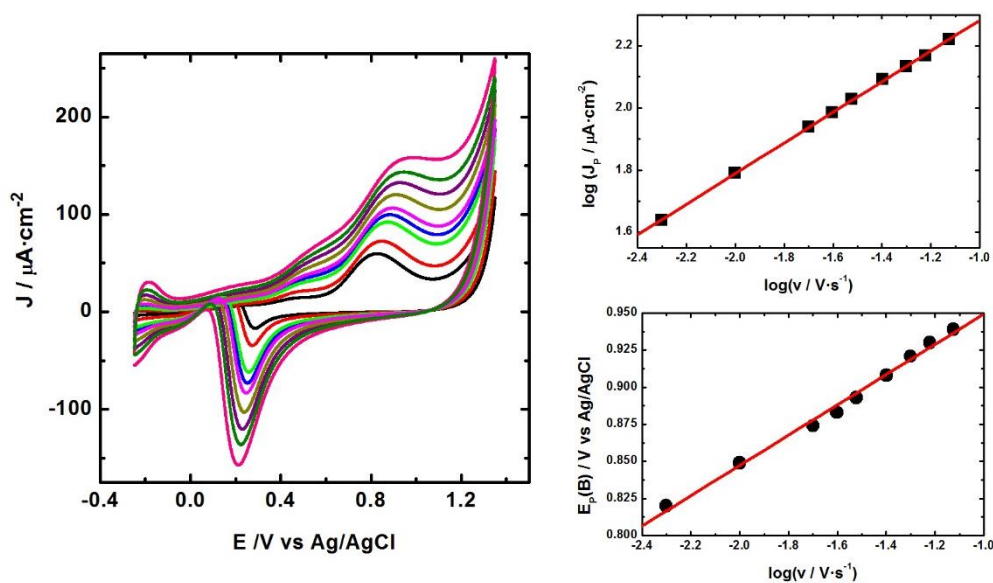


Figure 11. Cyclic voltammetry. Study with the scan rate. CV of 100 mM GHB in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0. Plot of peak potential and logarithm of current density of peak B vs  $\log v$ .

In Figure 12 the recorded voltammograms for ethanol at different scan rates are shown. It is noted that peaks A and B are shifted to more positive potentials by increasing the scanning rate while the peak C shift in the opposite direction although the magnitude of change is less. The peak A particularly moves at a rate of +112 mV/dec, and peak B does it in a more marked way to +142 mV/dec, so at higher speeds greater separation of the peaks of ethanol is obtained. Furthermore, representations of  $\log I_p$  vs  $\log v$  are linear for both peaks A and B with slopes of 0.503 and 0.455, respectively, indicating that for ethanol the current density is also controlled by mass transport. This agrees with the results reported for ethanol and other alcohols in the literature on studies with modified electrodes and structured Pt [35, 36] where irreversible peaks are also observed and controlled by the transport under different experimental conditions.

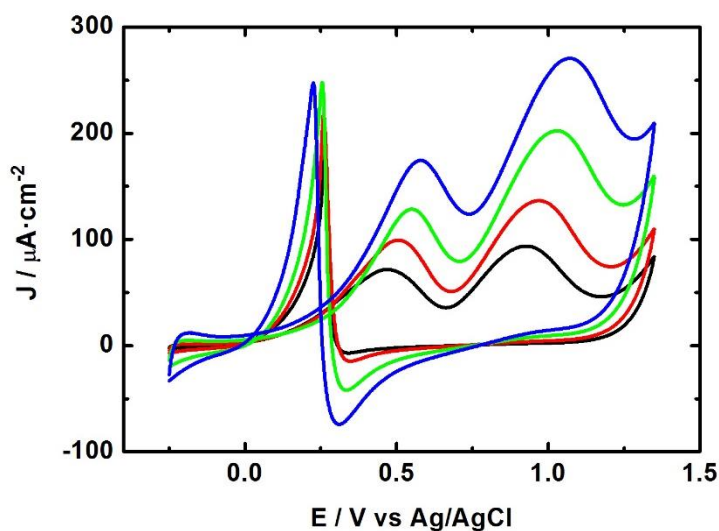


Figure 12. Cyclic voltammetry. Study with the scan rate (5, 10, 25 and 50mV/s). CV of 100 mM ethanol in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0.

In comparison with GHB is noted that at low speeds the potentials for peak B are more similar than at higher speeds. This is the result of the increase in the irreversibility associated with the peak B of ethanol compared to GHB.



### 3.5.2. Concentration 25 mM

The study of the influence of the scan rate on GHB and ethanol peaks has also been conducted in the same experimental conditions but at a 25 mM concentration.

In Figure 13 are shown the voltammograms recorded in the speed range studied and, as well as the representations of  $\log i$  vs  $\log v$  and  $E_p$  vs  $\log v$  for peak B of GHB. The slope of the first plot is 0.479 indicating that the electrochemical reaction is controlled by mass transport. Furthermore, the slope of the second representation is +114.0 mV/dec, ie, with characteristics very similar to those found at 100 mM.

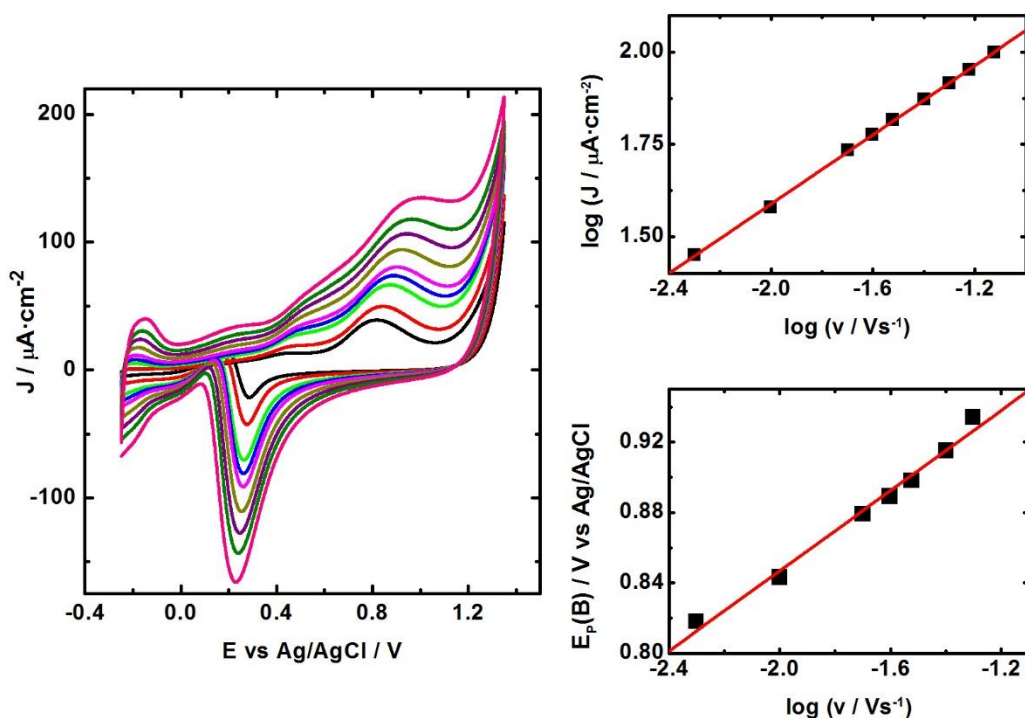


Figure 13. Cyclic voltammetry. Study with the scan rate. CV of 25 mM GHB in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0. Plot of peak potential and logarithm of current density of peak B vs  $\log v$ .

In Figure 14 the voltammograms of ethanol at different speeds are displayed. For peak A potential is shifted +141 mV/dec, higher by almost 30 mV/dec of the value found to 100mM. Peak B shifted +134 mV/dec, ie +8 units below the value obtained at 100 mM.

These values suggest that at higher speeds there is less separation of the peaks of ethanol. Furthermore representations of  $\log I_p$  vs  $\log v$  are linear for both peaks A and B with slopes of 0.435 and 0.438, respectively, indicating that for ethanol the current density is also controlled by mass transport.

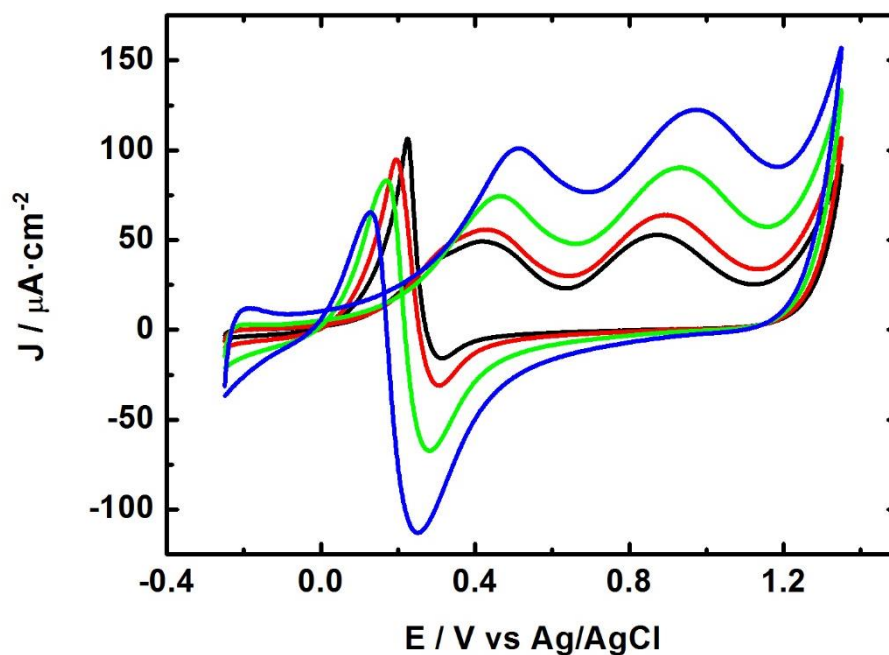


Figure 14. Cyclic voltammetry. Study with the scan rate. CV of 25 mM ethanol in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0.

From the study to these two concentrations it follows that the peak B moves equally in both alcohols, while the peak A moves to lower concentrations so that achieves greater proximity to the peak B at the higher speeds.

### 3.6. Chronoamperometry

Figure 15 shows the chronoamperometric curves (J-t) of GHB and ethanol 50 mM pH 4 in presence of 0.1 M phosphate as support electrolyte, applying potential close to the maximum of peak B.

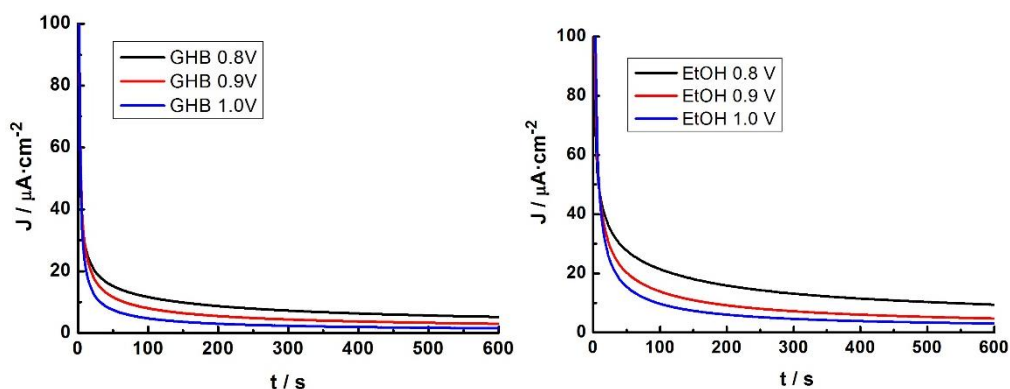


Figure 15. Chronoamperometric curves in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA in presence of 50 mM GHB (left) and 50 mM ethanol (right). Applied potential indicated in the inset.

In all cases an initial typical drop and an apparent trend towards a stationary current as from 300-400 seconds is observed. The current is greater for ethanol and in both plots the curves follow a sequence of greater intensity at 0.8 V which decreases to higher potential. In chapter 2, the electrochemical behavior of GHB by chronoamperometry on polycrystalline platinum electrode in acid medium pH 1.5 is described [26]. Under these conditions of concentration a stationary current is reached before 100 seconds. The results obtained on the surface of platinum nanoparticles are different from that obtained in polycrystalline platinum electrode indicating a change in the electrocatalytic reaction. In addition, the current density to higher times takes lower values than the corresponding to the stationary current value at polycrystalline electrode and, also, a trend to continue decreasing is observed.

These characteristics of the obtained J-t curves deserve a more detailed analysis and in any case, suggest some changes in the steps following the electrocatalysis reaction in the presence of PtNPs-PVA. In line with the study with the scan rate, it is suggested that there is differences in the diffusion regime of the molecules to the active sites of reaction.

