

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA PARA VOLTAMPEROMETRÍA
POTENCIOSTATICA PARA ANÁLISIS DE SUSTANCIAS QUÍMICAS**

Wilson Díaz Urbano

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar el título de
Ingeniero Físico

Director
Mg. Edgar Matallana Sánchez.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACION
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN CIUDAD UNIVERSITARIA

2005

Nota de Aceptación

Director

Mg. Edgar Matallana Sánchez.

Jurado

Jurado

Popayán, Septiembre 16 de 2005.

A mis padres quienes me brindaron su apoyo durante toda mi carrera y de quienes siempre escuche una voz de aliento cuando las cosas se tornaban más difíciles. A mi familia y a todos mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sentidos agradecimientos por su colaboración en el desarrollo de este trabajo a:

- Universidad del Cauca por permitirme hacer parte de una institución idónea para la preparación profesional y humana.
- El Departamento de Física por darme los conocimientos necesarios para la formación como Ingeniero Físico.
- Edgar Matallana Sánchez, Magíster en Física y Director del grupo de instrumentación **I+D**. Director del trabajo de grado, por su colaboración, aportes e interés por la evolución del trabajo.
- Profesor Álvaro Ramírez Colonia, Profesor del departamento de Física de la Universidad del Valle, por su valiosa colaboración en el desarrollo del proyecto.
- El Departamento de Química de la Universidad del Cauca, por permitirme desarrollar este proyecto y facilitarme equipo de trabajo.
- Profesor German Cuervo O., por el interés mostrado por el proyecto y brindarme información y ayuda sobre la electroquímica, además de sus consejos y aportes.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	16
1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS	17
2 FUNDAMENTOS ELECTROQUIMICOS	18
2.1 Celda electroquímica	18
2.2 Potenciostato	19
2.3 Perturbación y respuesta del sistema	21
2.4 Métodos potencioestáticos	23
2.5 Voltametría cíclica	25
2.6 Voltametría de barrido lineal	29
2.7 Voltametría de pulso diferencial	30
2.8 Aplicaciones de la voltamperometría	31
2.8.1 Aplicaciones en metalurgia	32
2.8.1.1 Materiales ferrosos	32
2.8.2 Aplicaciones en química nuclear	32
2.8.3 Aplicaciones en medicina y farmacia	33
2.8.4 Aplicaciones en industrias agrícolas	33
2.8.4.1 Análisis de alimentos	33
2.8.4.2 Análisis en plantas	33
2.8.4.3 Análisis de suelos	33
2.9 Principios Físicos	34
2.9.1 Conductividad eléctrica	34
2.9.2 Potencial eléctrico	34
2.9.3 Efecto de la temperatura	34

2.10	Sistema electródico	35
2.11	Consideraciones generales en voltamperometría	38
2.11.1	Consideraciones de muestreo	39
2.11.2	Adquisición de datos	41
2.11.3	Resolución	41
2.11.4	Rango del instrumento	41
2.11.5	Analito	41
2.11.6	Potencial de reacción con respecto al NHE	42
2.11.6.1	Naturaleza de los potenciales de electrodo	43
2.11.6.2	Termodinámica de los potenciales de celda	44
2.12	Procesos faradaicas y no faradaicas	45
2.13	Señales de excitación en voltamperometría	46
2.14	Fenómenos de transporte	46
2.14.1	Transporte de electrodo	47
2.14.2	Difusión lineal	48
2.14.3	Difusión esférica	49
2.15	Interferencia o ruidos	50
2.15.1	Ruido Johnson	51
2.15.2	Ruido flicker	51
2.15.3	Ruido ambiental	52
2.16	Teorema de Nyquist	52
2.17	La instrumentación Virtual	54
2.17.1	Componentes de un VI	54
2.17.2	Ventanas: panel frontal y diagrama	55
2.17.2.1	El panel frontal	55
2.17.2.2	El panel diagrama	56
2.17.2.3	Iconos y conectores	56
2.17.2.4	Clase de datos	57

3	DESCRIPCIÓN Y DESEMPEÑO DEL SISTEMA	58
3.1	Descripción de la técnica voltamétrica	58
3.2	Desarrollo experimental	63
3.2.1	Componentes del sistema para voltamperometría potenciostática	63
3.2.2	Diseño general del potenciostato	63
3.2.3	Diseño del generador de funciones	67
3.2.4	Interfaz gráfica desde el PC	68
3.2.5	Circuito impreso	71
3.3	Pruebas del sistema	72
3.3.1	Voltametría cíclica sobre una celda figurada	72
3.3.2	Voltametría cíclica sobre una solución 0.1 m de $K_3Fe(CN)_6$ usando un electrodo de platino, velocidad 50 mV/s.	72
3.3.3	Voltametría cíclica sobre una solución 0.1 m de $K_3Fe(CN)_6$ usando un electrodo de platino velocidad 100 mV/s.	72
4	RESULTADOS Y DISCUSION	73
4.1	El generador de funciones	79
4.2	Adquisición de datos y visualización del voltamograma	82
4.3	Ruido	84
4.4	Características del potenciostato construido en el grupo i+d en ingeniería física de la Universidad del Cauca.	85
4.4.1	Características Generales.	85
5	CONCLUSIONES	86
6	REFERENCIAS	101

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1	18
Figura 2	20
Figura 3	20
Figura 4	23
Figura 5	27
Figura 6	29
Figura 7	30
Figura 8	36
Figura 9	40
Figura 10	42
Figura 11	52
Figura 12	53
Figura 13	59
Figura 14(a)	60
Figura 14(b)	60
Figura 15	63
Figura 16	64
Figura 17	65
Figura 18	65

	voltaje	
Figura 19	Panel frontal del generador de funciones	67
Figura 20	Diagrama del generador de funciones	68
Figura 21	Diagrama de bloques de la interfaz grafica desarrollada.	70
Figura 22	Diseño final del circuito impreso.	71
Figura 23	Señal aplicada a la entrada del potencioestado, para realizar un Voltamograma cíclico sobre una celda figurada de $10K\Omega$, con una velocidad de barrido de 50 mV/s	73
Figura 24	Señal de corriente obtenida del potencioestado, cuando se realizó el voltamograma cíclico sobre una celda figurada de $10K\Omega$ con una velocidad de barrido de 50 mV/s .	74
Figura 25	Voltamograma cíclico obtenido sobre una celda figurada de $10K\Omega$ con una velocidad de barrido de 50 mV/s .	74
Figura 26	Voltamograma cíclico sobre una solución de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 M, Velocidad de barrido 50 mV/s .	75
Figura 27	Voltamograma cíclico sobre una solución de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 M, Velocidad de barrido 100 mV/s .	76
Figura 28	Voltamograma cíclico sobre una solución de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 M, utilizando el Potencioestado-Galvanostato EG&Ginstrument Mod 286 que se encuentra en el laboratorio de Transiciones de Fase de la Universidad del valle.	76
Figura 29	Vista externa del potencioestado	77
Figura 30	Circuito impreso del potencioestado	78

Figura 31	Sistema para voltamperometría potenciostático construido en la Universidad del Cauca.	79
Figura 32	Panel frontal del programa principal del Generador de formas de onda	80
Figura 33	Ventana secundaria del panel frontal del Generador de formas de onda.	81
Figura 34	Diagrama del Panel frontal del programa principal del Generador de funciones.	81
Figura 35	Tarjeta de adquisición de datos 6024E	82
Figura 36	Panel frontal del programa de adquisición de datos	83
Figura 37	Diagrama en bloques del panel frontal del sistema de adquisición de datos.	84

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo 1.	Datasheet <i>LF353</i>	89
Anexo 2.	Datasheet <i>LM741</i>	94
Anexo 3.	Descripción 6024E de National Instruments.	98

RESUMEN

Este trabajo describe el proceso de construcción de un potencióstato, expone algunas de sus aplicaciones en electroquímica y discute sus partes más importantes. El sistema electroquímico construido involucra: un generador de señales programable desarrollado mediante el software LabView, el circuito del potencióstato, una tarjeta de adquisición de datos PCI 6024E de la National Instruments y un computador. El potencióstato se opera desde el computador, puede suministrar corrientes del orden de los miliamperios, controla un potencial dinámico de ± 12 V pudiendo trabajar con velocidades desde 20 mV/s hasta 2 V/s en voltametría cíclica. En este informe se muestran voltamogramas cíclicos de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 M y algunos con resistencias de carbono que se utilizaron para la etapa de calibración del instrumento. El equipo construido tiene gran potencialidad de usos, especialmente en estudios de corrosión y electroanálisis químico. El equipo se probó comparando los resultados con los obtenidos en el Potenciostato-Galvanostato EG&Ginstrument Mod. 286 del laboratorio de transiciones de fase en sistemas no metálicos de la Universidad del Valle, obteniendo voltamograma cíclico de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 M. a 500 mV/s

INTRODUCCIÓN

La Voltamperometría es una poderosa herramienta muy utilizada por los químicos inorgánicos, orgánicos, los fisicoquímicos y los bioquímicos, que incluyen estudios básicos de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de absorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos.

