

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

AJUSTE NO LINEAL DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

NON-LINEAR FITTING OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Carlos Cevallos-Morillo*

Recibido: 04 de agosto 2020 / Aceptado: 18 de febrero 2021

DOI: 10.26807/ia.vi.182

Palabras claves: cinética, difusión, educación, Microsoft Excel, ultramicroelectrodos.

Keywords: diffusion, education, kinetics, Microsoft Excel, ultramicroelectrodes.

RESUMEN

El análisis de datos experimentales mediante ajuste no lineal es poco común, quizá una de las causas es que se requiere de programas especializados con licencias como Zview® o DigiElch. Para la determinación de parámetros cinéticos, termodinámicos de un sistema redox y de una celda en estudio se usan técnicas electroquímicas. El ajuste no lineal de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría puede realizarse en una hoja de cálculo de Microsoft Excel empleando el complemento Solver. En este

1 Universidad Central del Ecuador, Laboratorio de Electrocatálisis Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas, Quito- Ecuador. (cacevallosm@uce.edu.ec)

artículo se utilizó el programa Solver para ajustar registros electroquímicos experimentales presentando dos ejemplos donde se determinaron los valores del área de un electrodo de oro y la constante heterogénea de transferencia electrónica estándar del hexacianoferrato(III) de potasio sobre un ultramicroelectrodo de platino.

ABSTRACT

Data analysis made with non-linear fitting are not very common, a possible cause is the inaccessibility to specialized software that require license as Zview® or DigiElch. Electrochemical techniques are useful for the determination of kinetics, thermodynamic of cells parameters. The non-linear fitting can be made using Solver into a spreadsheet of Microsoft Excel. This paper present two electrochemical techniques as examples of the developed methodology. Values of area and heterogeneous electron transfer rate constant were calculated from chronoamperometry and cyclic voltammetry of hexacyanoferrate(III) onto platinum ultramicroelectrodes.

INTRODUCCIÓN

En ciertas áreas de la química, por ejemplo en química analítica, en fisicoquímica, en cinética química o electroquímica es frecuente procesar datos usando como modelo una línea recta (Espenson, 1995; Miller & Miller, 2002).

El análisis de datos mediante ajustes no lineales no está muy difundido respecto de los ajustes lineales. Muchos ajustes permiten aplicar mode-

los que ayudan al entendimiento y visualización de las distintas variables que afectan un sistema en estudio. En el comercio existe software especializado que permite realizar ajustes no lineales de datos electroquímicos, por ejemplo: DigiElch de Gamry Instruments para voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés Cyclic Voltammetry) o Zview® de Scribner para espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por

sus siglas en inglés electrochemical impedance spectroscopy). Los análisis también se pueden realizar usando programas de análisis de datos como OriginLab o Matlab. El inconveniente con esos programas radica en la inaccesibilidad de compra en Ecuador y las costosas licencias, de entre 1000 y 5000 USD. Una alternativa accesible es el complemento Solver de Microsoft Excel (de Levie, 2004), que probablemente está incluido en todos los paquetes de Microsoft office. Solver es un programa tipo “si-entonces”, que permite encontrar valores óptimos, máximos o mínimos, de una variable dependiente, en un modelo matemático, cambiando los valores de las variables independientes (Microsoft, n.d.).

A continuación, se muestra la utilidad y aplicabilidad de ajustes no lineales para determinar parámetros electroquímicos como el área de un electrodo (A) o la constante heterogénea de transferencia electrónica estándar, (k_0), utilizando cronoamperometría (CA) en régimen de difusión pura, y CV con ultramicroelectrodos (UME), respectivamente. El modelado y análisis que se presenta en este trabajo es versátil y factible de usarse con otras técnicas electroquímicas como voltamperometría de corriente muestreada, curvas de aproximación en microscopía electroquímica de barrido, (Cevallos-Morillo, 2013) diagramas de Bode y gráficos de Nyquist en EIS o análisis de corrosión (Alfaro & Alfaro, 2018).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Disoluciones acuosas de hexacianoferrato(III) de potasio 1,5 mM en KCl 0,1 M, suspensiones acuosas de alúmina, paños de pulido, electrodo de oro policristalino (CH Instruments, 2 mm de diámetro), UME de platino

(CH Instruments, 10 μm diámetro), electrodo de referencia de Ag/AgCl (CH Instruments), alambre de platino (2 mm diámetro, 10 cm largo), celda de tres electrodos, potenciostato CH Instruments modelo 920C con su respectivo software de trabajo.

