

VOLTAMETRIA CICLICA:
LA ESPECTROSCOPIA ELECTROQUIMICA
PARTE I

Elena Flores B.*

INTRODUCCION

La voltametría cíclica (CV) es quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas de allí que su uso se ha extendido en diferentes campos, actualmente se utiliza para investigaciones en química inorgánica, orgánica, bioquímica, entre otros.

Este método también es conocido como “espectroscopía electroquímica” debido a que los voltamogramas que se obtienen son característicos y dan información inequívoca de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas redox.

Actualmente en el laboratorio de voltametría cíclica de la PUCP se efectúan estudios del comportamiento redox de compuestos organometálicos.

En el presente artículo se hará una presentación de los fundamentos de esta técnica y de la información que se obtiene a partir de ella. En la parte II, se presenta un estudio realizado en los laboratorios de la PUCP usando ciclovoltametría.

* Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias, Sección Química.

TECNICA

Mediante la voltametría cíclica podemos tener información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones.

También se puede estudiar el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, y el mecanismo de la reacción, etc.

El equipo usado en ésta técnica se compone de:

a. *Celda de trabajo*

La mayoría de los equipos usan una celda con tres electrodos: el de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo o electrodo auxiliar; éste sistema permite minimizar errores de voltaje debido a caídas óhmicas a través de la solución.

La celda presenta cinco orificios, tres de ellos para colocar los electrodos, uno por donde se puede introducir gas inerte si se requiere y el otro por donde se coloca el electrólito y la muestra que se va a analizar (Fig. 1).

b. *Electrodos*

En voltametría cíclica se usan tres electrodos como ya se mencionó anteriormente:

- el de trabajo: que es donde tiene lugar las reacciones de interés y está construido de un material inerte, generalmente de platino, aunque también se puede utilizar de oro o carbón vitrificado.
- el de referencia: que tiene un potencial conocido, los más usados son el de calomel saturado (SCE) ó de Ag/AgCl.
- el auxiliar o contraelectrodo: que generalmente es de platino u otro material inerte.

El potencial del electrodo de trabajo es medido versus el electrodo de referencia.

La corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

c. *Potenciostato*

Los terminales de los tres electrodos utilizados son conectados a un potenciostato que es un instrumento que controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante.

La figura 2 de la siguiente página muestra el esquema del equipo usado.

