

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



ESTUDIO ELECTROCINÉTICO DEL ÁCIDO SALICÍLICO

***Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Víctor Fernández
Álvarez, para optar al título de
Licenciado en Química.***

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio electrocinético del ácido salicílico empleando las técnicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal normal e hidrodinámica, cronocoulombimetría, cronoamperometría y cronopotenciometría. Obteniendo como resultados que el compuesto presenta un comportamiento electroquímico lento, característica de un sistema cuasi-reversible, correspondiente a la reducción del grupo carboxílico mediante un mecanismo de reacción eC, y presentando un cambio de mecanismo de transferencia a difusión a partir de 100 mV/s. Los parámetros electroquímicos determinados se presentan a continuación.

Parámetro	Valor
k_o máxima (Pt) (1/s)	0,014
k_o altas v.de barrido (Pt) (1/s)	0,005
Λ (Pt)	4,2 a 0,9
α_{red} (Pt)	0,59
α_{ox} (Pt)	0,39
D_{red} (KCl 0,5 M)(cm ² /s)	$6,98 \times 10^{-6}$
D_{red} (DMFA) (LiClO ₄ 0,5 M) (cm ² /s)	$2,15 \times 10^{-5}$
n	1
I_o (A)	$2,73 \times 10^{-6}$

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades de la electroquímica.....	2
1.1.1. Procesos electródicos	2
1.1.2. Procesos farádicos y no farádicos.....	4
1.1.3. Doble capa eléctrica	5
1.1.4. Métodos de transporte	12
1.1.5. Métodos electroquímicos	14
1.1.6. Celdas electroquímicas.....	34
1.1.7. Electroodos	39
1.2. Electroquímica del ácido salicílico	46
1.2.1. Generalidades del ácido salicílico	46
1.2.2. Propiedades electroquímicas del ácido salicílico	48
2. OBJETIVOS.....	55
2.1. Objetivo general.....	56
2.2. Objetivos específicos	56
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	57
3.1. Reactivos	58
3.2. Materiales y Equipos	58
3.3. Medidas de la fuerza electromotriz <i>fem</i> (H) empleadas en el estudio del sistema H ⁺ -ácido salicílico.....	59
3.4. Estudio voltamperométrico del ácido salicílico.....	61
3.4.1. Celda de trabajo.....	61
3.4.2. Preparación de las disoluciones de ácido salicílico y condiciones de trabajo empleadas en el estudio con el microelectrodo de platino	62
3.4.3. Estudio voltamperométrico usando un electrodo de carbón vítreo.....	64
3.5. Estudio electroquímico empleando las técnicas de electrólisis, cronocoulombimetría, cronopotenciometría y cronoamperometría	65

3.5.1.	Electrólisis.....	65
3.5.2.	Cronocoulombimetría empleando una lámina de Pt de área 1cm ²	67
3.5.3.	Cronopotenciometría empleando un microelectrodo de platino	67
3.5.4.	Cronoamperometría empleando un microelectrodo de platino	69
3.6.	Estudio electroquímico del ácido salicílico empleando voltamperometría lineal hidrodinámica.	69
3.7.	Estudio voltamperométrico empleando el electrodo rotatorio a una disolución de ácido salicílico en <i>N,N</i>-dimetilformamida en LiClO₄	71
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
4.1.	Estudio electroquímico del ácido salicílico empleando medidas de fem	73
4.2.	Estudio voltamperométrico utilizando el microelectrodo de platino	76
4.2.1.	Estudio de las disoluciones de ácido salicílico sin modificación del pH, utilizando el microelectrodo de platino	76
4.2.2.	Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 1,2, utilizando el microelectrodo de platino	81
4.2.3.	Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 7,9, utilizando el microelectrodo de platino	88
4.3.	Estudio voltamperométrico empleando el electrodo de carbón vítreo	89
4.3.1.	Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 3,7 empleando el electrodo de carbón vítreo	90
4.3.2.	Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 1,2 empleando el electrodo de carbón vítreo	92
4.3.3.	Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 7,9 empleando el electrodo de carbón vítreo	96
4.4.	Estudio del número de electrones transferidos en la reacción	99
4.4.1.	Electrólisis completa.....	99
4.4.2.	Cronopotenciometría	101
4.4.3.	Medidas UV-Visible de las disoluciones en los experimentos cronopotenciométricos.....	105
4.5.	Determinación del coeficiente de transferencia de carga α	107
4.6.	Determinación del coeficiente de difusión	109

4.6.1.	Uso de la cronoamperometría para determinar el coeficiente de difusión	109
4.6.2.	Uso de voltamperometría lineal hidrodinámica para determinar el D	113
4.6.3.	Voltamperometría lineal hidrodinámica, empleando una disolución de ácido salicílico en N,N-dimetilformamida	116
4.7.	Determinación de la constante cinética de transferencia electrónica	123
5.	CONCLUSIONES	127
	APÉNDICE	130
6.	BIBLIOGRAFÍA	132

1. Introducción

1.1. Generalidades de la electroquímica

Electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química.¹ En otras palabras, las reacciones químicas que se dan en la interfaz de un conductor eléctrico (llamado electrodo, que puede ser un metal o un semiconductor) y un conductor iónico (el electrolito) pudiendo ser una disolución y en algunos casos especiales, un sólido.²

En general, la electroquímica se encarga de estudiar las situaciones donde se dan reacciones de oxidación y reducción encontrándose separadas, físicamente o temporalmente, se encuentran en un entorno conectado a un circuito eléctrico.

En los procesos electroquímicos se producen reacciones de transferencia de electrones denominadas de óxido-reducción, en donde hay un intercambio de electrones en la interfaz electrodo-disolución.^{3,4}

1.1.1. Procesos electródicos

Un proceso electródico son todos aquellos fenómenos asociados a la transferencia de carga a través de una interfaz producida por el contacto entre un electrodo y un electrolito.⁵

Existen dos tipos de procesos electroquímicos, uno de éstos es la ganancia de electrones por parte de una especie electroactiva, el cual es llamado reducción. Ésta ocurre en el cátodo y para que se lleve a cabo, el electrón proveniente del electrodo

tiene que estar en un nivel energético superior al del orbital vacante de la especie que lo va a aceptar, como se muestra en la **figura 1.1**.

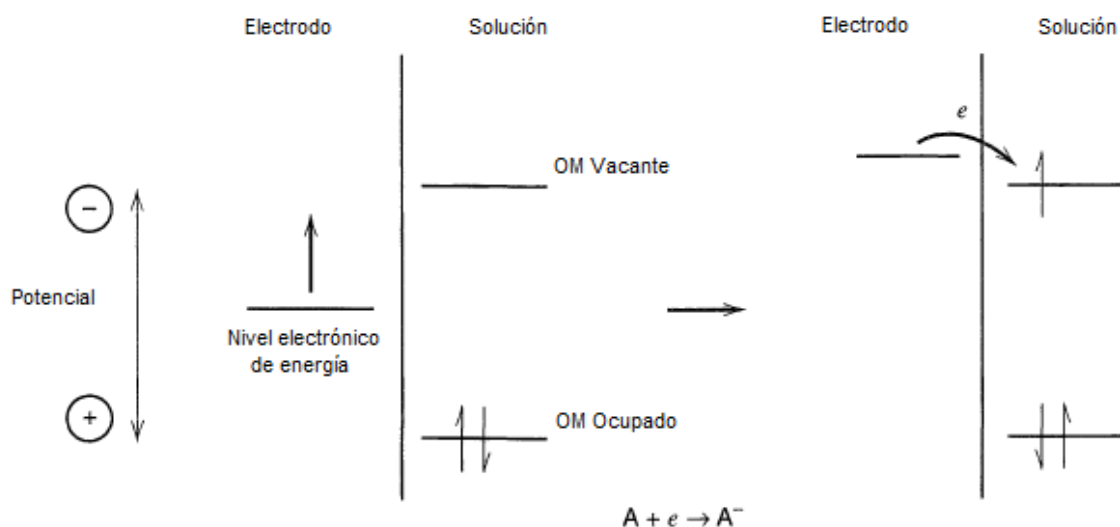


Figura 1.1. Proceso de reducción para un electrodo y una solución.⁶

El proceso contrario mediante el cual la especie electroactiva cede un electrón al electrodo se denomina oxidación, **figura 1.2**. Ésta se lleva a cabo en el ánodo y para que ocurra, el electrón que va a dejar la especie electroactiva ha de estar en un nivel energético más alto que el orbital de la especie electródica.⁶

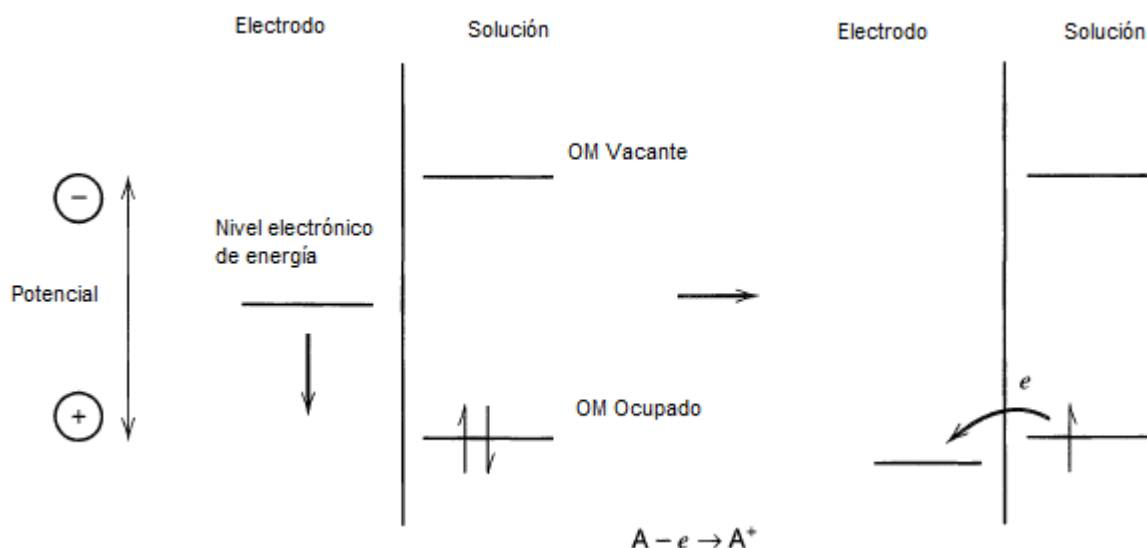


Figura 1.2. Proceso de oxidación para una interfaz electrodo entre electrodo y electrolito.⁶

1.1.2. Procesos farádicos y no farádicos

Cuando las condiciones cinéticas y termodinámicas son favorables para la transferencia de electrones entre un electrodo y una solución, se produce una transferencia de carga en la interfaz, originando una corriente que se rige por las leyes de Faraday, que establecen que “la cantidad de reacción química que ocurre en cada electrodo es proporcional a la cantidad de corriente que se registra, y si dicha corriente es constante, la cantidad de sustancia que ha reaccionado en cada electrodo es proporcional a su equivalente electroquímico”. Por lo tanto un proceso es farádico cuando hay transferencia de electrones entre el electrodo y la solución. Los electrodos donde estos procesos tienen lugar se llaman electrodos de transferencia de carga.⁵

La transferencia de carga generalmente está sujeta a condiciones termodinámicas y cinéticas así como a un rango de potencial definido. Cuando estas condiciones no son favorables no hay transferencia, sin embargo pueden ocurrir procesos de adsorción o desorción los cuales cambian la composición de la interfaz, así como de la solución y una corriente momentánea que cae a cero con el tiempo. Este movimiento de partículas crea un exceso o un defecto de carga sobre la superficie del electrodo, generando así una corriente sin que ocurra transferencia de electrones proveniente de la solución.¹ Los procesos no farádicos son aquellos en los que la estructura electrodo-solución varía con la composición de la solución y con el potencial.^{1,6}

1.1.3. Doble capa eléctrica

La doble capa eléctrica describe la variación del potencial eléctrico próximo a una superficie. La doble capa es un término que describe el arreglo que presentan los iones y las moléculas de solvente en solución al aproximarse a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, de tal forma que se presentan dos capas con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular. Adquiere gran importancia en el comportamiento de los coloides y otras superficies en contacto con solventes. Uno de los principales efectos de la existencia de la doble capa en la interfaz electrodo-solución es la acumulación de carga o capacitancia, superpuesta a una actividad farádica.⁶

La doble capa eléctrica o electroquímica también puede verse como el arreglo de partículas cargadas (o dipolos orientados) que existe en todo sistema electrodo-solución, **figura 1.3**. Esta región comprende la zona de la solución en la cual los iones se aproximan a la superficie del electrodo para compensar su carga. De este modo, los

iones negativos se aproximarán más al electrodo positivo y viceversa. Helmholtz propuso un modelo para la doble capa muy sencillo, el cual consistía en un condensador simple entre el electrodo y la solución con una distancia mínima entre ellos, siendo la variación de potencial lineal con respecto a la distancia al electrodo.^{5,6}

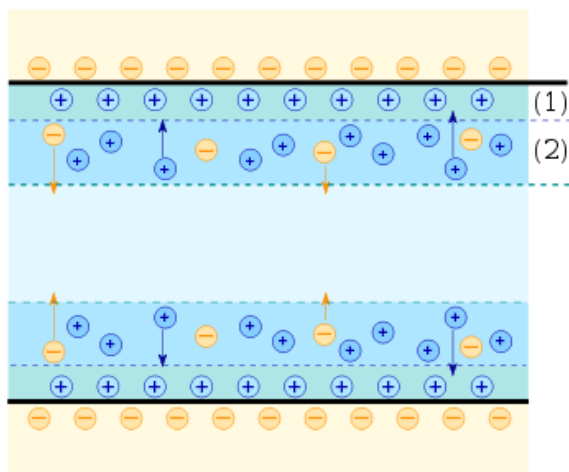
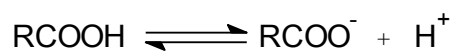


Figura 1.3. Estructura de la doble capa eléctrica.

Cuando un sólido o un líquido apolar está en contacto con una solución acuosa de electrólito, se puede decir en forma general que la superficie del sólido o la interfaz líquido-líquido presenta un exceso de carga por unidad de área. Un exceso equivalente pero de signo contrario está ubicado en la fase acuosa a proximidad de la interfaz. Ambas distribuciones de carga constituyen la llamada doble carga interfacial. La aparición de carga interfacial se debe a varios fenómenos.⁷

Ciertos líquidos apolares pueden contener sustancias susceptibles de ionizarse a la interfaz. Por ejemplo un aceite vegetal o un petróleo crudo contiene a menudo una cierta concentración de ácidos carboxílicos, los cuales pueden ionizarse (ecuación 1).⁷

[1]



El grupo carboxilato permanece en la superficie (en la capa fija) mientras que el protón pasa a la fase agua (en la capa difusa). La carga superficial puede también deberse a la adsorción en la interfaz de iones inicialmente presentes en la fase acuosa. Estos pueden ser iones de tipo surfactante, pero también aniones o cationes inorgánicos. La adsorción selectiva puede también provenir de la hidratación. Los iones más hidratados son más voluminosos y por lo tanto se mantienen en general más lejos de la interfaz. Generalmente los aniones se hidratan menos que los cationes, y como resultado tienden a adsorberse más. En presencia de una interfaz entre agua pura y un aceite muy poco polar, los pocos protones hidratados H_3O^+ tienen tendencia a alejarse más de la interfaz que los iones OH^- , ya que son más voluminosos, produciéndose un defecto de adsorción de carga positiva. En ambos casos anteriores la interfaz tendrá una carga superficial negativa.⁷

La presencia de ciertas moléculas dipolares pueden modificar el ambiente eléctrico cerca de la interfaz, y modificar la distribución iónica en la fase acuosa. La electrización puede también provenir de un fenómeno de fricción, particularmente en ausencia de ionización y de electrolitos. Este fenómeno depende de la agitación mecánica y de la agitación térmica.⁷

Se han propuesto varios modelos para la doble capa electroquímica, el modelo más simple fue el modelo de propuesto Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz. En este modelo se supuso que la interfaz poseía una estructura rígida de tipo condensador plano. La doble capa en una interfaz metal-disolución consiste, de acuerdo con este modelo, en un exceso o defecto de electrones en el metal y una cantidad equivalente de iones de carga opuesta a una distancia d que depende del radio iónico. Al lugar geométrico ocupado por los centros de los iones se le conoce como plano de Helmholtz. Este modelo presupone por tanto la existencia de dos capas rígidas, **figura 1.4.**

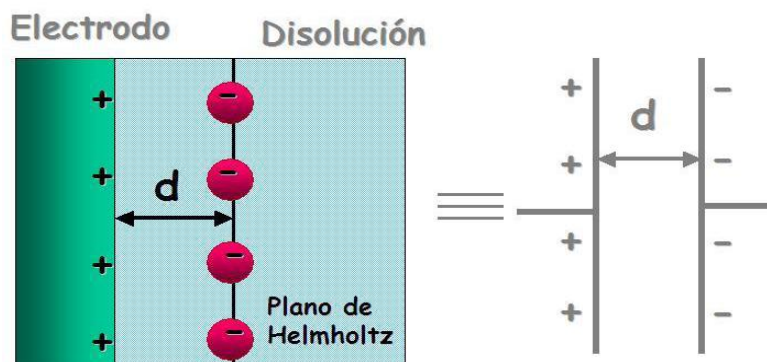


Figura 1.4. Modelo de Helmholtz (1879).⁸

De acuerdo a esta teoría la interfaz se considera similar a un condensador eléctrico, es decir dos placas paralelas cargadas y separadas una distancia d . De acuerdo a esta analogía se puede definir la capacidad por unidad de área de la doble capa eléctrica (ecuación 2) donde C es la constante dieléctrica del medio.

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad [2]$$

De acuerdo con esa ecuación la capacidad de la doble capa debería ser independiente del potencial. Sin embargo experimentalmente puede verificarse que no solo existe esa dependencia sino que también varía de acuerdo a la concentración iónica de la solución y a la naturaleza de sus componentes. Todo lo anterior indica que el modelo presenta inconsistencias con la realidad por lo que debe ser tenido en cuenta estos factores.

En la teoría anterior se considera entonces que al igual que en la superficie metálica (electrodo) la carga se ubica en la superficie, **figura 1.4**, del mismo modo se establece que el exceso de carga en la solución se ubica en una “capa” de solución. Sin embargo esta última suposición no es correcta puesto que existe una distribución de carga hacia el interior de la solución que debe ser tenido en cuenta. En la teoría de

Gouy-Chapman se define una capa difusa de iones hacia el interior de la misma. Gouy-Chapman, considera a los iones como cargas puntuales, eliminando la restricción de distancia y permitiendo a los iones acercarse hasta la superficie del electrodo.^{5,6} En esta interfaz la caída de potencial no es función lineal de la distancia. En el metal hay un plano de cargas del mismo signo, mientras que las de signo opuesto se distribuyen del lado de la solución a lo largo de una cierta distancia, **figura 1.5**.

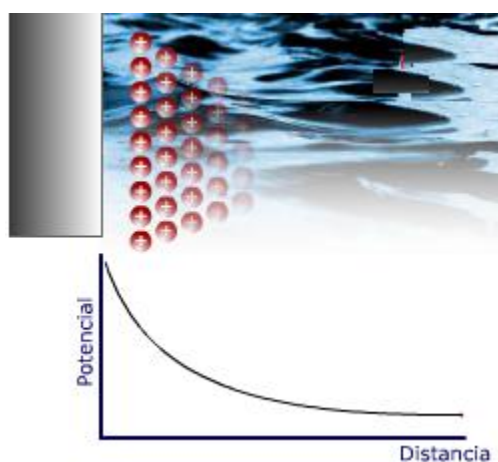


Figura 1.5. Modelo de Gouy-Chapman (1910 y 1913).⁸

Consideremos entonces que en el modelo de doble capa rígida sólo se consideran las fuerzas atractivas entre los iones de la disolución y las cargas del electrodo, originando una disposición rígida de las cargas, mientras que en el modelo de Gouy-Chapman se consideran también las fuerzas entre los iones de la disolución y la agitación térmica pero que tienden a romper el orden creado por la interacción con el electrodo. La disposición rígida de los iones en la disolución a una cierta distancia d del electrodo, se convierte ahora en una estructura difusa, de tal forma que el exceso de carga iónica de la disolución no se encuentra localizada en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo sino que se distribuye gradualmente desde dicha superficie

hasta el seno de la disolución. El modelo resultante se conoce también como de doble capa difusa y aparece representado esquemáticamente en la siguiente **figura 1.6**.⁸

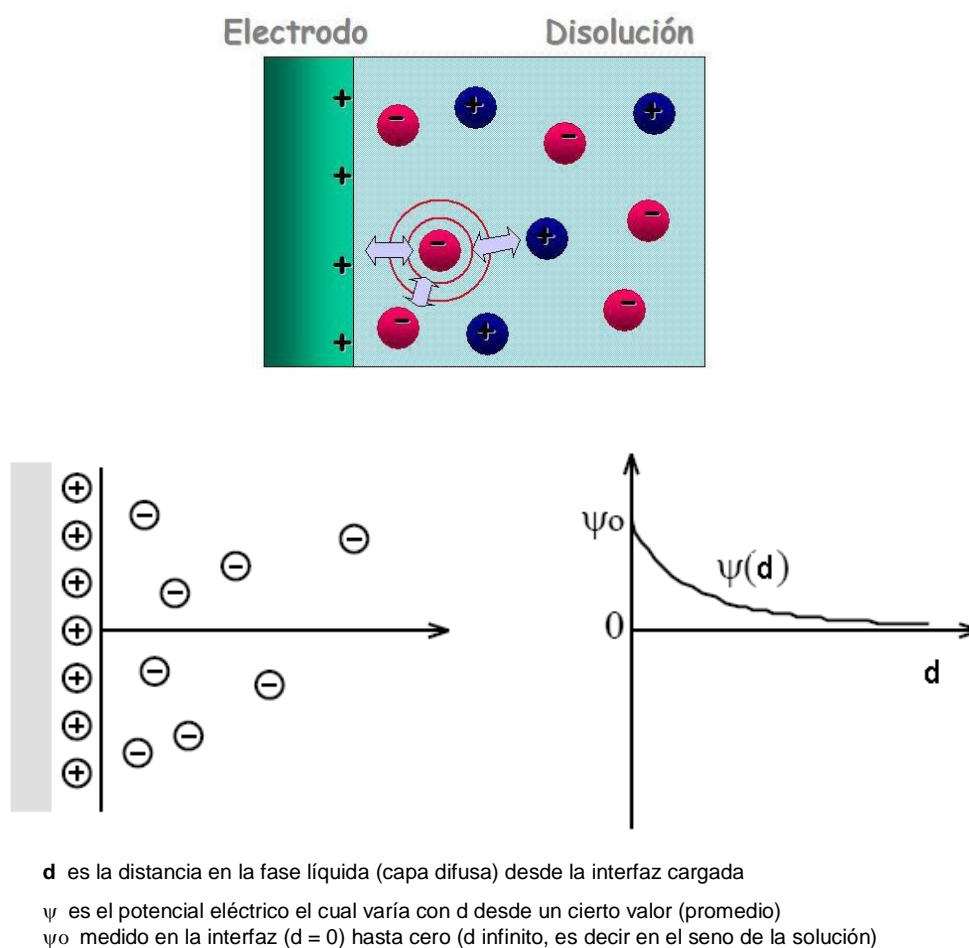


Figura 1.6. Modelo de Gouy-Chapman.

Una posibilidad de mejora muy evidente es considerar que los iones sólo pueden acercarse hasta una distancia d del electrodo, distancia que dependerá del tamaño iónico y las interacciones puestas en juego. A partir de esta distancia los iones se repartirían, este se conoce como modelo de Stern. En definitiva esta mejora consiste en

combinar una doble capa rígida con una doble capa difusa, tal y como se indica esquemáticamente en la **figura 1.7**.

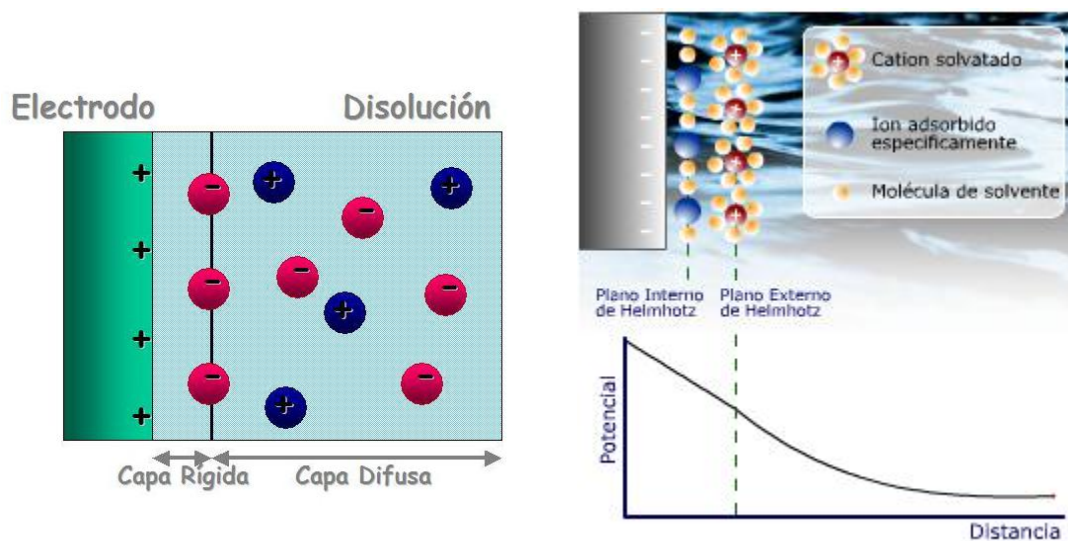


Figura 1.7. Modelo de Stern.⁷

El modelo de Stern introduce un plano de máxima aproximación al modelo de Gouy-Chapman eliminando la distancia cero, este plano está determinado por la esfera de hidratación de los iones. En consecuencia de esto la doble capa queda dividida en dos regiones, una compacta (capa de Helmholtz) que va desde el metal hasta el plano de máxima aproximación, y una difusa que va desde el plano hasta el seno de la solución.^{5,6}

El modelo de la doble capa electroquímica más completo y aceptado es el modelo de Bockris, Devanathan y Muller. El cual, a diferencia de los anteriores, considera la influencia del solvente en la ordenación de la interfaz. Este modelo toma

en cuenta el movimiento de los dipolos del solvente en la capa compacta de Grahame, haciendo que los cationes hidratados permanezcan fuera de la capa de dipolos del solvente orientado, mientras que los aniones adsorbidos pueden penetrar dicha capa de solvente. La **figura 1.8** muestra el modelo de Bockris, Devanathan y Muller en el cual se aprecia la presencia e influencia de los dipolos del solvente. ^{5,6}

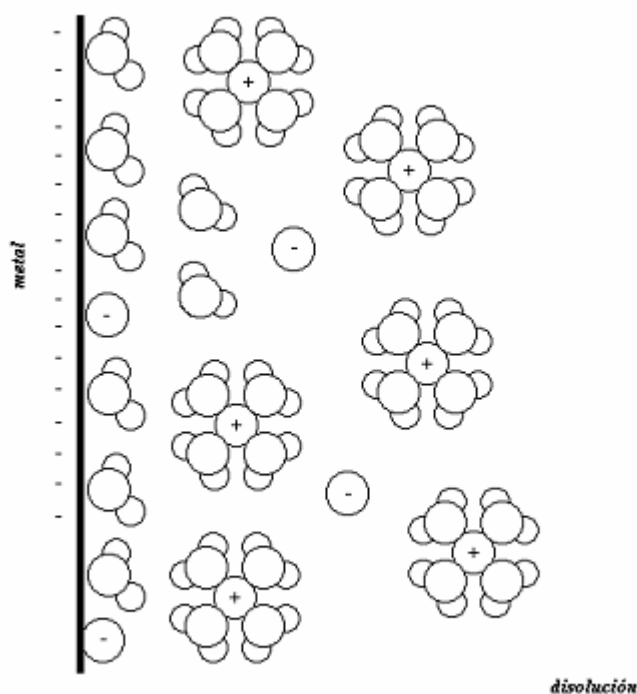


Figura 1.8. Modelo de Bockris, Devanathan y Muller. ^{5,6}

1.1.4. Métodos de transporte

La interfaz electrodo-electrolito es en realidad la interacción entre un conductor de electrones y uno de iones. Los cuales interactúan entre sí por medio de una reacción

electroquímica. La fase electrolítica consta de dos componentes, electrolito y solvente. Las partículas de soluto constituyen a menudo especies cargadas o iones. Los iones en el medio establecen diversas fuerzas de interacción de naturaleza química y física tanto entre sí como con el solvente. Estas interacciones se rigen por fuerzas electrostáticas y termoestadísticas.⁵ Producto de estas interacciones se obtienen tres tipos principales de transporte de materia en los procesos electroquímicos.

- **Difusión.** Es el movimiento espontáneo producto de un gradiente de concentración (de una concentración mayor a una menor) para así eliminar la diferencia de concentraciones en un mismo medio.⁵
- **Migración.** Es el movimiento de partículas cargadas a través de un campo eléctrico, los iones se dirigirán al electrodo de polaridad opuesta siguiendo la misma dirección de las líneas de campo, sin considerar los efectos de borde.⁵
- **Convección.** Se puede originar por movimientos físicos del sistema, originando un flujo de partículas, ya sea convección forzada (agitación del sistema, o movimiento en el electrodo) o convección natural (gradientes de concentración).⁵

Los tres tipos de transporte de masa en sistemas electroquímicos pueden ser representados en la **figura 1.9.**⁵

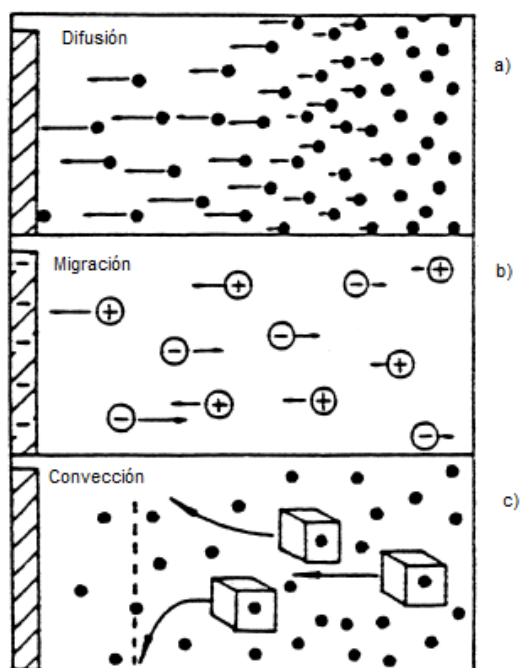


Figura 1.9. Representación esquemática de los modos de transporte.⁵

1.1.5. Métodos electroquímicos

Las técnicas electroanalíticas están referidas a la interacción existente entre la electricidad y la química, definiendo así parámetros como corriente, carga o potencial y su correlación con las diversas variables inherentes a la química. El uso y estudio de estos parámetros ha arrojado amplias aplicaciones para propósitos analíticos, incluyendo control ambiental, control de calidad industrial y análisis biomédico.^{3,4,6}

Se han propuesto una amplia variedad de métodos electroanalíticos. Estos métodos se dividen en los que tienen lugar en la interfaz y los que ocurren en el seno de la disolución, siendo los primeros los que tienen mayor aplicación, **figura 1.10.**⁹

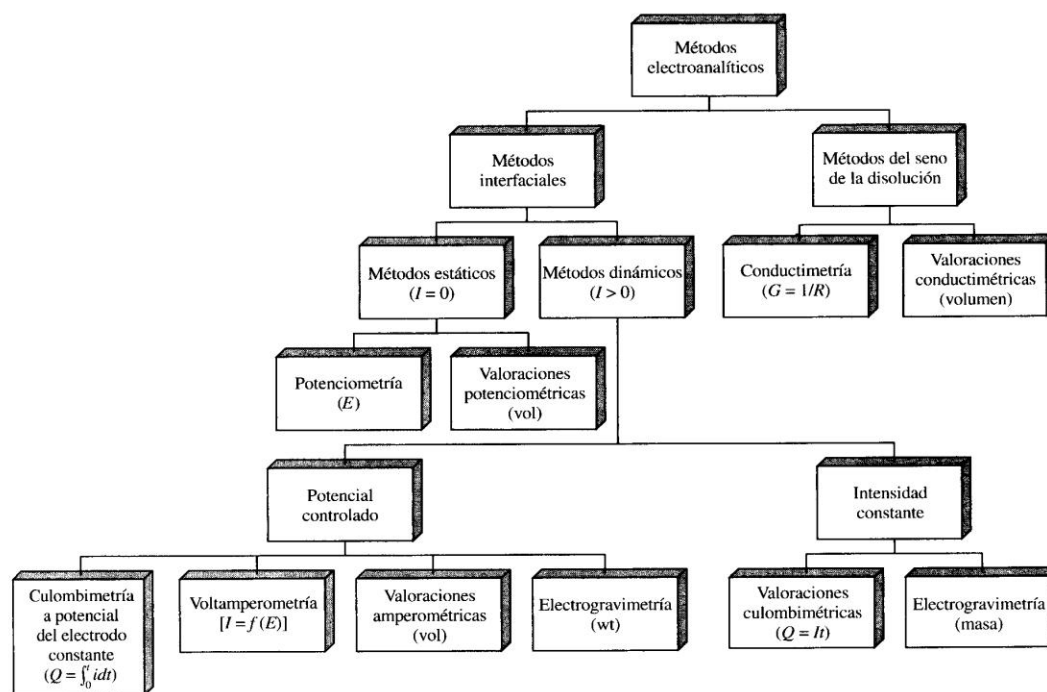


Figura 1.10. Resumen de los métodos electroanalíticos comunes. El parámetro medido entre paréntesis, E = potencial, R = resistencia, C = conductancia, Q = cantidad de electricidad, t = tiempo, vol = volumen de disolución patrón, wt = peso de una especie electrodepositada.⁵

Los métodos que tienen lugar en la interfaz se pueden dividir en dos grandes categorías, estáticos y dinámicos, en función de cómo operan las celdas electroquímicas, en ausencia o presencia de corriente. Los métodos estáticos, que implican medidas potenciométricas y tienen una gran importancia debido a su velocidad y selectividad. Los métodos dinámicos, en los que la corriente en las celdas electroquímicas juega un papel importante, son de varios tipos. En los métodos de potencial controlado, se controla el potencial de la celda mientras se lleva a cabo la medida de otras variables. Generalmente, estos métodos son sensibles y tienen unos intervalos dinámicos relativamente amplios (normalmente de 10^{-3} a 10^{-8} M). Además, muchos de estos procedimientos se pueden llevar a cabo con volúmenes de microlitros

o incluso nanolitros de muestra. Incluso se pueden alcanzar límites de detección del orden de picomoles. En los métodos dinámicos a intensidad de corriente constante, la intensidad de corriente en la celda se mantiene constante mientras se recogen los datos.¹⁰

Métodos estáticos.⁹ Los métodos potenciométricos se apoyan en la señal que genera la energía libre contenida en el sistema para determinar los analitos de interés. En este caso la “intensidad de la corriente” es igual a cero y se clasifican en:

- ▶ potencimetría: el parámetro medido es el potencial
- ▶ valoraciones potenciométricas: el parámetro medido es el volumen de disolución estándar y la variación del potencial generado

Métodos dinámicos.⁹ Donde La intensidad de corriente es mayor que cero. Entre ellos tenemos:

- *Potencial controlado.*
- *Coulombimetría* a potencial del electrodo constante. Se mide la cantidad de carga.
- *Voltamperometría.* Se mide la intensidad de carga en función del potencial.
- *Valoraciones amperométricas.* Se mide el volumen de la disolución estándar y la variación del potencial.
- *Electrogravimetría.* Se mide el peso de las especies electrodepositadas.
- *Valoraciones coulombimétricas.* Se mide la cantidad de carga está medida en función de la intensidad de corriente durante un tiempo determinado.