Métodos

Los electrodos se pulieron mecánicamente sobre un paño de Nylon con suspensiones de alúmina de tamaño de partícula 1,0, 0,3 y 0,05 μm . Adicionalmente, con el electrodo de oro se realizó un pulido electroquímico mediante 30 barridos de potencial desde 0,2 hasta 1,6 V vs Ag/AgCl en una disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M a 100 mV s^{-1} .

Los registros de CV se realizaron a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} desde 0,4 hasta -0,1 V vs Ag/AgCl, ver figura 1a. La CA se realizó desde potencial de circuito abierto 0,27 V aplicando dos pulsos a 0,65 y -0,15 V vs Ag/AgCl, con un tiempo de muestreo de 1 ms, Figura 2a, para el ajuste no lineal solo se empleó el pulso de reducción. En todos los casos se utilizó el electrodo de Ag/AgCl como referencia. Los ajustes se realizaron utilizando Solver de Microsoft Excel 365.

RESULTADOS

En la Figura 1b se presenta el CV del hexacianoferrato(III). Los datos se modelaron utilizando la ecuación 1

(Oldham & Zoski, 1988), los resultados del ajuste no lineal se resumen en la Tabla 1.

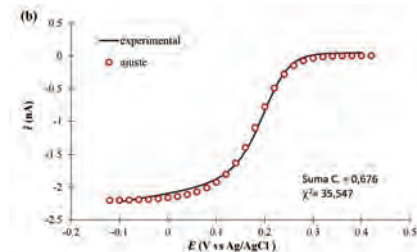
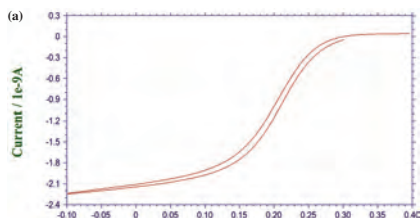


Figura 1. Voltamperogramas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1,5 mM en KCl 0,1 M con ultramicroelectrodo tipo disco de platino a) experimental, b) ajustado usando Microsoft Excel.

En la Figura 2 se presenta el registro corriente vs tiempo correspondiente a la reducción del ión hexacianoferrato(III) sobre un electrodo de oro policristalino. El ajuste no lineal se realizó utilizando como modelo matemático la ecuación de Cottrell, ecuación 4. Los valores del ajuste no lineal se detallan en la Tabla 1.

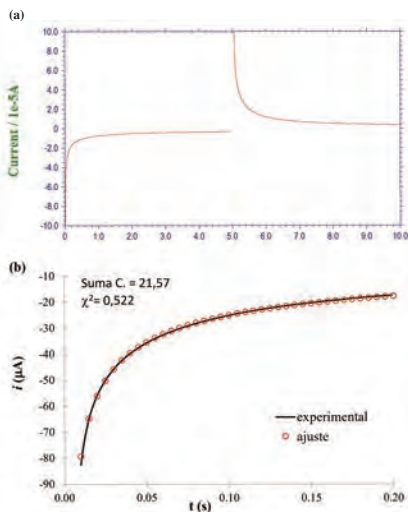


Figura 2. Cronoamperogramas de una disolución acuosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1,5 mM en KCl 0,1 M con un electrodo de oro, a) registro experimental b) registro ajustado usando Microsoft Excel.

El registro de voltamperometría cíclica, utilizando un ultramicroelectrodo de disco se modeló empleando la ecuación 1.

Tabla 1. Resumen de los valores obtenidos del ajuste no lineal aplicado a dos técnicas electroquímicas

Técnica	CV	CA
Parámetro	A	k^0
Unidades	cm^2	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Valor ajustado	0,0353	0,029
Valor teórico	0,0314 ⁱ	0,028 ⁱⁱ
Suma de cuadrados	21,572	0,676
χ^2	0,522	35,547
Valores requeridos	D, C*, n	D, α , $E^{0'}$,

- i. Electrodo tipo disco de oro de 2 mm de diámetro
- ii. (Daum & Enke, 1969)

$$i = \frac{i_d}{\theta \left(1 + \frac{\pi}{\kappa \theta} \frac{2\kappa\theta + 3\pi}{4\kappa\theta + 3\pi^2} \right)} \quad (1)$$