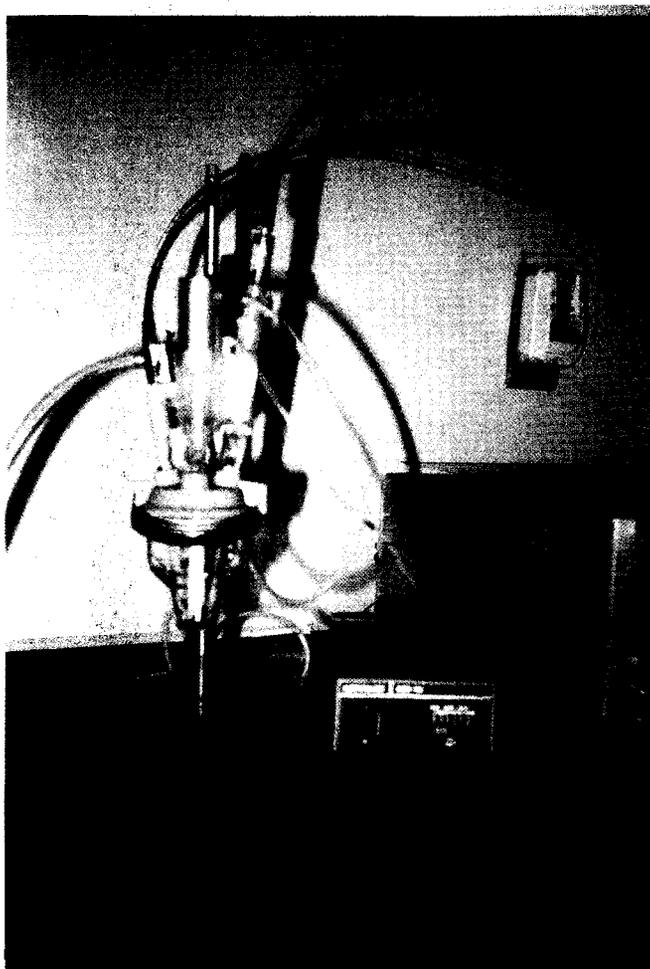


Fig. 1 Celda de trabajo

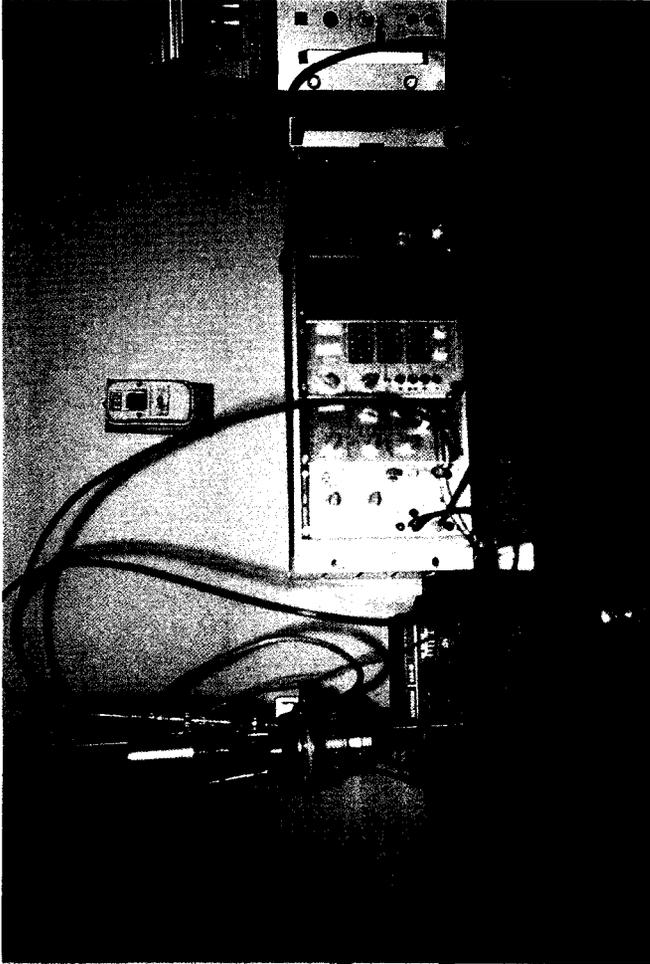


Fig. 2 Equipo usado en voltametría cíclica

El potenciostato aplica una rampa lineal de potencial al electrodo de trabajo gradualmente y luego invierte el sentido retornando a su posición inicial. La forma de la señal se muestra en la figura 3.

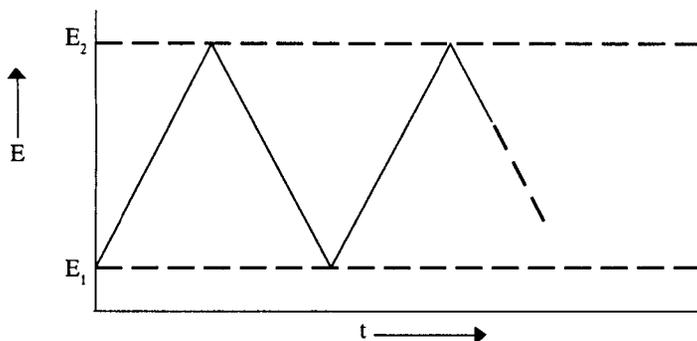


Fig. 3 Forma de la señal utilizada en voltametría cíclica

Durante el barrido, el potenciostato mide la corriente resultante del potencial aplicado.

d. *Electrólito*

Es una solución que se añade para evitar corrientes de migración debido al movimiento de las partículas cargadas en el campo eléctrico, y asegurar la conductividad.

Los electrólitos más usados en electroquímica son las sales de tetraalquilamonios debido a su conveniente solubilidad en solventes orgánicos, para soluciones acuosas hay mayor variedad de soluciones usadas, por ejemplo soluciones tampón obtenidas a partir de un ácido débil y su base conjugada (fosfato, borato, acetato) que nos permitan tener un pH fijo.

VOLTAMOGRAMAS

Todos los datos obtenidos se reúnen en los llamados voltamogramas que son gráficos que muestran la variación de la corriente versus el voltaje aplicado, figura 4.

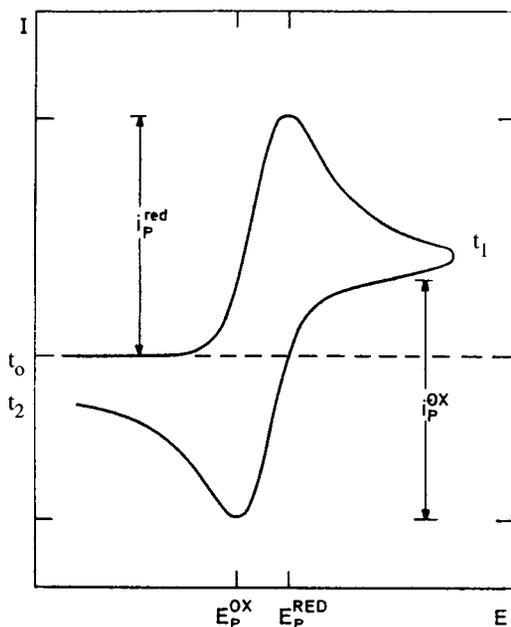


Fig. 4 Voltamograma cíclico.