We proceeded to study the profile of the J-t curves by sum of contributions according to the behavior described. Since a simple curve Cottrell is not enough to describe the profile of the J-t curve, an exponential contribution ( $j_{DL}$ ) that allows the best fit to the observed experimentally is added. Thus, the current density obeys in all experiments performed to:

$$j(t) = j_{DL} + j_{Cott} = a \cdot e^{-bt} + \frac{c}{t^{1/2}} \quad (1)$$

In Figures 16 and 17 fitting for GHB and ethanol, respectively, to the applied potentials in the chronoamperometric experiment, 1.0 and 0.8 V, are shown.

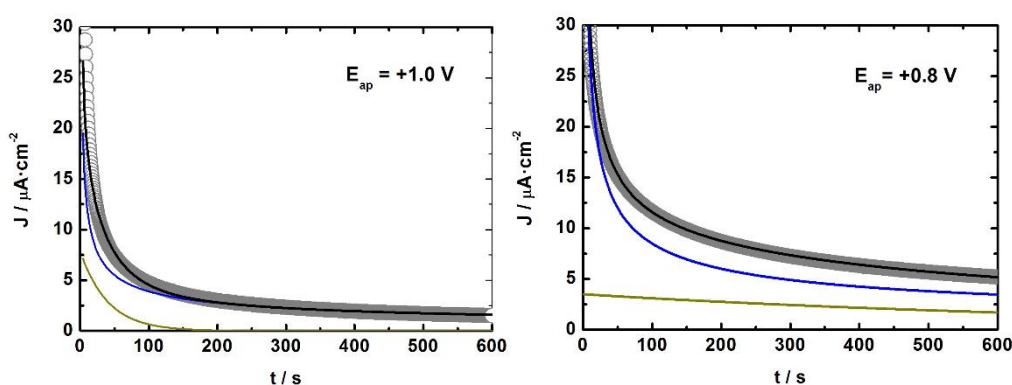


Figure 16. Experimental current transient (○) recorded at +1.0 and +0.8 V and a corresponding theoretical curve (—) of model (eq 1). The individual contributions are also shown: (blue)  $j_{Cott}$ ; (green)  $j_{DL}$ . Same experimental conditions used in figure 15.

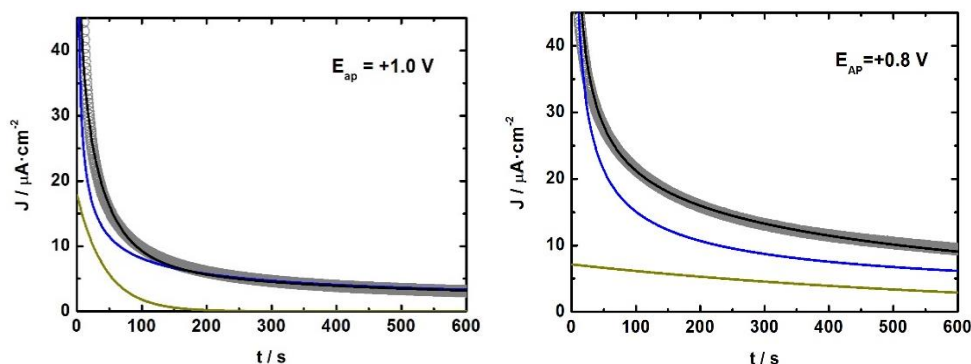


Figure 17. Experimental current transient (O) recorded at +1.0 and +0.8 V and a corresponding theoretical curve (—) of model (eq 1). The individual contributions are also shown: (blue)  $j_{\text{cott}}$ ; (green)  $j_{\text{DL}}$ . Same experimental conditions used in figure 15.

Should be noted, first, that the contribution of  $j_{\text{cott}}$  is always higher than  $j_{\text{DL}}$  at all potential, indicating that the mass transport controls the electrochemical reaction further. This is in agreement with that observed by cyclic voltammetry in the study with the scan rate indicating the proportionality between  $J_{\text{P}}(\text{B})$  and  $v^{1/2}$ . In addition to lower potential the  $j_{\text{DL}}$  contribution increases. This behavior can also be followed by the evolution of the parameters,  $b$  and  $c$  with the potential. In Table 2 the set of values obtained is shown for both alcohols. It is generally observed that increasing the potential diminishes  $b$  and  $c$ , and increases the  $a$  value parameter. Higher values of  $c$  suggest an increased area or active sites on the platinum surface. The maximum value at 0.8 V is linked to an increased presence of platinum hydroxides as has been described in polycrystalline platinum [26]. The presence of a high  $j_{\text{DL}}$  contribution reaching times higher 100 s, suggests an adsorption process of the alcohols on the electrode surface. Decreasing the value of  $b$  with decreasing potential supports the fact that the interaction of molecules with catalytic intermediate Pt-OH takes place during

the entire time window and, on the other hand, explains the tendency to zero of the density current instead of reaching a constant value as in the curves J-t for GHB on polycrystalline electrode at these potential electrode. Increasing of the  $a$  value parameter with the applied potential is associated with a higher initial adsorption of the reagents and related to increased speed of the electrochemical reaction in the overall process at high potential.

Table 2. Parameters of the j-t curves according to eq.1 at different potentials. 50 mM GHB and ethanol in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0

E / V	GHB			Ethanol		
	$a/ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$b/ \text{s}^{-1}$	$c/ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{1/2}$	$a/ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$b/ \text{s}^{-1}$	$c/ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{1/2}$
0.8	3.53	0.0012	85.0	7.15	0.0015	151
0.9	4.70	0.0151	70.2	8.05	0.0142	120
1.0	7.94	0.0250	39.1	18.1	0.0233	81.2

This general behavior is similar in both molecules noting that ethanol the  $c$  values parameter nearly twice those of GHB in good correspondence with the difference of the faradic current between the two molecules. This is also highlighted in the  $a$  parameter values indicating that the number of active sites differs from one molecule to another. It is noteworthy that the parameter  $b$  is similar in both cases at all potential studied.

### 3.7. Electrochemical behaviour of GHB-Ethanol mixtures

#### 3.7.1. PtNPs-PVA surface electrode

We have studied the electrochemical behavior of mixtures of GHB with ethanol in order to observe the effect on the electrocatalysis of the joint presence of both molecules on the surface of platinum.

The experiences described here for GHB and ethanol electrooxidation on platinum nanoparticles with PVA, allow starting this study choosing the optimal conditions as aimed by the following observations:

- (i) The existence of an appreciable difference in the current density peaks for GHB and ethanol, particularly the peaks A and C. To GHB, peak A reaches a smaller current proportion describing a plateau at the foot of the corresponding wave to B. Peak C is very small in all experimental conditions studied reaching the anodic trace with a very small current intensity compared to ethanol.
- (ii) GHB and ethanol show successive cyclic voltammograms which reaches a steady profile from the second scan and in the time scale corresponding to 20 cycles, the current is stable at all potential.
- (iii) Potential peak B of both alcohols evolve in opposite directions with increasing concentration in GHB toward less positive potential and ethanol to more positive potentials, reaching a difference greater than 100 mV above 50 mM.
- (iv) In the study with the scan rate, peaks evolve toward more positive potentials. In particular to 100 mM, peak B of ethanol makes to +142 mV/dec against GHB that makes to +102 mV/dec. This speed differential allows choosing a suitable time scale of the experiment in relation to the relative position of the peaks. Moreover, the peak A of ethanol changes with the scan rate according to +112 mV/dec. This peak to 25 mM, changes at a rate of + 141 mV/dec, higher by almost 30 mV/dec of the value found to 100 mM.
- (v) All this is supported by the chronoamperometry results where the analysis of the results suggests a remarkable difference of active sites which explains the higher current observed in ethanol. Furthermore the presence of a contribution of adsorption is different on both alcohols and can be predicted any effect on the mixture thereof.

(vi) Applying a pre-electrolysis potential increases the current density, favoring the electrocatalytic activity by a factor 3 and 4 in GHB and ethanol, respectively, in particular for peak B. This increased sensitivity is a factor to consider when optimizing the working conditions in the GHB-ethanol mixtures.

In view of these differences, we have designed the experiments described below which are referred to electrochemical studies of the mixture GHB-ethanol in this section, without applying pre-electrolysis potential.

First was conducted an experiment consistent to see the effect of a gradual increase in the concentration of ethanol on a solution of GHB keeping constant concentration of 100 mM, under the same conditions studied in this work, pH 4 in 0.1 M phosphate used as supporting electrolyte. A scan rate of 50 mV/s was used and 20 successive cycles intended to observe a possible evolution in the CV registered on a long time scale. In Figure 18 the voltammograms obtained are presented.

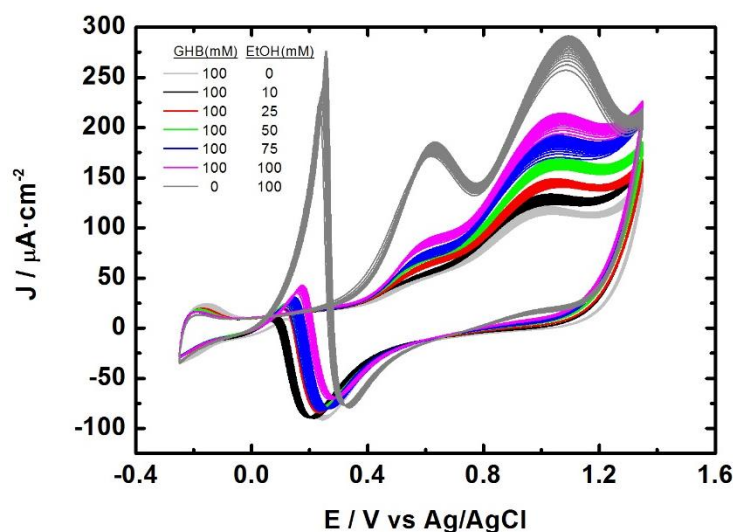


Figure 18. CV of GHB-ethanol mixtures for PtNPs-PVA in phosphoric acid 0.1 M pH 4.0. 100 mM GHB and increasing amounts of ethanol (bottom to top): 0, 10, 25, 50, 75 and 100 mM of ethanol. Upper CV (gray), 100 mM pure ethanol.



The voltammograms in gray correspond to 100mM pure GHB (bottom) and 100 mM pure ethanol (higher). Ethanol concentrations are 10, 25, 50, 75 and 100 mM, and that of GHB, as indicated, remains constant to 100mM. The first thing that calls attention is the major suppression of ethanol density current corresponding to peaks A and C, along with the peak B somewhat lesser extent. Thus, for the mixture 100:100 GHB:ethanol, the current density ethanol peak A is suppressed by a factor 2.2, the peak B by a factor 1.4 and peak C by a factor 6.1.

Furthermore, in these conditions the peaks are centered on the potential values closest to those of GHB peaks with a small shift towards the corresponding pure ethanol as the amount of this one increases. On first impression, one can deduce that GHB covers a large number of active sites platinum. This suggests a competitive adsorption where the interaction of GHB on the platinum surface, at least for potential to which the electrocatalysis occurs, is stronger than that of ethanol and largely prevents the oxidation reaction of ethanol. Adsorption of GHB, in particular, may be due to the interaction of the carboxylate groups on platinum.

In order to observe this fact more in detail the complementary experiment was performed. Solution of ethanol 100 mM was fixed and mixtures with increasing amounts of GHB were added from 1 mM to 100 mM. In Figure 19 some voltammograms of the studied mixtures are shown. For clarity, only the last record of the twenties recorded for each mixture is presented (in successive cycles as in the previous experiment).

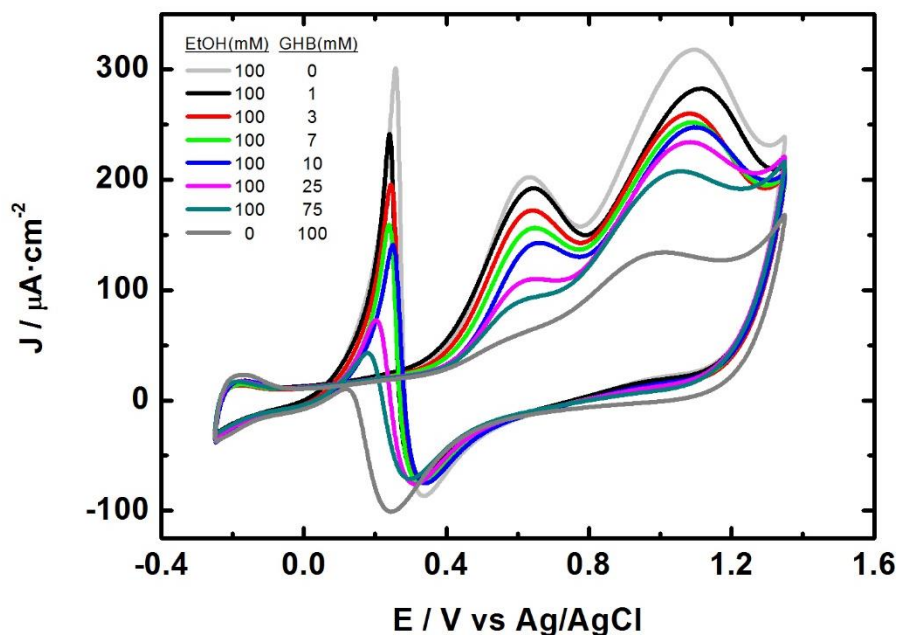


Figure 19. CV of GHB-ethanol mixtures for PtNPs-PVA in phosphoric acid 0.1 M, pH 4.0. 100 mM ethanol and increasing amounts of GHB (top to bottom): 0, 1, 3, 7, 10, 25 and 75 mM of GHB. Lower CV (gray), 100 mM pure GHB. Scan rate 0.05 V/s

Again records in gray top and bottom are pure ethanol and pure GHB, respectively, which were taken as reference. For the three peaks of ethanol is observed remarkable current density suppression by the presence of GHB being most important for peaks A and C. This observation is undoubtedly due to the fact that on PtNPs-PVA, these GHB peaks have a low intensity, so that sensitivity to the presence of GHB is large and greater than that observed for peak B.