En este trabajo se emplearan métodos dinámicos, como coulombimetría y voltamperometría entre otros, para determinar las propiedades electroquímicas y cinéticas del ácido salicílico.

1.1.5.1. Cronocoulombimetría

Es el nombre dado a un grupo de técnicas químicas de electroanálisis que determinan la cantidad de materia transformada en una reacción de electrólisis por medida de la cantidad de electricidad (en coulombs) producida o consumida en función del tiempo.⁹

Las técnicas coulombimétricas son tan precisas como las otras técnicas analíticas usadas para llevar a cabo análisis similares, pero son usualmente más rápidas o más convenientes. A pesar de que las técnicas coulométricas no miden directamente la cantidad de materia transformada durante la reacción redox, es importante que esta mantenga una relación estequiométrica conocida; así cada electrón introducido o retirado de la celda electroquímica, debe corresponder a una cantidad determinada de moléculas en la reacción.⁹

Los métodos coulombimétricos se clasifican en: coulombimetría a potencial constante (potenciostática), coulombimetría a intensidad constante (amperostáticos) y electrogravimetría.

La coulombimetría potenciostática requiere mantener constante el potencial electroquímico en el electrodo de trabajo, lo cual resulta en un decaimiento exponencial

de la corriente conforme va transcurriendo la reacción, esto se debe a que el potencial en el electrodo de trabajo no es el de la celda completa, sino que está dado por la ecuación de Nernst (ecuación 3).^{3,9}

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]} \quad [3]$$

Donde R es la constante de los gases, n es el número estequiométrico de electrones, F es la constante de Faraday y E_0 es el potencial estándar de la celda; a través de esta relación se explica el decaimiento exponencial de la corriente en sistema a potencial constante. Manteniendo el potencial constante en el electrodo de trabajo permite al analito reaccionar sin la intervención de los otros componentes de la muestra.

La coulombimetría amperostática utiliza una intensidad de corriente, que se mantiene hasta que un indicador señala la finalización de la reacción analítica. La cantidad de electricidad necesaria para alcanzar el punto final se calcula entonces a partir de la intensidad de corriente y del tiempo que ésta circula. Este último método ha encontrado aplicaciones comunes como son las valoraciones coulombimétricas.⁹

1.1.5.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría consiste en aplicar un salto de potencial al electrodo de trabajo desde un valor al cual no hay reacción de transferencia, a un potencial al cual la concentración de la especie electroactiva sea efectivamente cero (**figura 1.11.a**) Para

este estudio se utiliza un electrodo estacionario y una solución no agitada, y se monitorea la corriente resultante en función del tiempo transcurrido.⁵

Como el transporte de masa durante el estudio ocurre solo por difusión, el diagrama corriente-tiempo refleja el cambio en el gradiente de concentración en la cercanía a la superficie del electrodo (**figura 1.11.b**). De acuerdo con esto, la corriente decrece con el tiempo (**figura 1.11.c**) siguiendo la ecuación de Cottrell (ecuación 4).⁵

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad [4]$$

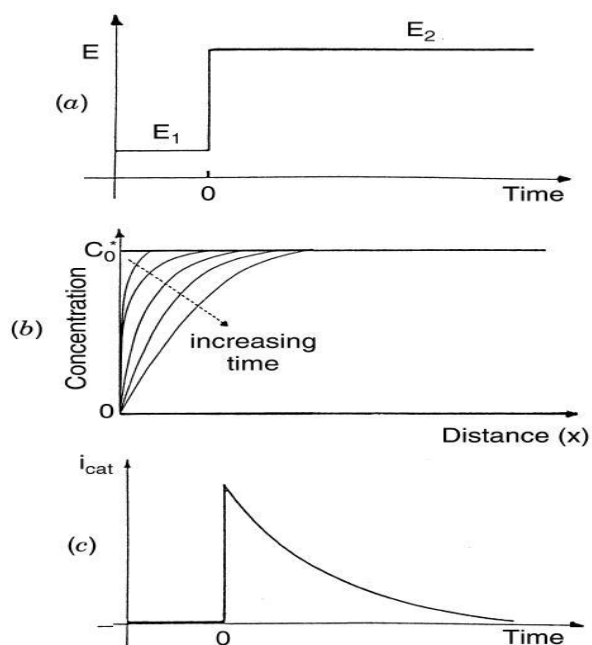


Figura 1.11. Experimento cronoamperométrico (a) onda de potencial-tiempo; (b) cambio de los perfiles de concentración con el tiempo; (c) la respuesta resultante de corriente vs tiempo.⁵

1.1.5.3. Voltamperometría cíclica

Esta constituye la técnica más utilizada para obtener información cualitativa acerca de las reacciones electroquímicas. La gran utilidad de la voltamperometría yace en su habilidad de dar información rápida sobre la termodinámica de los procesos redox, de la cinética de las reacciones de transferencia de electrones y de las reacciones químicas asociadas a los procesos de adsorción.⁵

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador, o de trabajo. Generalmente, con el objeto de aumentar la polarización los electrodos de trabajo en voltamperometría son microelectrodos que tienen áreas superficiales como máximo unos pocos milímetros cuadrados.⁹

Esta técnica consiste en medir la variación lineal de un potencial en el tiempo, en un electrodo de trabajo, **figura 1.12**. El barrido se realiza a partir de un potencial E_1 hasta un potencial E_2 (en una solución no agitada) donde se revierte y alcanza nuevamente E_1 . Dependiendo de la información que se busque el análisis puede constar de uno o más ciclos. Durante el barrido, el potencióstato mide la intensidad resultante del potencial aplicado. El gráfico resultante de corriente vs potencial se denomina voltamperograma y consta de una función compleja que depende tanto del tiempo como de una serie de parámetros físicos y químicos.^{5,6,11,12}

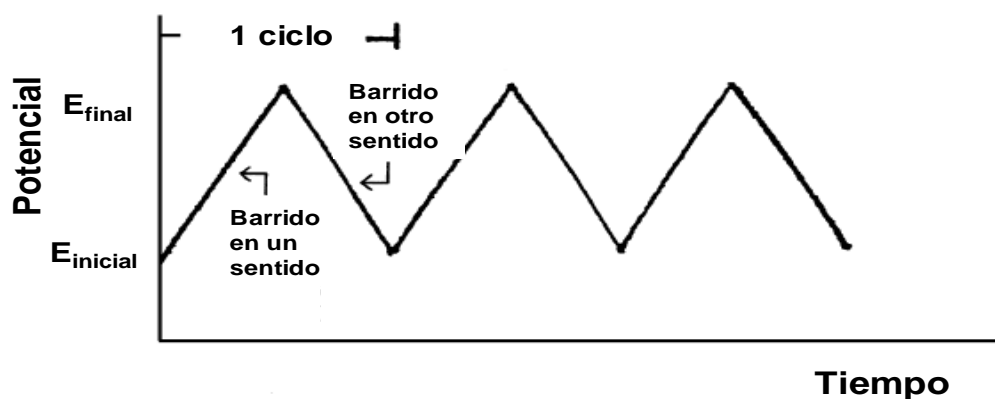


Figura 1.12. Señal de potencial en el tiempo en la voltamperometría cíclica.¹⁴

La velocidad a la cual se corre el barrido es siempre la misma tanto para el camino directo como el inverso. Los potenciales en los que tiene lugar el cambio de sentido se denominan potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión seleccionado para un experimento es aquel en el cual tienen lugar la oxidación o la reducción controlada por difusión, de uno o más analitos. Esta difusión se debe a la diferencia de concentración entre la interfaz solución/electrodo y el seno de la solución. Dependiendo de la composición de la muestra el barrido inicial puede ser positivo o negativo, un barrido en dirección de potenciales negativos se denomina barrido directo, mientras que uno en dirección de potenciales positivos se denomina barrido inverso. 6,11,13

En la **figura 1.13.** se muestra la respuesta esperada para una pareja redox durante un ciclo de potencial. Se asume que inicialmente sólo la especie oxidada O es la que está presente, de este modo se elige un barrido de potencial negativo para la primera mitad del ciclo, comenzando desde un potencial en el cual no ocurre reducción. A medida que el potencial se asemeja al potencial estándar para el proceso redox E° ,

se inicia el aumento de la corriente catódica hasta que se alcanza un pico. Luego de que se pasa la región en la cual tiene lugar la reducción y todo O se convierte en R, se invierte la dirección del barrido de potencial.⁵

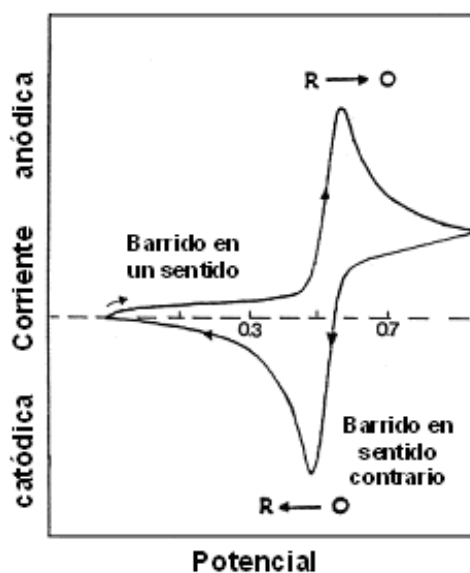


Figura 1.13. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversible. Durante el barrido inverso las moléculas R generadas son reoxidadas nuevamente a O resultando un pico anódico.^{6,14}

Los parámetros importantes de éste voltamperograma cíclico son: el potencial de pico anódico $E_{p_{an}}$, el potencial de pico catódico $E_{p_{cat}}$, la corriente de pico catódica i_{cat} y la corriente de pico anódica i_{an} .⁵

La voltamperometría cíclica se caracteriza por un conjunto importante de parámetros de los cuales dos de ellos son los más observables, las dos corrientes de

los picos y los dos potenciales. Sin embargo esta también presenta información como zonas de control cinético, zonas de control difusional y zonas de control mixto.⁶

Se ha desarrollado toda una teoría general alrededor de esta técnica, definida por siguientes parámetros: la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_o , los coeficientes de difusión (D_{OX} y D_{red}), la concentración de la especie electroactiva en disolución y los coeficientes de transferencia de carga α_a y α_b , correspondientes a los procesos de reducción y oxidación.⁶

Conforme la velocidad de transferencia de carga, k_o (cm/s), está ligada a la polarización, se distinguen tres tipos de sistemas. Sistema rápido ó reversible (**figura 1.14.a**), sistema lento ó cuasi-reversible (**figura 1.14.b**) y sistema totalmente irreversible (**figura 1.14.c**).¹⁵

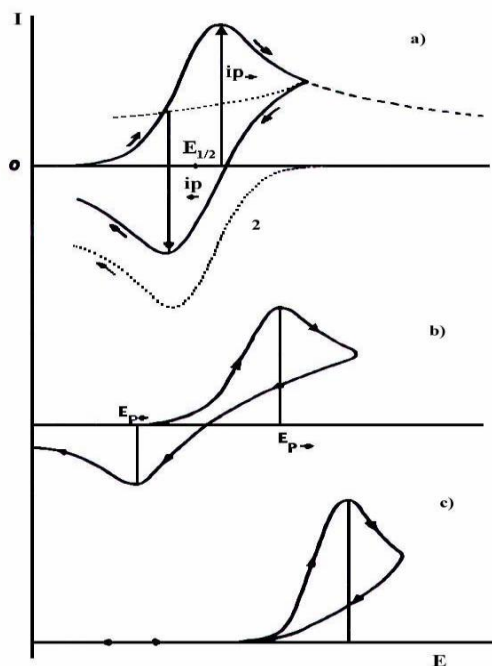


Figura 1.14. Voltamperograma cíclico. a) Caso de un sistema rápido (la curva 2 corresponde a un voltamperograma por barrido simple). b) Caso de un sistema lento o cuasi-reversible. c) Caso de un sistema totalmente irreversible.⁵

Sistemas Reversibles (figura 1.14a)

Para identificar sistemas irreversibles la característica más utilizada es la ausencia de pico de retorno, pero esto no es cierto para todos los sistemas, ya que la presencia de reacciones químicas puede explicar la ausencia de dicho pico. Para sistemas reversibles se sabe que $E(\text{pico})$ no varía con la velocidad de barrido v a diferencia de los sistemas irreversibles.¹⁶

Otra manera de distinguir los sistemas es con la ecuación de Randles – Sevcik (ecuación 5) para una pareja reversible a 25°C:¹⁶

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad [5]$$

donde n es el número de electrones, A es el área del electrodo (cm^2), C es la concentración (mol/cm^3), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s) y v es la velocidad de barrido (V/s). De esta manera la intensidad es directamente proporcional a la concentración y aumenta con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La relación entre las intensidades pico tanto directa como inversa es 1 para los procesos reversibles.¹¹

Los potenciales de los picos de intensidad están relacionados con el potencial estándar redox de la pareja. Para una pareja reversible el potencial estándar viene siendo:

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad [6]$$

con E_{pa} y E_{pc} siendo los potenciales en el pico anódico y el pico catódico respectivamente. La separación entre los dos potenciales E_p está dada por la siguiente relación (ecuación 7):

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} \quad \text{V} \quad [7]$$

De esta manera, a partir de los valores de los E_p se puede determinar el número de electrones transferidos durante el proceso, así como verificar el comportamiento de

Nernst (reversibilidad) del mismo. Al mismo tiempo es posible relacionar el potencial de medio pico con el potencial polarografico de onda media.¹¹

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} \text{ V} \quad [8]$$

El signo es positivo para la reducción y negativo para la oxidación.

Sistemas irreversibles o cuasi-reversibles (figura 1.14b-c)

Para aquellos procesos irreversibles (de transferencia electrónica muy lenta) los picos individuales se reducen tamaño y se obtienen muy separados en el voltamperograma como se muestra en la **figura 1.15**.

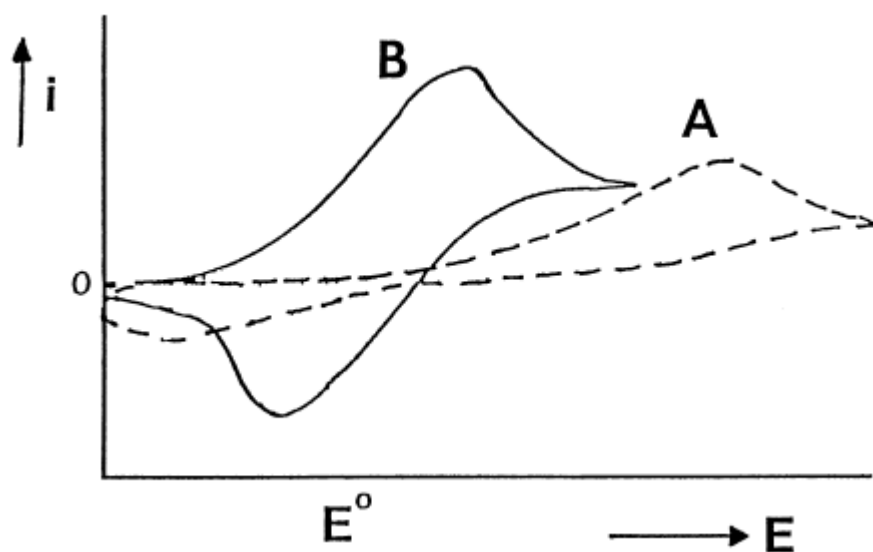


Figura 1.15. Voltamperograma cíclico de un proceso irreversible (A) y uno cuasi-reversible (B).¹²

Los sistemas totalmente irreversibles están caracterizados por un desplazamiento en el potencial del pico respecto a la velocidad de barrido mediante la siguiente ecuación:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad [9]$$

donde α es el coeficiente de transferencia y n_a es el número de electrones involucrados en el paso de transferencia de electrones. Por lo tanto E_p tiene lugar a potenciales mayores que E° , con el potencial general relacionado con k° y α . Independientemente del valor de k° , el desplazamiento del pico puede ser entonces compensado mediante el cambio de velocidad apropiado. Entonces el potencial de pico y de pico medio a 25°C diferirá por $48 / \alpha n_a$ mV. Por lo tanto el voltamperograma se desplaza a medida que αn decrece. Entonces la corriente pico viene dada por la ecuación de Matsuda- Nicholson (ecuación 10).

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad [10]$$

Para sistemas cuasi-reversibles la intensidad está controlada tanto por la transferencia de carga como por el transporte de masas. La forma del voltamperograma cíclico viene dada como función de $k^\circ / (\pi a D)$ donde:

$$a = \frac{nFv}{RT} \quad [11]$$

a medida que k^0 aumenta el proceso se asemeja al caso reversible, por ende para valores pequeños de k^0 el sistema se comporta como irreversible.

La constante de transferencia k_0 en un sistema cuasi-reversible, en el cual el coeficiente de transferencia α esté entre 0,3 y 0,7, puede ser determinada a una velocidad de barrido dada conociendo la diferencia entre los picos de reducción y oxidación según la relación Ψ propuesta por Nicholson (ecuación 12).⁶

$$k_0 = \Psi \times k^{-1} \times [D \times n \times F \times v \times (RT)^{-1}]^{1/2} \quad [12]$$

Donde Ψ es el parámetro dependiente de la diferencia de picos.

1.1.5.4. Voltamperometría lineal

En la voltametría de barrido lineal se aplica al electrodo de trabajo una función potencial que varía linealmente con el tiempo según la relación (ecuación 13):

$$E = E_i + vt \quad [13]$$

dónde: E_i = potencial inicial, v = velocidad de barrido del potencial

La función potencial aplicada al electrodo de trabajo es en forma de rampa (**figura 1.16.a**), la cual cambia relativamente rápido (> 10 mV/s), midiéndose la corriente resultante como una función del potencial aplicado, (**figura 1.16.b**). El sistema es estático, siendo el transporte de masa resultado de un proceso difusional.

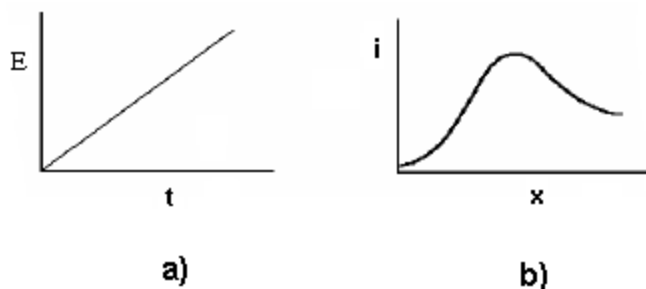


Figura 16. a) Función de onda aplicada, b) respuesta a la perturbación.

En general, la señal clásica empleada en la voltamperometría es la de barrido lineal. En voltamperometría se tiende a minimizar el efecto de la migración introduciendo un exceso de un electrolito soporte inactivo. Cuando la concentración del electrolito excede en 50 o 100 veces la del analito, la fracción de corriente total transportada por el analito se aproxima a cero.^{5,17}

La voltamperometría de barrido lineal se clasifica en: voltamperometría en régimen estacionario, donde la transferencia de masa ocurre sólo por difusión, y voltamperometría hidrodinámica donde la transferencia ocurre tanto por convección forzada como por difusión. La forma más recomendada de emplear esta última técnica es con un electrodo rotatorio. Un voltamperograma de barrido lineal típico se muestra en la **figura 1.17**.

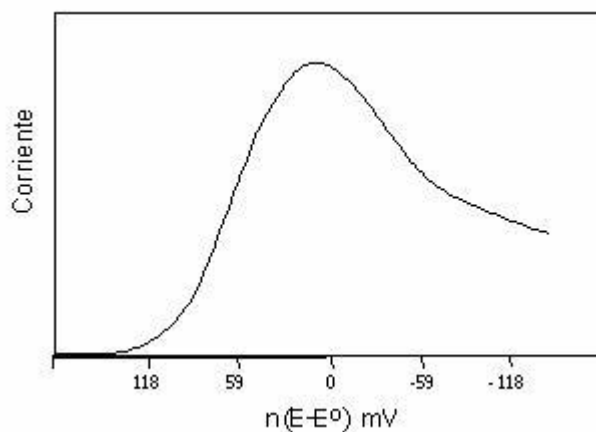


Figura 1.17. Voltamperograma de barrido lineal estacionario.¹⁷

Si se aumenta la velocidad de barrido se desarrolla también un aumento de la altura del pico del potencial estándar (intensidad límite). Esto se debe a que la capa de difusión no tiene suficiente tiempo para relajarse a su estado de equilibrio y, por tanto, no se extiende hacia el seno de la disolución y así el perfil de la concentración deja de ser lineal.¹⁷

La voltamperometría hidrodinámica se lleva a cabo de diversas maneras. Uno de los métodos implica una agitación vigorosa de la disolución cuando está en contacto con un microelectrodo fijo. En la otra alternativa, el electrodo se hace rotar a una velocidad constante y elevada en la disolución produciendo así un efecto de agitación en la disolución.⁶

Para entender las formas obtenidas en voltamperometría hidrodinámica se debe estudiar de nuevo los perfiles de concentraciones en función de la distancia. Para

entender el efecto de la agitación, es necesario representar los modelos de flujo de líquido en una disolución agitada que contiene un pequeño electrodo plano. Tal como se muestra en la siguiente figura se pueden identificar tres tipos de movimientos:⁶

- *Flujo turbulento*, en el que el movimiento del líquido no tiene un modelo regular, este flujo se encuentra en el seno de la disolución lejos del electrodo.⁶
- A medida que la superficie está más cerca, tiene lugar una transición a un *flujo laminar*. En el flujo laminar, las capas de líquido se deslizan de un lado a otro en una dirección paralela a la superficie del electrodo.⁶
- A δ cm de la superficie del electrodo, la velocidad de flujo laminar se aproxima a cero como resultado de la fricción entre el líquido y el electrodo, dando lugar a una capa delgada de disolución estacionaria llamada *capa de difusión de Nernst*.⁶

Es sólo en la capa estancada de difusión de Nernst es donde la concentración de reactante y producto varían en función de la distancia a la superficie del electrodo. En la **figura 1.18**. se muestra un esquema de los tres modelos de flujo en la cercanía a la superficie del electrodo.

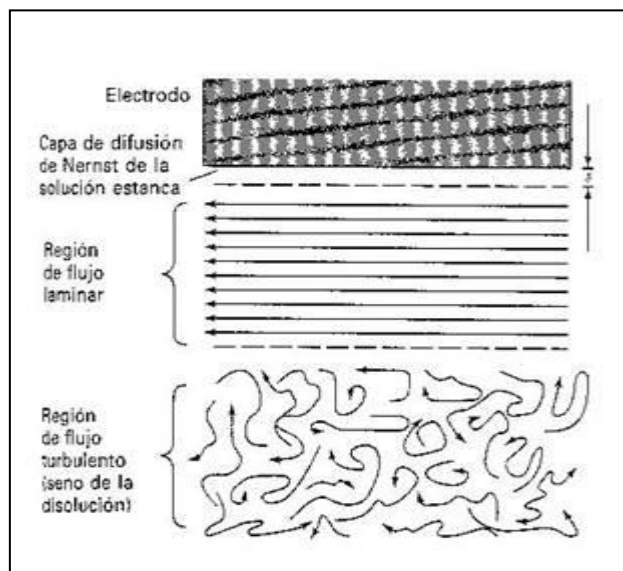


Figura 1.18. Modelos de flujo de superficie de un microelectrodo en una solución agitada.⁶

La **figura 1.19.**, muestra un voltamperograma de barrido lineal típico, el cual se lleva a cabo mediante una reacción electroquímica reversible en un microelectrodo.¹⁸

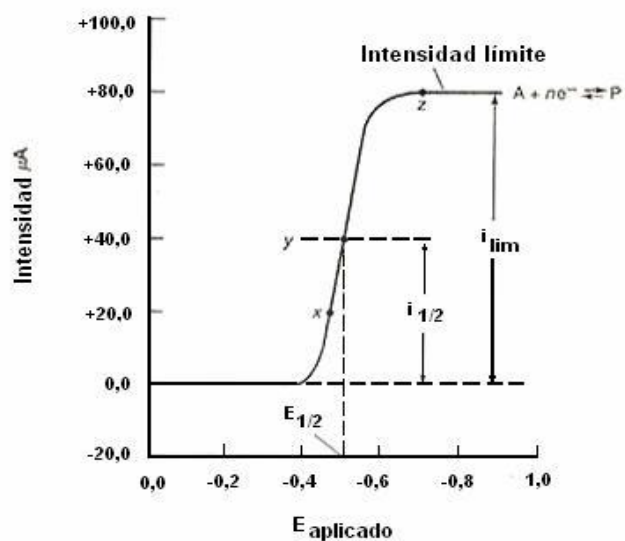


Figura 1.19. Voltamperograma de barrido lineal de la reducción de una especie hipotética "A" para dar un producto "P".¹⁸

Las curvas voltamperométricas de barrido lineal poseen generalmente la forma de una curva sigmoidea (**figura 1.19**) llamada onda voltamperométrica, descrita mediante la relación (ecuación **14**)

$$E_{\text{apli}} = E_{1/2} - \frac{0,0592}{n} \times \text{Ln} \frac{i}{[i_f - i]} \quad [14]$$

La intensidad de corriente constante que aparece en la ecuación se denomina corriente límite debido a que se alcanza al ser limitada la velocidad a la cual el reactivo puede llegar a la superficie del electrodo por un proceso de transporte de masa. Las corrientes límites son, por lo general, directamente proporcionales a la concentración del analito. La corriente límite está dada por la ecuación de Levich (ecuación **15**)

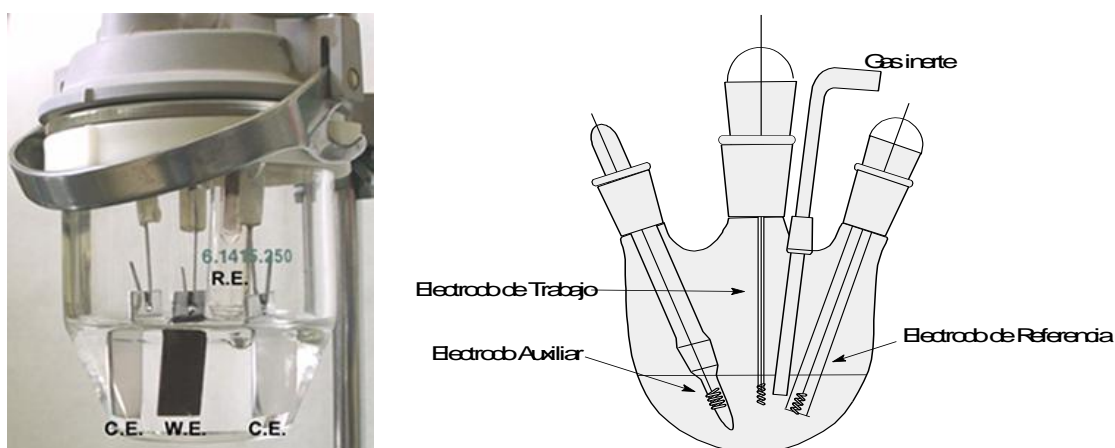
$$i_d = 0.620nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad [15]$$

Donde i_d es la corriente límite o corriente límite difusiva, ω es la velocidad de rotación, ν es la viscosidad cinética, D_0 es el coeficiente de difusión, A es la superficie geométrica del electrodo, y C_0^* es la concentración de la especie en el seno de la solución.

El potencial al cual la intensidad de corriente es la mitad de la corriente límite se llama potencial de semi-onda, o potencial de onda media y se simboliza por $E_{1/2}$. El potencial de onda media está muy relacionado con el potencial estándar de la semi-reacción pero normalmente no es idéntico a esta constante. Los potenciales de onda media son, a menudo, útiles para la identificación de especies en una disolución. ^{11,18,12}

1.1.6. Celdas electroquímicas

Las reacciones electroquímicas ocurren si existe un compromiso entre la oxidación de una especie, la cual entrega electrones y la especie que se reduce, por la cual son captados los electrones. Para realizar este tipo de reacciones es necesario contar con una celda electroquímica, **figura 1.19.**⁹



W.E. : Electrodo de trabajo, sobre el cual se deposita el polímero conductor, en este caso polipirrol.
C.E. : Contra electrodos
R.E. : Electrodo de Referencia, de Ag/AgCl

Figura 1.19. Modelo de una celda electroquímica de un solo compartimiento.⁹

En la celda electroquímica, la electricidad se transporta por la migración de los iones a través de un puente salino y externamente, a través del conductor. Si las corrientes son pequeñas se cumple la ley de Ohm ($E = IR$) y esto va a depender de los tipos y concentración de los iones en la disolución.⁹

Las celdas electroquímicas suelen clasificarse en dos tipos:

1. **Celdas electrolíticas** (reacciones no espontáneas), donde las reacciones ocurren por la presencia de un agente externo. Estas celdas generalmente consumen energía eléctrica para llevar cabo las reacciones químicas deseadas. Los procesos comerciales involucran celdas electrolíticas que comprenden síntesis electrolíticas (producción de cloro-soda y aluminio metálico) y electrorefinamiento.
2. **Celdas galvánicas** (reacciones espontáneas), donde se produce energía, la cual puede ser convertida en trabajo útil. Estas celdas son generalmente empleadas para convertir la energía química en energía eléctrica. Los tipos de celdas galvánicas de importancia comercial comprenden las celdas primarias (no recargables) celdas secundarias (recargables) y celdas de combustible (celdas de O_2-H_2).