La corriente y el voltaje son algunas de las principales variables físicas que se deben monitorear y controlar en el análisis de una sustancia química ya que el éxito del tratamiento de la información depende de la exactitud de los datos tomados en la experimentación. La señal de voltaje con la que se excita la muestra requiere de un sistema de control que permita al usuario manipular el tiempo de excitación, rango de la señal de voltaje y forma de la señal excitadora que asegure la confiabilidad de los datos. Las señales de corriente que son producidas por la sustancia son del orden mA, μ A y nA por lo tanto requieren un tratamiento muy especial; utilizándose amplificadores de instrumentación y paquetes computacionales especializados para el tratamiento de dichas señales.

Para obtener mediciones analíticas válidas en voltamperometría, uno de los electrodos deberá ser "No polarizable" y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia, debido a la estabilidad, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo de trabajo, el potencial registrado es en realidad la suma de todos los potenciales individuales, con su signo correspondiente, producidos por los electrodos auxiliar y referencia. Calidad y eficiencia de un instrumento utilizado para analizar y determinar el comportamiento electroquímico de una sustancia, son factores de vital importancia

a nivel industrial en la actualidad, implicando altos costos en la adquisición de instrumentación de alta tecnología.

El panorama que presenta la investigación hoy en día es que cada vez se requiere de nuevos instrumentos de alta precisión para el análisis de diferentes sustancias, lo que representa grandes costos para las instituciones y centros de investigación. La inversión en equipos de alta tecnología para la prestación de servicios de mejor calidad, hace que se busquen nuevas alternativas para que el análisis de las diferentes muestras sea más efectivo, vinculando los desarrollos en el campo de la ingeniería como los nuevos avances en equipos de instrumentación.

En el presente trabajo se construyó un potencióstato acoplado a un computador para hacer análisis de sustancias mediante la aplicación de algunas técnicas electroquímicas de potencial controlado, especialmente cuando dicho potencial varía linealmente con el tiempo. El potencióstato propuesto es un instrumento de uso específico y se construyó con el fin de utilizarlo en investigaciones de oxidación y reducción en diferentes medios.

Este equipo permite aplicar las siguientes técnicas.

- Voltimetría de barrido lineal.
- Voltimetría cíclica.
- Cronoamperometría.
- Cronocoulombimetría.

Debido al poco avance de la electroquímica a nivel regional, la construcción de este sistema es una necesidad impuesta por el medio y contribuye al desarrollo de la ciencia en Colombia. En este proyecto se construyó un primer modelo de potencióstato acoplado a computador que se espera sea reproducido y mejorado por los diferentes grupos que realizan investigación electroquímica en el país. El

sistema electroquímico construido consta de: Una fuente generadora de funciones realizada en LabView, del potencióstato, una interfaz gráfica y de un computador.

El equipo no está en capacidad de aplicar técnicas de corriente controlada, ni Voltametría de pulso diferencial. Pues en esta técnica el sistema de adquisición de datos tiene que estar sincronizado con el generador de señales midiendo la corriente un intervalo de tiempo antes del pulso y otro durante el pulso.

Este trabajo fue efectuado en un periodo de 14 meses, con el apoyo de la Universidad del Cauca. Intervinieron de forma directa el profesor Edgar Matallana, director del proyecto, German Cuervo, profesor del departamento de Química, Álvaro Ramírez, profesor del departamento de Física de la Universidad del Valle, Wilson Díaz, estudiante del programa Ingeniería Física, quien trabajó como aspirante a grado en Ingeniería Física.

OBJETIVOS

Los objetivos planteados en la propuesta inicial fueron: Diseñar e implementar un sistema para voltamperometría potenciostática.

El sistema voltamperométrico consta de:

1. Circuito del potenciostato (desarrollo y caracterización)
2. Generador de Funciones en donde el voltaje es controlado. Implementado el LabView
3. Un sistema de adquisición de datos mediante una tarjeta D.A.Q con su respectiva interfaz gráfica.

1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Históricamente, el campo de la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, que es un tipo particular de Voltametría. Fue descubierto por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a principios de los años veinte. La polarografía, que es aun una rama importante de la electroquímica, difiere en que el electrodo de trabajo es un **electrodo de gota de mercurio** (DME) y sus velocidades de barrido son muchísimo mas lentas.

Hace algunos años la Voltametría (en particular la polarografía) era una herramienta importante para los químicos, que la utilizaban para la determinación de iones inorgánicos y de algunas especies orgánicas en disoluciones acuosas. Sin embargo, a finales de los años cincuenta y principios de los años sesenta, muchas de estas aplicaciones analíticas fueron sustituidas por diversos métodos espectroscópicos, y la Voltametría dejo de ser un método importante de análisis.

A mediados de los años sesenta, se desarrollaron diversas modificaciones importantes de las técnicas voltamperométricas clásicas que aumentaron significativamente la sensibilidad y la selectividad de los métodos. Al mismo tiempo, el advenimiento de los amplificadores operacionales de bajo costo, hizo posible el desarrollo comercial de instrumentos relativamente baratos que incorporaban muchas de estas modificaciones y asequibles a todos los químicos. Como resultado de estos avances resurgió el interés en la aplicación de los métodos voltamperometricos para la determinación de una multitud de especies, en particular de aquellas de interés farmacéutico, ambiental y biológico. [1].

2. FUNDAMENTOS ELECTROQUIMICOS

2.1 CELDA ELECTROQUIMICA.

Una celda electroquímica es un reactor que usualmente contiene un solvente, las sustancias que se desean estudiar o transformar electroquímicamente, y dos o tres electrodos. El electrodo sobre el cual ocurre la reacción de interés se llama electrodo de trabajo. Sobre este electrodo de trabajo se aplica y/o se mide según la técnica, un potencial con respecto a otro electrodo llamado electrodo de referencia. El electrodo de referencia es de tal naturaleza que la diferencia de potencial de su interfase (electrodo-solución) es constante, es decir, su interfase es no polarizable [1,2].

Una celda electroquímica con tres electrodos opera con un electrodo de trabajo, uno de referencia y un tercer electrodo llamado electrodo auxiliar por el cual circula la corriente exigida en la celda. Un esquema se muestra en la siguiente **Figura 1**.