In addition a gradual evolution of ethanol peaks at the values of peak potentials corresponding to GHB is observed. This fact shows that GHB is occupying active sites of platinum in competition with ethanol. This effect increases as the GHB concentration is higher. Therefore, the overall evolution of the peaks in

Figure 19 highlights the existence of a higher affinity of GHB on the platinum surface.

There are some electrochemical studies in the literature dealing the adsorption of -COOH groups, especially acetic acid, on platinum electrodes. The adsorption of acetic acid is higher in the potential region that ranging from the end of UPD hydrogen to the beginning of the plateau of formation of platinum oxides [34, 37, 38] coinciding with our observations by SERS spectroelectrochemistry on the adsorption of the carboxylic groups of GHB, butyric acid and succinic acid on platinum [33]. Recently it published an article that refers to the inhibition of ethanol electrooxidation on platinum in presence of acetic acid [39]. These studies support the idea that for GHB, due to the presence of the COOH group in the molecule, its electrocatalytic activity dominates over other substances, strongly active on platinum, such as ethanol. Not discard the regulatory role played by the presence of phosphate anion (supporting electrolyte), largely avoiding the coexistence of intermediates and fragments of the oxidation reaction on platinum and favoring direct oxidation to carboxylic acid, which is especially relevant for short length aliphatic alcohol such as ethanol [32]. The coadsorption of supporting electrolyte, reagents and products of the electrooxidation of GHB has been shown to all potential [33].

From the voltammograms of the previous figure, it has been carried out a quantitative monitoring evolution of current intensity of peak A versus concentration of GHB. Figure 20 shows the curve corresponding to this variation in which a very significant suppression of peak A current of ethanol (greater than 50%) is observed and tends asymptotically to the value of the peak A current of GHB.

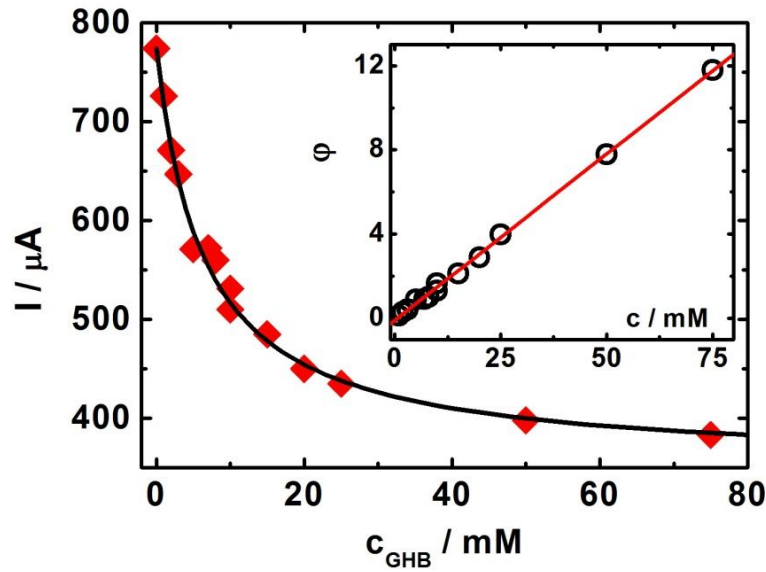


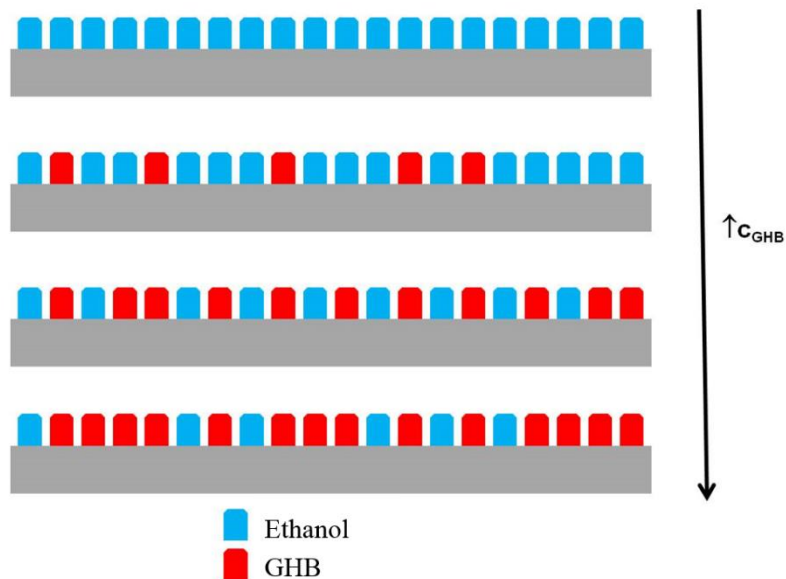
Figure 20. Current intensity vs concentration of GHB in a solution of ethanol 100 mM in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA surface. Curve line according to Langmuir-type equation (2). Inset: representation of the  $(I_{\text{Ethanol}} - I)/(I - I_{\text{GHB}})$  ratio vs concentration of GHB according to eq. (3).

The line on the points represents the theoretical curve according to a simple model of adsorption Langmuir-type for GHB, in the presence of ethanol, according to the equation (see Annex 1):

$$I = \frac{I_{\text{Ethanol}} - KI_{\text{GHB}}c}{1 + Kc} \quad (2)$$

Where  $I_{\text{Ethanol}}$  is the current intensity of peak A for pure ethanol 100mM,  $I_{\text{GHB}}$  is the current intensity of peak A for pure GHB 100 mM,  $K$  is the binding constant of GHB on the active sites of platinum and  $c$  is the concentration of GHB in the range of values of this experiment. Scheme 1 draws in a simplified form the displacement of the active sites by increasing the concentration of GHB,

according to the observed suppression of the current of the ethanol peak and the good fit to the Langmuir model.



**Scheme 1.** Evolution of GHB and ethanol distribution of molecules starting from only pure ethanol and by addition of GHB, according with the Langmuir type model (Annex 1) for PtNPs-PVA surface.

Rearranging the above equation can be obtained a linear variation between the current intensity ratio  $(I_{\text{Ethanol}} - I)/(I - I_{\text{GHB}})$ , from now  $\varphi$ , and the concentration  $c$  as:

$$\varphi = Kc \tag{3}$$

The inset in Figure 20 shows the representation according to the latter expression, showing a linear variation with a coefficient of  $r^2 = 0.9985$ . The lines of both representations obey the experimental values obtained for  $I_{\text{Ethanol}}$  and  $I_{\text{GHB}}$

and, also, to a fitting value of  $K = 0.1580 \pm 0.0019$ , with  $c$  taken in the millimolar scale, and are in good agreement with the observed experimental variation. Treatment of these fits let to determine the detection limit of GHB, under these experimental conditions, obtaining a value of 0.8762 mM (0.110 mg/mL). The range of detectable concentrations comprises between 1 and 75 mM (0.125 and 9.15 mg/mL). Since the toxic dose of GHB has a value above 0.5 mg/ml (4 mM) [40], the observed changes in the current intensity peaks of ethanol in the presence of GHB point in the right direction to implement a method for the determination of GHB in mixtures in the presence of ethyl alcohol.

### **3.7.2 Electrochemical behaviour of GHB-ethanol mixtures on PtNPs-PVA surface electrode applying a pre-electrolysis potential**

In view of these results, we should also explore the behavior of ethanol-GHB mixtures by cyclic voltammetry with the application of a pre-electrolysis potential, that according to what was observed in previous sections and reflected in Figures 9 and 10, produces a very significant increasing in the current peaks of both compounds. In the same way as in the experiments carried out without applying potential in the previous section, several cycles were recorded until a steady current profile. The pre-electrolysis potential +0.52 V produces a significant disturbance in the first and second cycle, reaching a current intensity profile for the CV almost constant at the following cycles.

Figure 21 shows the voltammograms under similar concentration conditions of the second experience of previous section, where is kept constant the ethanol concentration 100 mM, and the GHB concentration is varied from 1 to 100 mM. The scan rate and the experimental conditions concerning the solutions are identical to those of the previous experiment, varying only in the experiment that

during 3 minutes is applied the pre-electrolysis potential indicated (+0.52 V, in the region where appears the peak A and prior to the oxidation of platinum). A marked suppression of the current intensity peaks is observed again. In this case, due to the difference in the effect of applied potential on the current density of ethanol versus GHB (increases in both the proportion x4 vs x3 in ethanol and GHB, respectively), the peak B is also suppressed considerably. We can measure the degree of suppression of the peaks (relative to pure ethanol) by 72% for peak A, 56% for peak B and 94% for peak C.

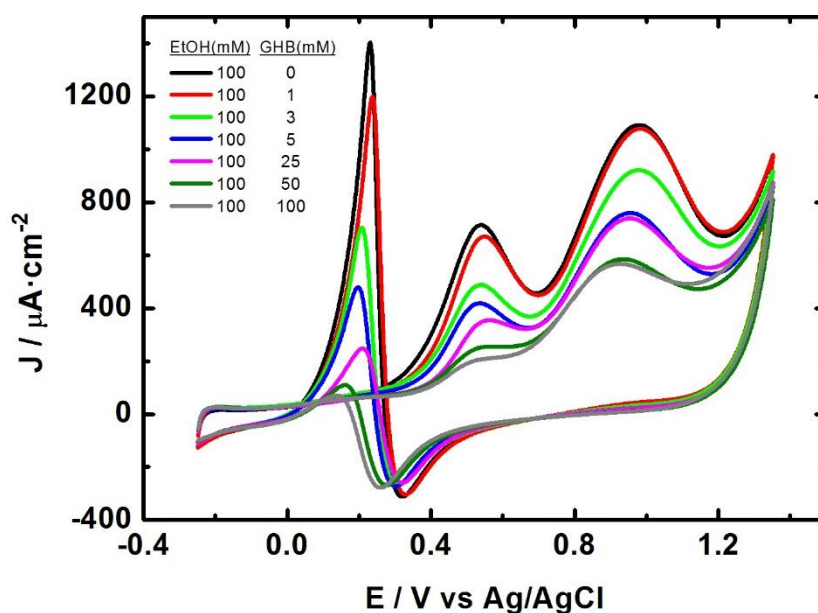


Figure 21. CV of GHB-ethanol mixtures for PtNPs-PVA in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0. 100 mM ethanol and increasing amounts of GHB (top to bottom): 0, 1, 3, 5, 25, 50 and 10 mM of GHB. Pre-electrolysis applied potential +0.52 V. Scan rate 0.05 V/s

For comparison is shown the variation of the current density,  $J$ , normalized with the current density of pure ethanol ( $J_0$ ) in both experiments. Figure 22 shows the results. Note that the current drops more sharply in the first decade of concentrations and then gradually decreases, reaching a lower ratio  $J/J_0$

compared to the experiment without applying prior potential, according to the difference of appreciated sensitivity between the two types of experiments.

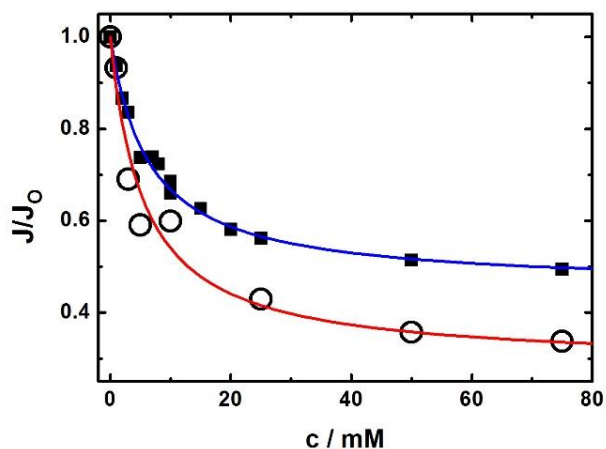


Figure 22. Relative current intensity vs concentration of GHB in a solution of ethanol 100mM in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA surface. Curve line according to the Langmuir-type equation (2) for the experiments with (red) and without (blue) applying preelectrolysis potential.