En los estudios donde es necesario controlar el potencial por lo general se utilizan celdas de tres electrodos, siendo la celda un reactor de cierto volumen, que contiene tres electrodos, el de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo o auxiliar los cuales están inmersos en la disolución (**figura 1.20.**). Se debe prestar una atención particular a la posición relativa de los electrodos y su correcta conexión al analizador electroquímico (potenciostato).³

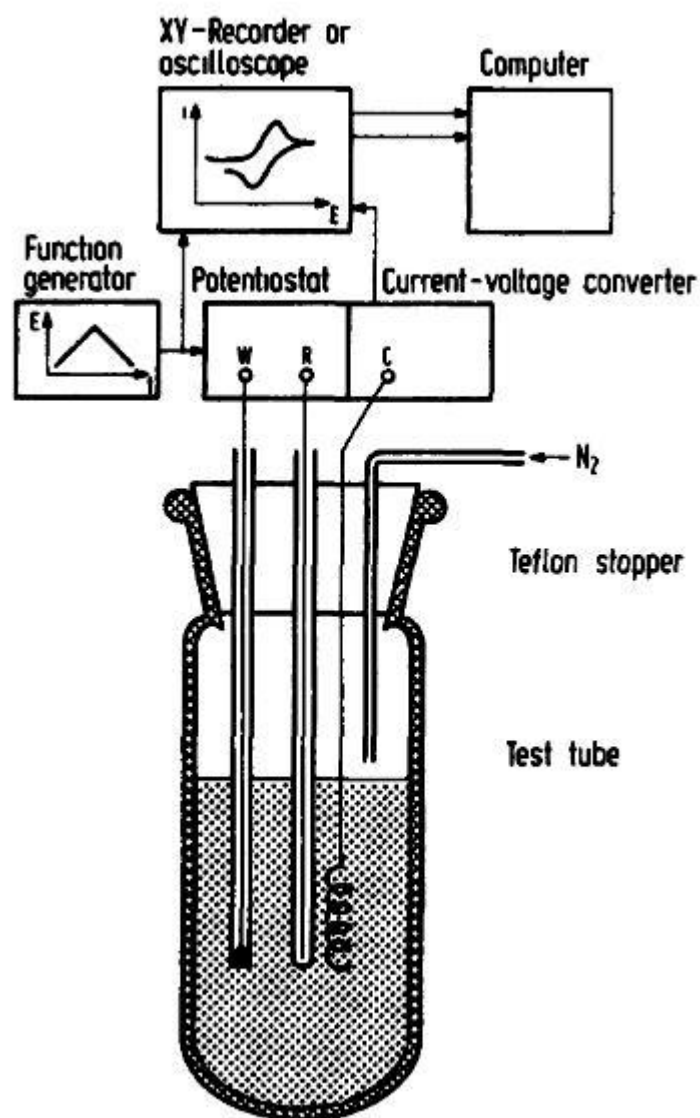


Figura 1.20. Esquema de una celda de tres electrodos.

El diseño de la celda y el material usado en su construcción varía según el experimento y la naturaleza del sistema a trabajar; estos diseños difieren en tamaño, capacidad, control de temperatura y condiciones para controlar la convección, forma o número de compartimientos. El vidrio es el material más usado para la fabricación de

componentes, tiene un bajo costo, es inerte químicamente, maleable e impermeable, y también se pueden usar teflón y cuarzo.¹⁰

Las medidas electroquímicas normalmente se llevan a cabo en un medio, que consiste de un disolvente que contiene al electrolito, la elección del disolvente depende de la solubilidad del compuesto bajo estudio y de su actividad redox. Además, el disolvente debe cumplir con ciertas propiedades como son conductividad eléctrica, actividad electroquímica y reactividad química.³

En el circuito de medición de una celda de un compartimento se aplica una diferencia de potencial V entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de manera que la diferencia de potencial registrada en el electrodo de referencia sea el potencial deseado E . En la **figura 1.20**. se muestra el esquema correspondiente al circuito de medición.⁶

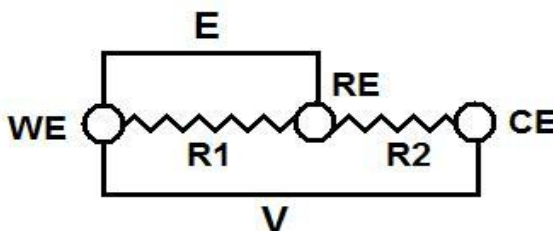


Figura 1.20. circuito de medición de la celda de tres electrodos.

El oxígeno molecular es una especie reducible y puede contribuir a la corriente medida. Si en el sistema bajo estudio el oxígeno del aire interfiere, el sistema deberá purgarse por burbujeo de un gas inerte a través de la celda. El gas inerte deberá pre-

saturarse con la solución antes de burbujear en la celda para evitar pérdidas por evaporación. ⁶

Una reacción electroquímica es aquella que ocurre en la interfaz electrodo-solución, la reacción electroquímica general se esquematiza en la **figura 1.21.**, el paso determinante depende de las propiedades de dicha reacción.

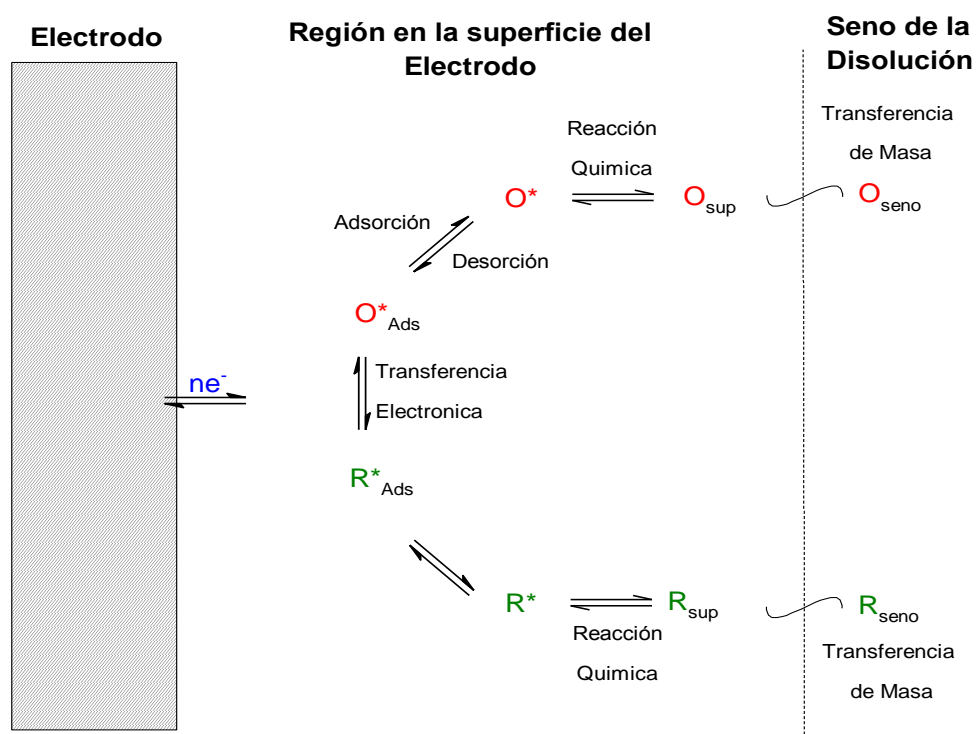


Figura 1.21. Esquema general de una reacción electroquímica simple. ¹⁰

En la zona interfacial de los electrodos se pueden presentar dos tipos de procesos: un tipo incluye reacciones en las cuales son transferidas cargas (por ejemplo electrones) a través de la interfaz metal solución, esta transferencia causa la oxidación o reducción a ocurrir. Puesto que tales reacciones están gobernadas por la ley de Faraday, estos procesos son denominados procesos farádicos. Sin embargo, hay procesos tales, donde pueden ocurrir la adsorción y desorción, y la estructura de la interfaz electrodo – solución puede cambiar con cambios en el potencial o la composición de la solución, siendo estos procesos no farádicos, **figura 1.21.**⁶

Debido a que el electrodo solo puede interaccionar con una capa muy delgada de la solución en contacto con la superficie del mismo, un proceso farádico requiere la transferencia continua de masa de especies reactivas desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo.⁶

1.1.7. Electrodos

Los electrodos pueden ser metales o semiconductores y éstos pueden ser sólidos o líquidos.

El *electrodo de trabajo* (cuyo potencial se varía linealmente con el tiempo) es donde se produce la reacción de interés. Este electrodo debe proporcionar una respuesta reproducible al fenómeno que ocurre. De esta manera la selección depende principalmente de dos factores: el comportamiento redox del analito designado y la corriente de fondo sobre la región de potencial requerido para las medidas. Otras consideraciones incluyen: tener una ventana de potencial lo suficientemente grande para el estudio deseado, ser un conductor eléctrico, tener una superficie conocida, ser

electroquímica inerte en la zona de potencial de trabajo, tener eficiencia, no tóxico, etc.³

El *electrodo de referencia* es aquel electrodo cuyo potencial es constante, conocido y es respecto al cual se mide el potencial del electrodo de trabajo; la precisión de éste depende de las medidas que quieran realizarse con él (0.1 mV; 1 mV; etc.); el electrodo de referencia debe ser un sistema electroquímico que posea un potencial de equilibrio estable y reproducible (independiente de la composición de la muestra), para lo cual es necesario que el sistema sea reversible. En muchos casos el electrodo de referencia debe ser colocado lo más cerca posible del electrodo de trabajo; en otros casos para evitar la contaminación, se puede colocar el electrodo de referencia en un compartimiento separado.⁶

El *tercer electrodo*, el electrodo auxiliar o contraelectrodo, normalmente es una espiral de hilo de platino o un depósito de mercurio que sirve simplemente para cerrar el circuito eléctrico. En la técnica voltamperométrica las reacciones analíticas en la superficie del electrodo ocurren en períodos de tiempo muy cortos y raramente producen cambios apreciables en la concentración de las especies reducidas (R) u oxidadas (O); por eso no es necesario aislar el contraelectrodo de la muestra.

Electrodo de trabajo

El desempeño de los procedimientos voltamperométricos, está fuertemente influenciado por el material del electrodo de trabajo. Este debe proveer unas características señal/ruido bastante altas, a la vez que debe dar unas repuestas bastante reproducibles. En consecuencia, esta selección depende principalmente de

dos factores; la conducta redox del analito en cuestión y la corriente de fondo sobre la región de potencial que se requiere para la medición. Otras consideraciones incluyen la ventana de potencial, la conductividad eléctrica, la reproducibilidad de superficie, las propiedades referentes al mecanismo de la reacción bajo estudio, el costo, la disponibilidad y la toxicidad. Un amplio rango de materiales ha encontrado su aplicación como electrodos de trabajo para electroanálisis.⁹

Un electrodo de trabajo es aquel en el cual ocurre la reacción electroquímica de interés en una celda. Un electrodo debe actuar como una fuente o depósito de electrones por intercambio con moléculas en la interfaz electrodo-solución.⁶

Los electrodos de trabajo más populares son el electrodo de mercurio, el de carbón vítreo, y los de metales nobles como platino y oro. En la **figura 1.22**, se muestra las ventanas de potencial accesibles para estos electrodos.^{11,18}

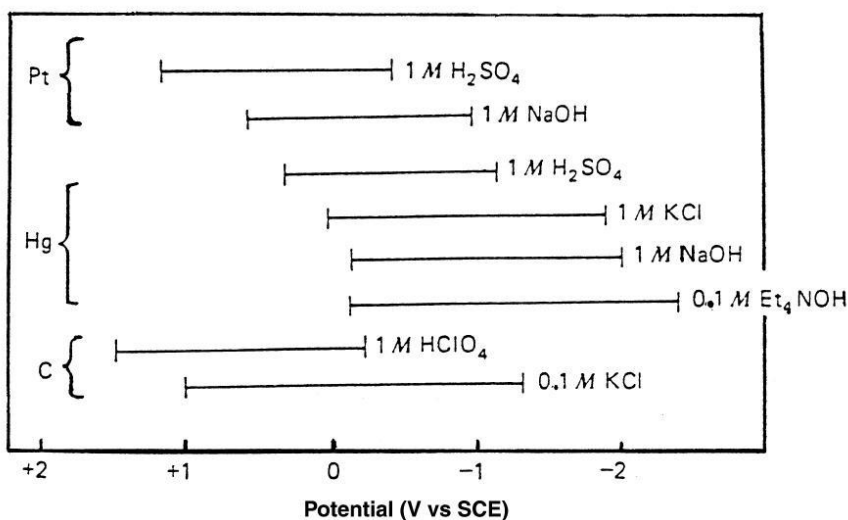


Figura 1.22. Ventanas de potencial accesibles para electrodos de Pt, Hg y C en diversas soluciones.¹⁸

Electrodo de carbón vítreo

El electrodo de carbón vítreo ha sido muy útil debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, amplia ventana de potencial, inercia química y relativo desempeño de reproducibilidad. El material con el que se construye es elaborado siguiendo un cuidadoso y programado proceso de calentamiento de una resina polimérica de fenol/formaldehído, en atmósfera inerte.¹³

La estructura de carbón vítreo involucra finas y entrecruzadas láminas de grafito. La superficie es tratada previamente con el fin de tener electrodos con desempeño reproducible y analítico. Dicho tratamiento consiste en pulir la superficie hasta lograr un brillo de espejo con partículas de alúmina cada vez más pequeñas (por debajo de 0,05 μm) sobre una superficie de pulido.

El proceso de carbonización es llevado a cabo muy lentamente desde 300 hasta 1200 ° C, rango en el cual se asegura la eliminación del oxígeno, nitrógeno y el hidrógeno. La estructura del carbón vítreo involucra finas y entrecruzadas láminas de grafito. Debido a su alta densidad y a su baja porosidad, no se requieren procedimientos de impregnación. Sin embargo la superficie se trata previamente con el fin de tener electrodos de carbón vítreo con desempeño reproducible y analítico.

Dicho tratamiento se logra puliendo la superficie hasta lograr un brillo de espejo con partículas de alúmina cada vez más pequeñas (por debajo de 0.05 μm) sobre un paño de pulido. Luego el electrodo debe ser sumergido en agua desionizada antes de su uso. La mejora en la transferencia de electrones y reactividad del electrodo se atribuye a la remoción de las partículas contaminantes, la exposición a partículas frescas de carbono y al incremento de la densidad de superficie de los grupos oxígeno.

A continuación se muestra una imagen aumentada de la superficie de un electrodo de carbón vítreo, **figura 1.23**.¹⁸

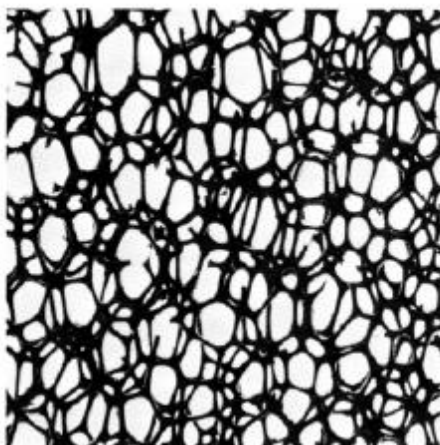


Figura 1.23. Estructura de poro abierto del carbón vítreo reticulado.¹⁸

Electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio constituye generalmente una pieza cilíndrica de un material conductor (usualmente Pt, Au o carbón vítreo) El cual está unido por un cable o un bastón de acero a un eje aislante que origina la rotación. Cuando el electrodo es rotado, una fina capa de solución adyacente al mismo adquiere su misma velocidad tangencial y es alejado de su superficie, como se muestra en la **figura 1.24**. el líquido empujado hacia afuera horizontalmente es reemplazado por un flujo vertical hacia la superficie del electrodo.

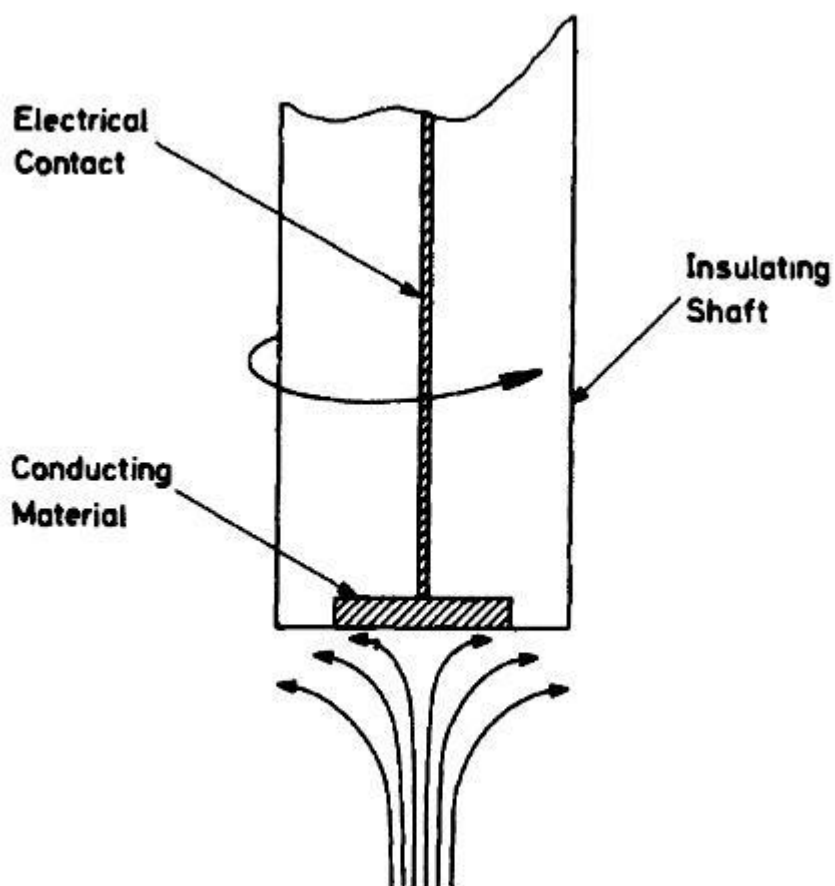


Figura 1.24. Esquema del electrodo de disco rotatorio, las líneas indican el flujo del líquido bajo el disco.

Electrodos de referencia

El electrodo de referencia se utiliza para completar el circuito de medición y proveer un potencial estable y reproducible en el tiempo; debe ser no polarizable para evitar variaciones de potencial con el paso de corriente.^{11,18} El electrodo de referencia más común es el de calomel es una celda de mercurio/cloruro mercurioso, el cual desarrolla 244 mV con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Este rango aplica

por debajo de los 50°C debido a la posible ruptura del cloruro mercurioso que lleva a medidas inestables.¹¹

El electrodo saturado de calomel (**figura 1.25.**) es uno de los más usados, sobretodo en estudios de corrosión, el electrodo de Ag/AgCl es muy conveniente para electrodos pequeños, sin embargo este es sensible a los cloruros por lo cual se utilizan en estos el electrodo de Hg/Hg₂SO₄ para de este modo evitar este tipo de contaminación por cloro. Sin embargo en los últimos tiempos nuevas legislaciones internacionales han regulado el transporte de materiales que contienen mercurio por lo cual se ha empezado a promover un cambio del ESC hacia el electrodo de Ag/AgCl.

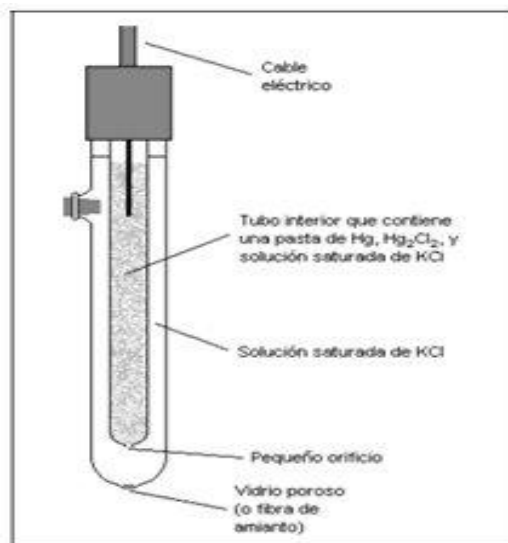


Figura 1.25. Electrodo saturado de Calomel típico.

Contraelectrodo

El contraelectrodo generalmente consiste en un alambre de platino el cual se utiliza para que pase la corriente a través de éste y el electrodo de trabajo, y no a través del electrodo de referencia, en la celda electroquímica, para evitar la polarización. Para conseguir esto, la superficie del contraelectrodo debe ser mucho más grande que la superficie del electrodo de trabajo.¹¹

1.2. Electroquímica del ácido salicílico

1.2.1. Generalidades del ácido salicílico

El **ácido salicílico** (o ácido 2-hidroxibenzoico), **figura 1.26.**, recibe su nombre de *Salix*, la denominación latina del sauce de cuya corteza fue aislado por primera vez. Se trata de un sólido incoloro que suele cristalizar en forma de agujas. Tiene una buena solubilidad en etanol y éter.

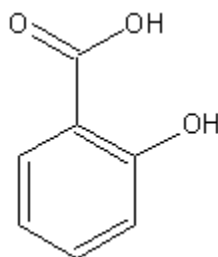


Figura 1.26. Estructura del ácido salicílico.

El ácido salicílico es el aditivo clave en muchos productos para el cuidado de la piel diseñados para tratar acné, psoriasis, callosidades (el endurecimiento de la piel por presión persistente), la piel de gallina y las verrugas. Trata el acné causando que las células de la piel se caigan más fácilmente, evitando que los poros se tapen. Este efecto en las células de la piel también hace que el ácido salicílico sea un ingrediente activo en varios champuses diseñados para tratar la caspa.¹⁹

El ácido salicílico, es un ácido muy común, se encuentra contenido en mínimas cantidades en algunas hortalizas y frutas y además es un componente de la aspirina. Por esta razón es que se dice que la aspirina ayuda a que el acné sane más rápido. Es un ácido tipo beta hidróxido.

Entre sus aplicaciones se encuentran:

- Fabricación de aspirina en industria medicinal.
- Producción de salicilatos en industria química.
- Iniciador y agente solubilizante en la manufactura de colorantes y pastas de impresión en la industria textil.
- Preservante en la industria alimenticia.
- Ingrediente en numerosas preparaciones medicinales y cosméticas.

El ácido salicílico es un sólido inodoro, en forma de polvo o cristales blancos, con baja solubilidad en agua y soluble en varios solventes orgánicos.

Se obtiene a partir de fenol, siendo un producto estable en condiciones normales de manipulación y almacenamiento.

El ácido salicílico es un compuesto, que ha mostrado tener un papel de defensa importante en varias plantas tras el ataque de patógenos.^{20,21} Es también un regulador del crecimiento endógeno y del cumplimiento de numerosas funciones en las plantas en condiciones normales.²⁰

1.2.2. Propiedades electroquímicas del ácido salicílico

La electrólisis de ácidos orgánicos como el ácido salicílico, ofrece resultados totalmente diferentes a aquellos obtenidos para los ácidos alifáticos; la ruptura del grupo carboxílico observado para los ácidos alifáticos prácticamente no ocurre para los ácidos aromáticos. Los productos de sustitución en el anillo pueden actuar como depolarizadores catódicos o anódicos produciendo así nuevas reacciones de oxidoreducción.²²

A diferencia de los alifáticos, los ácidos carboxílicos aromáticos raras veces se reducen catódicamente, en electrodos de bajo potencial, a aldehídos y casi nunca a alcoholes. El aldehído producto de la reducción catódica de un ácido carboxílico aromático puede ser obtenido en presencia de ácido bórico y en un electrodo de mercurio. El ácido salicílico bajo estas condiciones se reduce a salicilaldehído con un buen rendimiento.²²

La reducción catódica de ácidos carboxílicos puede dar el anión carboxilato, el aldehído, el alcohol, o el hidrocarburo mediante una transferencia de 1, 2, 4 y 6 electrones respectivamente, como se muestra en la **figura 1.27**.

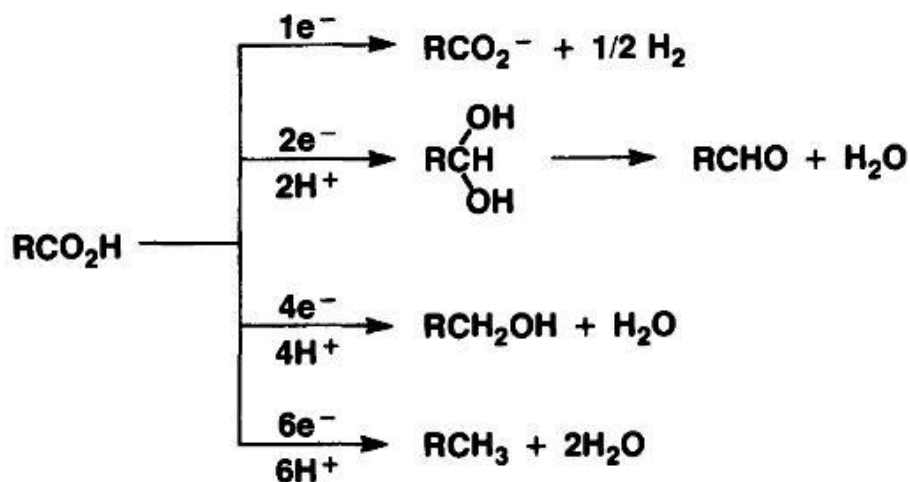


Figura 1.27. Procesos de reducción catódica de un ácido carboxílico. ²⁹

El ácido salicílico es un ácido diprótico que en disolución acuosa tiene un pK_a de 2.97 y 13.4, correspondiente a la disociación del grupo carboxílico y al grupo fenol respectivamente. ¹⁴ Desde el punto de vista electroquímico, el ácido salicílico puede ser visto como un fenol sustituido en posición *orto*. ²³

Para la determinación cuantitativa del ácido salicílico se han usado una variedad de técnicas analíticas, incluyendo algunos métodos electroquímicos;^{22,19} sin embargo, existen muy pocos estudios relacionados con su comportamiento electroquímico, algunos de estos trabajos se presentan a continuación:

Evans y col.²⁴ en el año 1991 realizó un estudio electroquímico de la oxidación del ácido salicílico, empleando electrodos de carbón vítreo. La reacción resultó ser dependiente del pH (intervalo de pH 3 a 7) y de la fuerza iónica (0.01- 1.00 M) empleada (buffer acetato en 35% metanol), empleando una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/seg. La **figura 18** muestra el voltamperograma cíclico correspondiente de una disolución de ácido salicílico $5 \times 10^{-4} \text{ mol/ dm}^{-3}$, en 35% de metanol y 4.05 mol/dm^{-3} solución buffer de acetato (pH 5.0), usando electrodos de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 50 mV/seg.²⁴

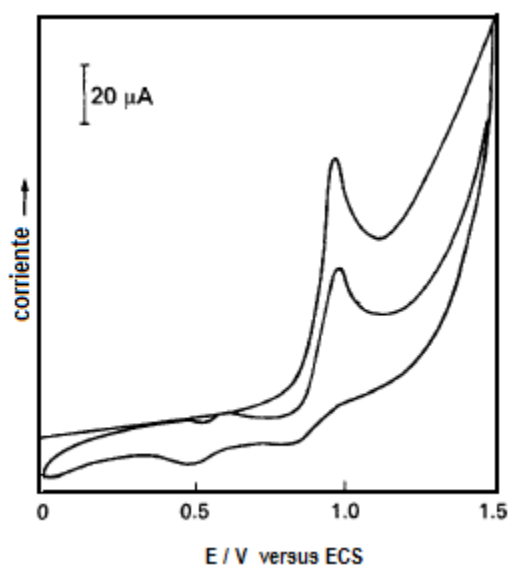


Figura 24. Voltamperograma cíclico de una disolución de ácido salicílico $5 \times 10^{-4} \text{ mol/ dm}^{-3}$, en 35% de metanol y 4.05 mol/dm^{-3} solución buffer de acetato (pH 5.0), usando electrodos de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 50 mV/seg.²⁴

El ácido salicílico presenta un pico anódico, sin retorno, característico de una reacción irreversible, donde hay un solo electrón involucrado a potenciales alrededor de 1.0 V/ECS, y un pico con características de sistemas cuasi-reversible, donde

posiblemente están involucrados dos protones, alrededor de 0.5 VECS.²⁴ El estudio de las soluciones de ácido salicílico se hizo variando el pH, en un intervalo de $3 \leq \text{pH} \leq 7$.

En 2003, Torriero y col.,²⁵ estudiaron la oxidación electroquímica del ácido salicílico, utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, mediante los métodos voltamperometría cíclica y voltamperometría de pulso diferencial. El ácido salicílico mostró un proceso de oxidación irreversible, **figura 25** para un amplio rango de *pH*.

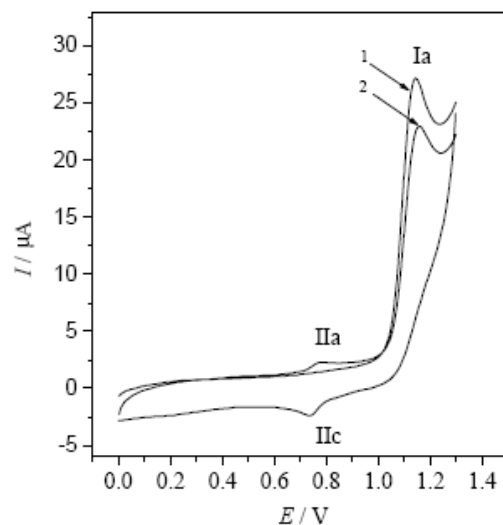


Figura 25. Voltamperograma cíclico de una disolución de ácido salicílico 6.5×10^{-4} mol/ dm^{-3} en medio acuoso, $\text{pH} = 2.37$), usando un electrodo de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 20 mV/seg. Los números sobre la figura indican el primer y segundo barrido respectivamente.

El voltamperograma muestra un pico de oxidación que aparece a 1.140 V/ENH, sin pico de retorno, comportamiento típico de una reacción química rápida irreversible con transferencia de carga.

Alrededor de 0.750/ENH V, se presenta una pareja de picos los cuales se supone corresponden a la reacción redox.

La naturaleza del producto de la reacción química acoplada, no ha sido claramente determinada y podrían ser varios compuestos diferentes, todos ellos solubles.

En el año 2005, Lárez y col.²³ estudiaron la oxidación anódica y la electropolimerización del ácido salicílico empleando la técnica de voltamperometría cíclica; encontrando que la oxidación electroquímica del ácido salicílico es un proceso altamente dependiente de la acidez del medio, por la posibilidad de la coexistencia de las especies protonada, neutra y los aniones carboxilato y fenóxido. El predominio de una de estas especies, a un *pH* determinado, justificaría la variación del potencial de oxidación con la acidez. En medio básico ocurre la oxidación de las especies carboxilato y fenóxido. Para valores de *pH* débilmente ácidos o neutros, el producto principal de la reacción es una película muy delgada de alta resistividad inicial y lento crecimiento. El análisis de esta película por FTIR de reflectancia *ex situ* mostró la presencia de segmentos de anillos aromáticos enlazados por uniones tipo C —O —C y por segmentos de anillos aromáticos enlazados por uniones tipo C —C. Los espectros de FTIR *in situ* mostraron que los enlaces C —C crecen lentamente durante el crecimiento de la película. Se ha calculado la resistividad inicial de la película usando el modelo propuesto por Scharifker,²⁵ encontrándose valores entre $(1,6-2,4) \times 10^{11} \Omega\text{cm}^{-1}$. La **figura 26** muestra los voltamperogramas obtenidos en las condiciones antes descritas.