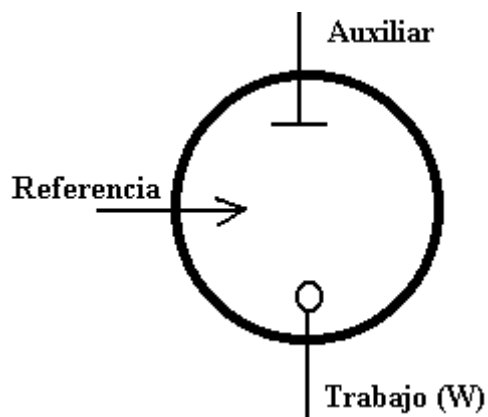


Figura 1.Celda electroquímica

2.2 POTENCIOSTATO.

Un potenciostato es un dispositivo electrónico mediante el cual se aplica un potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia a expensas de la corriente que circula entre el electrodo auxiliar y el de trabajo. Un potenciostato se construye de tal forma que por el electrodo de referencia circule una corriente por debajo de un microamperio, asegurando de esta manera su no polarización [1]. A la entrada del potenciostato se aplica, con respecto a tierra, varios tipos de señales, dependiendo de la técnica electroquímica que se quiere implementar, esta señal aplicada a la entrada se refleja con el mismo signo e intensidad, en el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia. Con el potenciostato se pueden implementar algunas técnicas electroquímicas. Por ejemplo, si al electrodo de trabajo se aplica una señal de voltaje de forma triangular y se registra el potencial y la corriente, la técnica resultante se llama *Voltametría cíclica*. Si al electrodo de trabajo se le aplica un potencial de escalón y se grafica la corriente contra el tiempo, la técnica se llama *cronoamperometría*, pero si se grafica la carga Vs tiempo, la técnica se llama *cronocoulombimetría*. Si se aplica al electrodo de trabajo una rampa de voltaje, y se grafica la corriente contra el potencial, la técnica se llama *voltametría de barrido lineal*.

Es frecuente superponer a la entrada del potenciostato varias formas de onda, por ejemplo una rampa con una señal alterna senoidal o una rampa con una onda cuadrada y obtener otros tipos de técnicas electroquímicas. La limitación en el número de señales a la entrada y la forma de estas señales viene dada por la complejidad del tratamiento matemático que explique los resultados y que brinde datos cinéticos e información analítica y termodinámica de utilidad. **La Figura 2.** Resume los métodos electroanalíticos comunes [3].

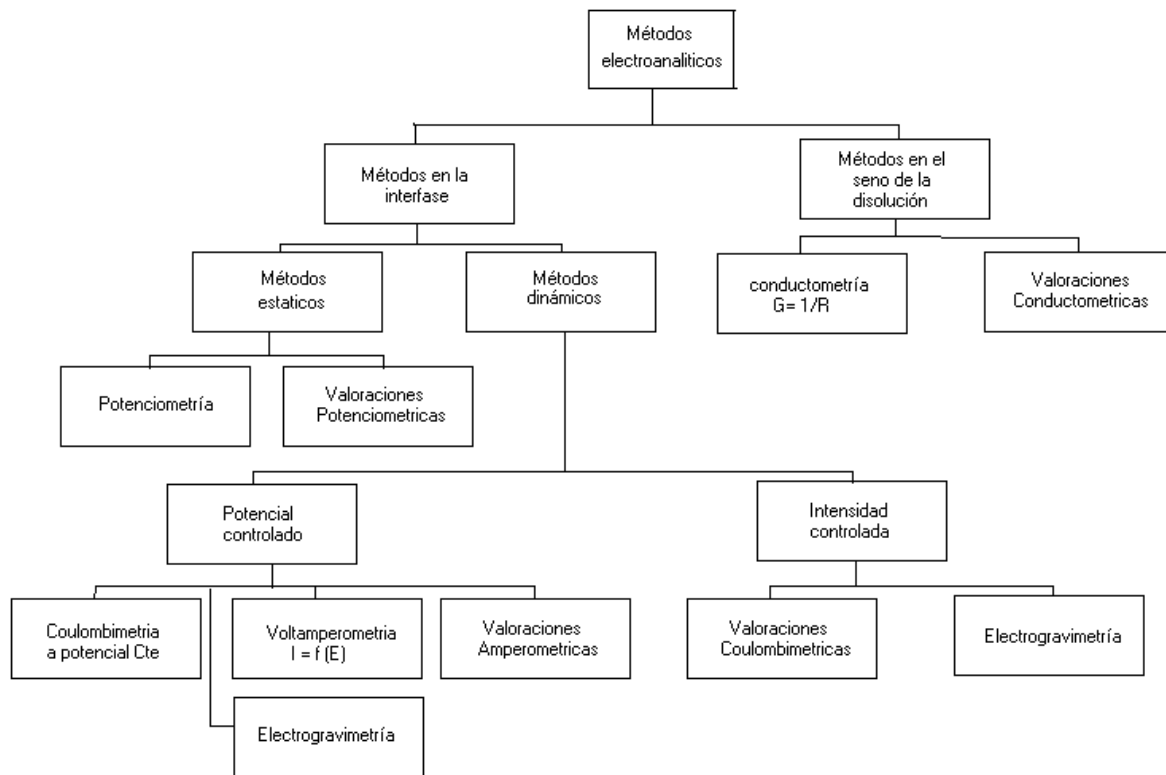


Figura 2. Resumen de las técnicas electroquímicas más comunes

Hay numerosas publicaciones que describen el funcionamiento de potenciostatos [13] y dan diversos diseños de construcción. En términos generales son todos del tipo mostrado en la **Figura 3**.

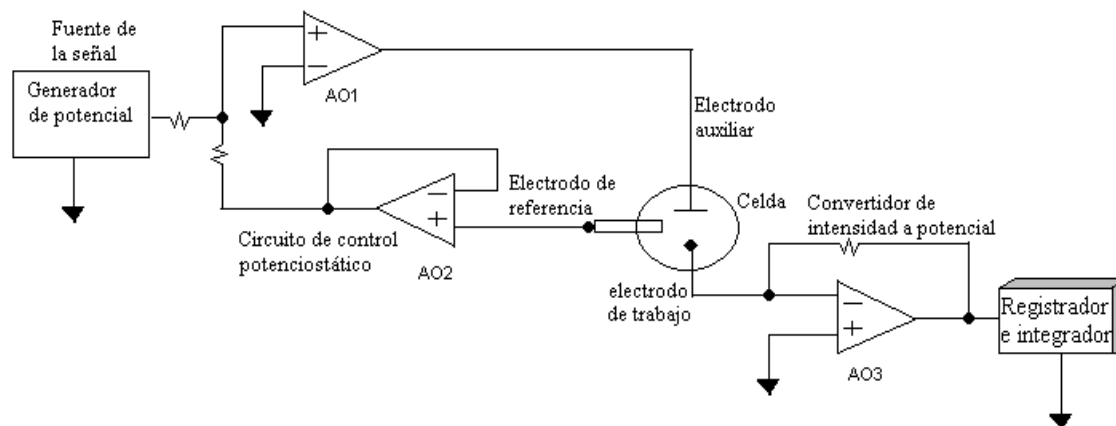


Figura 3. Potenciostato tipo “sumador” con tres amplificadores

En la **Figura 3**. El AO1 actúa como amplificador de control. El AO2 es un seguidor de voltaje de ganancia unitaria. La suma de las señales aplicadas a la entrada, recaerá con la misma fase e intensidad sobre el electrodo de trabajo con respecto a la referencia. El AO3 es un convertor de corriente a voltaje. [5].

2.3. PERTURBACIÓN Y RESPUESTA DEL SISTEMA

Los métodos experimentales para el estudio de la cinética electroquímica, como la mayoría de los métodos físico-químicos, consisten en medir la respuesta del sistema a una señal impuesta. La señal perturba el estado de equilibrio del sistema y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección permite obtener la información acerca de las propiedades del sistema. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de la especie electroactiva, cambios de presión o temperatura o por medio de otros procedimientos de excitación. En general se utiliza una variación de potencial o aplicación de una corriente. El sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento, que se pueden seguir por las variaciones de potencial del electrodo, de la corriente o de la carga. La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, la naturaleza de la perturbación y naturalmente de las características del sistema.

Las posibilidades de perturbaciones de potencial o de corriente aplicables al electrodo son muy variadas. El dispositivo experimental puede imponer una señal de potencial de un tipo determinado, se puede también emplear para conseguir una señal de corriente del mismo tipo, mediante el acoplamiento del circuito de la celda a una resistencia adecuada. La perturbación más sencilla consiste en la aplicación de un pulso de potencial o de corriente, pero también es frecuente emplear variaciones lineales o sinusoidales de potencial o corriente. Otras veces

se usan perturbaciones formadas por la composición de dos o más señales sencillas.