The curve fitting leads to a constant value  $K = 0.1921 \pm 0.0105$ . Treatment of this adjustment and also the representation of  $\varphi$  vs  $c$ , allow to define a new range of concentration between 0.80 and 50 mM (0.101 mg/mL and 6.28 mg/mL) for the determination of GHB in this conditions. Additionally we obtained the detection limit of GHB, in these experimental conditions, with a value of 0.7511 mM (0.094 mg/mL). Therefore, the ethanol-GHB mixtures experiments conducted by cyclic voltammetry and applying a pre-electrolysis potential as indicated, increases the binding constant of GHB on the active sites of platinum and the sensitivity to the presence of this molecule in mixtures with ethanol. This procedure allows the determination of GHB in toxicity limit conditions and higher according to measurements of the current density peak A of electrooxidation of these alcohols.



### 3.7.3. Polycrystalline electrode

In the context of global study carried out in this chapter, and even when the surface of platinum PtNPs-PVA offers a scenario of greater sensitivity and selectivity for the electrooxidation of GHB, we studied the ethanol-GHB mixtures on polycrystalline electrode in the same experimental conditions maintaining constant the concentration of ethanol (100 mM) and varying the concentration of GHB in the same range of the experiments described above.

In Figure 23 the voltammograms of the mixtures in addition to pure ethanol and GHB (first and last of top and bottom) are shown. Phenomenological observation is similar, peak A decreases about 90% of the current of pure ethanol by the presence of GHB, 75% for peak B and 90% for peak C.

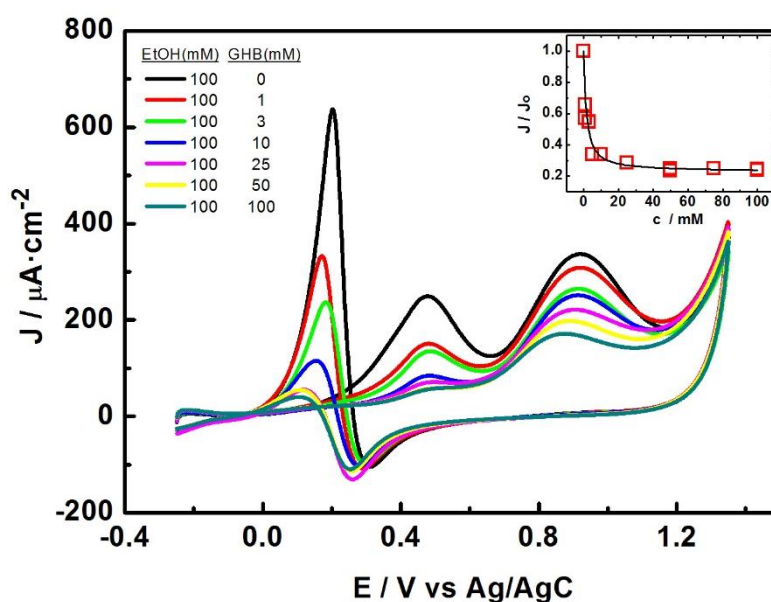


Figure 23. CV of GHB-ethanol mixtures for Pt polycrystalline surface in phosphoric acid 0.1 M, pH 4.0. 100 mM ethanol and increasing amounts of GHB (top to bottom): 0, 1, 3, 5, 10, 25, 50, 75 and 100 mM of GHB. Scan rate 0.05 V/s. Inset: Relative current intensity vs concentration of GHB. Curve line according to the Langmuir-type equation (2)

The representation of  $J/J_0$  vs GHB concentration for peak A shows that the current decreases sharply in the first part of concentrations range studied and remains practically constant above 10 mM. Making a fitting with the same previous model a binding constant of GHB  $K = 0.694 \pm 0.049$  is obtained, which represents an increase by a factor of 3.6 to 4.4 respect to obtained on PtNPs-PVA under the same experimental conditions. In this case the range of determination of GHB concentrations comprises between 0.25 and 8 mM (0.0312 and 1.004 mg/mL), and the detection limit reaches the value of 0.211 mM (0.0265 mg/mL). The displacement of the drop in current observed at lower concentrations by the presence of GHB in the mixture with ethanol on polycrystalline electrode relative to the PtNPs-PVA surface, may be explained in terms of the surface nature of the nanoparticles. Although conditions exist to increase the sensitivity in terms of improved electrocatalytic performance, the presence of polyvinylalcohol chains affects the binding constant of GHB by competition with the active sites of the platinum surface. On polycrystalline electrode, although the catalytic efficiency is lower, there is no impediment to the union of GHB on the platinum surface and this is highlighted in a higher binding constant,  $K$ , of GHB.

#### **3.7.4. Electrochemical behaviour of GHB-Ethanol mixtures on platinum polycrystalline electrode applying a pre-electrolysis potential.**

In Figure 24 the voltammograms are shown in the same conditions of concentration of the experience of previous section, varying only in the experiment that for 3 minutes pre-electrolysis potential +0.52 V is applied (the region of appearance of the peak A and prior to oxidation of the platinum).

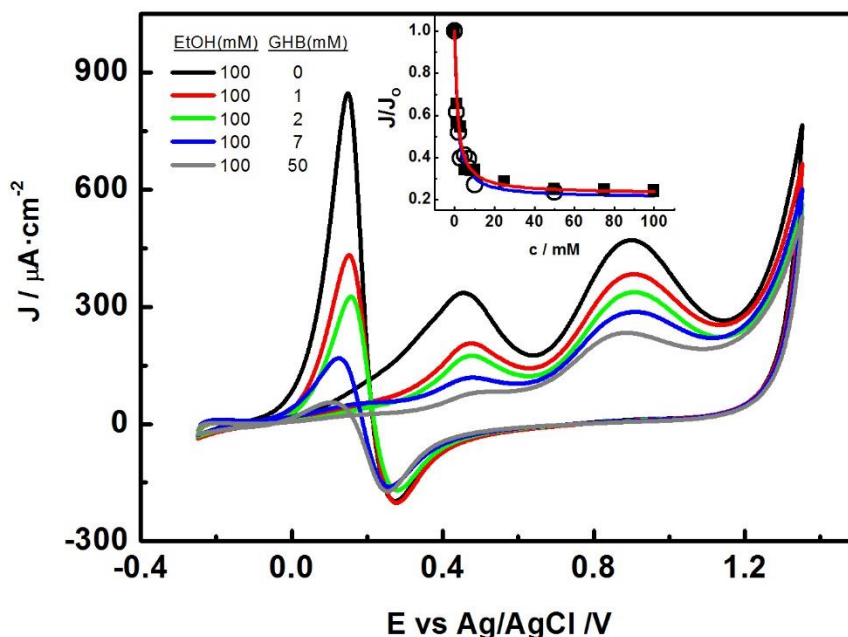


Figure 24. CV of GHB-ethanol mixtures for Pt polycrystalline surface in phosphoric 0.1 M acid, pH 4.0. 100 mM ethanol and increasing amounts of GHB (top to bottom): 0, 1, 2, 7 and 50 mM of GHB. Scan rate 0.05 V/s. Inset: Relative current intensity vs concentration of GHB. Curve line according to the Langmuir-type equation (2) for the experiments with (red) and without (blue) applying preelectrolysis potential.

Similar behavior is observed to that found in the absence of application of the electrolysis potential, with the characteristic that the net current density of all peaks is higher, a fact that has already been highlighted in previous sections, where it was shown the general increase in electrocatalytic efficiency through the application of such pre-electrolysis potential.

In the inset of the figure is shown the relative decrease in the relative current intensity of peak A of ethanol that suffers a strong suppression by the presence of small quantities of GHB. A similar treatment to carried out above leads to a value for the binding constant of GHB to the surface of platinum polycrystalline of  $K = 0.751 \pm 0.063$ , somewhat higher than found in the absence of the

application of potential. In this case the lower limit of detection of GHB reaches a value of 0.195 mM (0.0245 mg/mL)

The complementary use of surfaces of polycrystalline platinum and PtNPs-PVA can extend the range of concentrations for possible detection of GHB by electrooxidation of this molecule in presence of ethanol (100 mM), in the range from 0.0245 mg/mL to 9.150 mg/mL of GHB. This result is of great interest for the analysis of GHB by electrochemical methods in toxicology and forensic context.

### **3.8. A first inspection in real samples on PtNPs-PVA**

In this section the first tests are carried out to verify the methodology of determination of GHB in the presence of ethanol in real samples. We will refer to real samples those such as the typical recreational alcoholic beverages that are consumed in pubs and clubs. In this first inspection, vodka and lemonade + vodka were chosen as drinks for the determination of GHB.

Under the conditions studied, samples of these beverages were firstly taken and diluted, lead to quantities of ethanol in the range studied. The vodka drink used is 40% (density 0.94 g/mL), so that 250 mL of a vodka solution in 0.1 M phosphoric acid pH 4 were prepared. For this, 3.06 mL of the original drink were taken to prepare a concentration of 100 mM ethanol [41]. For the lemonade-vodka combination was assumed a volume ratio of 3:1, and 250 mL of the mixture was prepared in 0.1 M phosphoric acid pH 4.

Figure 25 shows the voltammograms of the supporting electrolyte 0.1 M phosphate buffer pH 4, of the lemonade drink in the that electrolyte, the vodka and the vodka + lemonade mixture in the same experimental conditions on the PtNPs-PVA surface. It should be noted that the j-E profile of the lemonade is similar to that found with the blank electrolyte, so that its components do not

appear as electroactive or do not show any signal under the dilution. While, the vodka and lemonade+vodka have voltammograms profiles identical to ethanol at 100 mM concentration, showing the peak A, B and C in the same position and intensity as that obtained with commercial ethanol.

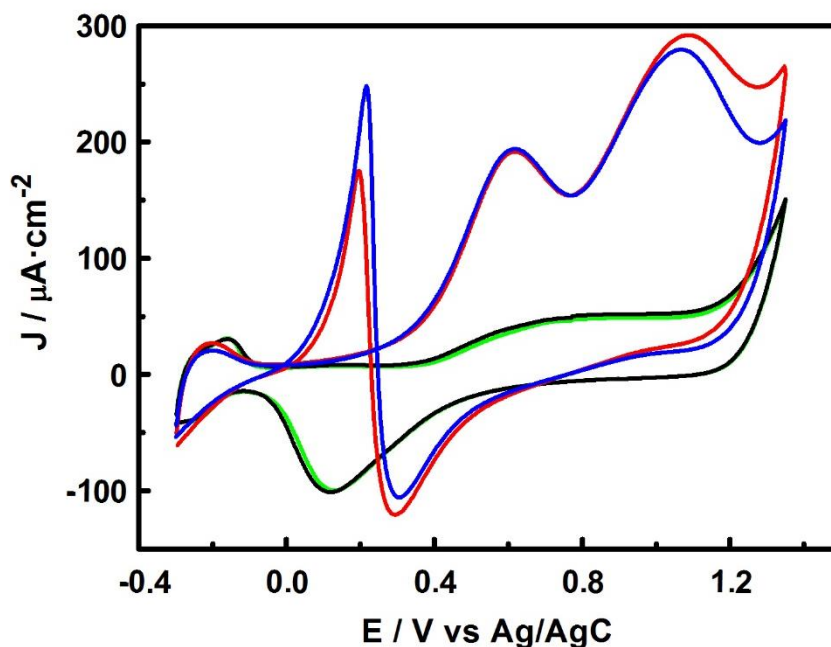


Figure 25. CV for PtNPs-PVA in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 of: (—) the same buffer, (—) lemonade, (—) vodka (see text), (—) lemonade + vodka (see text). Scan rate 50 mV/s.

We then proceeded to study the effect of increasing amounts of GHB on the vodka signal in the experimental conditions indicated above. Figure 26 shows the cyclic voltammograms, where a decrease in the current of all the peaks is observed when the concentration of GHB is increased. The analysis of peak A leads us to observe a similar behavior regarding that obtained with in previous sections.

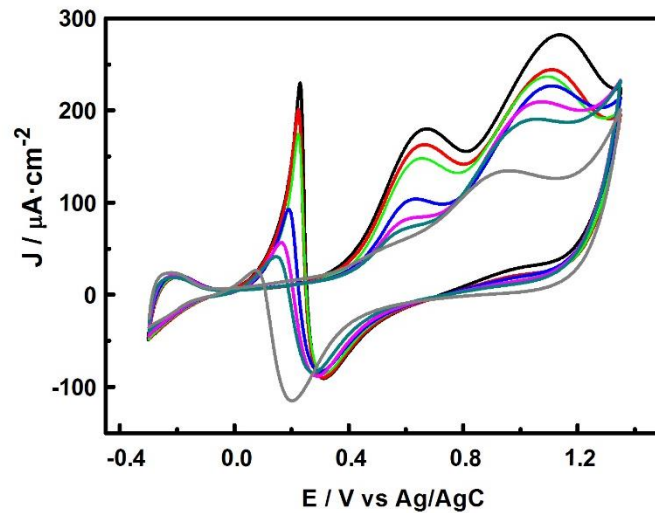


Figure 26. CV of GHB-vodka mixtures for PtNPs-PVA in phosphoric acid 0.1 M, pH 4.0. Vodka (see text) and increasing amounts of GHB (top to bottom peak A): 0, 1, 5, 10, 50 and 100 mM of GHB. Lower CV (gray), 100 mM pure GHB. Scan rate 50 mV/s.