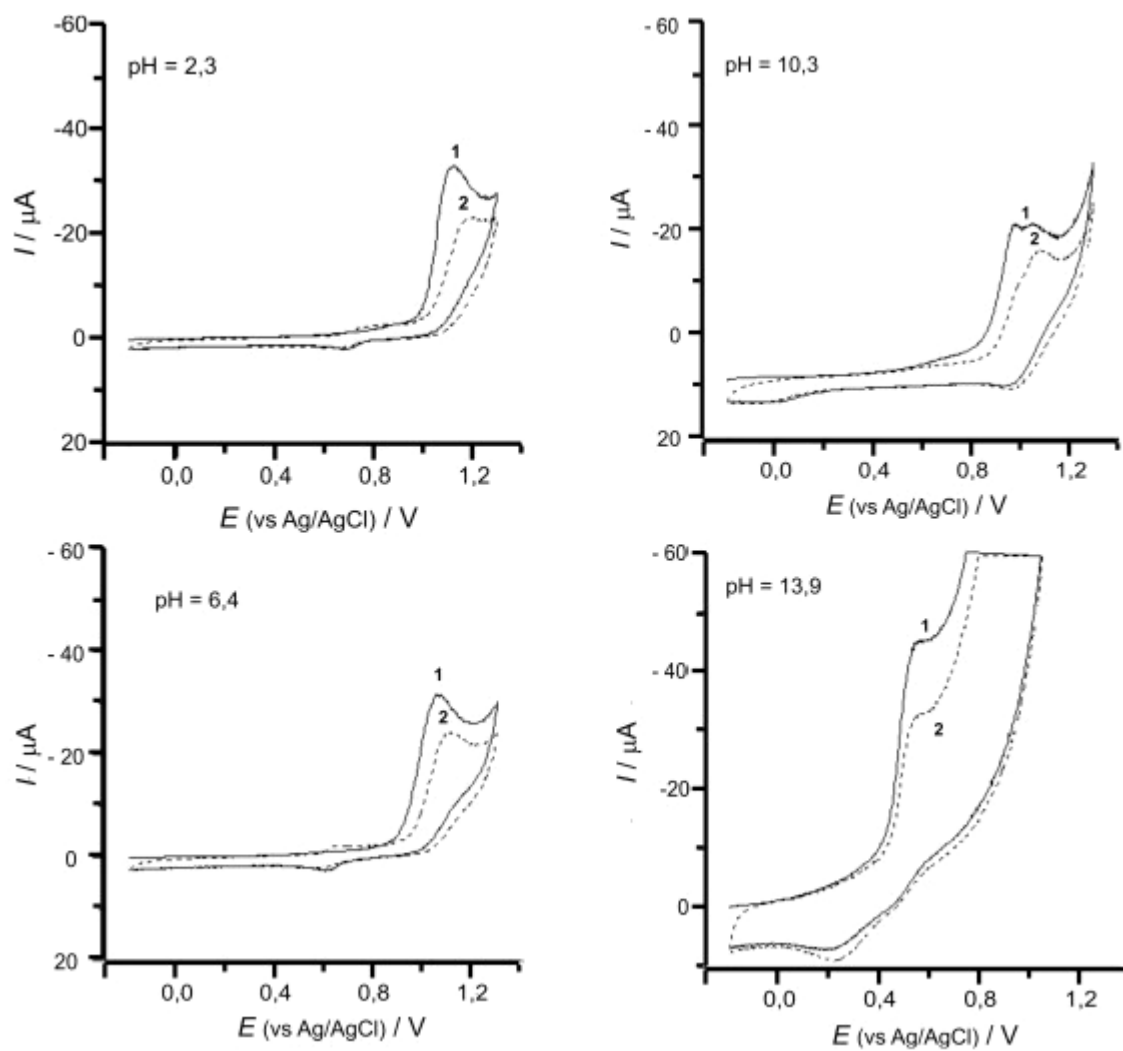


Figura 26. Respuestas voltamperométricas a 100 mV/seg de soluciones acuosas de de ácido salicílico 0.5 M y NaCl 0.5 M a diferentes valores de pH; los números representan el primer y segundo barrido de potencial.²²

Sosa M. (2009), ¹⁴ llevó a cabo la puesta a punto de un método para la caracterización de ligandos del tipo ácido carboxílico, en medio acuoso, empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Estudió el comportamiento electroquímico del ácido salicílico, empleando KCl 0.1 M como electrolito soporte, una concentración de ácido salicílico de 10mM y un microelectrodo de platino, en el intervalo de potencial -0.7 y -0.5 V/ENH a un *pH* de 1.6, 2.38 y 12.0. La **figura 27** muestra un voltamperograma tipo. Concluyó que en este intervalo de potencial el sistema es cuasi-reversible y que además sufre un cambio de mecanismo a medida que aumenta la velocidad de barrido, de transferencia a difusión.

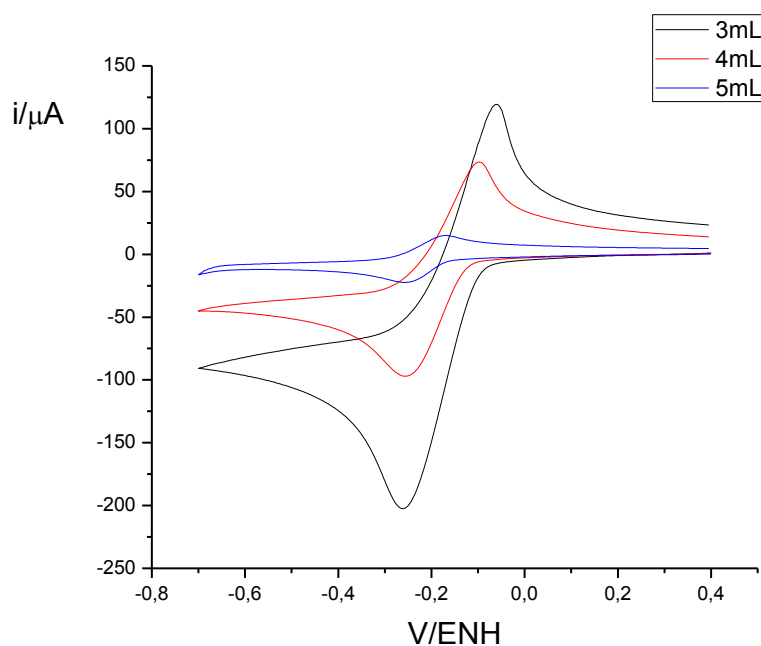


Figura 27. Voltamperograma cíclico para un sistema de ácido salicílico 10mM, con KCl como electrolito pH 1,6; 2,38 y12; micro electrodo de Pt.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudio electrocinético del ácido salicílico

2.2. Objetivos específicos

- ▶ Dependencia de la naturaleza del electrodo sobre la reacción electroquímica del ácido salicílico.

- ▶ Determinación de la reversibilidad de la reacción electroquímica del ácido salicílico.

- ▶ Estudio del número de electrones transferidos en la reacción.

- ▶ Determinación de los parámetros electroquímicos de la reacción: coeficiente de difusión, constante de transferencia de carga.

- ▶ Determinación de los parámetros fisicoquímicos de la reacción (energía de activación y constante de velocidad).

3. Metodología experimental

3.1. Reactivos

- Agua tridestilada
- Cloruro de potasio (KCl) (Aldrich) 99,9% p/p
- Ácido salicílico (C₇H₆O₃) (Riedel de Häen) 99,98% p/p
- Ácido clorhídrico (HCl) (Riedel de Häen) 37% p/v
- Hidróxido de potasio (KOH) (Aldrich) 98% p/p
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Riedel de Häen) 95-97%
- Ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CN)₄]) (Aldrich) 99,9% p/p
- Alúmina (Al₂O₃) (Aldrich) 99% p/p
- Acetona (C₃H₆O) (Aldrich)
- Nitrógeno U.A.P.
- Argón U.A.P.

3.2. Materiales y Equipos

- Microelectrodo de disco de platino (radio = 0,225 mm)
- Electrodo de lámina de Carbón Vítreo (área de lámina = 25 mm²)
- Electrodo de disco rotatorio de platino (radio = 1,475 mm)
- Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.
- Contraelectrodo de lámina de platino (área de la lámina = 1 cm²)
- Ultrasonido Cole-Palmer.
- Espectrofotómetro de UV-Visible Perkin Elmer 553 Fast Scan acoplado a un computador.

- Potenciostato / Galvanostato.
- Celda de vidrio de un compartimiento.
- Celda de cuarzo de 1 cm Cole-Palmer.
- Balones con entrada y salida de gas.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pH2401-8.
- Potenciómetro Orión 420 A+.
- Baño - Termostato de agua fabricado en el CES.
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- Material volumétrico calibrado.

3.3. Medidas de la fuerza electromotriz $fem(H)$ empleadas en el estudio del sistema H^+ -ácido salicílico

Las medidas de $fem(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta **figura 3.1.** Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25.0°C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0°C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocarán el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

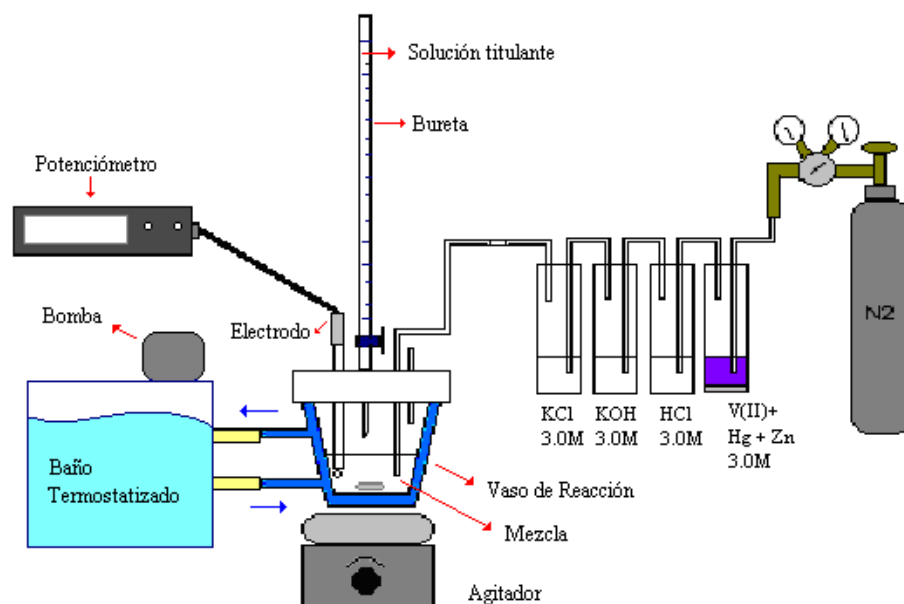


Figura 3.1. Montaje del equipo de medida de $fem(H)$.¹⁰

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y KCl 0,5 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantendrán en un ambiente termostático a 25.0°C.

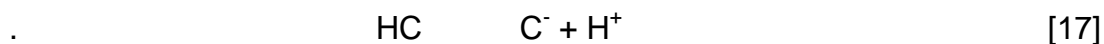
Las soluciones utilizadas fueron: HCl 0,1 M en un medio iónico 0,4 M; la disolución KOH 0,1 M en un medio iónico de 0,5 M. El ácido salicílico fue empleado por pesada directa del producto comercial seco.

Los experimentos se llevaron a cabo en dos *etapas* sucesivas. La *etapa 1* consistió en una titulación ácido-base en la cual se determinaron los valores de E_0 y J de la pila [15] y la *etapa 2* es el experimento propiamente dicho. ³¹



donde = REF. = KCl 3.0 M / KCl 3,0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt;

En la *etapa 1* se colocó en el reactor una alícuota de la disolución {H}, la cual fue valorada hasta la neutralidad por adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta cerca del punto de neutralización. Luego, se añadió la cantidad de ácido salicílico y se procedió con la *etapa 2*, valorando la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución {OH}, para determinar así los valores de pK_a de las reacción [16].



3.4. Estudio voltamperométrico del ácido salicílico

3.4.1. Celda de trabajo

La celda de trabajo utilizada para todos los estudios electroquímicos realizados en este trabajo, **figura 3.2.**, consistió en una celda un compartimiento compuesta por tres electrodos, un electrodo de trabajo, uno de referencia y un contra electrodo. La celda incluye una entrada y salida de gas para ser burbujeada antes de realizar los experimentos.

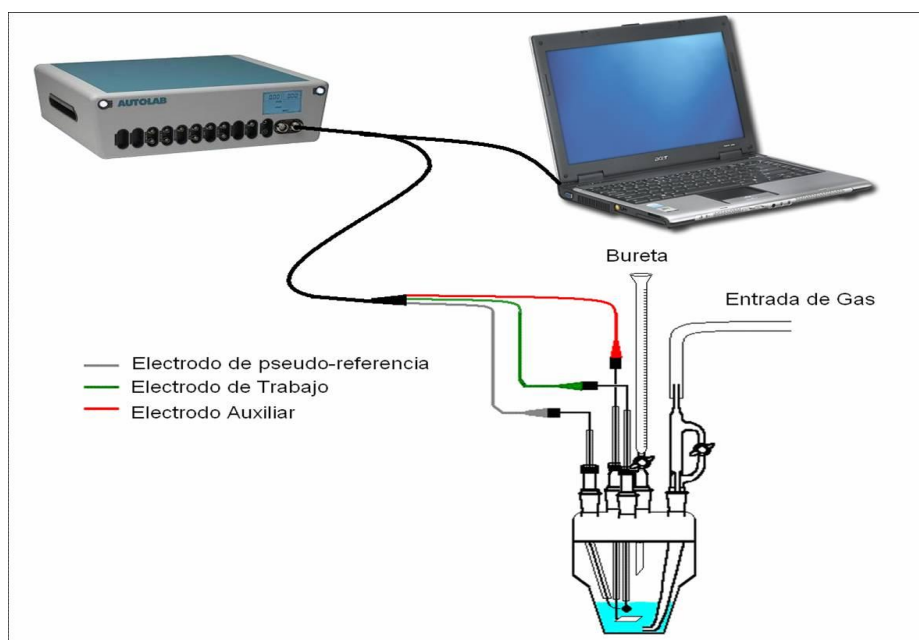


Figura 3.2. Montaje de la celda de trabajo.

Para los estudios de cronocoulombimetría y cronopotenciometría se construyó un contraelectrodo. Este contraelectrodo consistió en un alambre de platino dentro de un tubo de vidrio, cuya salida se bloquea insertando lana de vidrio a presión hasta formar una capa compacta. Este contraelectrodo fue diseñado para retrasar la difusión de la especie electrolizada hacia su superficie. Evitando de esta manera que la reacción se revierta.

3.4.2. Preparación de las disoluciones de ácido salicílico y condiciones de trabajo empleadas en el estudio con el microelectrodo de platino

La concentración de las disoluciones ácido salicílico utilizadas para el estudio voltamperométrico fue de $5,0 \times 10^{-4}$ M. El valor de concentración de ácido salicílico fue

seleccionado tomando en cuenta la recomendación realizada por Torriero y col.²² La cual explica el hecho de que la superficie de carbón vítreo se bloquea cuando se utilizan altas concentraciones de cualquier fenol sustituido (mayores a 0,8 mM). Esto ocurre ya que el grupo fenol polimeriza en la capa de la superficie bloqueando los sitios activos de la misma.²²

Se prepararon (balón 100 mL) varias disoluciones de ácido salicílico Riedel de Häen 99,98% $5,0 \times 10^{-4}$ M, a cada una se le añadió un volumen de KOH 0,9985 M ó bien de HCl 1,025 M, para obtener disoluciones de salicílico a diferentes pH. Los pH utilizados fueron 1,2; 3,7 y 7,9. El electrolito soporte en este caso fue KCl 0,5 M. La tabla 1, reúne las condiciones de preparación de las disoluciones de ácido salicílico a diferentes pH empleadas en este trabajo.

Tabla 1. Condiciones de preparación de las disoluciones de ácido salicílico a diferentes pH, empleadas en este trabajo.

Disolución de ácido salicílico	gr ácido salicílico empleados ($\pm 0,0003$)	pH	v mL HCl 1,025 M	v mL KOH 0,9985 M
1	0,0694	3,7	-	-
2	0,0694	1,2	3,0	-
3	0,0694	7,9	-	2,0

Con las disoluciones anteriores se realizaron los experimentos voltamperométricos en una amplia ventana de potencial para evaluar las zonas de potencial donde la especie es electroactiva (-0,6 V/ENH a 1,4 V/ENH).

Se empleó voltamperometría cíclica y lineal a diferentes velocidades de barrido. Las velocidades de barrido empleadas para el estudio fueron 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 y 700 mV/s. Se utilizó como electrodo de referencia el de Ag/AgCl y una lámina de platino de 1cm² de superficie como contraelectrodo.

3.4.3. Estudio voltamperométrico usando un electrodo de carbón vítreo

En primer lugar el electrodo de carbón vítreo se limpió puliendo su superficie con pasta de alumina. Este proceso de pulido se llevó a cabo a intervalos lavando sucesivamente con agua tridestilada. Finalmente se colocó en el ultrasonido para eliminar todo rastro de alúmina en los poros del carbón vítreo.

Seguidamente se realizó un voltamperograma a una disolución de H₂SO₄ 1,0 M, en KCl 0,1M. En este caso el voltamperograma típico con este electrodo, en estas condiciones no presenta ningún pico, lo cual permitió verificar la limpieza adecuada de electrodo de carbón vítreo. En la figura **3.4.1.**, se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para el ácido sulfúrico usando el electrodo de carbón vítreo limpio en una ventana de potencial de -0,6 V/ENH a 0,8 V/ENH.

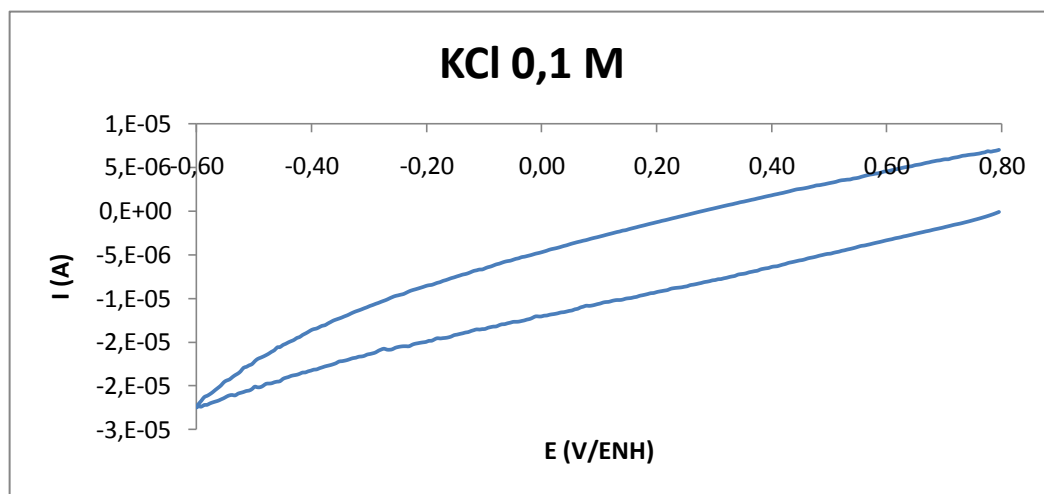


Figura 3.4.1. Voltamperograma cíclico de KCl 0,5 M a 100 mV/s utilizando un electrodo de carbón vítreo en una ventana de potencial de -0,6 V/ENH a 0,8 V/ENH.

El estudio voltamperométrico se realizó en una amplia ventana de potencial (-0,6 V/ENH a 1,4 V/ENH) utilizando el electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo a diferentes velocidades de barrido, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 y 700 mV/s. Se utilizó como electrodo de referencia el de Ag/AgCl y una lámina de platino de 1cm² de superficie como contraelectrodo.

3.5. Estudio electroquímico empleando las técnicas de electrólisis, cronoculombimetría, cronopotenciometría y cronoamperometría

3.5.1. Electrólisis

Para realizar la electrólisis completa del ácido salicílico, fue empleado una lámina de platino como electrodo.

La limpieza del electrodo se llevó a cabo utilizando el potenciostato-galvanostato, llevando a cabo corridas de voltamperometría cíclica en soluciones 1,0 M de H_2SO_4 . Utilizando como criterio de limpieza, la comparación de los voltamperogramas el reportado en la bibliografía para el ácido sulfúrico en platino,¹⁰ y el obtenido experimentalmente. La **figura 3.5.1** muestra un ejemplo típico. El voltamperograma fue tomado frente al ENH (electrodo normal de hidrógeno) en una ventana de potencial de 0 a 1,3 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

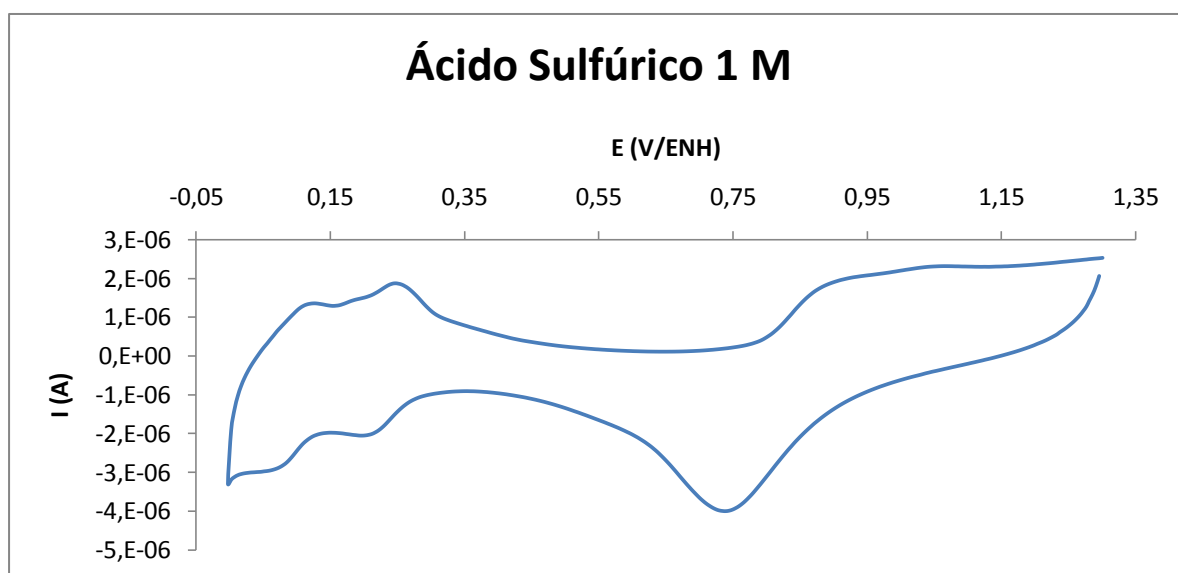


Figura 3.5.1. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 1M a 50 mV/s, usando un microelectrodo de platino en una ventana de potencial de 0 V/ENH a 1,3 V/ENH

Una vez limpiado el electrodo (lámina de Pt de área 1cm^2), se llevó a cabo una electrólisis completa del ácido salicílico para obtener la carga total a lo largo de la reacción. Seguidamente se añadió la disolución 0,25 mM de ácido salicílico en KCl 0,5 M, empleando como electrodo de referencia Ag/AgCl y como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino. Este contraelectrodo se construyó para tal propósito,

consiste en un alambre de platino dentro de un tubo de vidrio, cuya salida se bloquea insertando lana de vidrio a presión hasta formar una capa compacta que retrase la difusión de la especie electrolizada hacia el contraelectrodo. Evitando de esta manera que la reacción se revierta.

3.5.2. Cronocoulombimetría empleando una lámina de Pt de área 1cm^2

La cronocoulombimetría se llevó a cabo en un tiempo de 9800 segundos a una disolución de ácido salicílico $0,5\text{ mM}$ en $\text{KCl } 0,5\text{ M}$ y $\text{pH } 1,22$, aplicando un potencial de $-0,2\text{ V/ENH}$. Este intervalo de tiempo fue seleccionado en base al número de medidas que el galvanostato/potenciostato puede realizar. Y como potencial aplicado al electrodo de trabajo se tomó el potencial al cual ocurre la reducción, siendo éste el proceso electroquímico del ácido salicílico en el cual los picos son más intensos y tienen mejor resolución. El potencial empleado fue de $-0,2\text{ V/ENH}$.

3.5.3. Cronopotenciometría empleando un microelectrodo de platino

El estudio cronopotenciométrico se llevó a cabo en el potenciostato/galvanostato utilizando una solución de ácido salicílico $0,03\text{ mM}$ a $\text{pH } 1,22$. Se empleó como electrodo de trabajo la lámina de platino de 1 cm^2 de área y como contraelectrodo el alambre de platino descrito en la sección **3.5.1**. La corrida consistió en aplicar una corriente baja de manera que se pudiese distinguir entre los picos del agua y el ácido salicílico.

También fueron analizadas por esta técnica, disoluciones de concentración de $5,8 \times 10^{-5}\text{ M}$ y $1,16 \times 10^{-4}\text{ M}$ respectivamente. El propósito en este caso de utilizar una

concentración tan baja, era que el experimento tuviese una duración corta y bien definida, para poder calcular más fácilmente, el número de electrones transferidos en la reacción.

Para hacer un seguimiento de lo que ocurría en estos experimentos, se tomaron espectros UV-vis, antes de iniciar la cronopotenciometría y al finalizar el estudio. Este experimento se llevó a cabo para comprobar si la reacción podía ser monitoreada por alícuotas medidas en el espectrofotómetro. Se utilizó el espectro de UV-vis reportado en la bibliografía²⁷ a modo comparativo, **figura 3.5.2.**

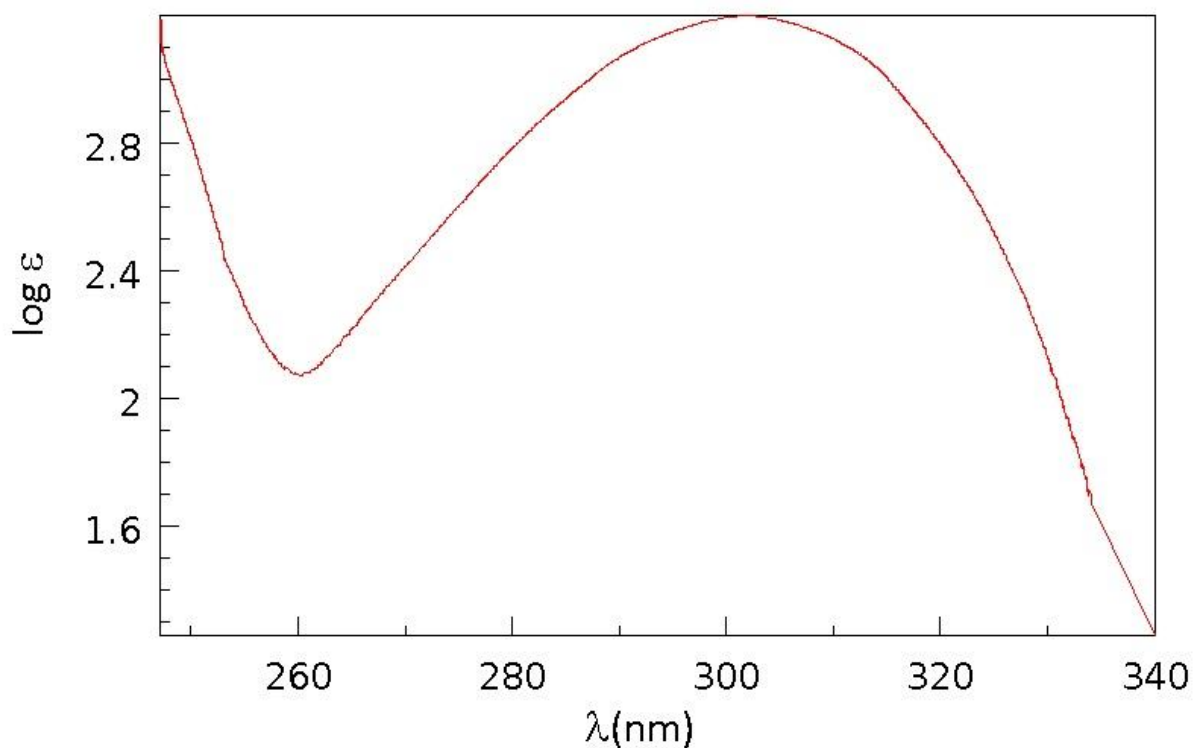


Figura 3.5.3. Espectro de UV-visible del ácido salicílico.²⁷

3.5.4. Cronoamperometría empleando un microelectrodo de platino

Se llevó a cabo un experimento cronoamperométrico a una solución 0,5 mM de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 1,2. Se utilizó como electrodo de trabajo el microelectrodo de platino, un alambre de platino fabricado, como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El potencial seleccionado para el barrido fue el mismo utilizado para la cronocoulombimetría: -0,3 V/ENH, el cual fue aplicado durante 10 segundos a la disolución para obtener la curva donde es válida la ecuación de Cottrell, cuyos datos posteriormente se usaron para la determinación del coeficiente de difusión.

3.6. Estudio electroquímico del ácido salicílico empleando voltamperometría lineal hidrodinámica.

Para realizar el estudio voltamperométrico lineal hidrodinámico se utilizó un electrodo de disco rotatorio de platino de radio 1,475 mm.

El electrodo fue limpiado previamente utilizando el mismo método descrito en la sección 3.5.1. El voltamperograma obtenido después de la correspondiente limpieza del electrodo de disco rotatorio se muestra en la **figura 3.6.1**. La pieza de teflón que conecta el electrodo al equipo rotatorio fue separada y limpiada con acetona en ultrasonido y luego colocada en la estufa hasta evaporar toda la acetona.

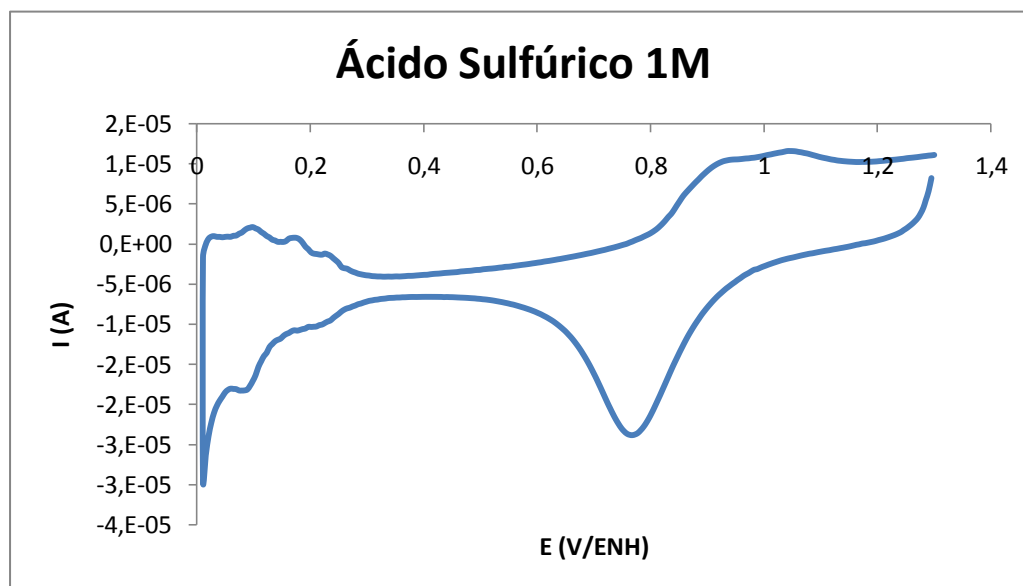


Figura 3.6.1 Voltamperograma cíclico correspondiente a H_2SO_4 1M usando como electrodo de trabajo un disco de radio 1,475 mm, a 50 mV/s en una ventana de potencial de 0 V/ENH a 1,3 V/ENH.

Una vez realizada la limpieza del electrodo se preparó una solución de ferrocianuro de potasio $5,0 \times 10^{-4}$ M y se realizó el estudio de voltamperometría lineal hidrodinámica a diferentes velocidades de rotación, utilizando como electrodo de referencia el electrodo de Ag/AgCl y como contraelectrodo la lámina de platino $1,0 \text{ cm}^2$, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Las velocidades de rotación utilizadas para el estudio fueron 200, 400, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 y 2000 rpm.

Estas corridas fueron llevadas a cabo para realizar un gráfico de Levich y comparar el coeficiente de difusión obtenido con el reportado en la bibliografía para el ferrocianuro en KCl 0,5 M de $7,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.²⁸ El objeto de esta experiencia es calibrar el sistema, para luego emplearlo para determinar el coeficiente de difusión del ácido salicílico.

Seguidamente se preparó una solución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M a pH 1,2 y se realizaron varias corridas a distintas velocidades de rotación a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se empleó como electrodo de referencia el electrodo de Ag/AgCl y como contraelectrodo la lámina de platino $1,0 \text{ cm}^2$, las corridas se realizaron de un potencial de 0 V/ENH a un potencial de -1 V/ENH para cubrir toda la zona de reducción de la especie. Las velocidades de rotación utilizadas en revoluciones por minuto son 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100 y 2200. Estos datos se tomaron para realizar un gráfico de Levich y determinar el coeficiente de difusión. Se realizaron también barridos de potencial sin rotar el electrodo a distintas velocidades de barrido para comparar los resultados obtenidos con los de la voltamperometría lineal realizada con el microelectrodo de platino.

3.7. Estudio voltamperométrico empleando el electrodo rotatorio a una disolución de ácido salicílico en *N,N*-dimetilformamida en LiClO_4

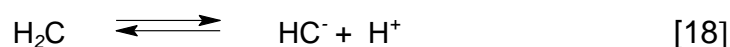
Se preparó una disolución de ácido salicílico 0,01 M en *N,N*-dimetilformamida utilizando como medio iónico LiClO_4 0,5 M. Se realizó un estudio voltamperométrico utilizando el electrodo de disco rotatorio a esta mezcla.

El cambio de solvente se hizo para comprobar el efecto que puede tener la presencia de protones en la corriente límite de la reacción electroquímica del ácido salicílico. Y el cambio de medio iónico se realizó debido a la baja solubilidad del KCl en dimetilformamida ($0,017 - 0,05 \text{ g}/100\text{g}$ solvente a 25°C).²⁶ Las corridas se llevaron a cabo utilizando como electrodo de referencia el de Ag/AgCl y como contraelectrodo la lámina de platino 1cm^2 .

4. Resultados y discusión

4.1. Estudio electroquímico del ácido salicílico empleando medidas de fem

Los (v mL, E mV) obtenidos a partir de las medidas de fuerzas electromotrices, fueron analizados empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP, ³² donde se minimizó la función $\theta_c(\text{pH})$ [19]. θ_c representa el número medio de protones asociados por mol de ácido salicílico y se calcula utilizando la ecuación [20]. Para el análisis de los datos fue empleando el nivel de reacciones [18].



$$U = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [19]$$

$$\theta_c = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{C} \quad [20]$$

donde, θ^* es función de ($\text{pH}, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C} (\beta_{\text{pqr}}, \text{nk})$)

Como la suma de mínimos cuadrados [19] puede considerarse una función de las constantes β_{pqr} y los nks errores sistemáticos ks en $E_0, \mathbf{H}, \mathbf{B}$ y \mathbf{C} , se puede buscar el modelo [21] que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de nk constantes y nks errores, hasta

$$U = U((\beta_{\text{pqr}})_{\text{nk}}, (\text{ks})_{\text{nks}}) \quad [21]$$

alcanzar un valor mínimo de U ó bien, de la dispersión [22]

$$S(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - \text{nk}}} \quad [22]$$

La **figura 4.1.1.**, muestra los resultados en términos de $\theta_c(\text{pH})$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies mostrado en la **tabla 4.1.1.** Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo.