La respuesta global del sistema a la perturbación se puede desglosar en una serie de respuestas específicas. Como todas las respuestas no se pueden medir, hay que escoger la variable que permite obtener información que interesa.

Para esta elección conviene tener en cuenta la sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y tratamiento teórico de la respuesta y el tiempo necesario para su obtención. Frecuentemente no se determinan todas las respuestas del sistema. Por último, si se mide indirectamente la respuesta, la medida ha de ser sensible y selectiva respecto a la variable que interesa.

En general, los métodos electroquímicos experimentales suministran información sobre las relaciones entre la densidad de corriente y el potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso y a veces acerca de la carga transferida. La selección del método a emplear para un estudio determinado requiere la elección previa de la variable eléctrica a controlar y considerar las posibilidades de obtención de la variable a medir. En relación con el método seleccionado, hay que pensar en la facilidad para minimizar la caída óhmica de potencial y para la preparación del electrodo previo al experimento. **[4]**

2.4. METODOS POTENCIOSTATICOS.

Las señales de potencial controladas que se pueden aplicar a un sistema electroquímico son muy variadas. Algunas de las posibilidades están recogidas en la **Figura 4**. Donde se indica también la respuesta medida en cada caso y el nombre con que suele denominarse el método correspondiente.

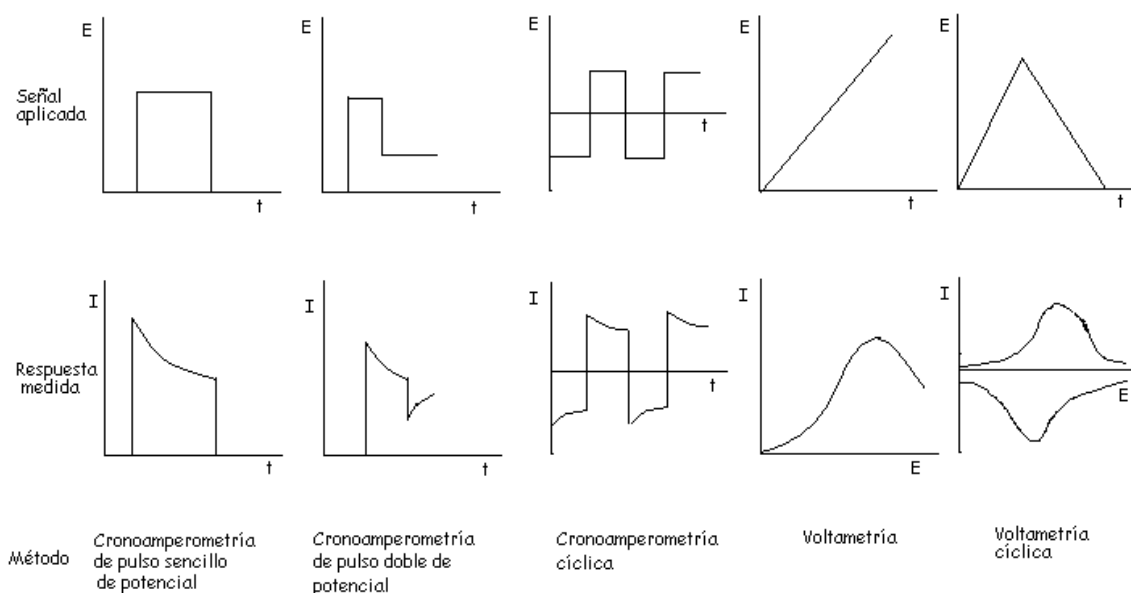


Figura 4. Características de los métodos no-estacionarios potenciostáticos.

El método más sencillo consiste en la aplicación de un pulso de potencial al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. El procedimiento se conoce como *cronoamperometría*. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente medida disminuye, de acuerdo con la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo. En el caso de reacciones de electrodo rápidas, la disminución de la corriente faradaica es importante, y la intensidad varía rápidamente con el tiempo bajo la influencia de la difusión.

Cuando la reacción de transferencia de carga está acoplada a una reacción química, ésta podrá afectar la velocidad de la reacción química.

A veces la respuesta al pulso de potencial se sigue en función de la carga que pasa por el electrodo, este método se denomina *cronocoulombimetría*, y su aplicación a estudios cinéticos resulta muy útil cuando la reacción de transferencia de carga viene precedida por la adsorción de especies reaccionantes sobre el electrodo.

Cuando la señal aplicada al electrodo es un *doble pulso de potencial*, se puede tener información muy interesante sobre el proceso electroquímico. El método se conoce como *cronoamperometría de pulso doble de potencial*. Los productos de reacción o los intermedios formados en el primer impulso se estudian con el segundo impulso, cuya respuesta permite dilucidar si estas especies, por ejemplo, toman parte en la reacción química. Los productos de una reacción también se pueden estudiar mediante la aplicación de una función de potencial rectangular, es decir, con *pulsos repetitivos*. Sin embargo, los datos que aporta este método, llamado *cronoamperometría cíclica*, no suelen compensar la complejidad matemática del procedimiento y su interpretación.

La imposición al electrodo de una *variación lineal de potencial* y determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva intensidad de corriente-potencial, el método se suele denominar *voltametría* o también voltametría de barrido lineal. Las curvas intensidad potencial aportan una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla. También se puede aplicar al electrodo una *variación cíclica de potencial*, de modo que el potencial vuelve a su valor original. Este método se conoce como *voltametría cíclica*, tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermedios.

En el caso de una reacción de electrodo sencilla, la variación de la intensidad de corriente con el potencial obtenida por voltametría es del tipo de la **Figura 4**. A

medida que aumenta el potencial crece la corriente hasta que aparece un pico de corriente a un potencial característico de la reacción electroquímica que tiene lugar. Para una reacción de transferencia de carga, reversible, en la que tanto el reaccionante como el producto son solubles, la densidad de corriente de pico viene dada por

$$j_p = 0.477nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} (D\nu)^{1/2} c^s \quad (2.0)$$

Donde ν es la velocidad de variación de potencial, expresada en v/s, y los demás parámetros tienen su significado habitual, expresados j_p en A/cm², D en cm²/s y c^s en mol/cm³. [4]

2.5. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

El potencial es controlado exteriormente a una velocidad constante y se monitorea la corriente durante el proceso. El resultado es una curva I vs. E (voltamograma) la cual refleja la reacción de transferencia de carga que se verifica sobre el electrodo, originando unos máximos o picos voltamétricos, en el caso de una pareja redox reversible, como Fe³⁺/2+, se observan dos picos, uno para el proceso catódico (reductor) y otro para el anódico (oxidativo).

El perfil obtenido se explica, considerando que el experimento se inicia a un potencial en el que no hay proceso faradaico, correspondiendo la corriente observada inicialmente, al valor de la corriente de fondo del sistema. A medida que el potencial se barre, por ejemplo en dirección negativa, la corriente inicialmente está limitada por activación (relación Exp. entre I y E), pero al agotarse la concentración superficial por la reducción, la limitación por difusión comienza a dominar, alcanzando un límite que se manifiesta en el máximo observado, después del cual la corriente decae (con $t^{1/2}$), pese seguir aumentando el potencial.

Puesto que la relación corriente-potencial inicialmente obedece a la cinética de la reacción (hasta E_p), la diferencia en la posición entre los dos picos (ΔE_p), para una pareja redox reversible, indica la facilidad con la cual el sistema intercambia electrones bajo las condiciones determinadas (ideal 56 mV). El significado físico de dicha reversibilidad, es que las concentraciones de reactivos y productos son iguales en todos los tiempos a los valores de equilibrio correspondientes con el potencial aplicado (Ecuación de Nernst). Para que el sistema se mantenga en condiciones reversibles, la velocidad de cambio de las concentraciones debe ser lo suficientemente alta como para que en el tiempo de medida alcance su valor de equilibrio en la interfase (esto determina la velocidad de barrido).