Donde i_d es la corriente limitada por difusión, para un UME de disco se calcula como el producto de $4nFDC^*a$, donde a es el radio del disco y F es la constante de Faraday, θ se describe en la ecuación 2.

$$\theta = 1 + \frac{m_{Ox}}{m_{Red}} e^{nf(E-E^{0'})} \quad (2)$$

Donde f es el cociente de F entre RT , estas últimas letras tienen el significado usual: R constante universal de los gases, y T temperatura absoluta. En la ecuación 2, m_x es el coeficiente de transferencia de materia para la especie oxidada o reducida según corresponda. El valor de κ de la ecuación 1 se describe en la ecuación 3.

$$\kappa = \frac{\pi a k^0}{4D_{Ox}} e^{-\alpha f (E - E^{0'})} \quad (3)$$

$$i_{(t)} = \frac{nF\sqrt{D}C^*A}{\sqrt{\pi t}} \quad (4)$$

DISCUSIÓN

El ajuste no lineal utiliza un modelo matemático que se programa en una hoja de cálculo, la respuesta se modela a partir de datos de referencia iniciales, como se muestra en la Figura 3. Se asignan valores de poten-

cial iguales a los valores experimentales, así como valores iniciales de D , k^0 , a , C^* , α , y $E^{0'}$. A continuación, se calculó el valor de corriente para cada valor de potencial usando la ecuación 1.

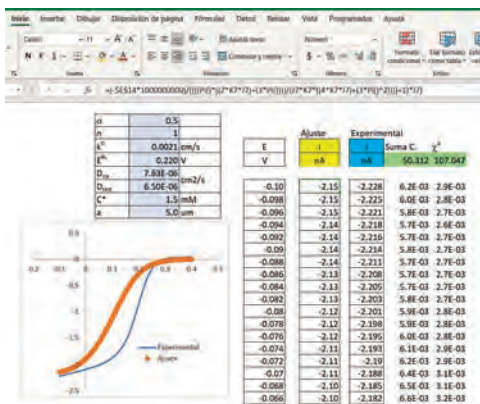


Figura 3. Hoja de cálculo empleada para realizar el ajuste no lineal a un CV con UME

Para encontrar la mejor curva modelada se minimizó el cuadrado de la diferencia entre el valor experimental y el valor modelado para cada

valor de potencial, es decir se minimiza la suma de los errores en toda la curva, como describe la ecuación 5, (A. M. Brown, 2001).

En la hoja de cálculo se ingresan manualmente valores de k^0 , a , C^* , α , y E^0 , para hacer un primer ajuste. Luego se despliega el programa Solver Figura 4, solicitándole que minimice la suma de los cuadrados de los errores, cambiando en el valor de k^0 . El proceso de optimización se realizó usando el método de resolución gradiente reducido generalizado “GRG Nonlinear” (ver Figura 4). Este algoritmo busca soluciones a inecuaciones donde el resultado sea menor tras cada iteración (repetición) de modo que las derivadas parciales “pendientes” tiendan a cero (Lasdon et al., 1974). Un inconveniente con este algoritmo es que los valores mínimos encontrados pueden ser locales no totales y su resolución está fuertemente influenciada por valores iniciales. Para encontrar mínimos totales, Solver ofrece la posibilidad de usar múltiples inicios en el algoritmo de ajuste como se observa en la Figura 5.

$$Suma.C = \sum_{m=1}^p (y_{exp} - y_{modelo})^2 \quad (5)$$

La calidad del ajuste se puede evaluar gráficamente por simple inspección. Si el ajuste es bueno, las curvas

experimental y modelada se superpondrán, como se observa en Figura 1b y 2b. Una de las ventajas de los ajustes no lineales es la posibilidad de determinar varios parámetros a la vez, por ejemplo, el valor de coeficiente de difusión o el valor del potencial formal. Se comprobó la bondad de los ajustes utilizando el descriptor numérico “chi-cuadrada”, χ^2 , definido según la ecuación 6 (NIST & SEMATECH, n.d.). Este descriptor es la suma de los errores relativos en cada punto de la curva, cuanto mejor el modelo describe a los datos experimentales, menor será el valor de χ^2 . Con este descriptor y la suma de cuadrados se determina los mejores valores de ajuste cuando se determina más de un valor

$$\chi^2 = \sum_{m=1}^p \frac{(y_{exp} - y_{modelo})^2}{y_{modelo}} \quad (6)$$

Otro detalle para considerar con el valor de χ^2 es que el error en cada punto de la curva es relativo, lo cual puede llevar a subestimar los valores de este descriptor. Para garantizar la bondad del ajuste también se debe considerar el valor de la suma de los cuadrados de los errores, residuales (Eaton, 1990) dada en la ecuación 5.