In the Figure 27 is plotted the variation of  $J/J_0$  for peak A vs concentration of GHB showing a decrease of this relation and with the same profile as the work curve obtained with ethanol.

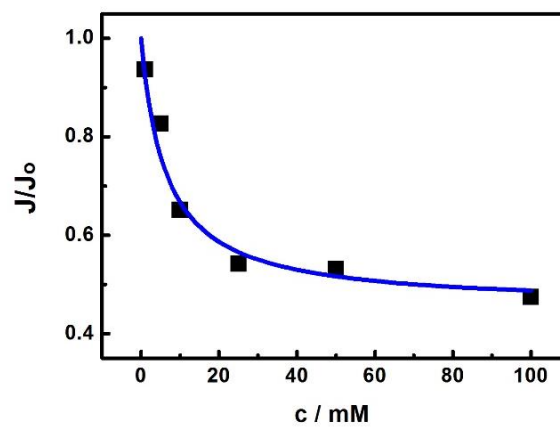


Figure 27. Relative current intensity of peak A vs concentration of GHB in a solution of vodka (see text) in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA surface. Curve line according to the Langmuir-type equation (2) ( $K=170$  in concentration scale  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

According to these data, it is concluded that GHB can be determined in the presence of vodka in the range of concentrations as described above.

The effect of increasing amounts of GHB on the signal of lemonade + vodka drink in the identical experimental conditions was then studied. Figure 28 shows the cyclic voltammograms, with the same behavior in relation to a decrease in the current of all the peaks with increasing GHB concentration. No effect was observed by the presence of lemonade unless the current potential near the back (after the peak B) is slightly higher, although this does not affect the monitor measures the peak A.

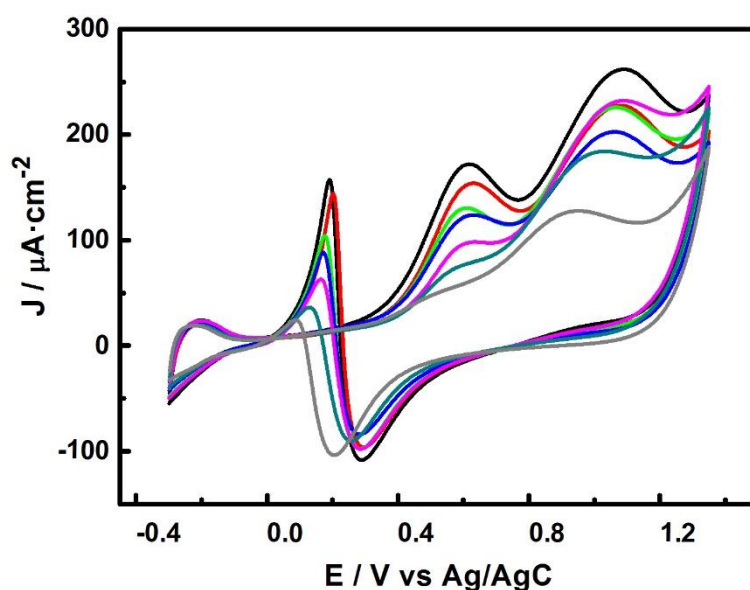


Figure 28. CV of GHB-vodka+lemonade mixtures for PtNPs-PVA in phosphoric acid 0.1 M, pH 4.0. Vodka+lemonade (see text) and increasing amounts of GHB (top to bottom peak A): 0, 1, 5, 10, 25, 50 and 100 mM of GHB. Lower CV (gray), 100 mM pure GHB. Scan rate 50 mV/s.

Finally,  $J/J_0$  for peak A was plotted vs the concentration of GHB (Figure 29). In this beverage, the variación obtained for this current ratio fits also in an excellent way to the working curve described in this chapter in ethanol-GHB mixtures.

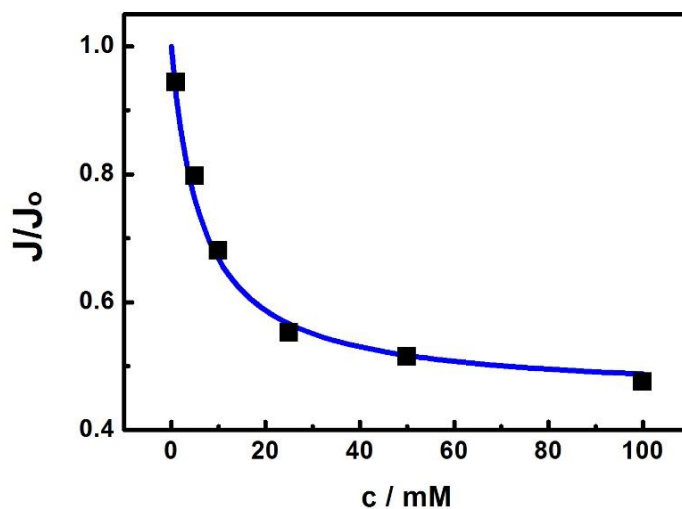


Figure 29. Relative current intensity of peak A vs concentration of GHB in a solution of vodka+lemonade (see text) in 0.1 M phosphoric acid pH 4.0 for PtNPs-PVA surface. Curve line according to the Langmuir-type equation (2). ( $K=170$  in concentration scale  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Tests performed on real samples (recreational alcoholic beverages) show that the PtNPs-PVA platinum surface is a suitable sensor for the determination of GHB in the concentration range from low toxicity values (1 mM) to values higher than the lethal dose (100 mM).



#### 4. CONCLUSIONS

1. The GHB and ethanol electrooxidation on a nanoparticles platinum surface (PtNPs) formed by chemical reduction of precursor salt in the presence of polyvinylalcohol (PVA) acting as capping reactant has been studied, highlighting increasing electrocatalytic performance over a conventional polycrystalline platinum surface in all experimental conditions.

2. Applying a pre-electrolysis potential increases the current density corresponding to the oxidation reaction peaks of these molecules, reaching increase sensitivity by a factor 3 and 4 for GHB and ethanol, respectively. The effect of electroactive species accumulation is very noticeable in all cases.

3. The mixture of ethanol and GHB in different proportions leads to a strong suppression of the current density of all ethanol peaks. This suggests that the carboxylic group of GHB plays a fundamental role in the preferred occupation of active sites on platinum substrates. The interaction of this group with the platinum surface at all potential has been demonstrated by SERS spectroelectrochemistry.

4. Suppression of the current intensity of ethanol in the presence of GHB provides the opportunity to establish a method of determination of this latter molecule. In the experimental conditions, limit values for determining below the toxic dose known for GHB are obtained, making the use of the surfaces of polycrystalline platinum and nanoparticles synthesized with PVA (PtNPs-PVA surface) in a valuable strategy for the determination of GHB in a forensic and toxicological context.

5. The first tests with real samples (vodka and lemonade + vodka) on the surface with PtNPs-PVA nanoparticles have been successfully carried out. Vodka presents the peak A that indicates the presence of ethanol and that is suppressed with increasing amounts of GHB describing a curve  $J/J_0$  vs  $c$  that fits to the model developed and that allows the determination of GHB in real samples in the interval that goes from the lower limit of toxic dose to above lethal doses.

## 5. BIBLIOGRAPHY

- [1] D. Radziuk, H. Mohwald, D. Shchukin, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 19257–19262.
- [2] T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B*, 103 (19) (1999) 3818–3827.
- [3] O. Lori, L. Elbaz, *Catalysts*, 5 (2015) 1445–1464.
- [4] C.R.K. Rao, D.C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 613–631.
- [5] A. Chen and P. Holt–Hindle, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 3767–3804.
- [6] H. Duan, D. Wang, Y. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 5778–5792.
- [7] C. Zhu, D. Du, A. Eychmuller, Y. Lin, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 8896–8943.
- [8] K.S. Krishna, C.S.S. Sandeep, R. Philip, M. Eswaramoorthy, *ACS Nano*, 4 (2010) 2681–2688.
- [9] C. Zhu, S. Guo, S. Dong, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 1104–1111.
- [10] C. Zhu, D. Wen, M. Oschatz, M. Holzschuh, W. Liu, A.K. Herrmann, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmuller, *Small*, 11 (2015) 1430–1434.
- [11] M. Xiao, L. Feng, J. Zhu, C. Liu, W. Xing, *Nanoscale*, 7 (2015) 9467–9471.
- [12] E. Negro, R. Latsuzbaia, G. Koper, *Langmuir*, 30 (2014) 8300–8307.
- [13] M. Luty-Blocho, M. Wojnicki, J. Grzonka, K.J. Kurzydłowski, *Arch. Met. Mater.*, 59 (2014) 509–512.

- [14] M.J. Hossain, M.S. Rahman, M.S. Rahman, M.A. Ali, N.C. Nandi, P. Noor, K.N. Ahmed, S.J. Akhter, *Nanostruc. Chem.*, 6 (2016) 49–56.
- [15] C.Y. Chiu, Y. Li, L. Ruan, X. Ye, C.B. Murray, Y. Huang, *Nat. Chem.*, 3 (2011) 393–399.
- [16] S. Chumillas, C. Busó-Rogero, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 1194-1197.
- [17] C. Busó-Rogero, S. Brimaud, J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, R. Jürgen Behm, J.M. Feliu. *J. Electroanal. Chem.*, 763 (2016) 116-124.
- [18] C. Busó-Rogero, J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Solid State Electrochem.*, 20 (2016) 1095-1106.
- [19] K. Jukk, N. Kongi, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, 56 (2015) 11-15.
- [20] P.V. Asharani, Ng. Xinyi, M.P. Hande, S. Valiyaveetil, *Nanomedicine*, 5 (2010) 51-64.
- [21] X. Qin, Z. Miao, X. Wang, Y. Fang, D. Zhang, Q. Chen, X. Shan, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 4 (2011) 393-405.
- [22] A.B.R. Mayer, J.E. Mark, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 35 (1997) 1207-1216.
- [23] K. Hikosaka, J. Kim, M. Kajita, A. Kanayama, Y. Miyamoto, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66 (2008) 195-200.

[24] W. Yang, C. Yang, M. Sun, F. Yang, Y. Ma, Z. Zhang, X. Yang, *Talanta*, 78 (2009) 557-564.

[25] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, *Electrochim. Acta*, 111 (2013) 601-607.

[26] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, *J. Electroanal. Chem.*, 766 (2016) 141–146.

[27] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 407-415.

[28] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Leger, *J. Appl. Electrochem.*, 31(2001) 799-809.

[29] G.A. Camara, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 578 (2005) 315-321.

[30] A.P.M. Camargo, B.A.F. Previdello, H. Varela, E.R. González, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 140-143.

[31] R.B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, R.L. Behrens, D.D. Dlott, A. Wieckowski, *J. Catalysis*, 278 (2011) 181-188.

[32] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C. van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, *Catal. Today.*, 154 (2010) 92–104.

[33] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, *Electrochim. Acta*, 193 (2016) 154-159.

[34] M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9850-9864.

[35] Y. Ma, Y. Du, W. Ye, B. Su, M. Yang, C. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2654 – 2679.

- [36] M.M. Dimos, G.J. Blanchard, *J. Electroanal. Chem.*, 654 (2011) 13–19.
- [37] A. Wieckowski, J. Sobkowski, P. Zelenay, K. Franaszczuk, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1111-1119.
- [38] A. Rodes, E. Pastor, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 376 (1994) 109-118.
- [39] M.J. Prieto, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 527-529.
- [40] S. Jickells, A. Negrusz (Eds.), A.C. Moffat, M.D. Osselton, B. Widdop (C. Eds.), *Clarke's Analytical Forensic Toxicology*, Pharmaceutical Press (2008).
- [41] <http://www.aqua-calc.com/page/density-table/substance/alcoholic-blank-beverage-coma-and-blank-distilled-coma-and-blank-vodka-coma-and-blank-80-blank-proof>

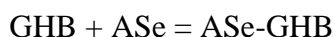
## **ANNEX 1.**

### **Langmuir-type model for the suppression of peak A in the presence of GHB.**

The suppression of the peak current of ethanol by adding successive GHB amounts, under experimental conditions where the electrochemical activity of ethanol is high, obeys to the greater affinity of GHB by the active sites of platinum initially occupied by the electroactive species of ethanol.

The observation of this sharp drop in the current is favored also by the remarkable difference between the electrochemical sensitivity of both molecules being, in particular,  $J_A(\text{ethanol}) \gg J_A(\text{GHB})$  in the experimental conditions of the performed measurements.