En voltametría cíclica (CV), la variación de la corriente en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de potencial de forma triangular, tal como la que se muestra en la **figura 5**. En este ejemplo, el potencial varía primero linealmente desde +0.8 V a -0.15 V frente a un electrodo de calomelados saturado; cuando se alcanza este valor el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original de +0.8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 mV/s. Este ciclo de excitación se repite a menudo varias veces. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión (en este caso, -0.15 y +0.8 V) se llaman potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o mas analitos. Dependiendo de la composición de la muestra la dirección de barrido inicial puede ser negativa, tal como se muestra en la **Figura 5**, o positiva (un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina un barrido directo, mientras que uno en la dirección opuesta se le llama un barrido inverso). Generalmente, los tiempos de ciclo oscilan desde 1 ms o menos hasta 100 s o más.

En este ejemplo el ciclo es de 40 s.

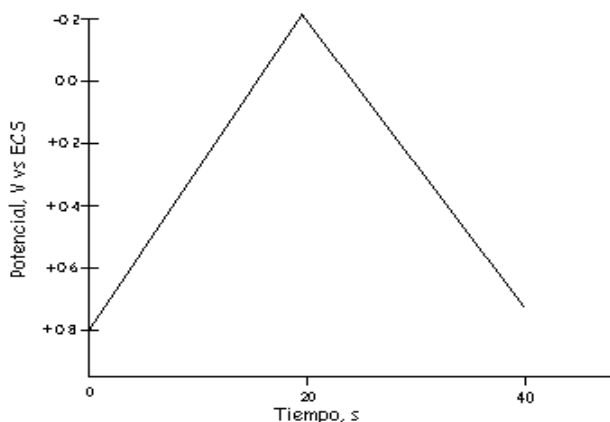
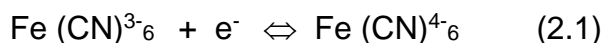


Figura 5. Señal de excitación utilizada en voltametría cíclica (Vel. Barrido 50 mV/s)

La **Figura 6** muestra la variación de corriente cuando una solución 6 mM en $K_3Fe(CN)_6$ y 1 M en KNO_3 se somete a la señal de excitación cíclica que se muestra en la **Figura 5**. El electrodo de trabajo es un electrodo de carbono vítreo y el de referencia es un electrodo de calomel saturado. Al potencial inicial de +0.8 V, se observa una pequeña corriente anódica que inmediatamente llega a cero cuando se continúa el barrido. Esta corriente negativa inicial proviene de la oxidación del agua para dar oxígeno (a potenciales más positivos, esta corriente aumenta rápidamente y se hace bastante grande a +0.9 V). No se observa corriente entre un potencial de +0.7 y +0.4 V, ya que no hay especies reducibles u oxidables en este intervalo de potencial. Cuando el potencial alcanza valores menos positivos que +0.4 V, se desarrolla una corriente catódica debida a la reducción de ion hexacianoferrato (III) a ion hexacianoferrato (II). La reacción en el cátodo es entonces



En la región entre B y D tiene lugar un rápido aumento de la corriente a medida que la concentración superficial de $Fe(CN)_6^{3-}$ se hace cada vez menor. La corriente del pico se debe a dos componentes. Una es la corriente inicial

transitoria necesaria para ajustar la concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst. La segunda es la corriente controlada por difusión normal. La primera corriente disminuye rápidamente (puntos D a F) a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. En el punto -0.15 V (F), se invierte la dirección del barrido. Sin embargo, la corriente continua siendo catódica incluso cuando el barrido se dirige a potenciales mas positivos, debido a que los potenciales son todavía los suficientemente negativos para producir la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Una vez que el potencial es suficientemente positivo para que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ no pueda ocurrir, la corriente cae a cero y entonces llega a ser anódica. La corriente anódica resulta de la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que se ha acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo. Esta corriente anódica da un pico y después disminuye a medida que el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ acumulado se consume en la reacción anódica.

Los parámetros importantes en un voltamograma cíclico son: el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódica i_{pc} y la corriente de pico anódica i_{pa} . Estos parámetros se definen tal como se muestra en la figura 6. Para una reacción reversible, las corrientes de pico anódica y catódica son aproximadamente iguales, pero de signo opuesto, y la diferencia entre los potenciales de pico es de $0.0592/n$, donde n es el número de electrones implicados en la semirreacción. **[1,2].**

La aplicación principal de la voltametría cíclica es fundamentalmente en estudios básicos y diagnósticos que proporciona información cualitativa sobre procesos electroquímicos en diversas condiciones.

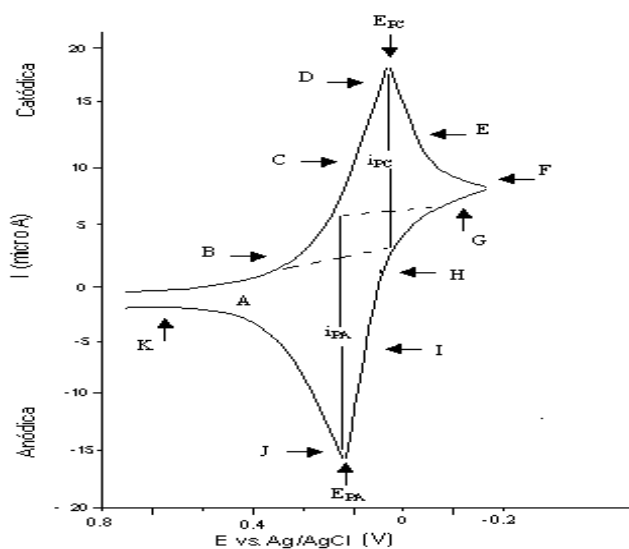


Figura 6. Voltamograma cíclico de $K_3Fe(CN)_6$ y 1 M en KNO_3

2.6. VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL

Es una técnica en la cual el potencial se varía linealmente con el tiempo en el intervalo de interés. El barrido de potencial comienza a un potencial (E_s) alejado del potencial formal (E^0) del analito para el que no se observa corriente faradaica. Cuando el potencial del electrodo alcanza la cercanía del potencial formal del analito en solución, comienza la reducción (o la oxidación) y se observa una señal de corriente faradaica. Cuando el potencial continúa creciendo (se vuelve más reductor o más oxidante según el caso) el consumo del analito aumenta y entonces el flujo a la superficie (y la corriente) aumentan. Cuando el potencial excede al potencial formal, la concentración superficial del analito finalmente cae a cero, el transporte de masa del analito a la superficie alcanza su máxima velocidad (máxima corriente) y luego declina por efecto del agotamiento de analito en la cercanía del electrodo. Como resultado se observa un pico de corriente.

La altura de pico es proporcional a la concentración de analito. La corriente del pico- voltamétrico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del

potencial. La sensibilidad analítica de la técnica es aproximadamente de 1 ppm. Es una técnica muy útil para determinar potenciales *redox* y mecanismos de reacción. [1].

2.7. VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL

El programa de potencial combina una rampa lenta con una secuencia de pulsos de amplitud fija. Los pulsos (ΔE), de 5 a 250 mV de amplitud, son repetidos durante el barrido de potencial y duran alrededor de 50 ms. Ver **Figura 7**.