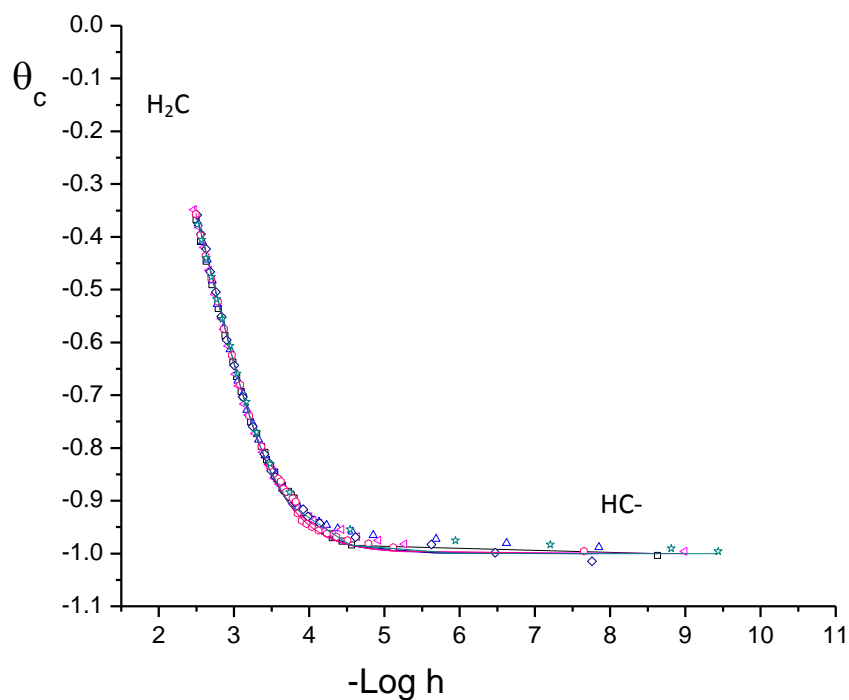


Figura 4.1.1. Gráfico de θ_c en función del pH

Tabla 4.1.1. Valor pK_a del ácido salicílico obtenido en KCl 0.5 M, 25 °C.

Equilibrio	especie	$pK(3\sigma)$
$\text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{HC}^- + \text{H}^+$	HC	2.75(1)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	$\sigma(\theta_c)$	0.012

Este valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico. El otro valor de pK_a , es el que corresponde a la desprotonación del grupo fenólico, este valor no se pudo medir, por problemas experimentales.

En la siguiente tabla se reúne los valores de pK_a reportados en la literatura y el obtenido en este trabajo, se observa una perfecta coincidencia a pesar del empleo de escalas de actividades distintas.

Tabla 4.1.2. Valores comparativos de los pK_a del ácido salicílico reportados en la bibliografía en diferentes concentración de KCl y diferentes temperaturas °C y el obtenido en este trabajo.

Medio iónico M / ° C	pK_a H ₂ C/HC ⁻	pK_a HC ⁻ /C ²⁻	ref.
KCl 0.20/ 25° C	2.75	13.4	33
KCl 0.10/ 25° C	2.78	13.44	34
KCl 0.10/ 30° C	2.88	-	35
KCl 0.10/ 20° C	2.98	13.61	36
KCl 1,5/ 25° C	2.54(8)	-	37
KCl 0,5 / 25°C	2,75(1)	-	Este trabajo

A partir del valor de pK_a mostrado en la tabla 4.1.1., fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, En la **figura 4.1.1.** y **4.1.2.**, se muestran, el diagrama de distribución de especies para pH de 2 a 11, y el gráfico de θ_c vs pH de la especie donde θ_c representa el número medio de protones asociados por mol de ligando.

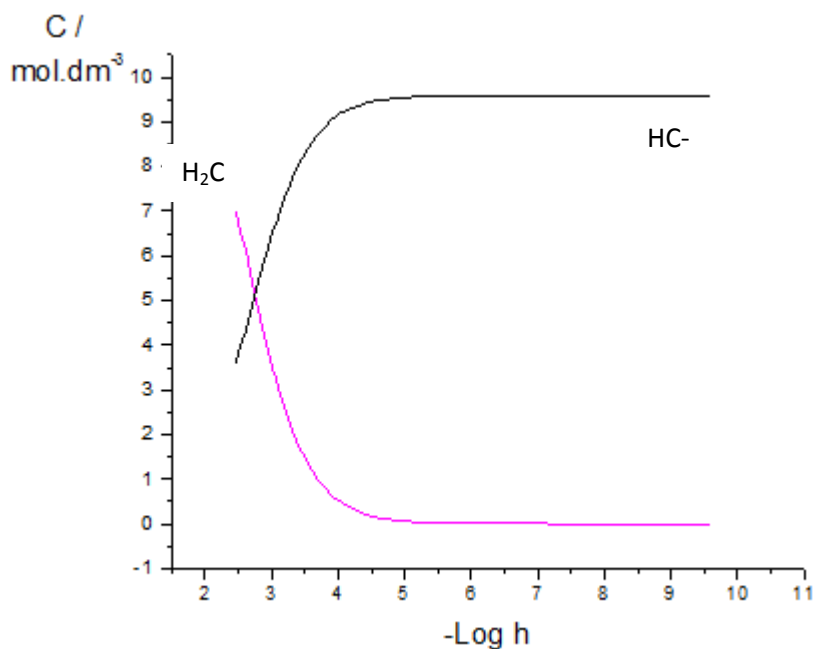


Figura 4.1.2. Diagrama de distribución de especies para el ácido salicílico en un rango de pH de 2 a 10.

Estos resultados sirvieron, para ver el comportamiento del ácido salicílico a lo largo de toda la región de pH.

4.2. Estudio voltamperométrico utilizando el microelectrodo de platino

4.2.1. Estudio de las disoluciones de ácido salicílico sin modificación del pH, utilizando el microelectrodo de platino

En primer lugar se hizo un ensayo, de una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0.5M, sin cambiar el pH. El pH de la disolución original fue de 3,7. En la figura

4.2.1., se muestra el voltamperograma obtenido, en una amplia zona de potencial. Este resultado permitió ver el comportamiento del ácido salicílico en la ventana de potencial comprendida entre -0,8 V y 1,4V frente ENH, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

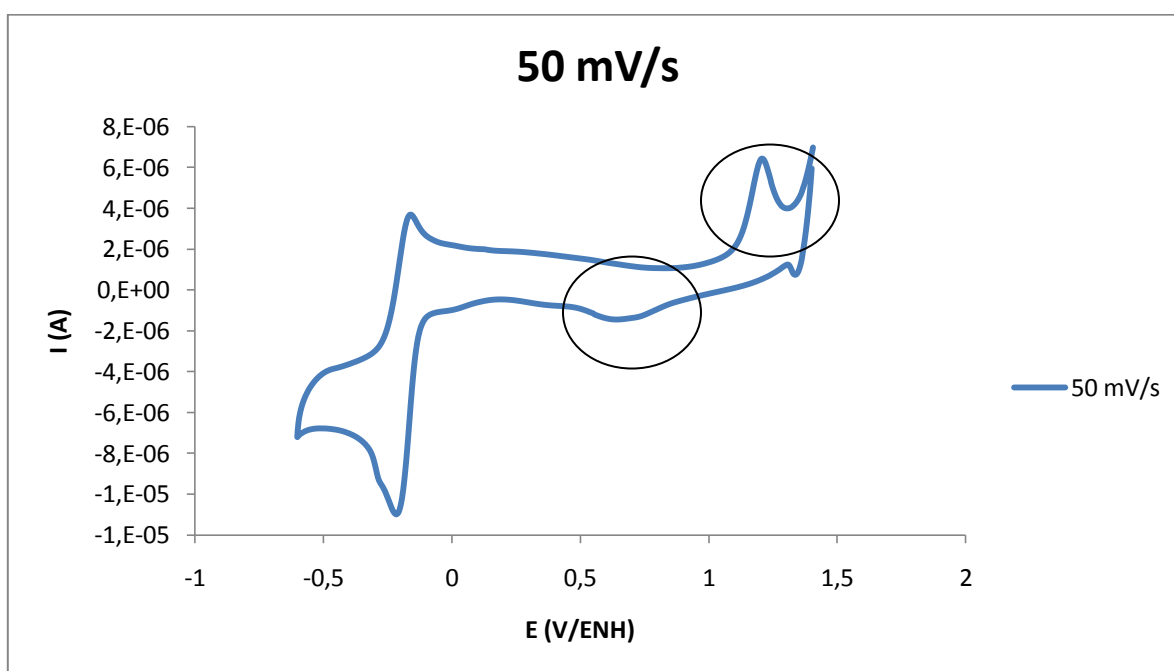


Figura 4.2.1. Voltamperograma cíclico, solución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M utilizando un microelectrodo de platino a 50 mV/s.

En la figura se puede observar que el sistema presenta dos parejas de picos, una reportada por previamente por M. Sosa,¹⁴ entre -0,3 V y -0,1 V/ENH y una segunda pareja de picos no muy bien definidos. Se observa un pico irreversible entre 0,5 y 1,0 V/ENH correspondiente a la polimerización del grupo fenol reportada por Torriero²². A potencial de 0,75 V/ENH se observa otro pico, que también ya había sido reportado en la literatura por Torriero²². Este autor reporta una pareja de picos alrededor de este potencial, uno de oxidación y otro de reducción, sin embargo en nuestras condiciones

de trabajo, esta pareja de picos no aparecen, solo se ve el pico de reducción a ese potencial.

Debido a la complejidad de este sistema, se tomó la pareja de picos entre -0,3 V y -0,1 V/ENH, para realizar el estudio electroquímico y electrocinético del sistema en esa zona de potencial.

Para determinar la estabilidad y reversibilidad del sistema se empleó la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido. La figura **4.2.2**. Muestra un voltamperograma correspondiente a una corrida en la ventana de potencial de 0,1 V/ENH a -0,5 V/ENH a una velocidad de barrido de 25mV/s, de una disolución ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl a pH 3,7, empleando un microelectrodo de platino.

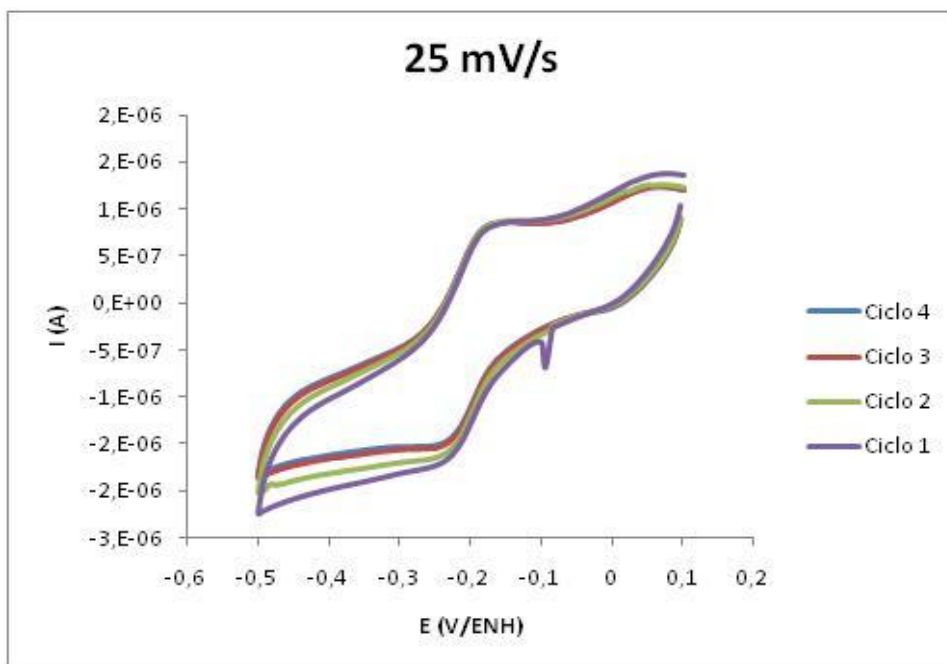


Figura 4.2.2. Voltamperogramas realizados a 25 mV/s (4 ciclos) de una disolución ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl a pH 3,7, empleando un microelectrodo de platino.

En la figura se puede observar que el sistema es estable a partir del tercer ciclo para la reducción y a partir del primer ciclo para la oxidación. La misma tendencia se puede observar para todo el rango de velocidades de barrido empleadas.

La siguiente tabla reúne los valores de las corrientes y los potenciales de los picos para todas las velocidades de barrido empleadas.

Tabla 4.2.1. Valores de las corrientes y los potenciales de los picos para todas las velocidades de barrido empleadas en la disolución de ácido salicílico a pH = 3,7.

V (mV/s)	Ea (V/ENH)	Ec (V/ENH)	la (10 ⁻⁵ A)	lc (10 ⁻⁵ A)	Ea – Ec	la/lc
5	-0,161	-0,233	0,0214	-0,0779	0,072	0,2747
10	-0,164	-0,232	0,0444	-0,101	0,068	0,4396
25	-0,168	-0,238	0,0848	-0,153	0,07	0,5556
50	-0,171	-0,235	0,146	0,204	0,064	0,6337
100	-0,184	-0,27	0,165	-0,214	0,086	0,771
200	-0,184	-0,274	0,266	-0,298	0,09	0,8933
300	-0,18	-0,272	0,447	-0,402	0,092	1,1119
500	-0,174	-0,281	0,523	0,479	0,107	1,0918
700	-0,169	-0,287	0,642	-0,552	0,118	1,1632

Nota: valores del tercer ciclo

En la tabla se puede observar que para la mayoría de los casos la diferencia en los potenciales de pico es mayor a 0,059 V, lo cual nos da indicio de que el sistema se comporta como un sistema cuasi-reversible. Además, la relación entre las corrientes de los picos va variando desde valores mucho menores a 1 a valores mayores, esto nos dice que el aumento de la corriente en función de la velocidad de barrido para la oxidación es no es proporcional al aumento para la reducción, característica común en los sistemas reversibles. En la **figura 4.2.3.**, se muestra la superposición de los voltamperogramas obtenidos con las distintas velocidades de barrido.

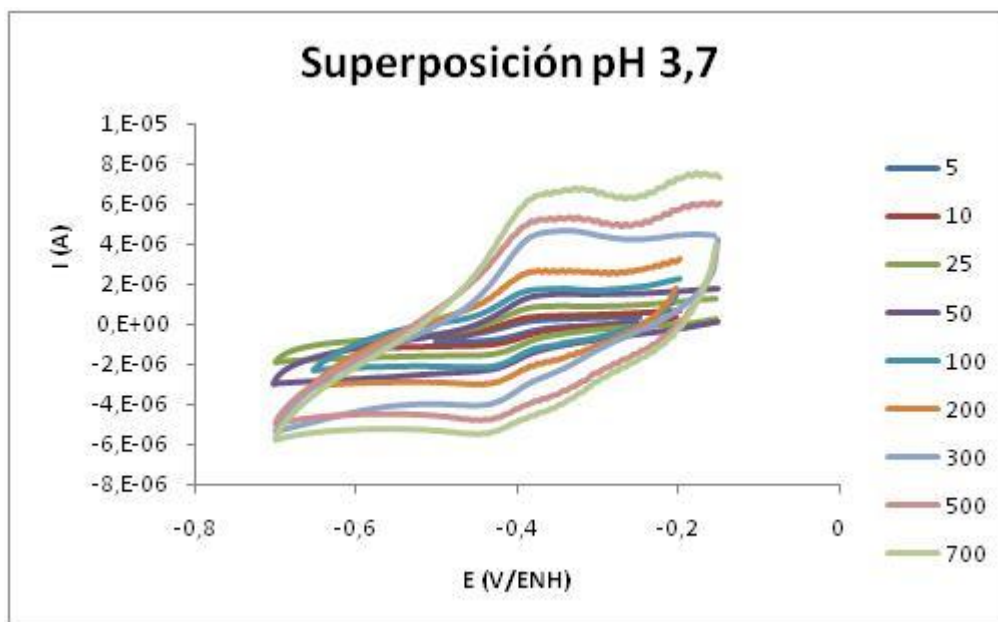


Figura 4.2.3. Voltamperogramas a distintas velocidades de barrido de la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 3,7 empleando un microelectrodo de platino.

4.2.2. Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 1,2, utilizando el microelectrodo de platino

Se realizaron experimentos modificando las condiciones de pH de la disolución de ácido salicílico. Se añadió 3,0 mL de HCl 1,0 M en KCl 0,5 M a una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, el pH obtenido fue de 1,2.

Se realizó una corrida en una amplia ventana de potencial para definir el comportamiento del sistema a pH más ácido. La **figura 4.2.4.**, muestra el voltamperograma para la disolución a pH 1,2 en una ventana de potencial de -0,6 a 1,3 V/ENH y una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s.

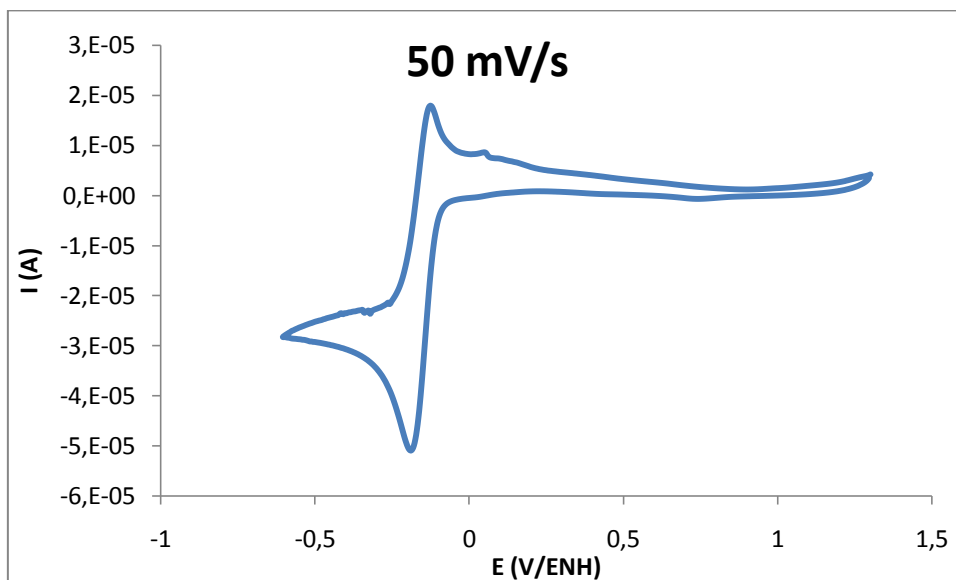


Figura 4.2.4. Voltamperograma cíclico para una disolución 5×10^{-4} M de ácido salicílico en KCl 0.5M, y pH = 1,2, en KCl 0,5 M empleando un microelectrodo de platino.

En la figura se puede observar que el pico irreversible correspondiente a la polimerización del grupo fenol ha desaparecido, al igual que el otro pico de reducción mencionado en la **figura 4.2.1**.

Seguidamente se realizaron experimentos cambiando la ventana de potencial de -0,05 a -0,5 V/ENH. En este caso se empleó una velocidad de barrido de potencial de 25mV/s. La siguiente figura muestra un voltamperograma obtenido en estas condiciones para una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M a pH 1,2, usando un microelectrodo de platino.

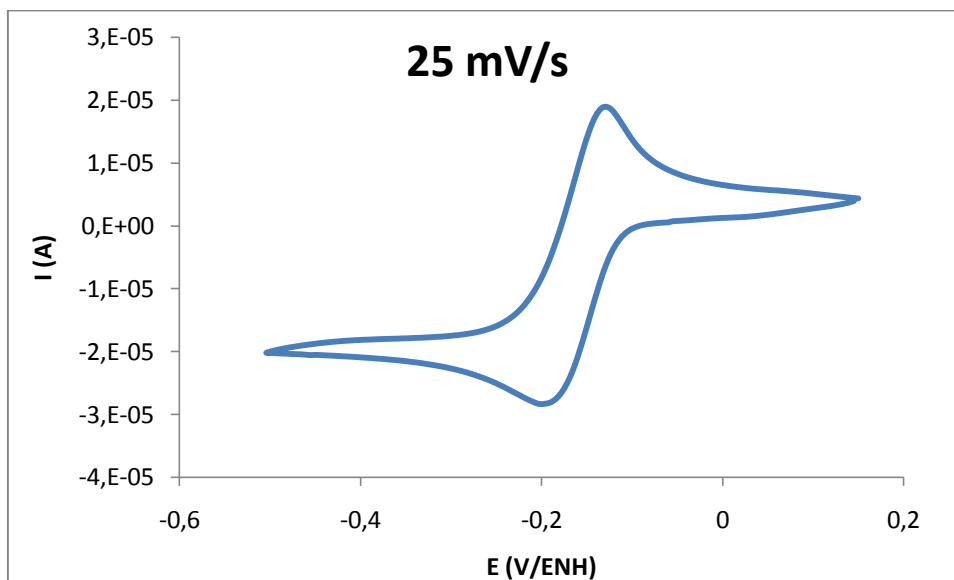


Figura 4.2.5. Voltamperograma obtenido de una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M a pH 1,2, usando un microelectrodo de platino, en la ventana de potencial de -0,05 a -0,5 V/ENH.

De la figura se puede apreciar una buena definición de los picos de oxidación y reducción. Este pH que se encuentra el ácido salicílico, solo está presente la especie neutra de mismo, es decir la especie H_2C , tal y como se observa en la **figura 4.1.1**.

La siguiente figura muestra a modo comparativo los voltamperogramas de dos disoluciones de ácido salicílico, una sin modificar el pH y otra a pH muy ácido.

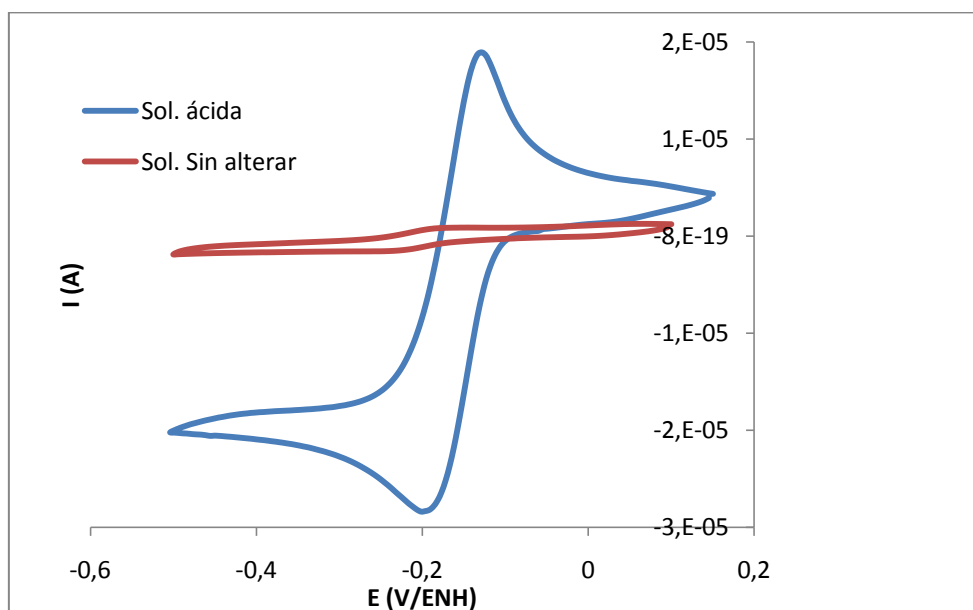


Figura 4.2.6. Comparación de voltamperogramas cíclicos de las soluciones de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M a pH 1,2 y 3,7 utilizando el microelectrodo de platino a 25 mV/s.

Al comparar los voltogramas, se puede notar la gran diferencia en la magnitud de la corriente, posiblemente porque la especie electroactiva que origina esa pareja de picos, es la especie neutra H_2C . A partir de $\text{pH} = 2,5$, comienza a formarse la especie HC^- , es decir el ácido salicílico pierde un protón del grupo carboxílico y a $\text{pH} 3,7$, hay una mezcla de ambas especies, disminuyendo así la capacidad electroactiva del sistema, por eso se ve disminuida la señal en el voltamperograma. La siguiente tabla reúne los valores de los picos anódico y catódico y sus correspondientes corrientes.

Tabla 4.2.2. Potenciales y corrientes de pico para las soluciones de ácido salicílico a pH 1,2 y 3,7, $v = 25$ mV/s, microelectrodo de Pt.

pH	Ea (V/ENH)	Ec (V/ENH)	Ia (10^{-5} A)	Ic (10^{-5} A)
3,7	-0,1682	-0,2384	0,08484	-0,1530
1,2	-0,1284	-0,2016	1,893	-2,8370

En la siguiente figura se muestran una serie de voltamperogramas, de una disolución 5×10^{-4} M de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 1,2, usando como electrodo, el microelectrodo de platino a diferentes velocidades de barrido de potencial. Se observa un comportamiento de un sistema cuasireversible a medida que aumenta la velocidad de barrido. Se observa además un desplazamiento de los picos y la relación entre ellos es mayor a 0,059 V.

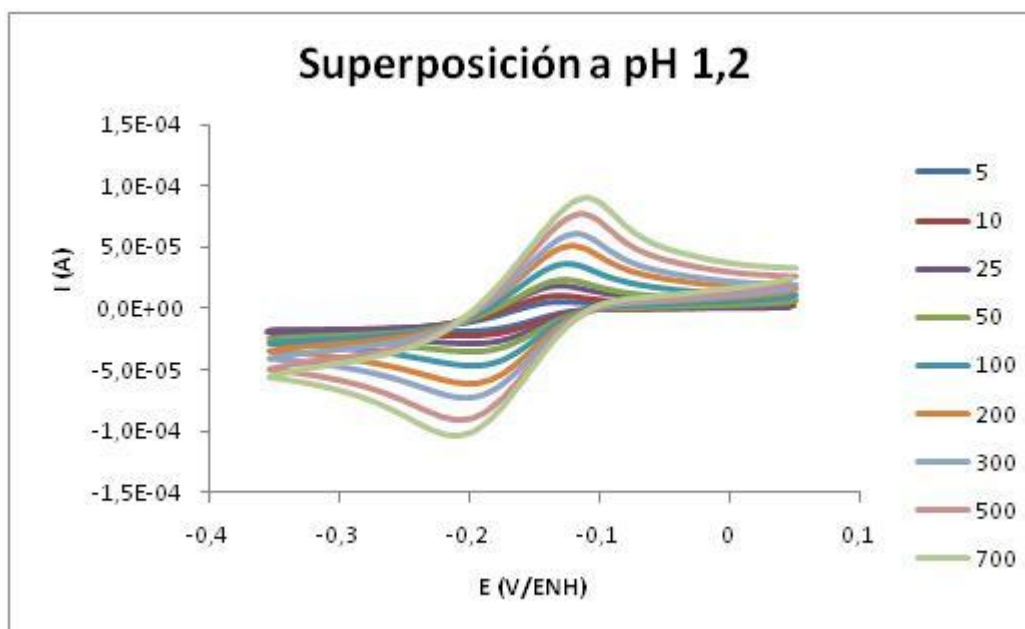


Figura 4.2.7. Voltamperogramas de una disolución 5×10^{-4} M de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 1,2, usando como electrodo el microelectrodo de platino a diferentes velocidades de barrido de potencial.

La **tabla 4.3.2**, reúne los valores de los potenciales y corrientes de pico, de los voltamperogramas anteriores.

Tabla 4.2.3. Potenciales y corrientes de pico de una disolución 5×10^{-4} M de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 1,2, usando como electrodo el microelectrodo de platino a diferentes velocidades de barrido de potencial.

v (mV/s)	Ea (V/ENH)	Ec (V/ENH)	Ia (10^{-5} A)	Ic (10^{-5} A)	Ea - Ec	Ia/Ic
5	-0,129	-0,202	0,6213	-1,942	0,093	-0,32
10	-0,13	-0,203	1,067	-2,221	0,073	-0,48
25	-0,128	-0,202	1,893	-2,837	0,073	-0,67
50	-0,125	-0,203	2,428	-3,477	0,078	-0,70
100	-0,120	-0,203	3,952	-4,691	0,083	-0,84
200	-0,120	-0,203	5,099	-6,168	0,083	-0,83
300	-0,120	-0,203	6,149	-7,26	0,083	-0,85
500	-0,115	-0,203	7,767	-9,018	0,093	-0,86
700	-0,110	-0,203	9,103	-10,38	0,098	-0,88

Se realizaron experimentos a la disolución de una disolución 5×10^{-4} M de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 1,2, empleando voltamperometría lineal no hidrodinámica, en la **figura 4.2.8.**, se muestra un voltagrama lineal de barrido directo típico. Se observa un aumento de la corriente a medida que aumenta la velocidad de barrido en el intervalo -0,7 a 0 V.

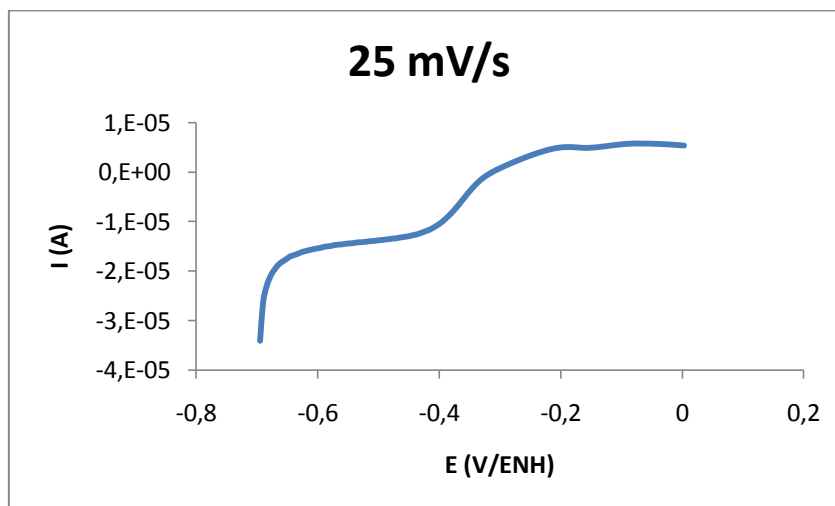


Figura 4.2.8. Voltagrama lineal de la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M a pH 1,2 en KCl 0,5 M utilizando el microelectrodo de platino a 25 mV/s.

A la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M a pH 1,2 en KCl 0,5 M, se tomaron los voltamperogramas lineales no hidrodinámicos a diferentes velocidades de barrido de potencial. En la **figura 4.2.9**, se observan los resultados obtenidos. La reacción de reducción sí ocurre a partir del producto original para formar la especie reducida. Y que este fenómeno también está determinado por la velocidad de transferencia de carga; lo que le da un comportamiento cuasi-reversible. Este hecho se evidencia al observar el desplazamiento del pico de reducción a medida que aumenta la velocidad de barrido.

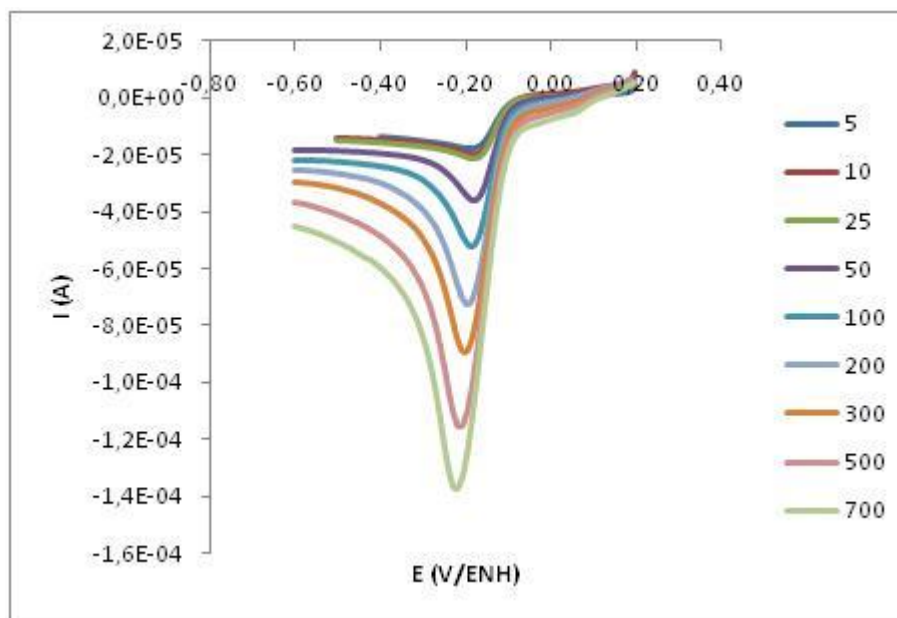


Figura 4.2.9. Voltamperogramas lineales no hidrodinámicos a diferentes velocidades de barrido de potencial, usando el microelectrodo de platino disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M a pH 1,2 en KCl 0,5 M.