The scheme explaining the density current suppression of the peak A of ethanol involves the binding process of GHB to active sites occupied by the electroactive species of ethanol, and can be represented as follows



with ASe as the active site of ethanol on platinum where take place the binding of the active specie of GHB (ASe-GHB). This scheme is compatible with the observation that the current density of peak A in the presence of GHB, relative to the current density of ethanol in their absence,  $J_A/J_A^0(\text{ethanol})$ , is independent of the initial concentration of ethanol, at least in working condition where it is greater than or equal to 0.05 M, and the concentration of GHB varies between levels below this concentration. Therefore, the model is analogous to that can be described by a Langmuir-type isotherm. The equilibrium binding constant of the active species of GHB to the active site ASe is defined as:

$$K = \frac{[\text{ASe} - \text{GHB}]}{[\text{ASe}][\text{GHB}]}$$

from this, indicating  $[\text{GHB}] = c$

$$\frac{[\text{ASe} - \text{GHB}]}{[\text{ASe}]} = Kc$$

For any initial ethanol concentration value, the current density of peak A, include the contribution of the electrooxidation of both molecules.

$$J_A = J_A(\text{ethanol}) + J_A(\text{GHB})$$

As already indicated, the current intensity contribution of GHB is much lower than ethanol, except in conditions in which the corresponding to ethanol is suppressed significantly by the presence of GHB. In any case, in relation to current densities of both pure components, we can write:

$$J_A = \theta_{\text{ethanol}}^{\text{ASe}} J_A^{\circ}(\text{ethanol}) + \theta_{\text{GHB}}^{\text{ASe}} J_A^{\circ}(\text{GHB})$$

Where  $\theta$  represents the fraction of active species on the active site SAe. If this active site can only be occupied by these two components, the sum of both fractions is unity. Thus, we obtain the expressions:

$$\theta_{\text{ethanol}}^{\text{ASe}} = (J_A - J_A^{\circ}(\text{GHB})) / (J_A^{\circ}(\text{ethanol}) - J_A^{\circ}(\text{GHB}))$$

$$\theta_{\text{GHB}}^{\text{ASe}} = (J_A^{\circ}(\text{ethanol}) - J_A) / (J_A^{\circ}(\text{ethanol}) - J_A^{\circ}(\text{GHB}))$$



where we can write, according to the initial Langmuir-type model proposed

$$\frac{[ASe - GHB]}{[ASe]} = \frac{\theta_{GHB}^{ASe}}{\theta_{ethanol}^{ASe}}$$

And so

$$\frac{J_A^0(\text{ethanol}) - J_A}{J_A - J_A^0(\text{GHB})} = Kc$$

In an experiment at a constant concentration of ethanol,  $J_A^0(\text{ethanol})$  is the current in the absence of GHB.  $J_A$  decreases with increasing concentration of GHB to reach a limit when ethanol sites are saturated by GHB. Under these conditions the current reaches the value  $J_A^0(\text{GHB})$ .

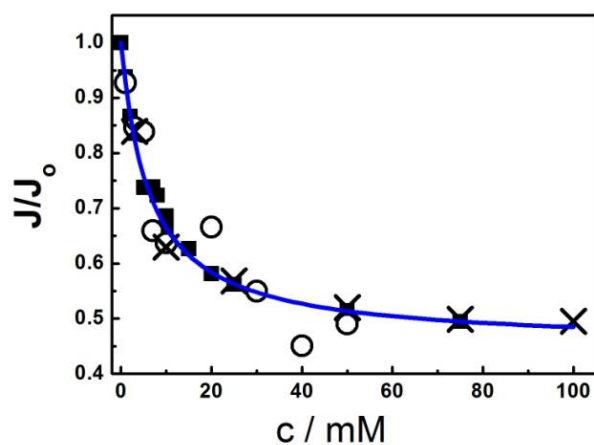
In order to enable this model for the determination of GHB in the presence of ethanol, we can define as working curve the relationship  $J_A/J_A^0(\text{ethanol})$  vs  $c$ . This curve is bidimensional because the current density is independent of ethanol concentration in the conditions of an experiment type as shown previously. Solving for  $J_A$  of the above expression:

$$J_A = \frac{J_A^0(\text{ethanol}) + J_A^0(\text{GHB})Kc}{1 + Kc}$$

dividing by  $J_A^0(\text{ethanol})$

$$\frac{J_A}{J_A^0(\text{ethanol})} = \frac{1 + (J_A^0(\text{GHB})/J_A^0(\text{ethanol}))Kc}{1 + Kc}$$

In this equation, for  $c = 0$ ,  $J_A = J_A^0(\text{ethanol})$ , and for  $c$  high enough,  $J_A = J_A^0(\text{GHB})$ , current limit value for the peak A potential when the contribution of ethanol is completely suppressed. If the constant  $K$  is sufficiently large, the conditions for this last limit (to GHB concentrations that do not exceed the initial ethanol concentration) are given. In all the experimental conditions of this work,  $K$  values ranging between 150 and 700 are obtained, for GHB concentrations in scale mol/L. The following figure shows (again) working curve with  $K = 170$  (line), and the experimental points found at different concentrations of ethanol (squares, crosses and circles, 0.1, 0.075 and 0.05 M, respectively).





# ANEXO FINAL

---

ARTÍCULOS Y  
COMUNICACIONES A  
CONGRESOS





## Electrochemical behaviour of gamma hydroxybutyric acid at a platinum electrode in acidic medium



R. Jiménez-Pérez<sup>b</sup>, J.M. Sevilla<sup>b</sup>, T. Pineda<sup>b</sup>, M. Blázquez<sup>b</sup>, J. González-Rodríguez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> School of Life Sciences, Faculty of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, LN6 7TS, UK

<sup>b</sup> Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 April 2013  
Received in revised form 30 July 2013  
Accepted 31 July 2013  
Available online 19 August 2013

#### Keywords:

GHB  
Electrochemical oxidation  
Platinum electrode  
Forensic science

### ABSTRACT

The electrooxidation of gamma hydroxybutyric acid (GHB) on a polycrystalline platinum electrode is studied by cyclic voltammetry in acidic medium. Two oxidation peaks, A and B, are obtained in the positive scan within the potential range of the double layer region and of the platinum oxide region, respectively. In the negative going potential sweep an inverted oxidation peak with an onset partially overlapping with the tail of the cathodic peak for the reduction of the platinum oxide formed during the anodic scan is obtained (peak C). This inverted peak can be observed at a potential close to +0.2 V (vs Ag/AgCl at pH 2) and separated 0.4 and 0.8 V from the two other oxidation peaks obtained during the anodic scan and in such conditions that the surface is particularly activated to favour this electrochemical process. The response obtained in the electronic current for the different peaks when GHB concentration and scan rate were changed to allows inferring that these are the result of a potential dependent mechanism. The behaviour observed is according with the oxidation of the alcohol group to the corresponding aldehyde and carboxylic acid (succinic acid) as main products.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Gamma-hydroxy butyric acid (GHB) is a simple molecule with a four-carbon backbone and two functional groups: a hydroxyl group and a carboxylic acid. The chemical simplicity of the molecule highly contrasts with the complexity of its physiological activity, the difficulties to detect it in the body and the almost inexistent literature explaining its behaviour from an electrochemical point of view.

GHB, can be found in the body naturally in varying concentrations and in urine these values have been found to be between 1.46 mg/L [1] and 6.63 mg/L [2]. It can be also present in alcoholic beverages and other foodstuff in small amounts [3] and it has become sadly famous as it is frequently used as drug of abuse in clubs and pubs [4]. Used in low concentration (30–100 mg/L) this drug produces euphoria and lack of inhibitions [5] but if the concentration exceeds 500 mg/L mg amnesia, drowsiness, visual impairment and unconsciousness are obtained instead [6] and even death in the most critical cases (over 500 mg/L).

GHB has an average half-life of around 20–53 min, which seems to increase at higher GHB concentration [7]. This means that after

3–9 h (10 half-life) only 0.097% of the original drug concentration remains. This narrow analysis window and the small amounts occurring in the body naturally make very difficult a positive identification and to document any potential offence if not recorded within the first 8 h after administration.

The most effective way to detect GHB in biological fluids (blood, plasma or urine) is by means of gas chromatography–mass spectrometry with [8,9] or without derivatisation [10] or using liquid chromatography mass spectrometry [11]. All these methods are sensitive and provide with enough analytical power to detect the drug and its metabolites but they are expensive to purchase and run and they are not portable.

New simple and portable methods are needed to detect GHB in situ and as quick as possible. In this sense the only previously published qualitative method found in the literature meeting these requirements is based on simple and quick microcrystalline tests [12].

In this work an electrochemical study of gamma-hydroxybutyric acid on a platinum electrode in acidic solutions by cyclic voltammetry has been performed. To the best of our knowledge there are no previous studies of the electrochemical behaviour of GHB in the literature. In any case, the electrooxidation of alcohols and carboxylic acids on Pt and other metallic electrodes is a subject thoroughly studied [13–18].

This study opens a window of opportunity for the electrochemical study of this molecule in order to understand its reactivity in

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk](mailto:jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk), [doctorante@hotmail.com](mailto:doctorante@hotmail.com) (J. González-Rodríguez).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)

## Study of the electro-oxidation of a recreational drug GHB (gamma hydroxybutyric acid) on a platinum catalyst-type electrode through chronoamperometry and spectro-electrochemistry

R. Jiménez-Pérez<sup>b</sup>, J.M. Sevilla<sup>b</sup>, T. Pineda<sup>b</sup>, M. Blázquez<sup>b</sup>, J. Gonzalez-Rodriguez<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> School of Chemistry, College of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln LN67TS, UK<sup>b</sup> Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 15 October 2015

Received in revised form 28 December 2015

Accepted 3 February 2016

Available online 4 February 2016

## Keywords:

GHB

Chronoamperometry

Date rape drugs

Platinum-catalysed

Electro-oxidation

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)

Spectro-electrochemistry

## ABSTRACT

The electro-oxidation of gamma-hydroxybutyric acid (GHB) on a polycrystalline platinum electrode in acidic medium has been studied using chronoamperometry and spectroelectrochemistry. The study has been performed in a wide interval of potentials and at different concentrations.

It was found that at longer times the density currents reached stationary values over 0.3 V whereas it is zero to potentials below the above mentioned. These characteristics in the *j*-*t* curves suggest a different mechanism for the electro-oxidation of GHB, potential dependent, with a catalytic process and an adsorption process controlled by mass transport in the respective potential regions indicated.

The change in the stationary current obtained at +0.9 V with variable GHB concentrations also suggests an oxidation mechanism catalysed by the platinum surface with platinum hydroxides acting as reaction intermediates to make the final oxidation product for GHB. The results obtained using chronoamperometry are in good agreement with those obtained using cyclic voltammetry where the alcohol group is oxidized at different potentials. In situ surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra corresponding to GHB intermediates and water adsorbed species being formed/consumed at the potential-dependent adsorption processes have been analysed using spectro-electrochemistry. A peak at 1590 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the asymmetric stretching of carboxylic group in a bridge configuration, increases with the potential. This supports the hypothesis of a mechanism of formation of the succinic acid on the platinum surface as reaction product under the experimental conditions studied.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Gamma hydroxybutyric acid (GHB, Scheme 1) is a drug catalogued as a central nervous system depressant able to produce effects ranging from euphoria, sedation, easing, bradycardia and respiratory depression [1–3]. In clinical environments is used for the treatment of cataplexy, and also it can help in the treatments of Alzheimer's disease [1]. The drug has also been used recreationally by young people [4]. Because of its sedative effects and the difficulty of its detection, GHB is a drug associated with cases of sexual assaults [5–7]. The concentration of GHB in therapeutic dose is of 30–100 mg/L and the toxic dose is of 100–1000 mg/L.

A first paper on the electro-oxidation of gamma hydroxybutyric acid on a polycrystalline platinum electrode by cyclic voltammetry in acidic medium was recently released [8]. The cyclic voltammograms showed two oxidation peaks, A and B, within the potential range of the double

layer region and that of the platinum oxide region (Fig. 1). The reverse sweep, showed an oxidation peak with an onset partially overlapping with the tail of the peak for the reduction of the platinum oxide formed during the positive scan (peak C). The response observed in the electronic current density for the different peaks when GHB concentration and scan rate were changed was used to conclude that the alcohol group is oxidized through a pathway where the corresponding aldehyde and carboxylic acid (succinic acid) are the main products. This previous work is in agreement with the accepted electro-oxidation mechanism of aliphatic alcohols on platinum electrodes [9–14].

It is also well known that alcohols adsorb and dissociate at low potentials on the Pt surface, leaving adsorbed residues (e.g. CO and C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>). These residues are suggested to be the responsible for the Pt poisoning and, consequently, to the lower charge associated to the hydrogen adsorption. At potentials sufficiently positive, some oxygenated species can be produced on the Pt surface and these residues can be oxidized to carbon dioxide to clean the catalytic surface. Once the surface is free, alcohols can react and get oxidized. This previous work showed

\* Corresponding author.

E-mail address: [jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk](mailto:jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk) (J. Gonzalez-Rodriguez).