Para enfatizar se muestra el siguiente ejemplo: Para un punto en una curva, el valor experimental es 1500 y el valor modelado es 1800 unidades arbitrarias, para ese punto se calcula el error relativo de 50,

$$\frac{(y_{exp} - y_{modelo})^2}{y_{modelo}}$$

mientras que el valor del cuadrado del residual es de 90000

$$(y_{exp} - y_{modelo})^2$$

Es muy importante considerar que el modelo matemático empleado para el modelo tiene que describir adecuadamente de los datos experimentales y quizá por ese motivo los ajustes no lineales no son muy comunes, puesto que, no siempre se pueden tener ecuaciones que describan adecuadamente un fenómeno físico-químico. Mencionando un ejemplo, la ecuación 1 describe la respuesta de corriente cuando se aplica un barrido de potencial a un UME, pero solamente es válida para sistemas redox cuasirreversibles (Zoski, 2006), para sistemas nernstianos o irreversibles sede deben emplear otras ecuaciones (Bard & Faulkner, 2001). El valor de k^0 0,029 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ determinado en este trabajo, es cercano al valor reportado en la literatura de 0,028 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Daum & Enke, 1969), mostrando la utilidad y

aplicabilidad de este método para docencia e investigación.

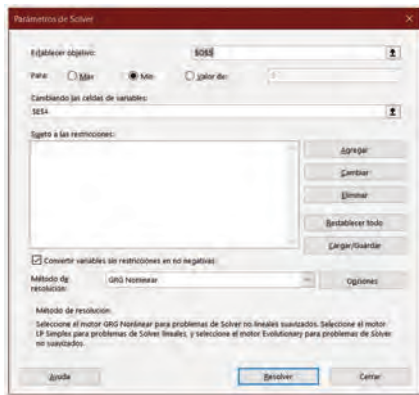


Figura 4. Interfaz del programa Solver

Respecto de las desventajas de los ajustes no lineales hay que resaltar el hecho de que, independientemente del algoritmo de ajuste, los valores óptimos encontrados pueden ser locales. Otro punto para considerar, respecto del uso de ajustes no lineales, es la validación de los datos obtenidos puesto que el análisis permite determinar varios parámetros con un solo ajuste, los valores óptimos deben ser coherentes y validarse basándose en la bibliografía o la experticia del usuario. Un conjunto de valores “absurdos” puede resultar en un aparente buen ajuste, por ejemplo, longitudes o tiempos

negativos, valores extremadamente pequeños o grandes respecto de la realidad, como por ejemplo áreas de metros cuadrados. Como se observa en la Figura 4, el programa Solver cuenta con una sección donde se acotan los valores utilizados por el programa, evitando de este modo la obtención de valores absurdos.

En la Figura 2b se presenta el ajuste de una cronoamperometría, donde se determinó un área de $0,0353 \text{ cm}^2$, indicando que el electrodo usado posee un factor de rugosidad de 1,12 que es un valor aceptable (Hoogvliet et al., 2000), considerando el pretratamiento potenciodinámico que recibió el electrodo antes de realizar la medida transitoria.

Otra ventaja de programar simulaciones electroquímicas en una hoja de cálculo, (J. H. Brown, 2015) es que el usuario puede modificar valores de las variables independientes del sistema en estudio y observar cómo dicho parámetro afecta a la señal de respuesta. Esta característica es muy útil en la práctica docente puesto que no siempre es fácil tener una serie de experimentos donde se aprecie la influencia de una variable, de modo que la simu-

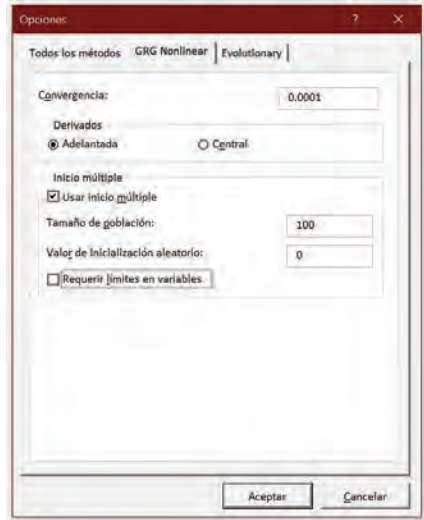


Figura 5. Opciones en los métodos de solución del programa Solver

lación se presenta como una alternativa económica para entender sistemas electroquímicos en situaciones donde es complicado acceder a datos experimentales.