4.2.3. Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 7,9, utilizando el microelectrodo de platino

Se preparó una disolución 5×10^{-4} M de ácido salicílico, se le añadieron 2 mL de KOH 0,02 M hasta obtener un pH.

A esta nueva disolución se le tomó un voltamperograma cíclico para detectar la presencia y ubicación de los picos de interés presentes a pH ácido. En la **figura 4.2.8.**, se muestra un voltamperograma correspondiente al tercer ciclo de una corrida en una amplia ventana de potencial.

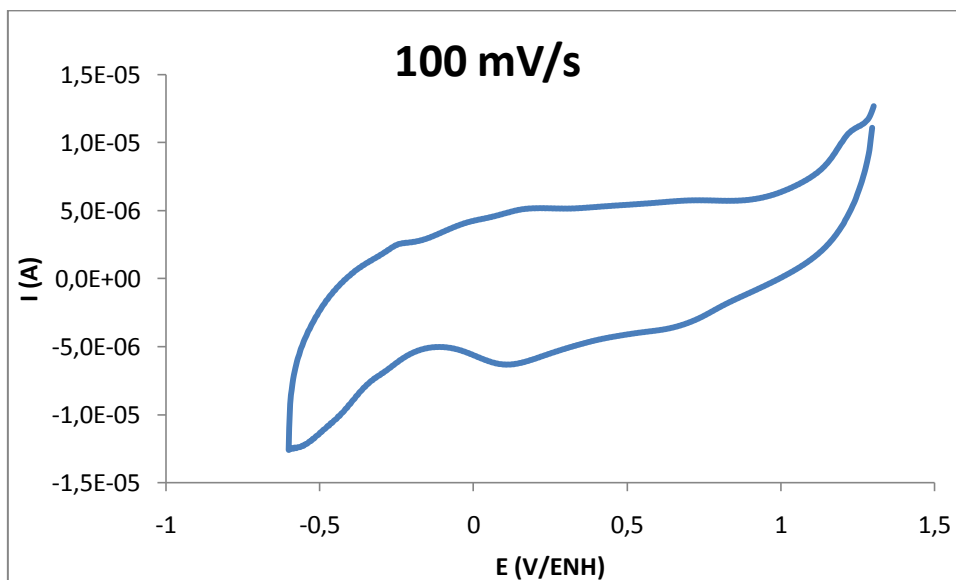


Figura 4.2.8. Voltamperograma cíclico de una solución 5×10^{-4} M de ácido salicílico KCl 0,5 M, pH 7,9; a 100 mV/s y una ventana de potencial de -0,7 a 1,3 V/ENH utilizando un microelectrodo de platino.

En el voltamperograma se observa, que el pico no está bien definido, pareciera que en estas condiciones de pH, la especie presente no es electroactiva. En esta zona no se pudo realizar ningún estudio en vista de estos resultados.

4.3. Estudio voltamperométrico empleando el electrodo de carbón vítreo

El electrodo de carbón vítreo utilizado para el estudio fue una lámina de carbón vítreo de 5,0 mm de ancho x 5,0 mm de alto y un grosor de 1,0mm, teniendo como área resultante $0,65 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Las soluciones empleadas para las corridas con el electrodo de carbón vítreo fueron las mismas usadas para las corridas con platino. Estas concentraciones tan pequeñas usadas, es para evitar que una vez que la

especie sea oxidada en el electrodo, esta sufra polimerización en la superficie del electrodo quedando desactivado el sistema electroquímico bajo estudio.²²

4.3.1. Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 3,7 empleando el electrodo de carbón vítreo

Se realizó un barrido en una zona de potencial similar a la empleada con el microelectrodo de Pt, pero esta vez empleando el electrodo de carbón vítreo. La **figura 4.3.1.**, muestra el voltamperograma típico, correspondiente a los cuatro primeros ciclos del barrido a una velocidad de 50 mV/s, donde se observa una superposición exacta de todos los ciclos.

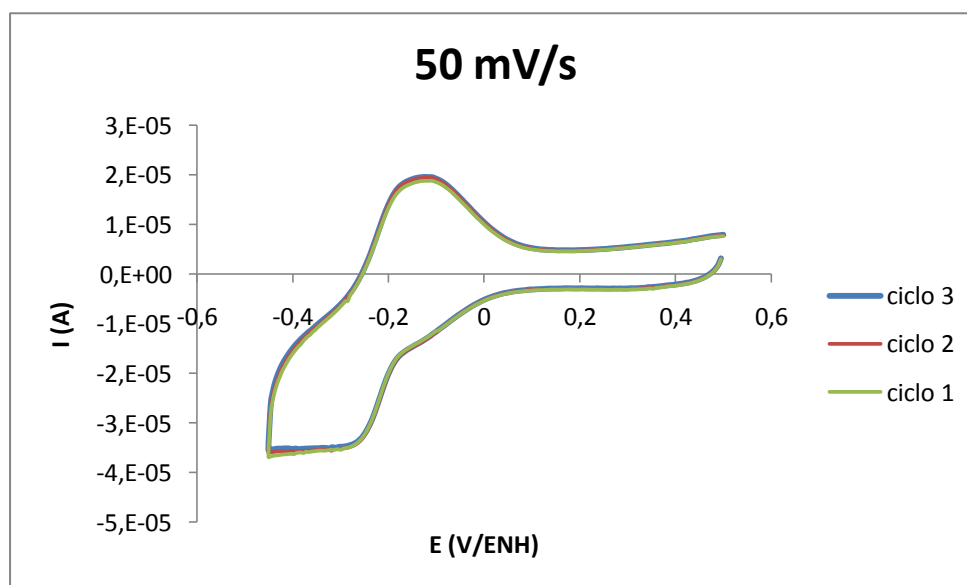


Figura 4.3.1. Voltamperograma de una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 3,7; una velocidad de barrido de 50 mV/s, empleando un electrodo de lámina de carbón vítreo.

En el voltamperograma se puede observar, la misma pareja de picos estudiada con el microelectrodo de platino, en la misma región de potencial.

La forma de este voltamperograma obtenido, sugiere que el comportamiento electroquímico de la especie cambió a un proceso de transferencia más lento con un mayor carácter cuasi-reversible. Si se observa la separación entre los picos para el electrodo de carbón vítreo (0,119 V) se nota que se aleja mucho del caso ideal para un sistema reversible (0,059 V) al contrario de lo observado para el microelectrodo (0,069).

A continuación se muestra en la **figura 4.3.2.**, una serie de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido.

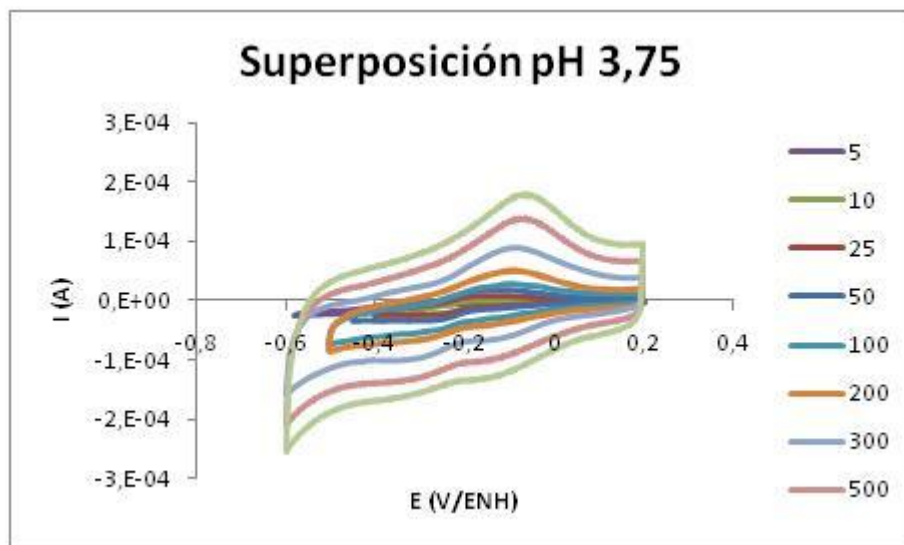


Figura 4.3.2. Voltamperogramas de una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 3,7; utilizando un electrodo de carbón vítreo a diferentes velocidades de barrido de potencial.

Estos voltamperogramas obtenidos no presentan nitidez en la pareja de picos oxidación-reducción. Estos voltamperogramas se asemejan a los obtenidos a pH 3,7

con el microelectrodo de Pt. En la **tabla 4.3.1.**, se pueden observar los valores de las corrientes y potenciales de pico obtenidos de los voltagramas anteriores.

Tabla 4.3.1. Potenciales y corrientes de pico de una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 3,7; utilizando un electrodo de carbón vítreo a diferentes velocidades de barrido de potencial para el tercer ciclo.

v (mV/s)	Ea (V/ENH)	Ec (V/ENH)	Ia (10^{-5} A)	Ic (10^{-5} A)	Ea - Ec	Ia/Ic
10	-0,186	-0,264	0,0128	-2,149	0,078	0,08
25	-0,132	-0,278	0,911	-2,614	0,15	0,35
50	-0,120	-0,290	1,950	-3,475	0,17	0,56
100	0,093	-0,310	2,790	-5,380	0,30	0,52
200	-0,083	-0,333	5,320	-6,630	0,25	0,80
300	-0,088	-0,332	8,920	-7,971	0,24	1,1
500	-0,064	-0,342	14,11	-13,40	0,28	1,1
700	-0,060	-0,342	18,20	-16,40	0,28	1,1

4.3.2. Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 1,2 empleando el electrodo de carbón vítreo

Se preparó una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 1,2, la **figura 4.3.3.**, muestra el voltamperograma cíclico correspondiente a los tres primeros ciclos a una velocidad de barrido de 200 mV/s.

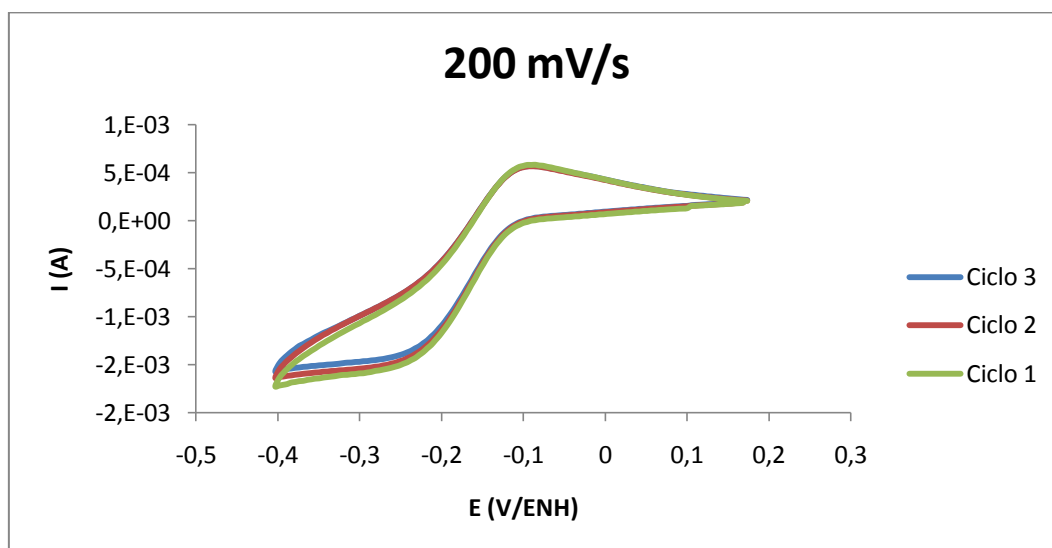


Figura 4.3.3. Voltamperograma cíclico de la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 1,2; utilizando como electrodo el electrodo de carbón vítreo a 200 mV/s.

En la figura se puede observar que el sistema en estas condiciones no es aun completamente estable para el tercer ciclo y que la diferencia entre la posición de los picos (0,161 V) es mayor para el carbón vítreo (0,28 V) que para el microelectrodo de platino (0,119 V).

La **figura 4.3.4.**, muestra a modo comparativo los voltamperogramas obtenidos empleando el microelectrodo de Pt y el de carbón vítreo, medidos en las mismas condiciones de trabajo.

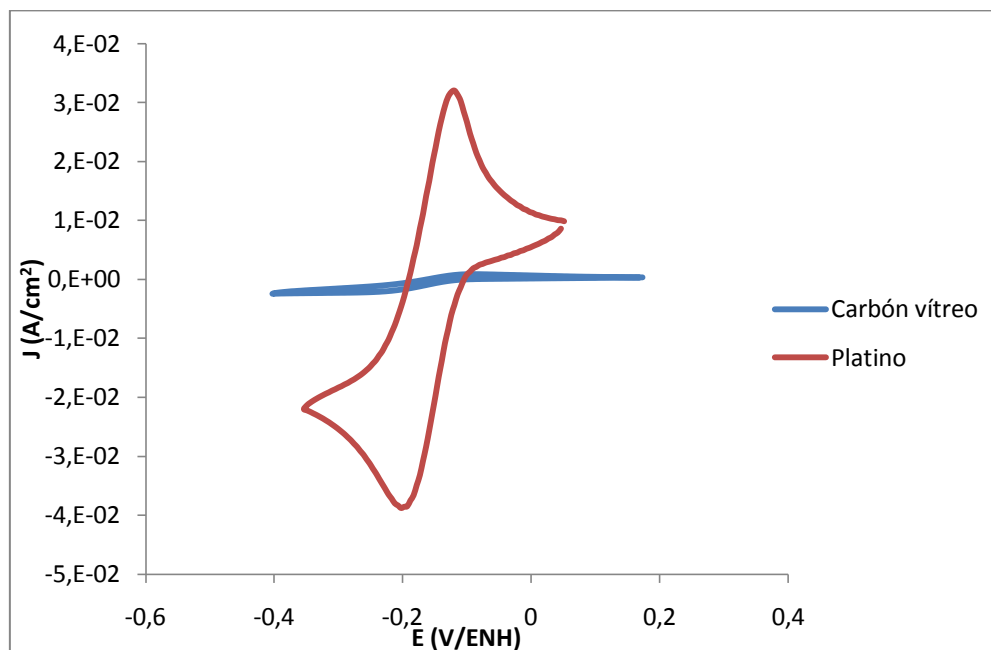


Figura 4.3.4. Comparación de los voltogramas obtenidos para la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 1,2, utilizando un electrodo de carbón vítreo y un microelectrodo de platino a 200 mV/s.

Se observa una marcada diferencia en los voltamperogramas, el sistema en estas condiciones de pH, están mejor resueltos con el electrodo de Pt que con el de carbón vítreo, el pico de reducción no aparece en este último.

Se realizaron experimentos, haciendo variar la velocidad de barrido, la **figura 4.3.5**, muestra los resultados, para una disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 1,2, utilizando un electrodo de carbón.

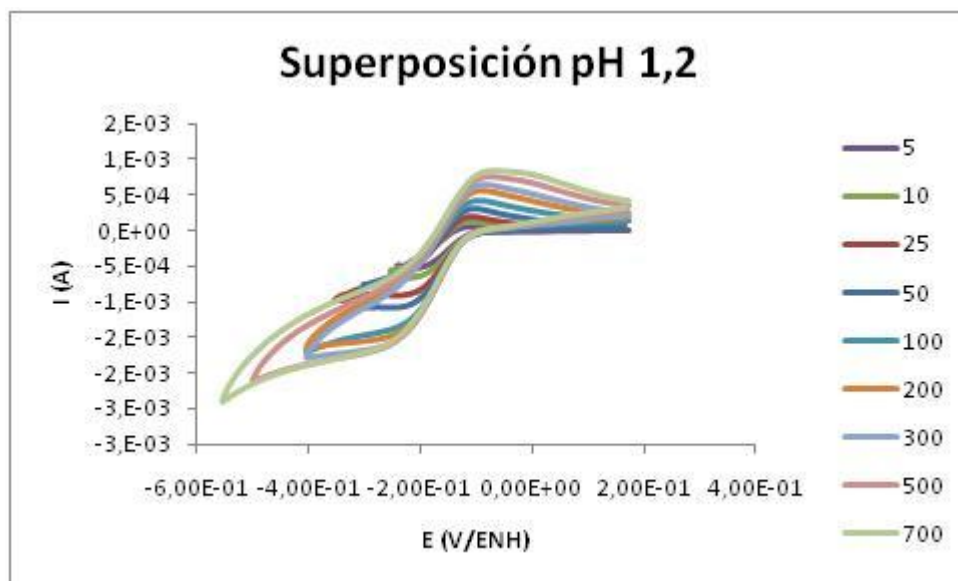


Figura 4.3.5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 1,2, utilizando un electrodo de carbón vítreo, haciendo variar la velocidad de barrido.

En la figura se puede observar la baja resolución de los picos de reducción a medida que aumenta la velocidad de barrido, la **tabla 4.3.2.**, muestran el potencial y la corriente solo del pico de oxidación.

Tabla 4.3.2. Potenciales y corrientes del pico de oxidación, obtenidos para la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 1,2, utilizando un electrodo de carbón vítreo, haciendo variar la velocidad de barrido.

v (mV/s)	Ea (V/ENH)	Ia (10^{-5} A)
5	-0,113	5,76
10	-0,110	13,50
25	-0,108	20,90
50	-0,108	20,90
100	-0,095	41,80
200	-0,090	56,80

300	-0,086	64,70
500	-0,076	76,50
700	-0,066	85,50

Se puede observar que el potencial de pico va aumentando a medida que aumenta la velocidad de barrido, dando idea de que el proceso de transferencia es lento, característico de un comportamiento cuasi-reversible del sistema.

4.3.3. Estudio de las disoluciones de ácido salicílico a pH 7,9 empleando el electrodo de carbón vítreo

Se hizo un estudio voltamperométrico de disoluciones de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 7,9. En este caso se empleó una amplia ventana de potencial, -0,7 a 1,4 V, para ver el comportamiento de este sistema en estas condiciones, **figura 4.3.6.**

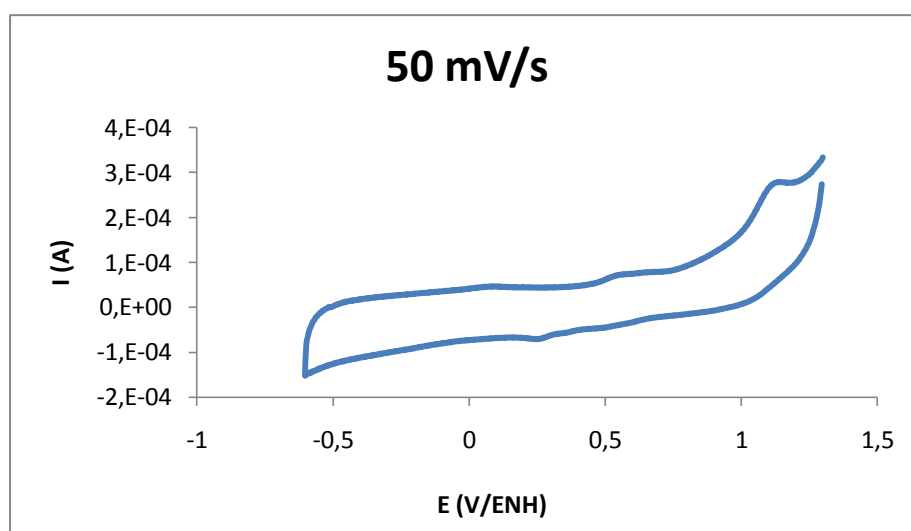


Figura 4.3.6. Voltamperograma cíclico de disoluciones de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 7,9, utilizando un electrodo de carbón vítreo a 50 mV/s

En la figura se observa una mala resolución de los voltamperogramas, el sistema muestra un similar comportamiento al obtenido en las mismas condiciones pero utilizando el microelectrodo de Pt, donde se supuso que la especie (HC^-) que existe a ese pH no es electroactiva. El pico irreversible producto de la oxidación del grupo fenol a 1,14 V/ENH está de nuevo presente. Las tres curvas muy pequeñas que se observan en el voltamperograma, se deben a pequeñas cantidades de la especie neutra presentes en el medio, como era de esperarse.

La siguiente figura muestra los voltamperogramas obtenidos utilizando con ambos electrodos, las magnitudes de las corrientes son muy diferentes al igual que los potenciales de pico.

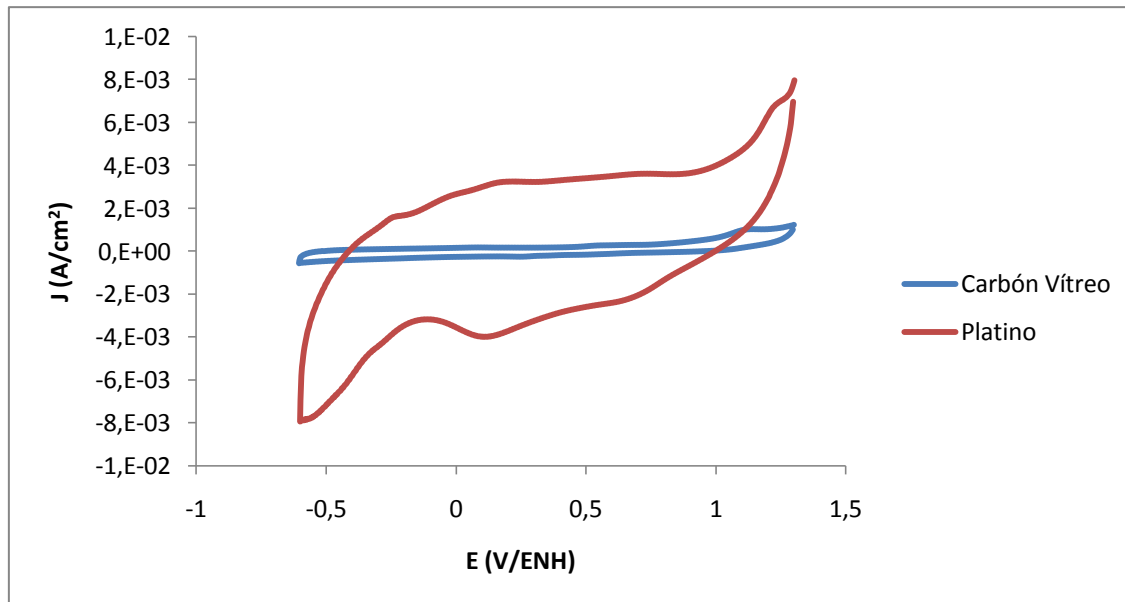


Figura 4.3.7. Voltamperogramas correspondientes de las disoluciones de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl 0,5 M, pH 7,9, utilizando como electrodo el microelectrodo de platino y el electrodo de carbón vítreo a 50 mV/s. -0,6 a 1,3 V/EN

En la región de potencial entre -0,3 y -0,1 V/ENH, como fue mencionado más arriba, corresponde a la reducción del grupo carboxílico para formar el anión carboxilato y el radical $H\cdot$, el cual dimeriza para formar hidrógeno molecular.²⁹ Una vez ocurrida la reducción en la interfaz electrodo-solución del grupo carboxílico, la especie carboxilato formada entra en contacto con los protones del medio para regenerar el ácido original, mientras que la mayoría de las moléculas de hidrógeno formadas son desprendidas de la interfaz y posteriormente de la solución. Ambos factores traen como consecuencia que, si la velocidad de barrido es baja, el barrido directo no va a oxidar la misma cantidad de especie que fue reducida durante el barrido inverso. Como resultado de este hecho la corriente medida para el pico de oxidación es menor a la obtenida para el pico de reducción a bajas velocidades de barrido, y se acerca a la corriente de reducción a medida que aumenta la velocidad de barrido. El mecanismo para esta reacción se denota con las siglas eC, lo cual significa que consta de un proceso de transferencia electrónica (letra e) que ocurre en la interfaz (minúscula) seguido de una reacción química (letra C) que ocurre en el seno de la solución (mayúscula).²⁹

En vista de estos resultados, se propuso realizar el estudio electrocinético a la pareja de picos correspondientes al grupo carboxílico de la molécula de ácido salicílico. Se seleccionó como electrodo de trabajo el microelectrodo de platino, empleando el mismo electrolito (KCl 0,5 M) a pH 1,2, debido a la alta resolución y definición de los picos con este electrodo y a este pH.

4.4. Estudio del número de electrones transferidos en la reacción

4.4.1. Electrólisis completa

Para determinar el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica del ácido salicílico se empleó el método de cronocoulombimetría. Se seleccionó como potencial aplicado $-0,3$ V/ENH, el cual es un potencial lo suficientemente negativo para que la especie se reduzca y sin embargo no es lo suficientemente negativo como para llegar a electrolizar el agua del medio.

Debido al número máximo de medidas que el galvanostato/potenciostato que puede almacenar simultáneamente, se tomó un intervalo de 9800 segundos a tomar una medida por segundo. En la **figura 4.4.1.**, se muestra el gráfico de carga total vs tiempo para la electrólisis completa.

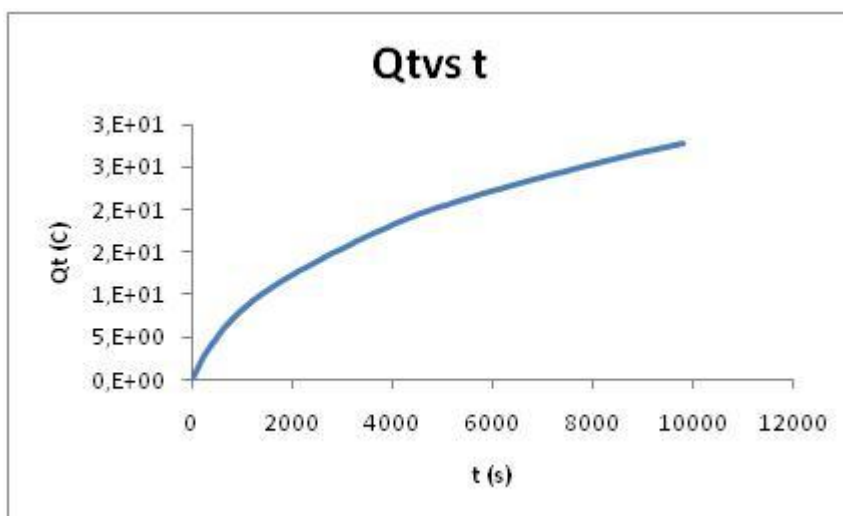


Figura 4.4.1. Cronocoulombimetría de la disolución de ácido salicílico 5×10^{-4} M en KCl $0,5$ M a pH $1,2$ en un tiempo de 9800 segundos aplicando un potencial de $-0,2$ V/ENH.

En el gráfico se puede observar que para el tiempo máximo aún no ha reaccionado toda la especie, ya que la carga total aún no es constante. El que no se haya completado la reacción en un gran intervalo de tiempo es indicio de que la reacción se está revirtiendo. En la **figura 4.4.2.**, muestra la carga total en función del tiempo para los últimos 1000 segundos, en el cual se puede ver que ésta aumenta de manera constante en función del tiempo. Este hecho indica que la reacción se revierte a la misma velocidad que ocurre.

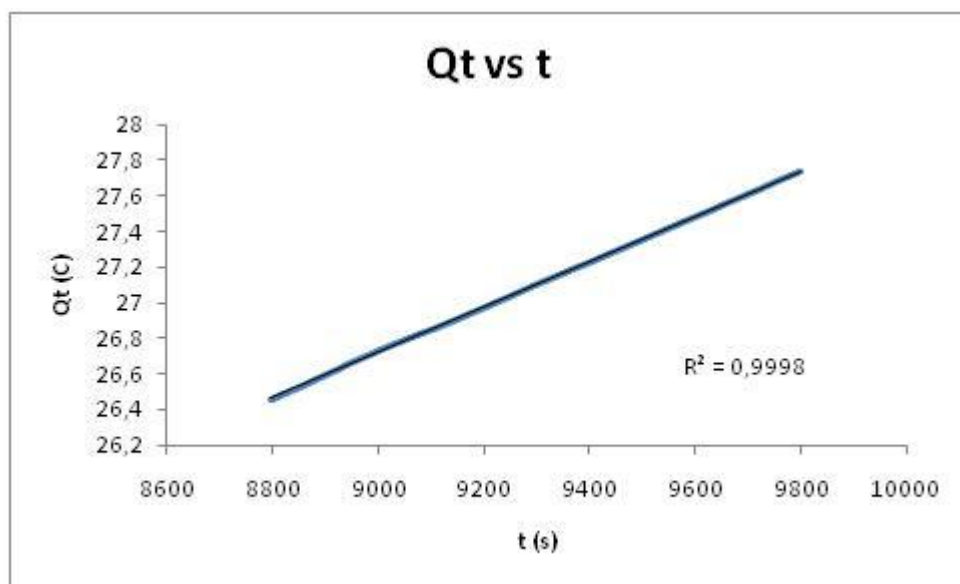


Figura 4.4.2. Intervalo de la coulombimetría mostrada en la figura 4.4.1., para los últimos 1000 segundos de la reacción (r^2 de 0,9998).

Tal y como fue descrito en la parte experimental, fue empleado para la realización de la electrólisis un lámina de Pt de área 1cm^2 como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y como contraelectrodo ó electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino. Este contraelectrodo consistió de un alambre de platino dentro de un tubo de vidrio, cuya salida se bloquea, insertando lana de vidrio a presión hasta formar una capa compacta que retrase la difusión de la especie electrolizada

hacia el contraelectrodo. El propósito de construir un contraelectrodo con estas características, era para que el mismo actuara como un compartimiento aislado de la solución y así inhibir la difusión de la especie reducida a la superficie del contraelectrodo y evitar que fuera oxidada nuevamente.

Tomando en cuenta que la electrólisis de la especie se fue revirtiendo a lo largo del tiempo sin aplicación de un potencial de oxidación, y estando inhibida la difusión, se puede confirmar el hecho de que el mecanismo de reacción involucra una reacción química posterior en la cual la especie original es regenerada.

4.4.2. Cronopotenciometría

Para determinar el número de electrones transferidos en la reacción, evitando que la misma se revirtiera, se empleó el método de cronopotenciometría. La cronopotenciometría es un método más rápido que la cronocoulombimetría, lo que permitió que se pudiera determinar el número de electrones transferidos en un sistema como este, donde la especie reducida se regenera rápidamente.

La corriente aplicada seleccionada para el estudio fue de 1mA. Se buscó una corriente que fuera lo suficientemente baja, como para ser selectiva entre el ácido salicílico y el agua del medio, y a la vez lo suficientemente alta como para reducir toda la especie presente en poco tiempo. En la **figura 4.4.3.**, muestra el gráfico de potencial vs tiempo correspondiente al estudio realizado.

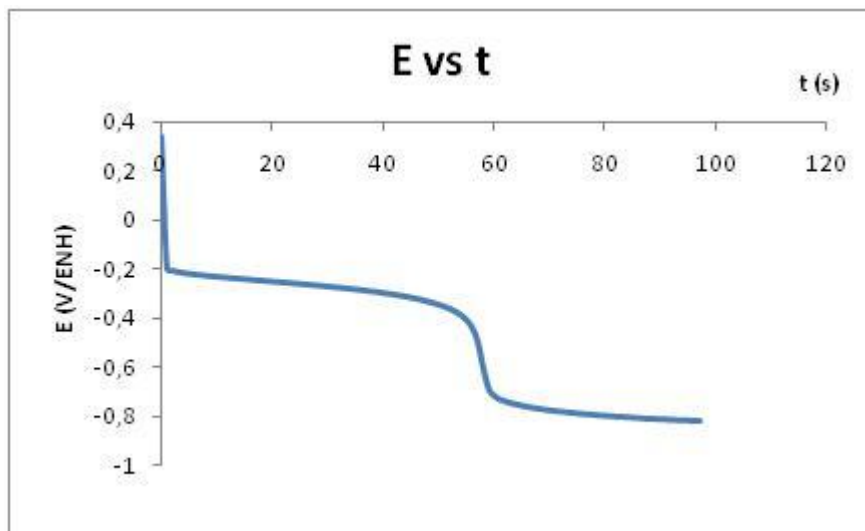


Figura 4.4.3. Potencial en función del tiempo, aplicando una corriente de 1mA a una disolución de ácido salicílico $3,0 \times 10^{-5}$ M en KCl 0,5 M.

En el gráfico se puede observar la formación de dos “mesetas” de potencial distintas. La corriente de 1mA permite distinguir entre el ácido salicílico y el agua del medio, la primera “meseta” oscila alrededor de -0,2 V/ENH, potencial al cual se reduce la especie en estudio.

El cálculo del número de electrones transferidos se llevó a cabo de la siguiente manera. Si se toma en cuenta la carga presente en un mol de electrones (96485 C), se puede determinar la carga total para los moles contenidos en la celda. Ahora, si se considera además que 1mA es la cantidad de carga que pasa por segundo, se puede determinar entonces y mediante una relación lineal, en cuantos segundos será reducida toda la especie presente; en el caso de que la reacción involucre un electrón. La **tabla 4.4.1.**, muestra el tiempo que debería durar la reacción de ser transferido un electrón.