## Comparative study of $\gamma$ -hydroxybutyric acid (GHB) and other derivative compounds by spectroelectrochemistry raman (SERS) on platinum surface



R. Jiménez-Pérez<sup>b</sup>, J.M. Sevilla<sup>b</sup>, T. Pineda<sup>b</sup>, M. Blázquez<sup>b</sup>, J. Gonzalez-Rodríguez<sup>a,1,\*</sup>

<sup>a</sup>School of Chemistry, College of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln LN67TS, UK

<sup>b</sup>Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 November 2015  
Received in revised form 30 January 2016  
Accepted 8 February 2016  
Available online 10 February 2016

#### Keywords:

spectro-electrochemistry  
GHB  
succinic acid  
1-butanol  
electrocatalysis  
platinum electrode

### ABSTRACT

The electrochemical behaviour of gamma-hydroxybutyric acid (GHB), the cyclic lactone derivative (GBL), 1-butanol, butyric acid and succinic acid on a platinum electrode in acidic medium has been studied by means of Raman spectro-electrochemistry using the SERS effect. Only GHB and 1-butanol were found to be electroactive substances that can form the acid product mainly and other species in minor proportion through the electro-catalytic oxidation reaction of alcohol group. The interaction of all these molecules with the platinum and platinum oxides, generated during the electroodic process has been investigated in a wide interval of potentials. Succinic acid was found to play the role of both intermediate (to produce the conjugate derivative) and product in GHB electrocatalytic oxidation. Likewise, the electro-oxidation of 1-butanol produced butyric acid predominantly. The carbon (CH<sub>2</sub>) and the ring skeletons presented a predominant interaction with the platinum oxide surface for 1-butanol and GBL, respectively.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Gamma-hydroxybutyric acid (GHB) is a substance that can be found naturally in each of the cells of the human body, although it is more abundant in some parts of the body than in others [1,2]. In the brain, the major quantities are in the hypothalamus and in the basal ganglions. Major concentrations also exist in the kidney, heart, skeletal muscle and adipose brown tissue and some considers it to be a neurotransmitter. It can also be present in alcoholic drinks and other food in small quantities. This substance has become infamous by its frequent use as drug in clubs and pubs [3]. The ingestion of this drug in low concentrations (30–100 mg/L; 0.28–0.98 mM) produces euphoria and lack of inhibition, but if the concentration exceeds 500 mg/L (4.9 mM) it can produce drowsiness, amnesia, visual hurt, unconsciousness and even death in extreme cases [4].

Recently, a paper on the electro-oxidation of GHB on a polycrystalline platinum electrode by cyclic voltammetry in acidic medium was released [5]. This work is in agreement with the accepted electrochemical behaviour of aliphatic alcohols on platinum electrodes [6–11].

In the last decades, the electro-oxidation of alcohols has received special attention due to its potential use as fuel. The generation of energy using fuel cells has attracted great attention due to the major energetic demands of the present society, the depletion of the fossil fuels, the problem of environmental pollution and the low energetic utilization of the thermal processes associated with the use of fossil fuels. Liquid fuels, especially alcohols, have been evaluated as alternatives for this application. Ethanol has been a major center of attention recently as it is a less harmful substance and more stable than other options, such as methanol. In addition it is easy to store and produce. The electro-oxidation of ethanol has been mainly centered on platinum electrodes on acid media due to the fact that this is considered to be the best monometallic catalyst for the electro-oxidation of small organic molecules. Nevertheless it presents three problems associated to its electrochemical use [11]: (i) for concentrations that would be reasonable in the production of energy the oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub> has a minor contribution. The principal route in the mechanism, called C2, produces the conversion of ethanol in acetaldehyde and acetic acid. (ii) The route called C1, for which the ethanol mainly turns into CO<sub>2</sub>, is a process with complex steps. This route, in addition, implies the adsorption of CO and CH<sub>x</sub> residues. (iii) Finally, the global reaction rate for the electro-oxidation of ethanol on a platinum electrode, despite being the most efficient of these processes, is considered to be too slow for practical uses. The

\* Corresponding author.

E-mail address: [jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk](mailto:jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk) (J. Gonzalez-Rodríguez).

<sup>1</sup> ISE member.



## Temperature Effect on the Electrooxidation of Gamma Hydroxybutyric Acid (GHB) on Platinum Catalyst through Cyclic Voltammetry, Chronoamperometry, Impedance Spectroscopy and SERS Spectroelectrochemistry

R. Jiménez-Pérez<sup>2</sup>, J.M. Sevilla<sup>2</sup>, T. Pineda<sup>2</sup>, M. Blázquez<sup>2</sup>, J. Gonzalez-Rodriguez<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry, College of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, LN67TS, UK. Telephone: +441522886878.

<sup>2</sup> Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

\*E-mail: [jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk](mailto:jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk)

Received: 20 September 2016 / Accepted: 13 October 2016 / Published: 10 November 2016

---

A study of the electro-oxidation of gamma hydroxybutyric acid (GHB) on platinum electrode in acidic media has been investigated by cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy in the temperature range between 5 and 30°C. The variation of the j-E curves allows the determination of activation energy in a wide interval of potentials where three characteristic oxidation peaks appear. The j-t curves were registered at the more positive potentials corresponding with the A and B peaks. Stationary current intensity measurements allowed the determination of the activation energy in pure kinetic region conditions. Electrochemical impedance spectroscopy made also possible the study of the electrochemical behavior in the same potential region. Temperature dependence of the charge-transfer resistance (Rct) and the rate constant associated with the surface coverage by an adsorbed intermediate ( $\tau^{-1}=Ro/L$ ) during the GHB electro-oxidation process were evaluated and discussed. In all cases, the values of activation energy, below 30 kJ/mol, suggest that a complex mechanism takes place for the GHB electro-oxidation free of strong interactions with the platinum surface. In situ Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) spectroelectrochemistry spectra corresponding to coadsorbed species, including intermediates of reaction, have been analyzed at several potentials.

---

**Keywords:** GHB, impedance spectroscopy, activation energy, platinum-catalysed, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) spectro-electrochemistry.

# P19

XXXIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Madrid 1-4 Julio de 2012

## COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ÁCIDO GAMMA HIDROXIBUTÍRICO (GHB) SOBRE ELECTRODOS DE ORO Y PLATINO EN MEDIO ACUOSO.

Laura Wheatley<sup>a</sup>, Rebeca Jiménez<sup>b</sup>, José González-Rodríguez<sup>a</sup>, José M. Sevilla<sup>b</sup>, Teresa Pineda<sup>b</sup>, Manuel Blázquez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> School of Life Sciences, Faculty of Science, University of Lincoln, Bradford Pool, Lincoln, LN6 7TS, United Kingdom.

<sup>b</sup> Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain.

GHB es una droga catalogada como depresora del sistema nervioso central que puede producir efectos desde euforia, sedación, relajación, bradicardia y depresión respiratoria a dosis de moderada a baja, y hasta coma o la muerte a dosis altas. Clínicamente se usa como una droga para el tratamiento de cataplexia, y también puede ayudar en los tratamientos de la enfermedad de Alzheimer. En contra, GHB se ha utilizado como droga recreativa en jóvenes. Además de por sus efectos sedantes, GHB es difícil de detectar y, en consecuencia, es una droga asociada a casos de asaltos sexuales. La concentración de GHB en dosis terapéutica es de 30-100 mg/L y la dosis tóxica es de 100-1000 mg/L.

En este trabajo se presenta la caracterización electroquímica de GHB en tampón fosfato 0.05 M, utilizando como electrodos de trabajo oro y platino policristalinos.

El estudio electroquímico mediante voltametría cíclica sobre electrodo de oro se ha llevado a cabo a diferentes concentraciones de GHB en un amplio rango de pH. En todos los casos se observa un par redox en la zona de potenciales cercano al potencial de carga cero del electrodo de que exhibe cierta irreversibilidad en las condiciones empleadas. Hay que destacar que tanto en la zona de la doble capa como en la zona de potenciales correspondiente a la oxidación/reducción de la superficie del oro no hay diferencias con respecto a lo observado en ausencia de GHB, como ha sido observado en otros hidroxiacidos<sup>1</sup>. A pH 7.15, el estudio con la velocidad de barrido muestra que  $\log I_p$  vs  $\log v$  es lineal con pendientes 0.846 y 0.864 para los picos anódicos y catódicos, respectivamente, indicando un control mixto de adsorción y difusión hacia el electrodo. El voltograma aparece a valores de potencial próximos a 0.05 V vs Ag/AgCl. La separación de los potenciales de pico es de 15 mV/dec al aumentar la velocidad de barrido indicando que el proceso es quasireversible en estas condiciones experimentales. El estudio con la concentración de GHB muestra corrientes de pico crecientes al aumentar la concentración describiendo curvas con un límite asintótico a las más altas concentraciones, indicativo de que el proceso alcanza un estado estacionario por adsorción del reactivo.

En el estudio con el pH se observa un desplazamiento de los voltagramas hacia potenciales más catódicos, a razón de -60 mV/pH y -40 mV/pH para el pico catódico y anódico, respectivamente. Cabe destacar que la corriente de pico de las ondas a  $\text{pH} < \text{pK}_a$  (=4.6, grupo -COOH) son muy inferiores a las obtenidas a pH superior donde la forma iónica de GHB predomina.

El comportamiento sobre electrodo de platino muestra diferencias significativas. Mediante voltametría cíclica se observa que la molécula se adsorbe sobre el electrodo a lo largo de todo el intervalo de potenciales, como se pone de manifiesto por la parcial inhibición de la corriente en la región de adsorción de hidrógeno así como en la región anódica de oxidación y redisolución de platino. Por otra parte, no se observa pico anódico en el barrido hacia potenciales positivos mientras que, en el barrido de vuelta se produce una corriente anódica importante a potenciales próximos a 0.1 V vs Ag/AgCl, cuando la redisolución del óxido de platino se hace efectiva. Este tipo de pico invertido ha sido observado en condiciones similares para etanol sobre electrodo policristalino de platino.<sup>2</sup> Los resultados obtenidos del análisis en función de la velocidad de barrido, concentración y pH ponen de relieve que el grupo alcohol de la molécula sufre oxidación irreversible sobre la superficie de platino.

**Agradecimientos.** Proyecto CTQ2010-16137, Junta de Andalucía (FQM 111) y Universidad de Córdoba.

### Referencias.

- [1] B. Beden, I. Çetin, A. Kahyaoglu, D. Takky, C. Lamy; J. Catal., 104 (1987) 37.  
[2] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna; Electrochimica Acta, 39 (1994) 407.

### Comportamiento electroquímico del ácido gamma hidroxibutírico (GHB) sobre un electrodo de platino.

Rebeca Jiménez-Pérez<sup>a</sup>, José Manuel Sevilla<sup>a</sup>, Teresa Pineda<sup>a</sup>, Manuel Blázquez<sup>a</sup>,  
José Gonzalez-Rodríguez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Física y Termodinámica aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

<sup>b</sup> School of Life Sciences, Faculty of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, LN67TS, UK

El ácido  $\gamma$ -hidroxibutírico (GHB) es una sustancia que presenta una compleja actividad fisiológica. GHB es una droga que produce euforia y pérdida de inhibiciones a bajas concentraciones, a concentraciones de 500 mg/L provoca amnesia, somnolencia, discapacidad visual y pérdida del conocimiento, e incluso puede provocar la muerte en los casos más críticos. GHB tiene un tiempo de vida media en torno a 20-53 minutos, y aunque parece aumentar al incrementarse su concentración, después de 3-9 horas sólo permanece el 0.097% de la concentración de la droga inicial. Clínicamente se usa como fármaco para el tratamiento de cataplexia, y también puede ayudar en los tratamientos de la enfermedad de Alzheimer. La concentración de GHB en dosis terapéutica es de 30-100 mg/L y la dosis tóxica es de 100-1000 mg/L.

Las formas más efectivas de determinar GHB en fluidos biológicos es mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas o cromatografía de líquidos con espectrometría de masas, aunque debido a las características toxicológicas y forenses es necesario el desarrollo de nuevos métodos que sean simples para poder detectar la GHB in situ y tan rápido como sea posible.

En este trabajo se lleva a cabo el estudio electroquímico de GHB en medio ácido sobre electrodo de platino, donde se observa que la molécula se oxida en una amplia gama de potenciales. Este hecho es muy interesante porque amplía las posibilidades de detección de GHB mediante sensores electroquímicos.

La química de GHB en medio ácido está gobernada por un doble equilibrio. Por una parte la ciclación del hidroxiaácido a lactona (GBL) y además la ionización del grupo carboxílico que presenta un pKa de 4.6 [1]. Teniendo esto en cuenta, hemos realizado un estudio mediante espectroscopía UV-visible siguiendo las bandas adscritas a GHB y GBL para conocer la estabilidad química de GHB libre con el tiempo. De dicho estudio se deduce que entre pH 0.8 y 3, GHB libre permanece a un nivel superior al 98% durante las primeras dos horas tras su preparación. En cualquier caso, para toda la experimentación realizada se utilizaron disoluciones recién preparadas.