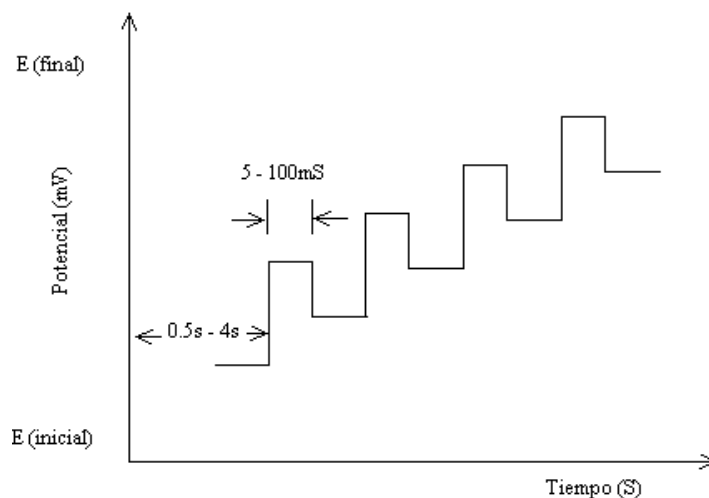


Figura 7. Barrido lineal de potencial

La corriente se mide dos veces: una vez justo antes de aplicar el pulso (S_1) y otra durante los milisegundos finales del mismo (S_2). La primera corriente se resta instrumentalmente de la segunda por lo que el voltamograma de pulso es un gráfico de diferencias de corriente (Δi) en función del potencial antes de aplicar el pulso. El uso de pulsos minimiza los efectos de la corriente de carga (capacitiva) y mejora la relación señal-ruido con lo cual mejora el límite de detección. Cuando ambos potenciales, el potencial antes y el potencial después del pulso están lejos del potencial formal del analito en solución no se observará ningún cambio en la corriente faradaica. Sin embargo, cuando al menos uno de esos potenciales se

encuentra en la porción de crecimiento exponencial de la corriente, se medirá una corriente faradaica significativa. La diferencia de corriente medida (Δi) proporciona al voltamograma diferencial una forma de pico que es análogo a la derivada de la onda polarográfica (nótese que el ΔE es constante). La corriente en el pico es una medida cuantitativa de la concentración y el potencial en el pico viene dado por la expresión:

$$E_{\text{máx.}} = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (2.2)$$

Esta técnica permite un incremento en el límite de detección con respecto a la polarografía clásica. [1].

2.8. APLICACIONES DE LA VOLTAMPEROMETRÍA

Puede considerarse que su principal campo de acción consiste en la determinación de microcantidades de constituyentes de diversos materiales. Esto hace que resulte particularmente útil en la detección y determinación de impurezas, y en la clasificación y control de microconstituyentes de muchos materiales naturales y tecnológicos. Por ejemplo tiene un destacado interés en el análisis metalúrgico -hierros, aceros, aleaciones, minerales, rocas, etc.-; igualmente en el análisis de alimentos, de materiales biológicos y orgánicos, vitaminas, antibióticos, etc.

En resumen, la voltamperometría presenta un método instrumental de análisis de amplias posibilidades, con unas características propias, que en algunos casos particulares, puede hacerla superior a los restantes métodos instrumentales. El método voltamétrico se distingue especialmente por su rapidez, sensibilidad y precisión. Entre sus ventajas se cuenta: la posibilidad de repetir cuantas veces se desee la determinación sobre la misma muestra, ya que esta prácticamente no se consume; y que solo se precisa una cantidad pequeñísima de muestra, etc. Una

ventaja de gran interés, es la sencillez y economía del equipo experimental sobre todo si se compara con otros métodos instrumentales. [13, 14].

2.8.1 Aplicaciones en metalurgia.

Uno de los campos donde ha sido más fructífera la aplicación de la voltamperometría es en metalurgia. En este campo con frecuencia se presenta el problema de determinar elementos en muy baja proporción frente a otros que están en gran cantidad, especialmente en el caso de aleaciones. La voltamperometría puede aplicarse en metalurgia en el control de las materias primas.

Dado que el problema químico-analítico es completamente diferente según el elemento de base, vamos a tratar independientemente los casos más importantes y más generales.

2.8.1.1 Materiales ferrosos

Incluimos aquí los aceros, fundiciones, ya que en todos ellos tenemos la presencia de hierro en ciertas cantidades, También utilizada para la determinación de cobre, plomo, níquel, cromo, vanadio, molibdeno, cadmio, arsénico, en aceros y piritas; así como para la determinación de hierro, níquel, manganeso, cinc, cobre y cobalto en materiales magnéticos.

2.8.2 Aplicaciones en química nuclear.

Las aplicaciones analíticas de la voltamperometría en química nuclear son muy numerosas e importantes. Posiblemente su mayor campo de aplicación reside en el análisis de impurezas en los materiales de construcción de reactores, y también en el análisis de flujo continuo de algunos componentes en los procesos químicos de tratamiento de combustibles irradiados.

El análisis de muestras activas puede hacerse por medio de una célula que se encuentra en un recinto cerrado. Mientras que el operador y el instrumento pueden

encontrarse en una zona de seguridad libre de contaminación. También ha adquirido importancia el análisis de algunos microconstituyentes de los flujos de refrigeración, o circuitos de intercambio de calor de los reactores, con el fin de controlar la corrosión de ciertos materiales.

2.8.3 Aplicaciones en medicina y farmacia

Estos métodos son muy utilizados en las diferentes áreas de la medicina ya que han demostrado excelentes resultados en sus aplicaciones, esta técnica es muy empleada en el análisis de orina, sangre, determinación de materiales biológicos, determinación de materiales farmacéuticos entre otros.

2.8.4 Aplicaciones en industrias agrícolas.

2.8.4.1 Análisis de alimentos.

Se puede determinar el estaño, plomo, cinc, sulfato, cantidad de fosfato en los alimentos envasados. Resulta útil la determinación de fructosa en frutas y otros alimentos junto con la determinación del oxígeno en los zumos de frutas, en leche y en otros productos alimenticios, así como la determinación del cobre y níquel en las grasas.

2.8.4.2 Análisis en plantas.

Mediante esta técnica se puede determinar el potasio directamente de la savia, diluyéndola con agua. El calcio se determina por la disminución que produce en la onda de una disolución de ácido cloránico. También se puede determinar cinc, manganeso, plomo.

2.8.4.3 Análisis de suelos.

Con este instrumento se puede determinar elementos tales como el hierro, cobre, cinc, manganeso, cadmio. Para cada elemento se utiliza un método diferente y se tratan por separado.

2.9 PRINCIPIOS FÍSICOS

2.9.1. Conductividad eléctrica.

Al aplicar un voltaje en una disolución de iones presentes, se mueven hacia el electrodo de carga opuesta contribuyendo al paso de corriente eléctrica. La contribución de cada ion a esta circulación depende de su concentración, carga eléctrica y su movilidad en el medio. [1].

La conductividad eléctrica o conductancia (CE) es el recíproco de la resistencia eléctrica y tiene como unidades Ω^{-1} .

$$CE = 1/R = I/V \quad \Omega^{-1} \quad (2.3)$$

Donde I es la intensidad de corriente y V el voltaje que se comunica a la disolución.

La conductividad en medios líquidos está relacionada con la presencia de [sales](#) en solución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. Estos conductores iónicos se denominan electrolitos o conductores electrolíticos.

2.9.2. Potencial eléctrico.

Se define el potencial en un punto de un [campo eléctrico](#) como el trabajo realizado sobre la [unidad de carga positiva](#) para traerla desde el infinito al punto considerado.

El potencial de un campo eléctrico en un punto depende exclusivamente de las cargas creadoras del campo.

La unidad de potencial en el [Sistema Internacional de Unidades](#) es el [Voltio](#).

2.9.3. Efecto de la temperatura.

La temperatura tiene una gran influencia en la movilidad de los iones en la disolución y por tanto en la conductividad eléctrica medida. Aproximadamente la CE varía un 2% por cada °C.

Por tanto, el resultado final de conductividad debe ser presentado a una temperatura de referencia de 20 °C ($CE_{20^{\circ}C}$) para ello habrá que multiplicar el valor de conductividad leído a la temperatura de la muestra (CE_t) por un factor de corrección (f_t) en función de esa temperatura.

$$CE_{20^{\circ}C} = CE_t * f_t \quad (2.4)$$

La aplicación de esta técnica es limitada a causa de ser no selectiva. Se usa para evaluar la salinidad total de aguas y suelos, y en instrumentos sofisticados que separan previamente los iones (cromatografía líquida).