Tabla 4.4.1. Tiempo de duración de la reacción para una transferencia simple.

C mol/L (sol.madre) Ácido Salicílico	C mol/L (celda) Ácido Salicílico	Moles Ácido salicílico	Carga (coulombios)	Corriente (mA)	Tiempo (segundos)
$2,52 \times 10^{-4}$	$2,96 \times 10^{-5}$	$5,04 \times 10^{-7}$	$4,86 \times 10^{-2}$	1,0	48,6

El tiempo que dura la primera “meseta” de potencial es de 47 segundos ($t = 3$ a $t = 50$) el cual coincide con el tiempo estimado para una transferencia de un electrón.

A modo comparativo se realizó otro experimento, pero ahora usando una disolución de ácido salicílico con el doble de concentración ($6,0 \times 10^{-5}$ M) a la empleada en el experimento anterior y de esta manera comprobar los resultados obtenidos. En la **figura 4.4.4.**, se muestra el gráfico de potencial vs tiempo para el doble de concentración.

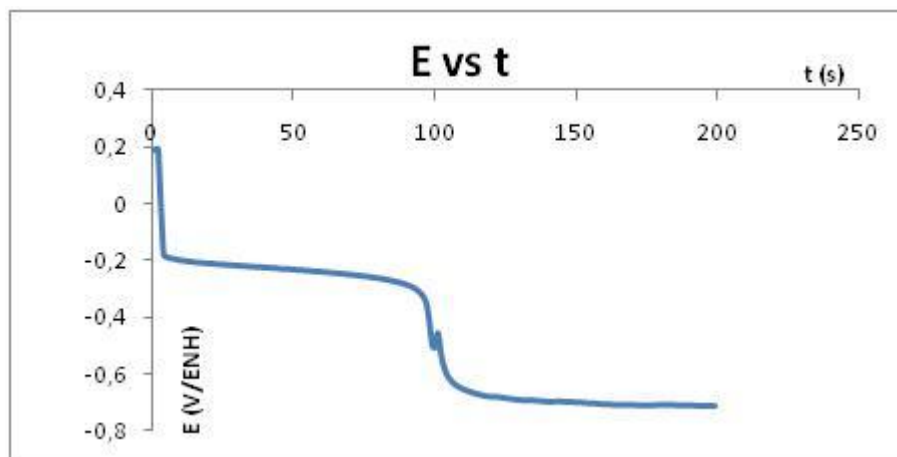


Figura 4.4.4. Gráfico de potencial en función del tiempo para la disolución de ácido salicílico $6,0 \times 10^{-5}$ M en KCl $0,5$ M aplicando una corriente de 1 mA.

En la **tabla 4.4.2.**, se puede observar el tiempo requerido para que se reduzca toda la especie presente en la solución en caso de ser transferencia simple, coincide con el obtenido del gráfico para la primera “meseta” de 95 segundos ($t = 3$ a $t = 98$).

Tabla 4.4.2. Tiempo requerido para la reacción para una transferencia simple.

C mol/L (sol.madre) Ácido Salicílico	C mol/L (celda) Ácido Salicílico	Moles Ácido salicílico	Carga (coulombios)	Corriente (mA)	Tiempo (segundos)
$2,52 \times 10^{-4}$	$5,93 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-6}$	$9,73 \times 10^{-2}$	1,0	97,3

En base a los resultados obtenidos del estudio de cronopencimetría se puede afirmar que el número de moles de electrones transferidos en la reacción por molécula de ácido salicílico es de un electrón. En la **tabla 4.4.3.**, se reúne los resultados, según la relación, segundos estimados para la transferencia simple/segundos obtenidos del gráfico.

Tabla 4.4.3. Determinación del número de electrones transferidos en la electrólisis del ácido salicílico.

Tiempo obtenido (s)	Tiempo estimado (s)	Número de electrones
47	48,6	1,03
95	97,3	1,02

4.4.3. Medidas UV-Visible de las disoluciones en los experimentos cronopotenciométricos

Se tomó una alícuota de la disolución preparada para el estudio de cronopotenciometría y se le realizó un barrido de longitudes de onda de 200nm a 400nm, rango en el cual se encuentra el máximo de absorbancia del ácido salicílico reportado en la bibliografía.²⁷

En las **figuras 4.4.5. y 4.4.6.**, se muestran los espectros de absorción UV-Visible correspondientes a las disoluciones de ácido salicílico preparadas para el estudio antes y después de realizar la cronopotenciometría respectivamente.

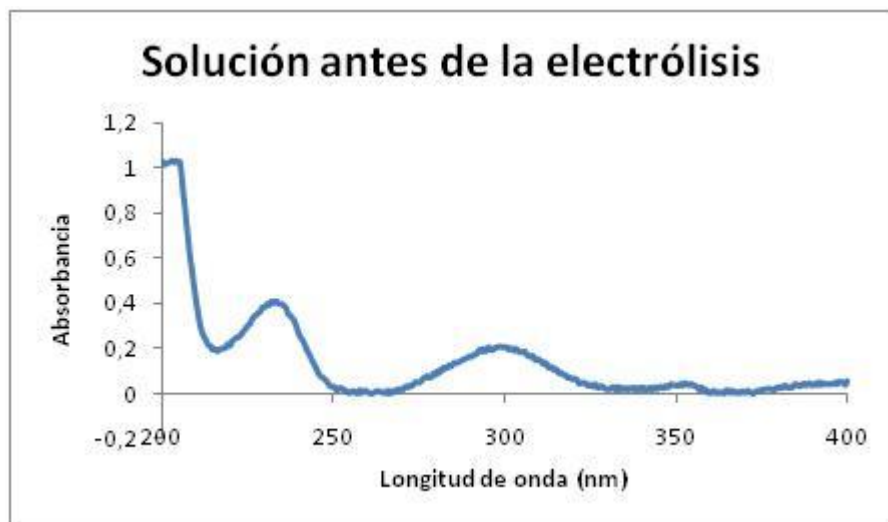


Figura 4.4.5. Espectro de UV-Visible a una disolución de ácido salicílico $6,0 \times 10^{-5}$ M en KCl 0,5 M en un intervalo de 200nm a 400nm.

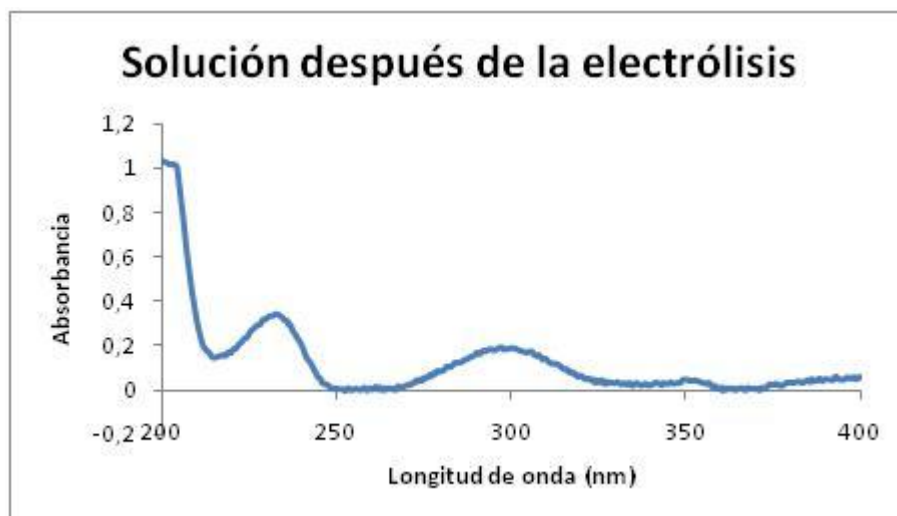


Figura 4.4.6. Espectro de UV-Visible a una disolución de ácido salicílico $6,0 \times 10^{-5}$ M en KCl 0,5 M luego de correr una cronopotenciometría, en un intervalo de 200nm a 400nm.

Se observa que los espectros son idénticos entre sí.

Durante el proceso de cronopotenciometría toda la especie electroactiva que se encuentra en la solución reacciona para formar el producto de la reacción electroquímica, en este caso, la reducción. Ambos espectros UV-Visible son idénticos, eso significa que la reacción se revierte completamente una vez en contacto con el seno de la solución; ya que las medidas de potencial durante el estudio revelan que ocurrió una reacción electroquímica. La **figura 4.4.7.**, muestra la superposición de ambos espectros obtenidos para la solución antes y después de llevar a cabo la cronopotenciometría.

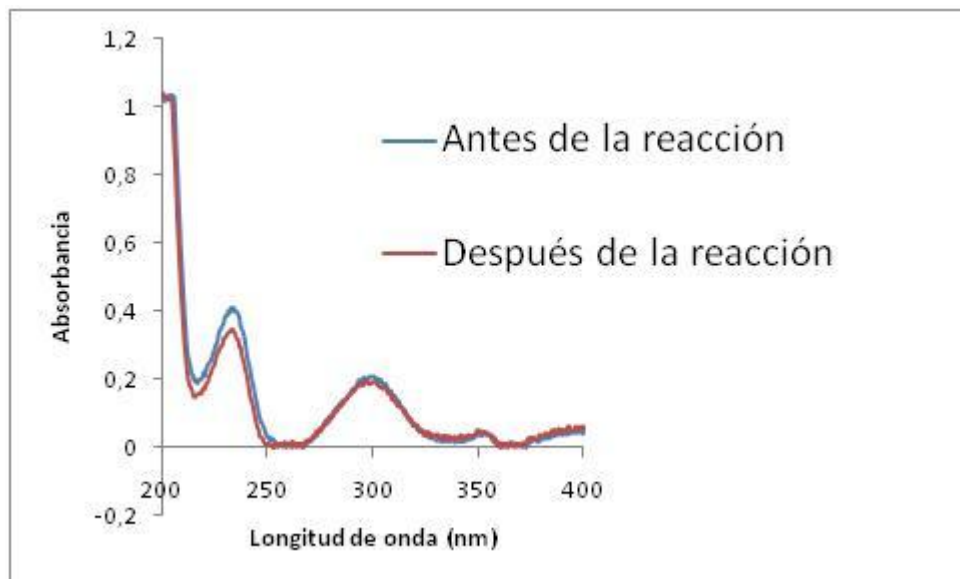


Figura 4.4.7. Superposición de espectros UV-Visible para la solución de ácido salicílico $6,0 \times 10^{-5}$ M antes y después de llevar a cabo el estudio de cronopotenciometría.

4.5. Determinación del coeficiente de transferencia de carga α

Para determinar los coeficientes de transferencia de carga se realizó un gráfico de Tafel. El gráfico se construyó utilizando los valores de corriente y potencial obtenidos de un voltograma lineal correspondiente a la disolución de ácido salicílico $5,0 \times 10^{-4}$ M en KCl 0,5 M a pH 3,7. La velocidad de barrido seleccionada para el voltograma fue de 5 mV/s y el coeficiente de transferencia de carga fue obtenido empleando la ecuación de Tafel (ecuación **23** apéndice). En la **figura 4.5.1.**, se muestra el gráfico del logaritmo neperiano de la corriente en función del sobrepotencial.

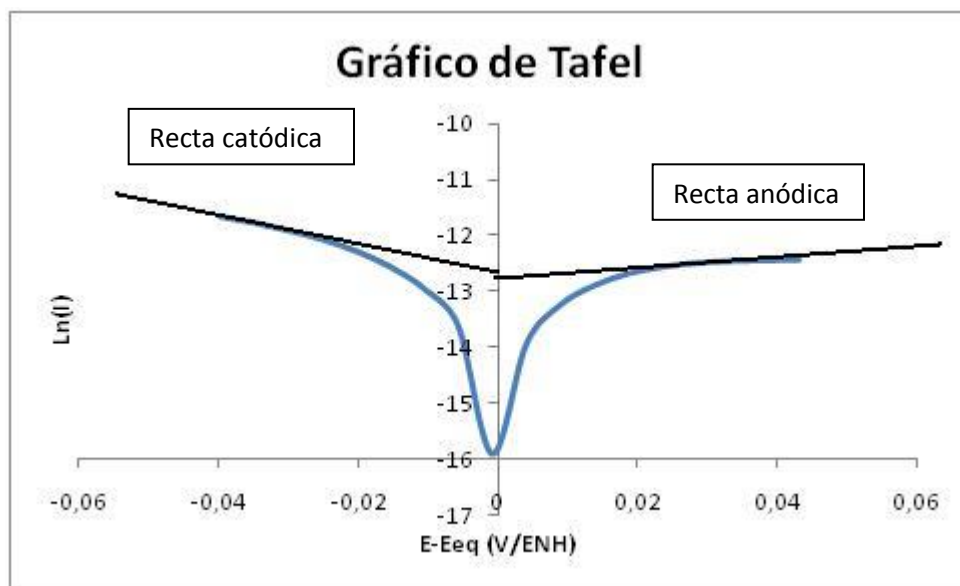


Figura 4.5.1. Gráfico de Tafel obtenido del voltograma lineal a la disolución de ácido salicílico $5,0 \times 10^{-4}$ M en KCl 0,5 M a 5 mV/s utilizando el microelectrodo de platino.

Las rectas para la determinación de los coeficientes de carga fueron tomadas de la región del gráfico de comportamiento lineal cercana a valor máximo de $\text{Ln}(I)$,

Las series de puntos tomados para las rectas fueron seleccionados y ajustados en base al intercepto de la recta resultante, ya que el intercepto representa la corriente de intercambio del sistema y ésta debe ser la misma tanto para la reducción como para la oxidación. Este hecho y el que la suma de los coeficientes de transferencia electrónica es aproximadamente 1 para los sistemas de transferencia simple (un electrón) fueron los factores determinantes en la selección de las rectas presentadas.

En la **tabla 4.5.1.**, se muestran los coeficientes de transferencia electrónica determinados así como la corriente de intercambio obtenida del intercepto de cada recta.

Tabla 4.5.1. Coeficientes de transferencia electrónica y corriente de intercambio del sistema ácido salicílico $5,0 \times 10^{-4}$ M KCl 0,5 M a pH 3,7.

	α	I_o (A) $\times 10^{-6}$
Catódico	0,59	2,48
Anódico	0,39	3,01
Suma/promedio	0,98	2,73

4.6. Determinación del coeficiente de difusión

4.6.1. Uso de la cronoamperometría para determinar el coeficiente de difusión

Para el estudio de cronoamperometría se utilizó la disolución $5,0 \times 10^{-4}$ M de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 1,2, se llevó a cabo el estudio usando el microelectrodo de platino como electrodo de trabajo, y se aplicó un potencial de -0,25 V/ENH. El cálculo de coeficiente de difusión se realizó utilizando la ecuación de Cottrell (ecuación 4) mediante una interpolación lineal de las medidas de corriente en función del inverso de la raíz cuadrada del tiempo. En la **figura 4.6.1.**, se muestra el gráfico de

corriente en función del tiempo, y en la **figura 4.6.2.**, se muestra la interpolación lineal para realizar el cálculo del coeficiente de difusión.

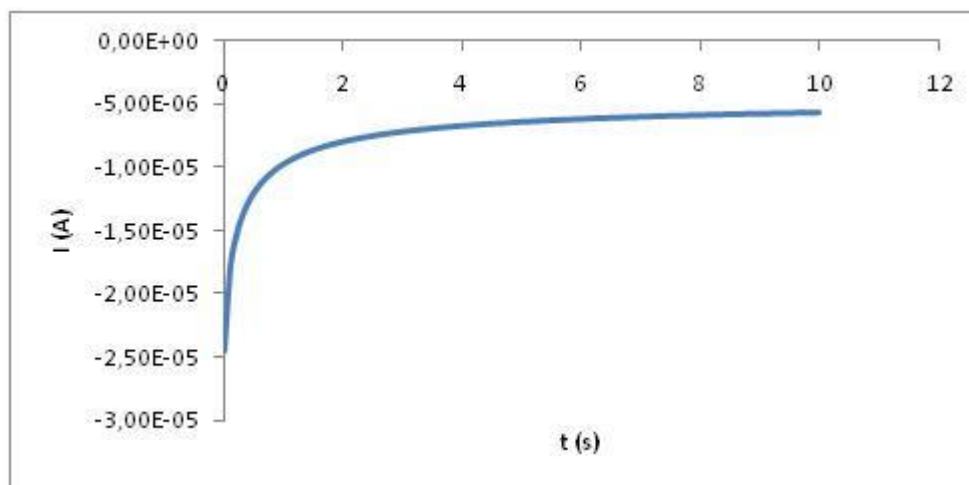


Figura 4.6.1. Gráfico de corriente vs tiempo aplicando un potencial de $-0,25$ V para la disolución de ácido salicílico $5,0 \times 10^{-4}$ M en KCl $0,5$ M a pH $1,2$ utilizando el microelectrodo de platino.

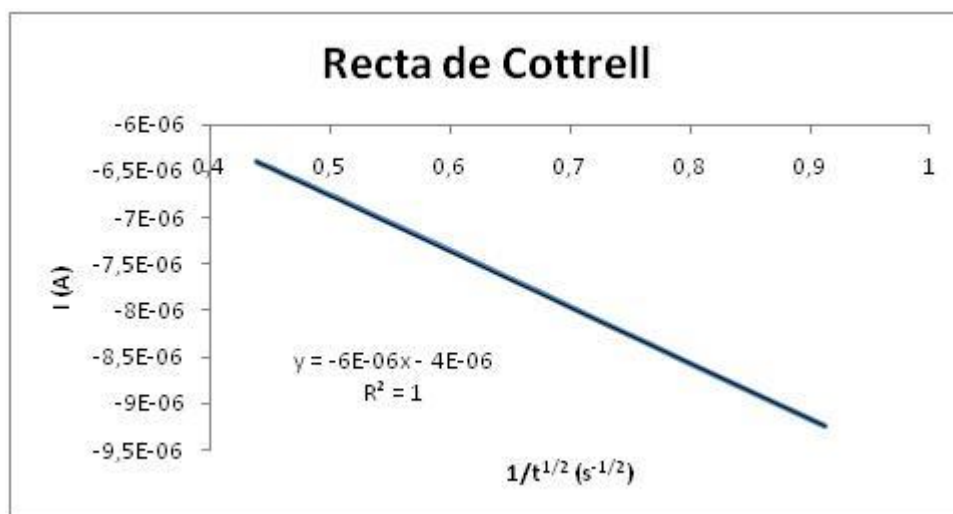


Figura 4.6.2. Recta correspondiente a la interpolación de la corriente en función del inverso de la raíz cuadrada del tiempo para la serie de datos correspondiente a la figura 4.6.1.

La **tabla 4.6.1.**, reúne los parámetros empleados para el cálculo del coeficiente de difusión.

Tabla 4.6.1. Parámetros utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión empleando el método de cronoamperometría.

Pendiente de la recta	$-6,00 \times 10^{-6}$
A (cm^2)	0,0016
C (mol/cm^3)	$5,01 \times 10^{-7}$
$\pi^{1/2}$	1,7724
n	1
F (C/mol)	96500
D ^{1/2} ($\text{cm}/\text{s}^{1/2}$)	$-4,41 \times 10^{-2}$
D (cm^2/s)	0,00194159

El valor obtenido para el coeficiente de difusión de $1,94 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ no se encuentra dentro del rango de valores encontrados para una especie en medio acuoso el cual oscila entre $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Esto puede explicarse, por las características que hemos visto que presenta este sistema y probablemente cuando se realizaron estos experimentos, el protón del medio proveniente del grupo carboxílico del ácido salicílico, puede estar reduciéndose a hidrógeno molecular alterando el valor de la corriente obtenida, por lo que no se pudo obtener un valor coherente del coeficiente de difusión.

Con el objetivo de verificar el correcto funcionamiento del electrodo, se procedió a realizar una calibración voltamperométrica del electrodo, empleando un sistema conocido, en este caso se determinó el coeficiente de difusión del ferrocianuro de potasio. Para realizar esta determinación se empleó medidas de voltamperometría lineal hidrodinámica, con el uso del electrodo rotatorio.

Se realizaron corridas con el electrodo rotatorio, a varias velocidades de rotación, a una solución $5,0 \times 10^{-4}$ M de ferrocianuro de potasio $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en KCl 0,5 M, La **figura 4.6.3.**, muestra los voltamperogramas correspondientes a varias velocidades de rotación.

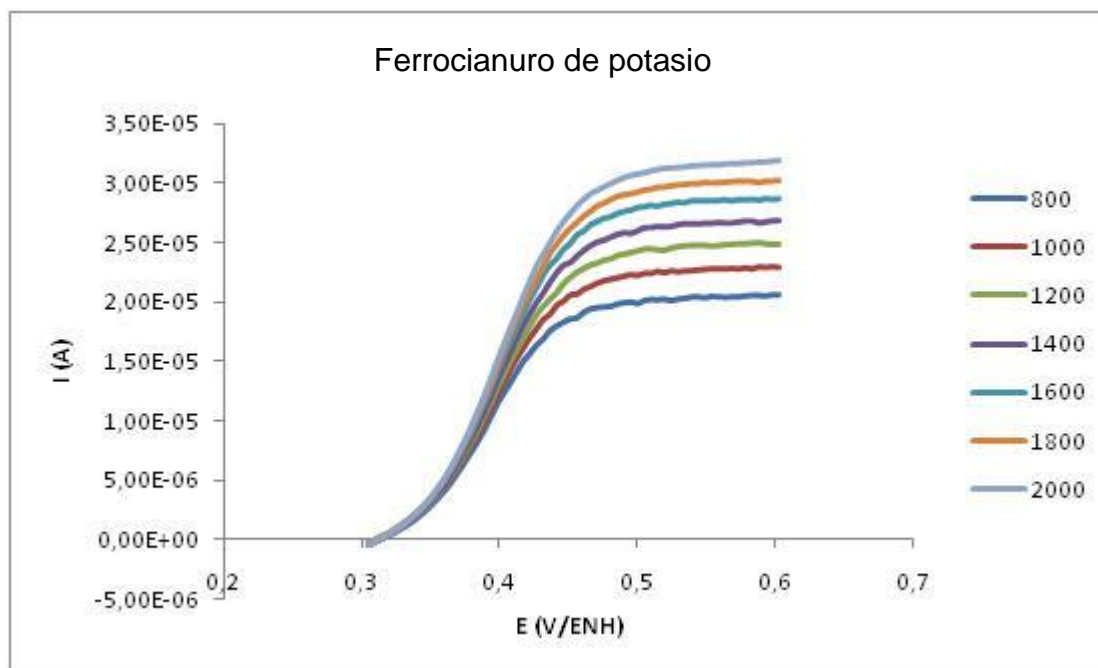


Figura 4.6.3. Voltamperogramas obtenidos para varias velocidades de rotación a la disolución $5,0 \times 10^{-4}$ M de ferrocianuro de potasio en KCl 0,5 M.

A partir del valor de corriente límite, obtenido de las curvas anteriores se construyó un gráfico de Levich para determinar el coeficiente de difusión del ferrocianuro y compararlo con el reportado en la bibliografía.²⁸

En la **figura 4.6.4** se muestra la recta de Levich de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

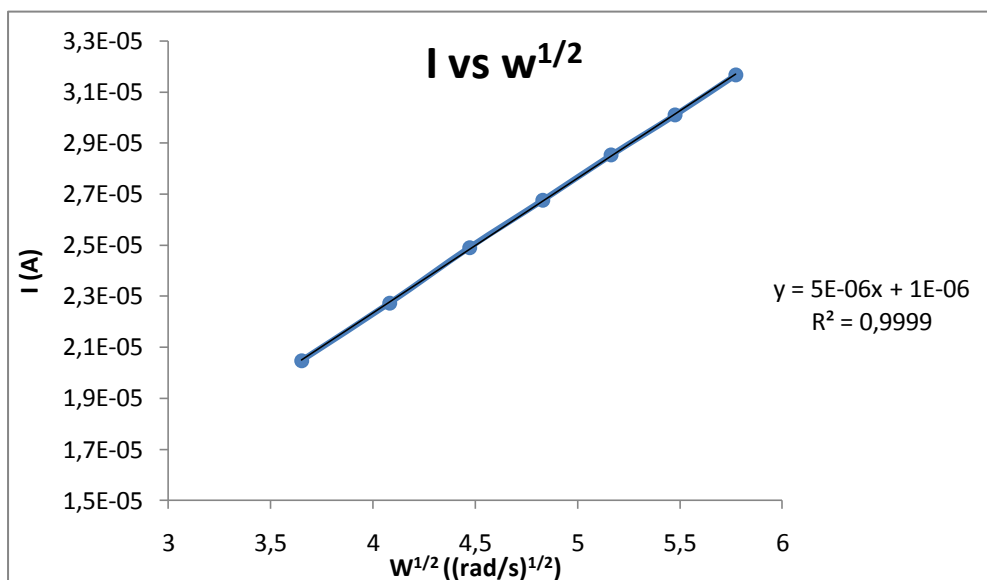


Figura 4.6.4. Gráfico de Levich para la disolución $5,0 \times 10^{-4}$ M de ferrocianuro de potasio en KCl 0,5 M.

Utilizando la ecuación de Levich (ecuación 15) se determinó el coeficiente de difusión para el ferrocianuro el cual fue de $8,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ un valor similar al de $7,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ reportado en la bibliografía.²⁸ Podemos evidenciar entonces el correcto funcionamiento del electrodo rotatorio.

4.6.2. Uso de voltamperometría lineal hidrodinámica para determinar el coeficiente de difusión

Se realizó un estudio voltamperométrico utilizando el electrodo de disco rotatorio de platino, se eligió la solución de ácido salicílico $5,0 \times 10^{-4}$ M a pH 1,2 para determinar el coeficiente de difusión de la especie en KCl 0,5 M a pH 1,2. En la **figura 4.6.5.**, se muestra los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de rotación.

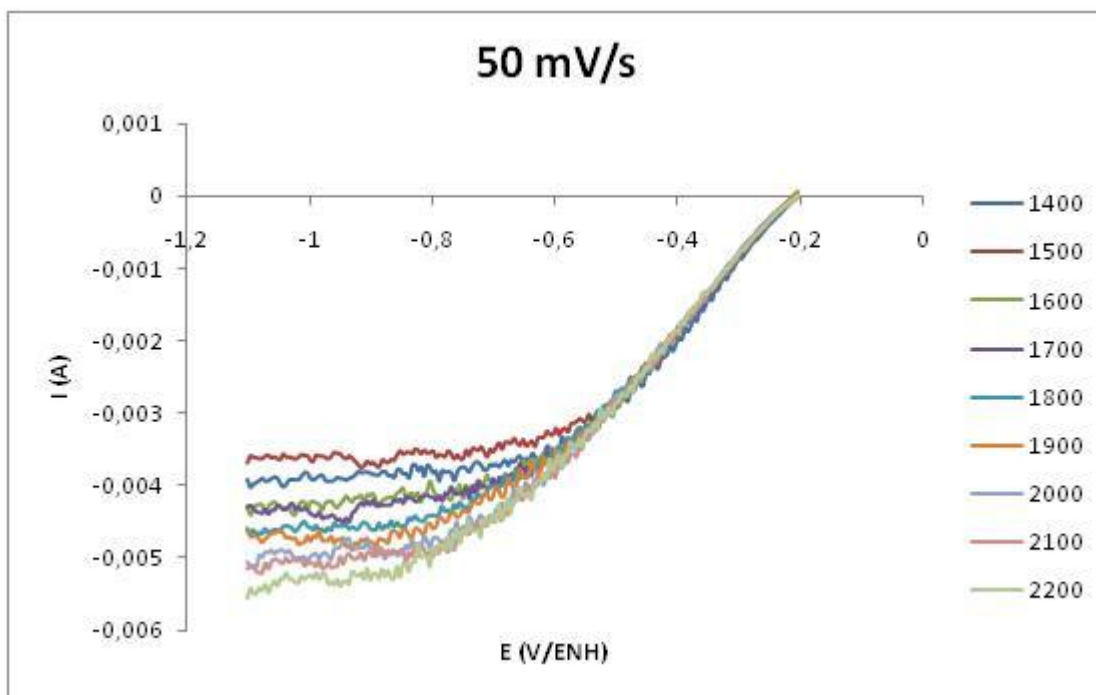


Figura 4.6.5. Superposición de ondas voltamperométricas correspondientes a la disolución $5,0 \times 10^{-4}$ M de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 1,2 a 50 mV/s.

En la figura se observa que la magnitud de las corrientes límites para el ácido salicílico es muy elevada en comparación con la corriente límite para el ferrocianuro a cualquier velocidad de rotación. Se observa también que la corriente límite requiere de un potencial muy negativo para ser alcanzada y presenta mucho desprendimiento de hidrógeno. Este desprendimiento se evidencia al ver el alto nivel de ruido presente en la onda voltamperométrica.

Las curvas de los voltamperogramas anteriores con ruido fueron tratadas, para obtener las corrientes límites y a partir de ellas determinar el coeficiente de difusión para el ácido salicílico usando la ecuación de Levich. El valor obtenido en este caso fue de $2,05 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este resultado nos indica, que la corriente límite alcanzada no corresponde a la reducción del ácido salicílico solamente

Se intentó calcular por otra vía el coeficiente de difusión, para ello se usó la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 5). Los datos empleados fueron los de los voltamperogramas mostrados en la **figura 4.6.5**.

En la **figura 4.6.6.**, se muestra la recta de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los voltagramas lineales mostrados en la **figura 4.6.5**.

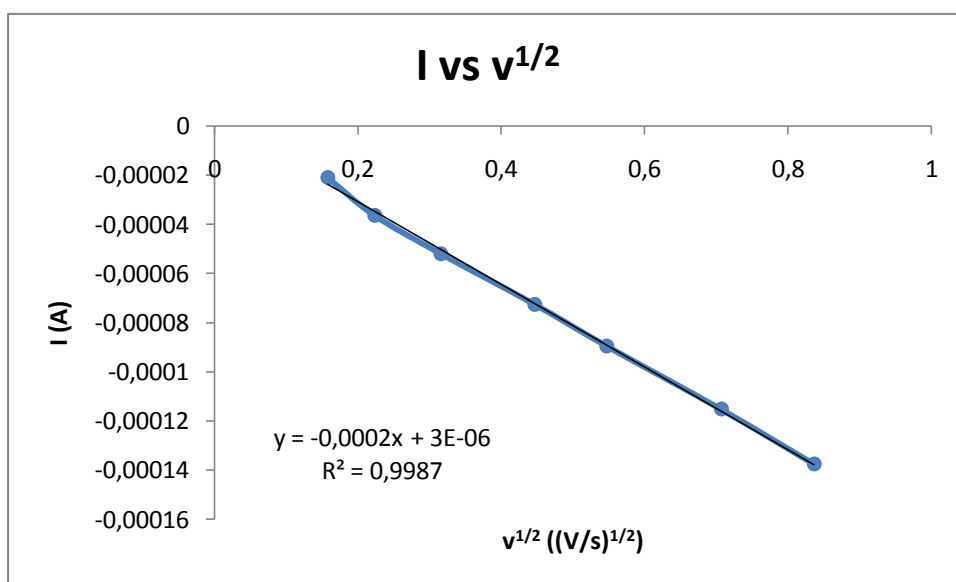


Figura 4.6.6. Corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para la disolución de ácido salicílico $5,0 \times 10^{-4}$ mM en KCl 0,5 M a pH 1,2 usando el microelectrodo de platino.

El coeficiente de difusión resultante a partir de la ecuación Randles-Sevcik fue de $8,25 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este resultado es en orden de magnitud similar a los calculados más arriba, lo cual demuestra lo complejo que es determinar con exactitud el valor de este coeficiente de difusión, por la presencia de otras especies en el medio.