Las curvas i-E obtenidas mediante voltametría cíclica presentan, en las condiciones experimentales de este trabajo, tres ondas de oxidación. En el barrido anódico se observan dos ondas características de alcoholes en la zona de formación de hidróxidos y óxidos de platino [2-4] que, por otra parte, indican que la oxidación es dependiente del entorno químico de la superficie de platino. El barrido catódico muestra la aparición de un pico invertido que comienza a potenciales de la cola del pico adscrito a la reducción de los óxidos de platino producidos en el barrido anódico. Este pico invertido se observa a potenciales próximos a +0.2 V (vs Ag/AgCl a pH 2) y separado 0.4 y 0.8 V de los dos picos de oxidación obtenidos en el barrido de ida y en unas condiciones favorables de activación de la superficie de Pt.

El comportamiento observado para los diferentes picos cuando variamos la concentración de GHB y la velocidad de barrido indica que el mecanismo es dependiente del potencial. Por otra parte, no se observan cambios en la corriente ni en el perfil de los voltogramas en ciclos sucesivos sugiriendo que se alcanza un equilibrio del conjunto de reacciones sobre el electrodo controlado por el transporte de masa.

En nuestro estudio, donde utilizamos condiciones "suaves" de concentración de GHB ( $\leq 100$  mM) en comparación con lo encontrado en la bibliografía para alcoholes, observamos una estrecha correspondencia entre el comportamiento mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. Así, aunque la oxidación de GHB tiene características que están de acuerdo con el esquema general de oxidación de alcoholes aceptado actualmente, la corriente de las ondas de oxidación presenta una predominante contribución de Cottrell tanto a altos como a bajos potenciales.

*Agradecimientos:* Proyectos CTQ2010-16137 (Mineco), P10-FQM-6408 (Junta de Andalucía) y Universidad de Córdoba. EC Long Life Programme (Erasmus) que ha hecho posible esta colaboración.

#### Bibliografía

- [1] J.S. Cappell, A.W. Meyn, K.K. Ngim, J. Forensic Sci. 49 (2004) 1; L.A. Ciolino, M.Z. Mesmer, R.D. Satzger, A.C. Machal, H.A. McCauley, A.S. Mohrhaus, J. Forensic Sci, 46 (2001) 1315.
- [2] R.M. Souto, J.L. Rodríguez, E. Pastor, Chem. Eur. J., 11 (2005) 3309.
- [3] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, Electrochimica Acta, 39 (1994) 407
- [4] Y. Ma, Y. Du, W. Ye, B. Su, M. Yang, C. Wang, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 2654

## GAMMA-HYDROXYBUTYRIC ACID CHARACTERIZATION ON PLATINUM ELECTRODE SURFACE

R. Jiménez-Pérez\*

*Institute of Fine Chemistry and Nanochemistry, Department of Physical Chemistry and Applied Thermodynamics, University of Cordoba, Campus Rabanales, Ed. Marie Curie 2a Planta, E-14014 Cordoba, Spain, Phone: (+34) 957218646, email: rebeca083@hotmail.es,*

### ABSTRACT

A line of research of our group is the study and electrochemical characterization of substances of forensic interest (drugs of therapeutic use, personal abuse and toxicological and pharmacological interest). This thesis focuses on the study of Gamma Hydroxybutyric Acid (GHB) with two aims; understanding of the mechanisms of oxidation of this molecule and allow to have a detection tool for GHB prompt and *in situ* using electrochemical sensors.

GHB is found in the body naturally in variable concentrations and it is also present in small amounts in foods. This drug produces euphoria, lack of inhibition, amnesia, visual damage, unconsciousness and even death from 500mg/L. GHB has a complex physiological activity, difficulty in detection and the literature to explain its behaviour from an electrochemical point of view is very limited.

GHB takes effect in 15 to 30 minutes, and the effect last for 3 to 6 hours. It is only detectable in urine for 6 to 12 hours after ingestion. This timeframe so narrow for analysis makes a positive identification difficult. Existing methods are relatively complex, expensive and nonportable. Hence the interest in developing a method of identification *in situ* and simple. From a forensic point of view, bases on the electrochemical characterization will be established, which is a crucial step to obtain a validated detection method.

Electrochemical techniques developed in this thesis are Cyclic Voltammetry [1], Chronoamperometry [2], Impedance Spectroscopy, etc., as well as the spectroelectrochemical characterization (IR and Raman) of intermediates and products so as to improve the electrocatalytic activity of Pt. In order to achieve this, modification of the surface could be suggested.

The obtained results so far show that the alcohol group of the molecule is the electroactive part thereof under the experimental conditions of potential, concentration and pH. The electro-oxidation of alcohols on Pt electrodes have been extensively studied in the past decades [3]. Our results largely agree with those found in the literature about electro-oxidation of aliphatic alcohols on platinum electrodes.

ADVISERS/MENTORS: J.M. Sevilla<sup>1</sup>, J. González-Rodríguez<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> *Institute of Fine Chemistry and Nanochemistry, Department of Physical Chemistry and Applied Thermodynamics, University of Cordoba, Campus Rabanales, Ed. Marie Curie 2a Planta, E-14014 Cordoba, Spain, Phone: (+34) 957218646, email: jmsevilla@uco.es*

<sup>2</sup> *School of Life Sciences, Faculty of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, LN67TS, UK, Phone: +44(0)1522886878, email: jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk*

ACKNOWLEDGMENTS: We thank the Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) (Project CTQ2010-16137), Junta de Andalucía (P10-FQM-6408) and University of Córdoba for financial support of this work. We also thank the University of Lincoln for the financial support to R. Jimenez-Perez.

### REFERENCES

- [1] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, *Electrochimica Acta*, 111, 601-607, 2013.
- [2] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, Submitted to *Journal Applied Electrochemistry*, 2014.
- [3] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Leger, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 799-809, 2001.



## TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRO-OXIDATION OF GAMMA HYDROXYBUTYRIC ACID ON PLATINUM ELECTRODE

R. Jiménez-Pérez<sup>1</sup>, J.M. Sevilla<sup>1</sup>, T. Pineda<sup>1</sup>, M. Blázquez<sup>1</sup>, J. González-Rodríguez<sup>2</sup>.

*1 Institute of Fine Chemistry and Nanochemistry, Department of Physical Chemistry and Applied Thermodynamics, University of Cordoba, Campus Rabanales, Ed. Marie Curie 2a Planta, E-14014 Cordoba, Spain, Phone: (+34) 957218646, email: rebeca083@hotmail.es, qf1sesuj@uco.es, tpineda@uco.es, mblazquez@uco.es*

*2 School of Life Sciences, Faculty of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, LN67TS, UK, Phone: +44(0)1522886878, email: jgonzalezrodriguez@lincoln.ac.uk*

### ABSTRACT

The electrooxidation of Gamma Hydroxybutyric Acid (GHB) on a polycrystalline platinum electrode has been recently studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry in acidic medium [1, 2]. The behaviour in the peaks current density under different experimental conditions such as GHB concentration, scan rate and applied pulse potential allows us to infer that the alcohol group is oxidized by a pathway where the corresponding aldehyde and carboxylic acid (succinic acid) are the main products.

In this work the temperature dependence of the electrochemical processes corresponding to the oxidation of GHB on platinum surface in acidic medium has been studied by using cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy techniques in the temperature range between 5 and 30°C. The determination of the activation energy and other aspects related to the adsorption of some reaction intermediates emphasizes that this investigation is a powerful tool for the comprehension of the electrochemical processes accomplished with the electro-oxidation of GHB and thus to produce an investigation for the analysis of this substance in a portable and rapid way.

The electrochemical behaviour of GHB in these experimental conditions follows some guidelines similar to those reported in the literature for other alcohols [3]. However, we can highlight some particular aspects of its electrochemical behaviour. First, low values of activation energy of around 20KJ/mol and sometimes even lower are obtained. This fact is an indication of a high activity of platinum on GHB oxidation and discards the presence of strong interactions with the electrode surface. Second, the presence of diffusion control at the potentials where the GHB electro-oxidation takes place. Both aspects could have in common the role of the carboxylic group of the molecule in the GHB interaction on the platinum surface.

The results obtained by cyclic voltammetry using a rotating disk electrode together with those obtained by impedance measurements prove that the semi-infinite diffusion is not effective and further suggests the presence of an electroactive intermediate which can be removed from the vicinity of electrode at high rotation speed.

*ACKNOWLEDGMENTS: We thank the Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) (Project CTQ2010-16137), Junta de Andalucía (P10-FQM-6408) and University of Córdoba for financial support of this work. We also thank the University of Lincoln for the financial support to R. Jimenez-Perez.*

### REFERENCES

- [1] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, *Electrochimica Acta*, 111, 601-607, 2013.
- [2] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez, Submitted to *Journal Applied Electrochemistry*, 2014.
- [3] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.M. Leger, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 799-809, 2001.



## Study of the electro-oxidation of GHB (gamma hydroxybutyric acid) on a platinum catalyst-type electrode by chronoamperometry

R. Jiménez-Pérez<sup>b\*</sup>, J.M. Sevilla<sup>b</sup>, T. Pineda<sup>b</sup>, M. Blázquez<sup>b</sup>, J. Gonzalez-Rodriguez<sup>a</sup>

*a School of Chemistry, College of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, LN67TS, UK*

*b Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, España*  
[q12jiper@uco.es](mailto:q12jiper@uco.es)

The electro-oxidation of gamma-hydroxybutyric acid (GHB) on a polycrystalline platinum electrode in acidic medium has been studied using chronoamperometry.

The obtained density current versus time plots (j-t curves) at the oxidation potentials for the three GHB characteristic oxidation peaks (obtained by cyclic voltammetry at 0.6, 1.0 and 0.2 V for peaks designated as A, B and C, respectively) suggest a predominant contribution of the mass transport consistent with the Cottrell equation.

This study has been extended to potentials ranging from 0 to 1.1 V and to different concentrations. It was found that at longer times the density currents reached stationary values at more anodic potentials, whereas it is zero at lower potentials. The j-t curves obtained for peak C at low potentials suggest that the oxidation of GHB is an adsorption process controlled by mass transport.

In situ Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) spectra corresponding to GHB intermediates have been performed and the water adsorbed species being formed/consumed analyzed at different potentials. A peak at 1590  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the selective conjugated C=C stretching mode is visible when the potential increases. This supports the theory of the formation of the dienic maleic acid from succinic acid on platinum surface as a reaction product under the experimental conditions studied.

The change in the stationary current obtained at +0.9 V with variable GHB concentrations also suggests an oxidation mechanism catalysed by the platinum surface with platinum hydroxides acting as reaction intermediates to make the final oxidation product for GHB.

**Keywords:** GHB, chronoamperometry, platinum-catalysed, SERS, electro-oxidation



## Preparación de nanopartículas de platino con polímeros vinílicos. Propiedades electrocatalíticas para la oxidación de GHB

R. Jiménez-Pérez<sup>b</sup>, J.M. Sevilla<sup>b</sup>, T. Pineda<sup>b</sup>, M. Blázquez<sup>b</sup>, J. González-Rodríguez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*School of Chemistry, College of Science, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, LN67TS, UK*

<sup>b</sup>*Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, España  
q12jiper@uco.es*

La electrooxidación del ácido gamma hidroxibutírico (GHB) sobre un electrodo policristalino en medio ácido ha sido estudiada previamente mediante voltametría cíclica [1], cronoamperometría y espectroelectroquímica [2]. Estos estudios fueron llevados a cabo en un amplio rango de potenciales y diferentes concentraciones, de los cuales se pudo concluir que el grupo alcohol de la molécula es oxidado a través de una ruta donde el principal producto de reacción es el ácido carboxílico derivado (ácido succínico). Este mecanismo es consistente con el esquema general aceptado en la bibliografía para la oxidación de alcoholes alifáticos sobre electrodos de platino [3].

En este estudio se presenta la síntesis de nanopartículas (NPs) de platino mediante una simple estrategia en un solo paso, usando una reducción química con NaBH<sub>4</sub> y encapsuladas en suspensiones coloidales de diferentes polímeros vinílicos. La distribución de NPs, obtenidas mediante imágenes TEM, presenta valores de tamaño entre 2 y 4 nm. Estas NPs fueron depositadas sobre un electrodo de carbón vítreo y posteriormente se añadió Nafión. Este proceso nos permite obtener una superficie reproducible y muy estable durante semanas.

En el estudio comparativo de GHB con otro alcohol alifático como es el etanol, se observa que en este nuevo sistema se obtiene una mejora notable en la actividad catalítica para la GHB, la cual se manifiesta en un desplazamiento del potencial de pico hacia valores menos positivos y un aumento de la densidad superficial de corriente. Para el etanol por el contrario, los picos de oxidación se desplazan hacia valores más positivos, haciendo posible una diferenciación electroquímica de ambas sustancias.

**Agradecimientos:** Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2010-16137 and CTQ2014-60227R), Junta de Andalucía (P10-FQM-6408) y Universidad de Lincoln por el soporte financiero dado a R. Jiménez-Pérez.

### Bibliografía:

- [1] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez. *Electrochimica Acta* 111 (2013) 601-607.
- [2] R. Jiménez-Pérez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez, J. González-Rodríguez. *J. Electroanal. Chem.* 766 (2016) 141-146.
- [3] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, *J. Applied Electrochem.*, 31 (2001) 799-809.