La parte inicial de la curva de corriente –potencial muestra una onda catódica a medida que la corriente crece y llega hasta un punto máximo llamado E_{pC} (potencial de pico catódico ó E_p^{RED}), en donde la corriente disminuye a medida que el potencial sigue creciendo.

Esto se debe a que la especie electroactiva se va agotando en la vecindad de la superficie del electrodo.

En la curva superior, cuando se llega al potencial máximo alcanzado (t_1) la corriente catódica ha disminuído hasta un valor muy pequeño.

Después de t_1 , el sentido del barrido de potencial se invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el potencial es suficientemente negativo para que la sustancia siga reduciéndose.

Cuando el potencial se vuelve menos negativo, la sustancia reducida presente en la capa que rodea la superficie del electrodo empieza a oxidarse hasta un punto llamado E_{pA} (potencial de pico anódico ó E_p^{OX}) dando como resultado una onda anódica.

A medida que la especie reducida se consume, la corriente anódica regresa hacia el valor inicial.

Obtenido el voltamograma respectivo es necesario determinar algunos parámetros importantes.

Por ejemplo, para identificar si una reacción es reversible o no, se deben medir los valores de I_{pc} (corriente de pico catódico ó i_p^{RED}) e I_{pa} (corriente del pico anódico ó i_p^{OX}) del voltamograma y si éstos son iguales estamos frente a una reacción reversible.

Sin embargo, muchos son los factores que debemos tener en cuenta ya que podrían alterar la forma de los voltamogramas llevándonos a conclusiones equivocadas. Mencionaremos algunos:

Se debe tener mucho cuidado en la preparación de la muestra y de la solución electrolítica ya que cualquier impureza puede perjudicar la calidad de los voltamogramas.

Además si la muestra no es estable y se oxida fácilmente es preferible usar atmósfera inerte.

Si la muestra es soluble en solventes apróticos también se debe tener cuidado en la purificación de éste.

Si se cambia la velocidad de barrido se puede alterar el gráfico.

Un cambio de electrólito o de concentración de la muestra afecta los resultados de los experimentos.

Un cambio de pH puede alterar los voltamogramas si en la reacción redox se intercambian protones además de electrones.

En resumen se debe usar condiciones experimentales adecuadas para obtener resultados coherentes.

Si en el estudio se requiere conocer el número de electrones transferidos en la reacción y se asume que ésta es reversible entonces se puede calcular el número mediante la siguiente ecuación:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2,22 RT}{n} = \frac{57,0}{n} \text{ (mV)}$$

donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales a los cuales se observan las corrientes de pico anódico y catódico y n es el número de electrones implicados en la reacción.

Otro dato importante que se menciona mayormente en la bibliografía es el valor del potencial de media onda $E_{1/2}$ que es característico de cada sustancia y se obtiene de la semisuma de los valores de E_{pa} y E_{pc} .

En muchas investigaciones se requiere saber si existen cambios químicos conforme transcurre el tiempo, esto se logra corriendo varios ciclos, de esta manera se puede detectar si se llevan a cabo reacciones posteriores.

De todo lo expuesto, se verifica la gran versatilidad que posee la voltametría cíclica.

BIBLIOGRAFIA

1. Bern, S.(1985) *Analytical Chemistry*. **57**, 1390-1397.
2. Keith, B., Oldham, C. Zosqui, G. (1983) *Analytical Chemistry*. **55**, 1990-1992.
3. Kissinger, P.; Heineman, W. (1983) *Journal of Chemical Education*. **60**, 702-706.
4. Harris, D. (1992) **Análisis Químico Cuantitativo**. Ed. Iberoamérica, España. pp 451-459, 475-478.
5. Heinze, J.(1984) *Angew. Chem.* **23**, 831-918.
6. Costa, J. (1981). **Fundamentos de Electrodoica**, Editorial Alhambra S.A. España, pp 201-209.
7. Bard, A., Faulkner L. (1980). **Electrochemistry Methods Fundamentals and Application**, John William & Sons. London, pp 341- 345.