CONCLUSIÓN

Usando ajustes no lineales en una hoja de Excel y cronoamperometría se determinó que el valor del área de un electrodo policristalino de oro es de 0,353 cm², aplicando un análisis de datos similar y utilizando voltam-

perometría cíclica con ultramicroelectrodo de platino para la especie hexacianoferrato(III) se midió un valor de la constante heterogénea de transferencia electrónica estándar, k^0 , de 0,029 cm . La obtención de estos parámetros electroquímicos se

realizó con complemento Solver.

LISTA DE REFERENCIAS

- Alfaro, M., & Alfaro, I. (2018). Uso de la función Solver de Excel para el cálculo de la velocidad de corrosión de acero al carbono en una solución de NaCl al 3,5 % saturada de oxígeno, O₂ Un tutorial práctico. *Educación Química*, 29(2), 17. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2018.1.63703>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. (2001). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* (2nd ed.). Jhon Willey & Sons, Inc.
- Brown, A. M. (2001). A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 65(3), 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0169-2607\(00\)00124-3](https://doi.org/10.1016/S0169-2607(00)00124-3)
- Brown, J. H. (2015). Development and Use of a Cyclic Voltammetry Simulator To Introduce Undergraduate Students to Electrochemical Simulations. *Journal of Chemical Education*, 92(9), 1490–1496. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00225>
- Cevallos-Morillo, C. (2013). *Caracterización de electrodos modificados mediante mi-*

- croscopía electroquímica de barrido (SECM)* [Universidad Nacional Autónoma de México]. http://oreon.dgbiblio.unam.mx/F/7MX3VDYLI4AVY2N5L4P9LF1YTFLKD3KGYU8CG7A235KL84L8A-28404?func=full-set-set&set_number=006624&set_entry=000002&format=999
- Daum, P. H., & Enke, C. G. (1969). Electrochemical Kinetics of the Ferri—Ferrocyanoide Couple on Platinum. *Analytical Chemistry*, 41(4), 653–656. <https://doi.org/10.1021/ac60273a007>
- De Levie, R. (2004). *How to Use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis*. Cambridge University Press.
- Eaton, D. F. (1990). Recommended methods for fluorescence decay analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 62(8), 1631–1648. https://doi.org/10.1351/pac199062_081631
- Espenson, J. H. (1995). *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms* (second). McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry.
- Hoogvliet, J. C., Dijkma, M., Kamp, B., & Van Bennekom, W. P. (2000). Electrochemical pretreatment of polycrystalline gold electrodes to produce a reproducible surface roughness for self-assembly: A study in phosphate buffer pH 7.4. *Analytical Chemistry*, 72(9), 2016–2021. <https://doi.org/10.1021/ac991215y>
- Lasdon, L. S., Fox, R. L., & Ratner, M. W. (1974). Nonlinear optimization using the generalized reduced gradient method. *RAIRO - Operations Research - Recherche Opérationnelle*, 8(V3), 73–103. www.numdam.org/item/RO_1974__8_3_73_0/
- Microsoft. (n.d.). *Define and solve a problem by using Solver*. <https://support.microsoft.com/en-us/office/define-and-solve-a-problem-by-using-solver-5d1a388f-079d-43ac-a7eb-f63e45925040>
- Miller, J., & Miller, J. (2002). Métodos de Calibración en Análisis Instrumental: Regresión y Correlación. In *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* (pp. 120–134).
- NIST, & SEMATECH. (n.d.). Chi-Square Goodness of Fit Test. In *e-Handbook of Statistics*

tical Methods. <https://doi.org/10.18434/M32189>

Oldham, K. B., & Zoski, C. G. (1988). Comparison of voltammetric steady states at hemispherical and disc microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 256(1), 11–19. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)85002-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85002-2)

Zoski, C. (2006). *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Science.