4.6.3. Voltamperometría lineal hidrodinámica, empleando una disolución de ácido salicílico en N,N-dimetilformamida

Con el objetivo de comprobar si el error en las corrientes obtenidas para la voltametría lineal hidrodinámica proviene de la influencia del medio prótico, se realizó el estudio voltamétrico a una solución de ácido salicílico en N,N-dimetilformamida para evitar la presencia de protones ajenos al ácido salicílico en el medio. En la **figura 4.6.7.**, se muestra los voltamperogramas obtenidos a distintas velocidades de rotación y en la **figura 4.6.8.**, se muestra la recta de corriente límite en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

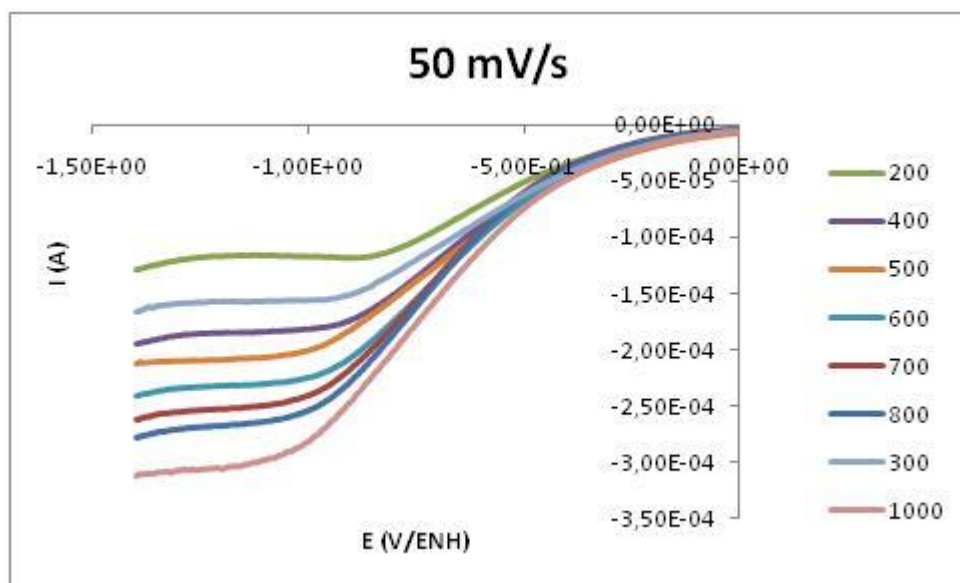


Figura 4.6.7. Voltamperogramas correspondientes a la solución de ácido salicílico $0,0135 \text{ M}$ en LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ en N,N-dimetilformamida.

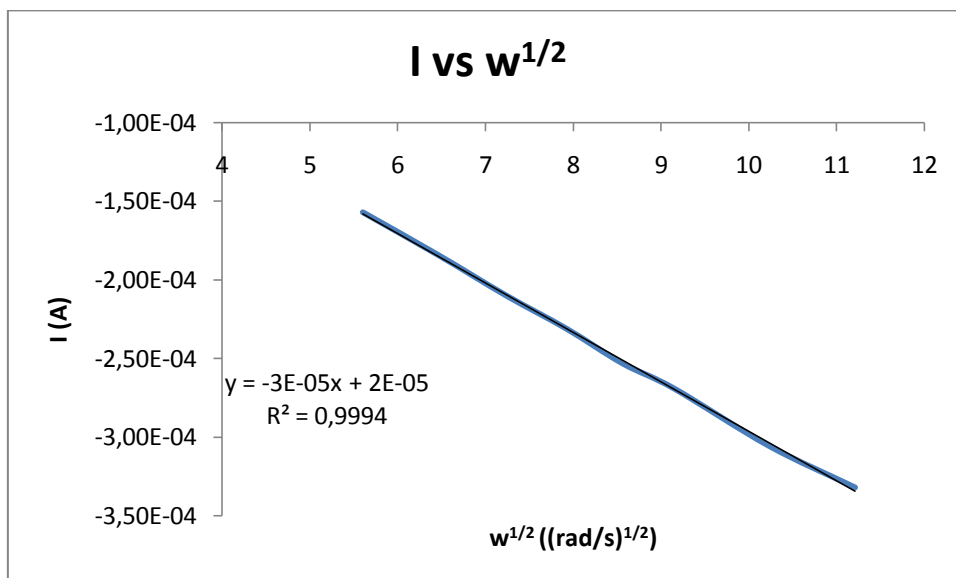


Figura 4.6.8. Gráfico de corriente límite en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación para las ondas voltamperométricas mostradas en la figura 4.6.7.

Se determinó el coeficiente de difusión para el ácido salicílico, a partir de la recta de Levich de la figura anterior obteniéndose $2,15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor que se encuentra dentro del rango de valores comunes para las especies en N,N-dimetilformamida ya que es un medio menos viscoso que el agua y la viscosidad es un parámetro influyente en el coeficiente de difusión.²⁸ El resultado del coeficiente de difusión fue comparado con el obtenido para la voltametría lineal a la misma solución empleando la ecuación de Matsuda-Nicholson (ecuación 10). La figura 4.6.9. muestra la recta de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para la solución en N.N-dimetilformamida.

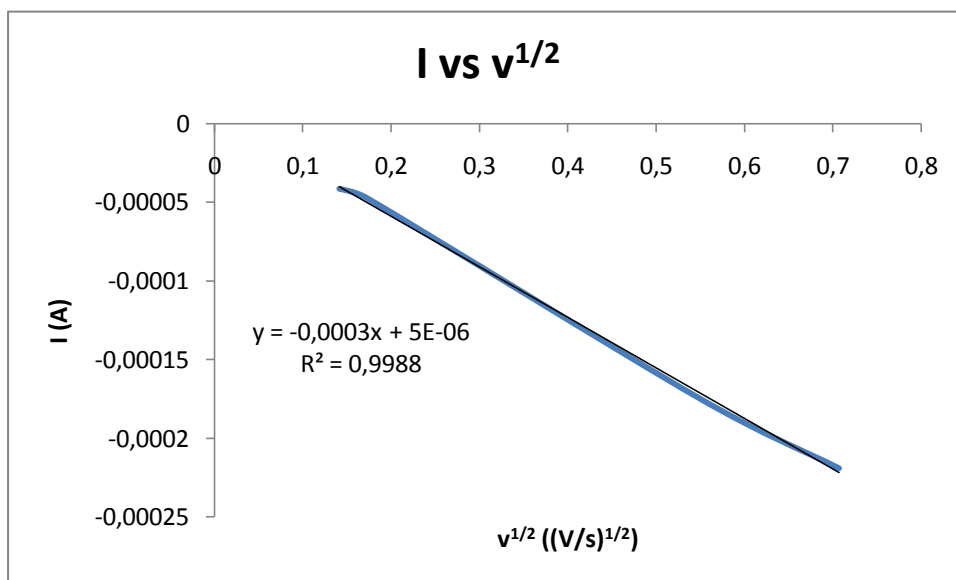


Figura 4.6.9. Corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los voltogramas lineales de la disolución de ácido salicílico 0,135 M en $LiClO_4$ 0,5 M en N,N-dimetilformamida.

El valor correspondiente al coeficiente de difusión a partir de la ecuación de Matsuda-Nicholson es de $2,16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor que coincide con el obtenido a partir del gráfico de Levich.

Estos resultados obtenidos para la solución en N,N-dimetilformamida demuestran que los valores obtenidos en la determinación del coeficiente de difusión para la solución de ácido salicílico en agua están, en efecto, alterados por los protones del medio en la corriente registrada.

Con el objeto de comprobar la presencia del protón que afectó la determinación del coeficiente de difusión, se tomó una disolución de KCl 0,5 M, se añadió una cantidad de HCl 0,03 M, justo para obtener un pH de 1,22 y se tomó un

voltamperograma lineal, **figura 4.6.10.** en el mismo intervalo de potencial del ácido salicílico.

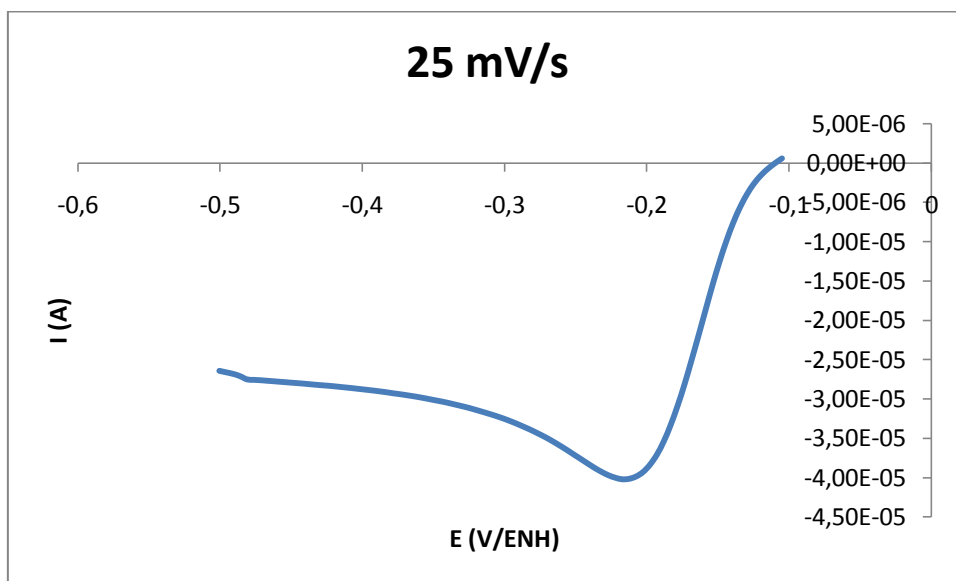


Figura 4.6.10. Voltagrama lineal de la solución de KCl 0,5 M a la cual se le añadió una cantidad de HCl 0,03 M (pH 1,22) utilizando el microelectrodo de platino a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

En el voltagrama presenta un pico de reducción a -0,2 V/ENH el cual coincide con el pico de reducción observado para el ácido salicílico. Los voltamperogramas lineales correspondientes al protón en KCl 0,5 M no pueden ser usados como línea base de los voltagramas lineales obtenidos para la solución de ácido salicílico a pH 1,2 ya que la corriente de pico obtenida para el protón es mayor a la corriente de pico del salicílico. Eso se debe a que el ácido salicílico ocupa los sitios activos de la superficie del electrodo y la bloquea impidiendo que todos los protones reaccionen.

A modo de comprobar que el pico observado en la figura **4.6.10.**, pertenece al protón, y no es producto de alguna contaminación restante de ácido salicílico, se

preparó una disolución de KCl 0,5 M, se ajustó el pH a 1,2 empleando HCl 0,03M y seguidamente se neutralizó con una solución de KOH 0,4 M en KCl 0,5, a esta mezcla se le realizó un barrido a lo largo de la zona donde se observa el pico de reducción del protón. La **figura 4.6.11.**, muestra el voltagrama resultante.

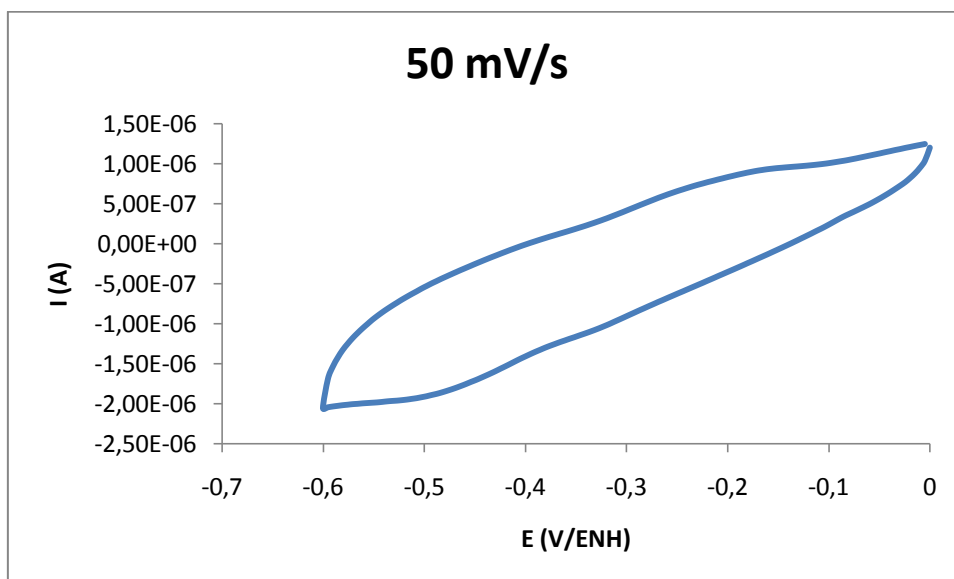


Figura 4.6.11. Voltamperograma correspondiente a una solución de KCl 0,5 M a pH 7 utilizando el microelectrodo de platino a 50 mV/s en una ventana de potencial de -0,6 V/ENH a 0 V/ENH.

En la figura se observa que no hay picos presentes cuando todos los protones son neutralizados. De manera que el pico de reducción observado en -0,2 V/ENH en la figura **4.6.10.**, pertenece al protón disociado y no se debe a impurezas de ácido salicílico presentes en la superficie del electrodo.

Se hizo además un voltamperograma a una disolución KCl 0,5 M acidificada con HCl 0,03M (pH 1,2) utilizando en este caso el electrodo de carbón vítreo para

evaluar si el coeficiente de difusión de la especie puede ser determinado con este electrodo. La **figura 4.6.12.**, muestra el voltograma correspondiente a un barrido a 50 mV/s.

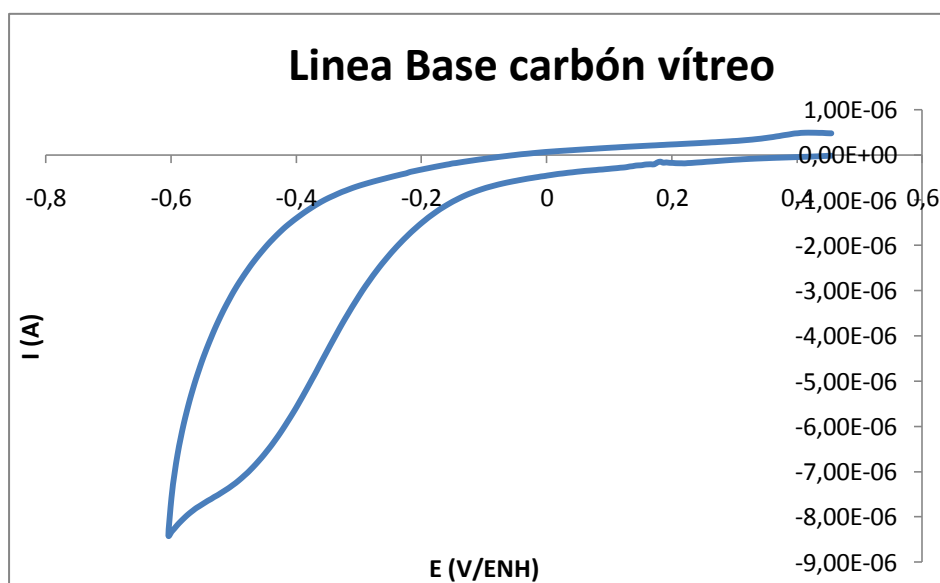


Figura 4.6.12. Voltograma cíclico a una solución de KCl 0,5 M acidificada con HCl 0,03M (pH 1,2) usando el electrodo de carbón vítreo a 50 mV/s

Del voltograma se observa que no presenta picos sobre la superficie del carbón vítreo, y la corriente máxima registrada en el voltograma es de $8\mu\text{A}$, lo cual es despreciable si se compara con las corrientes de pico del ácido salicílico sobre el electrodo de carbón vítreo.

Usando los voltogramas lineales a diferentes velocidades de barrido, **figura 4.6.13.**, correspondientes al estudio realizado sobre el electrodo de carbón vítreo, se calculó el coeficiente de difusión para la disolución de ácido salicílico a pH 3,7.

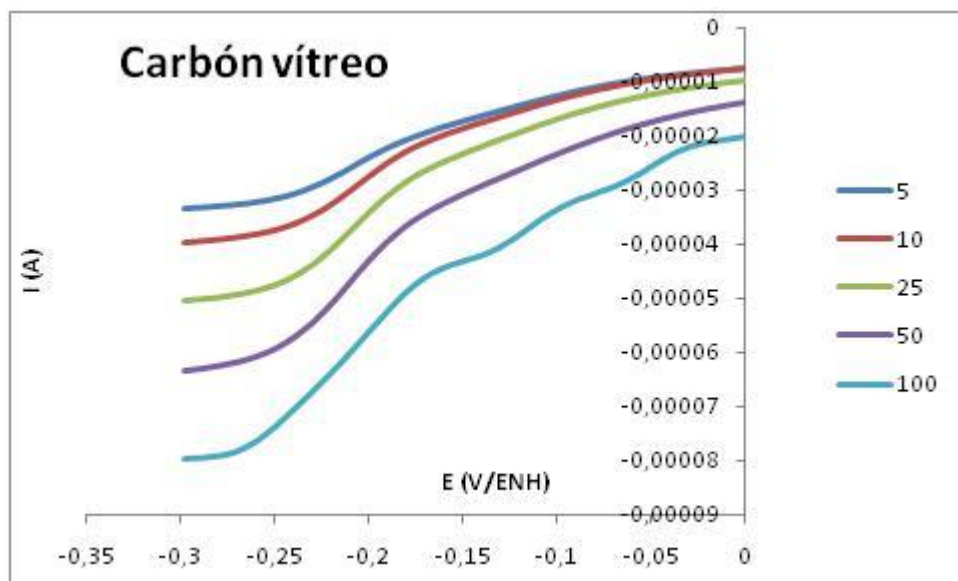


Figura 4.6.13. Voltagramas lineales a la disolución de ácido salicílico $5,0 \times 10^{-4}$ mM en KCl 0,5 M a pH 3,7 utilizando el electrodo de carbón vítreo.

La **figura 4.6.14.**, presenta la recta de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

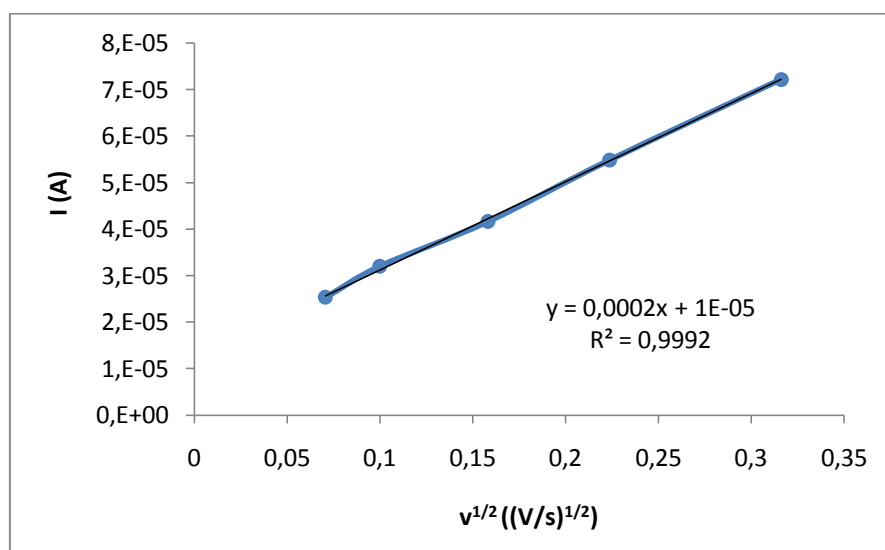


Figura 4.6.14. Corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los voltamperogramas mostrados en la figura 4.6.13.

Con el valor de la pendiente se determinó el coeficiente de difusión utilizando la ecuación de Matsuda-Nicholson, En la **tabla 4.6.2.**, se muestran los parámetros utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión.

Tabla 4.6.2. Parámetros utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión.

Pendiente	$2,00 \times 10^{-4}$
C (mol/cm ²)	$5,0707 \times 10^{-7}$
A (cm ²)	0,65
n	1
α	0,59
D (cm²/s)	$6,98 \times 10^{-6}$

El coeficiente de difusión determinado para el ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 3,7 es de **$6,9808 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$** . Este valor está comprendido entre los valores encontrados para compuestos aromáticos (Naftaleno 0,1 M TEAClO₄ $2,74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) y para los ácidos orgánicos de más de 5 átomos de carbono (Ácido ascórbico 0,1 M K₃PO₄ $5,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).²⁸

4.7. Determinación de la constante cinética de transferencia electrónica

Para la determinación de la constante de velocidad de transferencia de carga se empleó la ecuación de Nicholson (ecuación 12) la cual depende de un factor de la diferencia de potencial Ψ el cual se muestra en la **tabla 4.7.1**. La constante fue

determinada a varias velocidades de barrido para identificar las zonas de control cinético o control de la difusión de la especie en el medio.

Tabla 4.7.1. Valores de Ψ para cada ΔE a 25°C.

ΔE 25 °C	Ψ
61	20
63	7
64	6
65	5
66	4
68	3
72	2
84	1
94	0,75
105	0,5
121	0,35
141	0,25
212	0,1

Conociendo el coeficiente de difusión para el ácido salicílico en KCl 0,5 M sin añadir HCl, se utilizaron los voltogramas cíclicos correspondientes a la solución $5,0 \times 10^{-4}$ M de ácido salicílico en KCl 0,5 M a pH 3,7 con el microelectrodo de platino para la determinación de k_0 . En la **tabla 4.7.2.**, se muestran los valores calculados de k_0 para cada velocidad de barrido estudiada, así como la relación Λ de Nicholson para la reversibilidad de los sistemas electroquímicos. El criterio para la reversibilidad es el siguiente: ³⁰

Reversibles: $\Lambda \geq 15$ y $k_0 \geq 0,3 v^{1/2}$

Cuasi-reversibles: $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1-\alpha)}$ y $0,3v^{1/2} \geq k_0 \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$

Totalmente irreversibles: $\Lambda \leq 10^{-2(1-\alpha)}$ y $k_0 \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$

Tabla 4.7.2. Valores calculados de k_o mediante la ecuación de Nicholson a cada velocidad de barrido.

v (mV/s)	K_o (cm/s)	Λ
5	0,00349734	0,17874243
10	0,00494598	0,25277998
25	0,00782028	0,39968023
50	0,01474606	0,75364428
100	0,00521352	0,26645349
200	0,00552977	0,2826166
300	0,00550835	0,2815217
500	0,00582889	0,29790406
700	0,00551747	0,28198787

Al observar los valores de k_o y de Λ queda comprobado que el sistema tiene un comportamiento cuasi-reversible según el criterio de la relación de Nicholson. En la **figura 4.7.1.**, se muestra un gráfico de k_o en función de la velocidad de barrido en el cual se evidencia el cambio de mecanismo de, controlado por cinética, a controlado por difusión.

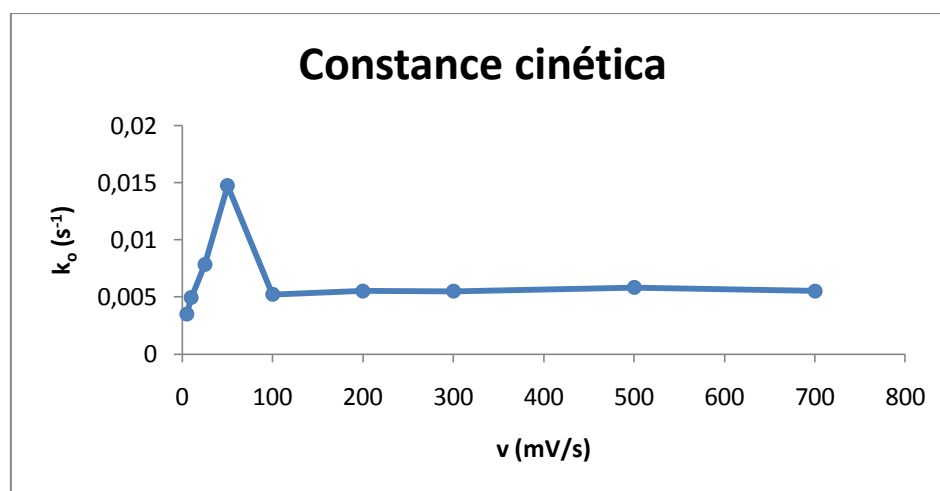


Figura 4.7.1. Gráfico de k_o en función de la velocidad de barrido para el ácido salicílico usando el microelectrodo de platino.

En la figura se observa que la disminución de k_o luego de alcanzar el máximo es inmediata, este hecho está asociado a la adsorción que puede tener la especie que difundió a la superficie del electrodo, el Pt tiene una capacidad conocida para adsorber especies sobre su superficie.³⁰ De esta manera al tener un mayor tiempo de retención, mayor tiempo habrá para la transferencia electrónica. Esta es una evidencia de que la cinética del proceso está cambiando de mecanismo, interviniendo un control de difusión en donde empieza a ser importante la forma en la que el complejo se desplaza hacia el electrodo a altas velocidades de barrido de potencial.³⁰

5. Conclusiones

1. El estudio voltamperométrico realizado al ácido salicílico muestra que la pareja de picos presente entre -0,2 y -0,1 V/ENH se observa cuando la especie se encuentra neutra (H_2C) y que es proceso lento con comportamiento cuasi-reversible.
2. La pareja de picos observada entre -0,2 y -0,1 V/ENH pertenece a la reducción del grupo carboxílico para formar hidrógeno molecular y el grupo carboxilato, el cual se regenera en medio ácido al producto original, presentando un mecanismo de reacción del tipo eC.
3. El sistema está controlado por la transferencia electrónica cuando se trabaja a bajas velocidades de barrido y por la difusión cuando se trabaja a altas velocidades de barrido, presentando un cambio de mecanismo de reacción alrededor de 100mV/s.
4. . El ácido salicílico tiene un pK_a de 2,75 en KCl 0,5 M correspondiente a la desprotonación del grupo carboxílico y este valor se corresponde con aquellos reportados en la bibliografía a pesar de las diferencias de temperatura y concentración del medio iónico.
5. Los parámetros determinados para el ácido salicílico en este trabajo fueron los siguientes:

Parámetro	Valor
k_o máxima (Pt) (1/s)	0,014
k_o altas v.de barrido (Pt) (1/s)	0,005
Λ (Pt)	4,2 a 0,9
α_{red} (Pt)	0,59
α_{ox} (Pt)	0,39
D_{red} (KCl 0,5 M)(cm ² /s)	$6,98 \times 10^{-6}$
D_{red} (DMFA) (LiClO ₄ 0,5 M) (cm ² /s)	$2,15 \times 10^{-5}$
n	1
I_o (A)	$2,73 \times 10^{-6}$

A modo de sugerencia se propone el estudio de la cinética de la reducción electroquímica del ácido salicílico, realizando un monitoreo de la reacción mediante espectros simultáneos de UV-Visible para la determinación de una constante cinética global, que incluya el control por transferencia electrónica así como el control difusional. Una constante cinética global permitiría el cálculo de la energía de activación de la reacción mediante la ecuación de Arrhenius.

Apéndice

Un gráfico del logaritmo neperiano de la corriente $\ln(i)$ en función del sobrepotencial η es conocido como gráfico de Tafel (**figura a1.**). Éste es un instrumento muy útil para evaluar parámetros cinéticos. De manera general, el gráfico tiene una rama anódica de pendiente $\alpha_{ox}F/RT$ ($\alpha_{ox}F/2,3RT$ para el logaritmo en base 10) y una rama catódica de pendiente $-\alpha_{red}F/RT$. Ambas rectas tienen como intercepto $\ln(i_0)$. La linealidad de las rectas se pierde a altos valores de η debido a dificultades asociadas al transporte de masa, y se pierde también a valores de η cercanos a cero, este hecho se debe a que las reacciones de fondo a potenciales muy cercanos al potencial de equilibrio ya no pueden ser despreciables.⁶

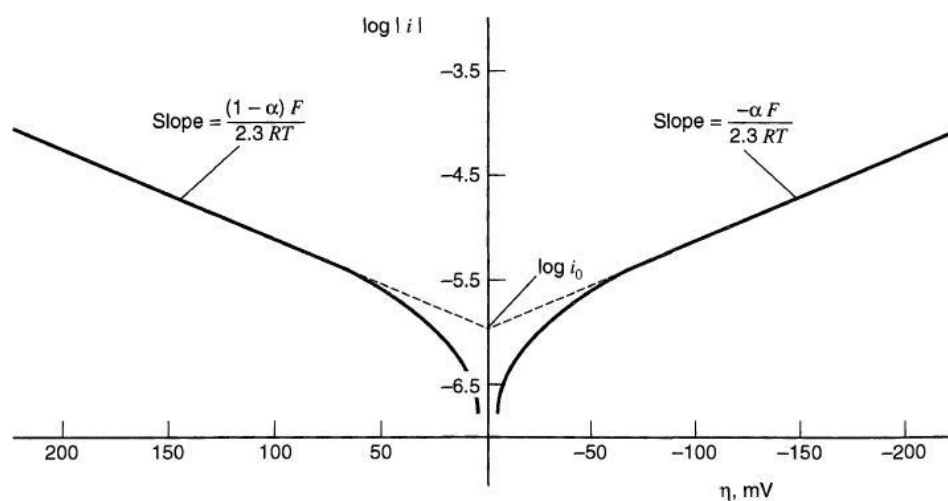


Figura a1. Gráfico de Tafel típico en escala logarítmica en base 10.⁶

El coeficiente de transferencia puede ser determinado de la siguiente ecuación (ecuación **23a**)⁶

$$\log i = \log i_o + \frac{\alpha_A n F}{2.303 RT} \eta \quad [23a]$$

6. Bibliografía

1. Chang, Raymond, Electroquímica, Química, Novena Edición edición, McGraw Hill, pp. 1100 (2007).
2. Naveira, Alicia Alba, «Corrosión», Química Inorgánica para estudiantes de ingeniería química, Tercera Edición edición, Editorial Ceit, pp. 278 (2008).
3. P. Sánchez, Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones, 1ª Ed. Editorial Alambra Madrid (1981).
4. Ch. Brett, A. Brett, Electrochemistry. Principles, methods, and applications, Editorial Oxford (1994).
5. Wang J., Analytical Electrochemistry Second Edition; WILEY-VCH New York (2000).
6. Bard A.J., Electrochemical methods fundamentals and applications, 1ª edic. John Wiley & sons. New York (1980)
7. Salager Jean-Louis, Doble Capa Eléctrica Interfacial, Universidad de los Andes Fac. de Ingeniería, Esc. de Ingeniería Química (1998).
8. Tuñón I., Apuntes de Química Física Avanzada, Departamento de Química Física, Universitat de València (2008).
9. D.A. Skoog, F. J. Holler, T.A. Nieman, PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5ta Ed., Editorial Mc Graw-Hill España (2001).
10. Contreras J., Caracterización electroquímica de los complejos de V(III), V (IV), V(V) – salen y ensayos de sus posibles propiedades electrocatalíticas sobre moléculas orgánicas sencillas, TEG, Fac. Ciencias., UCV (2008).
11. Menolasina. S. Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica. Fundacite Mérida-Venezuela. (2004).

12. Crow D. R., Principles and Applications of Electrochemistry Fourth Edition, Blackie Academic and Professional, Londres (1996).
13. Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., J. Robinson. Instrumental Methods in Electrochemistry, JOHN WILEY & SONS, New York (1985).
14. Sosa M., Puesta a punto de un método para la caracterización de ligandos del tipo ácidos carboxílicos en medio acuoso, empleando la técnica de voltamperometría cíclica, Pasantía, Fac. Ciencias., UCV (2009).
15. Southampton Electrochemistry Groups, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, (1985).
16. Heyrovski J, Shikata M., *Rec. Trav. Chim.* 44, 496 (1925).
17. R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1974).
18. Salcedo G., *Estudio Electroquímico del complejo $H_nNa_{6-n}[(VO)_4(\mu\text{-capd})_2]$* TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2006).
19. Keisuke Kitamura, Ryo Majima, *Anal. Chem.*, 55 (1), 54 (1983).
20. Shah, J., *The Salicylic Acid Loop in Plant Defense*, *Curr. Opin. Plant Biol.*, vol. 6, pp. 365–371 (2003).
- 21.2. Panina, Y.S., Gerasimova, N.G., Chalenko, G.I., Vasyukova, N.I., and Ozeretskoykaya, O.L., *Salicylic Acid and Phenylalanine Ammonia-Lyase in Potato Plants Infected with the Causal Agent of Late Blight*, *Russ. J.Plant Physiol.*, vol. 52, pp. 511–515 (2005).
22. Torriero A., Luco J., Sereno L. y Raba J., *Voltammetric determination of salicylic acid in pharmaceuticals formulations of acetylsalicylic acid*, *Talanta* 62, 247–254 (2004).
23. Lárez C., Marquez O.P, Marquez, J., *Anodic oxidation and electropolymerization of salicylic acid*. *Ciencia*, 29, 1 (2006)

24. D. Evans, J.P. Hart and G. Rees. *Analyst*, 116, 803-806 (1991).
25. Scharifker, E. García-Pastoriza and W. Marino. *J. Electroanal. Chem.* 300, 85-98 (1991).
26. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*. New York (1978).
27. National Institute of Standards and Technology *Libro de la web de química* (2010)
28. Cynthia g. Zoski *handbook of electrochemistry* New Mexico state university. 1era edición (2007)
29. Henning Lung, Ole Hammerlich *Organic electrochemistry* 4ta edición, University of Copenhagen, Denmark (2001)
30. Abad Carlos *Síntesis y caracterización electroquímica del complejo VCl₂(Salen)*. Trabajo especial de grado, Facultad de Ciencias, UCV. (2007)
31. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso Titular, (2007).
32. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
33. M. Jezowska-Bojczuk, H. Kozlowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2903 (1990).
34. L. Lajunen, R. Portanova, J. Piispanen, *Pure & Applied Chem.*, 69, 329 (1997).
35. M. Cefola, A. Tompa, A. Celiano, P. Gen, *Inorg. Chem.*, 1, 290 (1962).
36. D. Perrin, *Nature*, 182, 741 (1958).

37.A. Feijo, Estudio de formación de los complejos de cromo(III) con el ácido salicílico. TEG, Esc. Quím. Fac. Ciencias, UCV (2010)