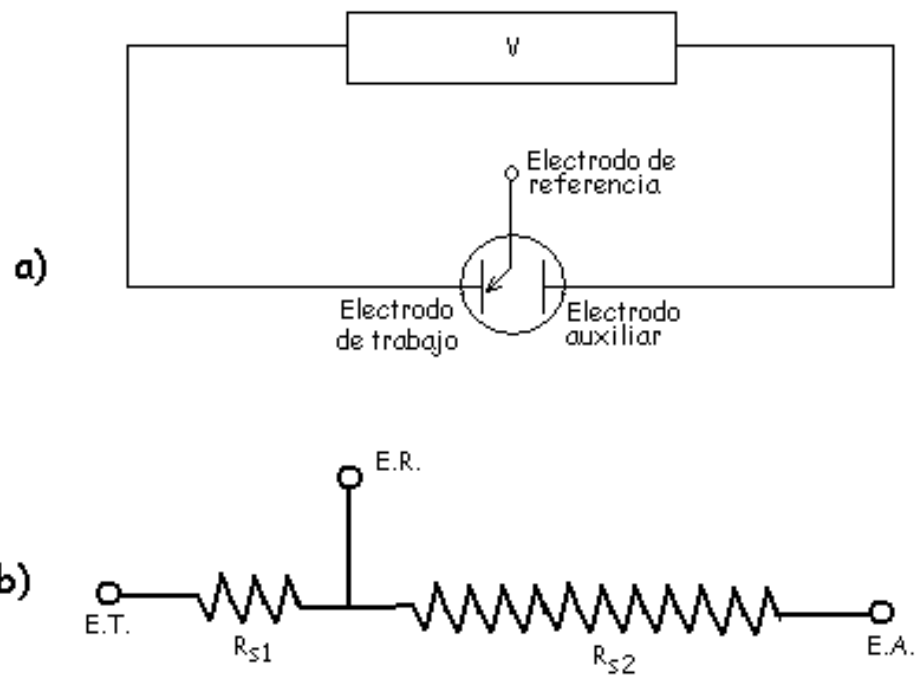
2.10 SISTEMA ELECTRÓDICO.

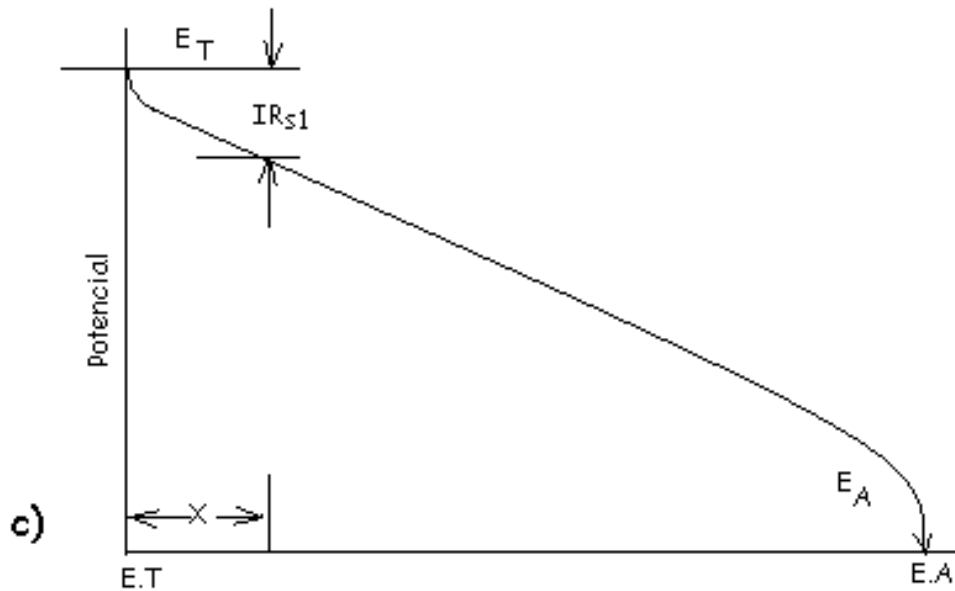
El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidad-potencial, está constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior, incluido el aparato de medida. El sistema electródico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama *electrodo de trabajo* y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado *electrodo auxiliar*, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con el objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar un tercer electrodo como *electrodo de referencia*, situado en un compartimiento separado y conectado a la celda mediante un puente salino. **La Figura 8** muestra en (a) el sistema de tres electrodos y en (b) el circuito equivalente simplificado. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible entre la interfase electrodo-solución, durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante.

Con el paso de corriente, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debida al paso de corriente por la solución, de acuerdo con la ley de Ohm, tal como viene representado en el grafico (c) de **La Figura 8**. Esta caída óhmica de potencial depende de la resistencia R de la solución entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Si se representa por ΔV la diferencia de potencial exterior que da lugar al paso de una corriente I , se puede escribir

$$\Delta V = E_T - E_A - IR \quad (2.5)$$

Donde E_T y E_A son los potenciales de los electrodos de trabajo y auxiliar respectivamente, e IR es la caída óhmica de potencial entre ambos electrodos.





La Figura 8 Sistema electródico: a) esquema fundamental, b) circuito equivalente simplificado, c) caída óhmica de potencial.

En la determinación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, la caída óhmica de potencial IR_{S1} está incluida en la medida. Cuando no hay paso de corriente, el electrodo de trabajo está en equilibrio y su potencial con relación al electrodo de referencia viene dado por:

$$E_e = E_{T,e} + E_R \quad (2.6)$$

Donde está incluida la diferencia de potencial de contacto metal-metal y E_R es el potencial del electrodo de referencia. Si pasa una corriente I entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo cambia, mientras que la diferencia de potencial de contacto permanece invariable y el potencial del electrodo de referencia no altera su valor de equilibrio. Luego se tiene:

$$E = E_T + E_R - IR_{S.1} \quad (2.7)$$

Donde $IR_{s,1}$ es la caída óhmica de potencial a través de la solución por la que fluye la corriente. A partir de las ecuaciones (2.6) y (2.7), se puede escribir:

$$\begin{aligned}\eta &= E_T - E_{T,e} \quad (2.8) \\ &= E - E_e + IR_{s,1}\end{aligned}$$

Para la sobretensión, donde está incluida la caída óhmica de potencial. Para eliminar en lo posible esta caída de potencial, el electrodo de referencia se sitúa muy próximo al electrodo de trabajo, tal como viene indicado por la distancia x en **La Figura 8 (c)**. Pero con ello se originan efectos de pantalla, además de la posible contaminación de la solución por especies extrañas al proceso en estudio. Al objeto de evitar estos inconvenientes, para conectar el electrodo de referencia se emplea un puente salino, conteniendo generalmente la misma solución que el sistema a investigar, cuyo extremo es un *capilar de Luggin*, que se coloca junto al electrodo de trabajo. [4]

2.11 CONSIDERACIONES GENERALES EN VOLTAMPEROMETRIA

La muestra para el análisis debe estar en solución; algunas muestras pueden requerir preparación especial. En general, se adiciona un electrolito soporte a la muestra antes de su análisis para asegurar que la corriente sea debida solamente a la difusión del analito y no a la migración de los iones de solvente. El electrolito soporte deberá elegirse cuidadosamente para evitar interferencias y asegurar una ventana adecuada de potencial. Deberá, además ser un reactivo de alta pureza y el volumen adicionado dependerá del requerimiento analítico.

La respuesta en corriente (forma del voltamograma) depende del proceso de electrodo, de las condiciones hidrodinámicas y de la forma del potencial aplicado. Para fines cuantitativos se compara, en las mismas condiciones experimentales, la

respuesta de la muestra con la respuesta de un patrón. Dependiendo de la forma de potencial empleado, existen diferentes técnicas voltamperométricas: Técnicas de potencial controlado, técnicas de corriente controlada y técnicas pulsadas.

Entre las primeras se encuentra la polarografía clásica (*DC Polarography* y *Sampled DC Polarography*) y la voltametría de barrido lineal (*Lineal sweep voltammetry, LSV*). **Figura 7.** Entre las técnicas de pulso podemos citar: la voltametría normal de pulso (*Normal Pulse Voltammetry, NPV*), la voltametría de pulso diferencial (*Differential Pulse Voltammetry, DPV*) y la voltametría de onda cuadrada (*Square Wave Voltammetry, SWV*). [15].

Describiremos brevemente aquellas que serán utilizadas en el trabajo práctico.

2.11.1 Consideraciones de muestreo.

Uno de los más importantes parámetros de un sistema de señales de entradas analógicas, es la velocidad de muestreo de los datos que son capturados por la tarjeta de adquisición de datos. La velocidad de muestreo determina cuan a menudo una conversión Analógica-Digital (A/D) tiene lugar. Una alta velocidad de muestreo implica más puntos en un tiempo dado, y puede por lo tanto representar la señal original. Los muestreos de las señales no adecuadas producen efectos de “*undersampling*” donde una señal aparece a una diferente frecuencia que la señal verdadera. Esta tergiversación de la señal es conocida como “*aliasing*”.

De acuerdo con el teorema de *Nyquist*, para evitar un mezclado heterodino o “*aliasing*” se debe muestrear a una velocidad más grande que dos veces la componente de la frecuencia máxima de la señal que se está adquiriendo. Para una velocidad de muestreo la frecuencia máxima que puede ser representada con

precisión sin “aliasing” es la frecuencia de *Nyquist*. La frecuencia de *Nyquist* es la mitad de la frecuencia muestreada como se expresa en la siguiente ecuación:

$$f_{Nyq} = \frac{1}{2} f_M \quad (2.9)$$

En la práctica, para asegurar un muestreo menor e igual a la frecuencia de *Nyquist* y evitar “*aliasings*” dentro de un rango de frecuencias no deseadas, es preciso limitar las frecuencias de entrada mediante un filtro “*anti-aliasing*”.

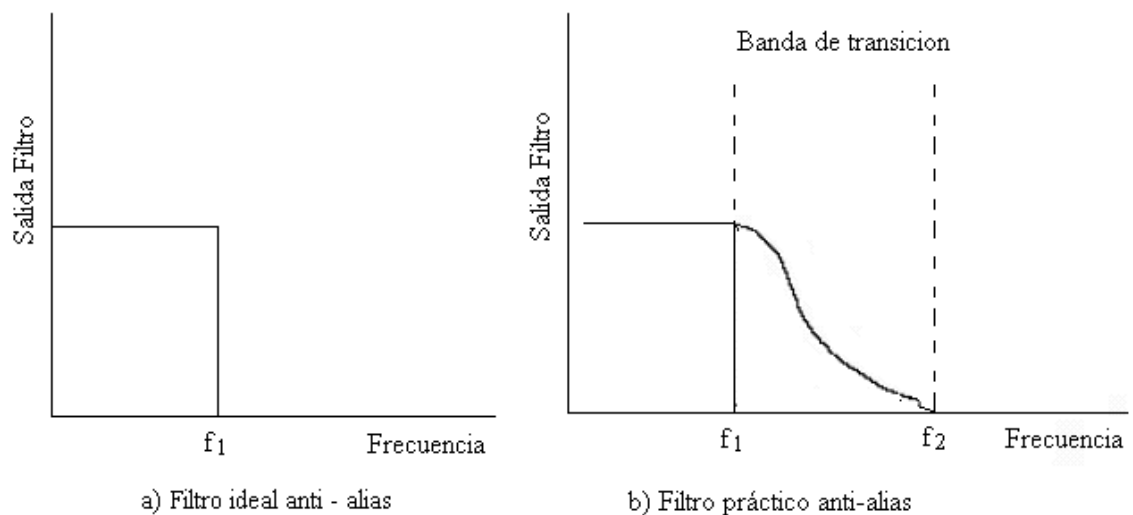


Figura 9. Filtro *anti-aliasing* o filtro pasa bajo ideal práctico

El filtro “*anti-aliasing*” o filtro de paso bajo, permite solamente el paso de las frecuencias bajas y atenúa las frecuencias altas. Ver **Figura.9** En resumen la frecuencia de muestreo de ser más grande que dos veces la frecuencia más alta en la banda de transición. **[16,17]**.

2.11.2 Adquisición de datos (DAQ)

Definida la señal, debemos escoger un sistema de medida. Sabemos que una señal analógica debe ser convertida en una señal que entienda la computadora. Para ello, es preciso definir un sistema de conversión Analógica-Digital (CAD). Algunas de las consideraciones que debemos tener en cuenta antes de elegir un sistema de medida, será conocer el “*Bit*” de resolución del CAD, el rango del instrumento, y el rango de la señal a medir. [18].

2.11.3 Resolución.

Los números de *Bits* usados para representar una señal analógica determinan la resolución del CAD. A mayor resolución mayor número de divisiones, dentro del cual, el sistema puede detectar el cambio más pequeño.

2.11.4 Rango del instrumento.

El rango se refiere al nivel mínimo y máximo de la señal analógica que el CAD pueda digitalizar. Muchas tarjetas para la adquisición de datos tienen características de rangos seleccionables. Para nuestro proyecto contamos con una tarjeta de adquisición de datos **6024E** de *national instruments* la cual es una tarjeta con buenas especificaciones que garantizan un buen manejo de señales analógicas. [19].

2.11.5 Analito

En [química analítica](#) un analito es el componente (elemento, compuesto o ión) de interés analítico de una muestra.

La información analítica que se obtiene sobre el analito en la muestra puede ser cualitativa (si el analito está presente o no en una determinada concentración en la muestra), cuantitativa (la proporción en la que se encuentra) y estructural.

En analito que se determina en una muestra puede ser de naturaleza inorgánica, orgánica o bioquímica, y según su concentración en ésta se clasifica como macro componente (más del 1%), microcomponente o traza. [20].

2.11.6 Potencial de reacción con respecto al NHE.

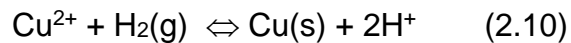
Es el potencial de una celda electroquímica que contiene como ánodo un electrodo de referencia cuidadosamente escogido. Esta celda puede ser galvánica o electrolítica. El incremento de potencial con respecto al potencial del NHE podrá ser positivo o negativo, como se observa en la **Figura 10**.

	0	-0.242
	0.242	0
$E^0 (\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+})$	+0.77	+0.53
	E Vs NHE (voltios)	E Vs SCE (Voltios)

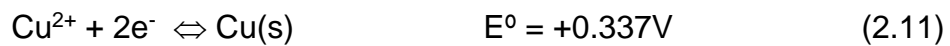
Figura 10. Potenciales de reacción con respecto al Electrodo Normal de Hidrogeno

Potencial estándar de electrodo: es el potencial cuando los reactantes y productos tienen todos actividad igual a la unidad, y el potencial del puente salino se supone cero. [13]

Ejemplo, celda en la que se da:



El potencial observado es 0.337V, como el del NHE es cero por ser el de referencia, el de Cu^{2+}/Cu queda +0.337V, se escribiría así:



Con, por ejemplo, el Cd sería así:



Es negativo, luego ha de ser el ánodo en la celda galvánica. Al ser más pequeño que el del Cu^{2+} se dice que es menos oxidante.

2.11.6.1 Naturaleza de los potenciales del electrodo

Potencial de electrodo: medida de la energía de los e^- en un electrodo.

En un conductor metálico en el seno de una solución casi toda la carga está en la superficie del electrodo, se puede regular la densidad de carga regulando la fuente de alimentación al conductor. También se puede variar el potencial del electrodo variando las concentraciones de la disolución. Por ejemplo en una solución de ferrocianuro/ferricianuro con un electrodo de Pt se da la reacción:



Si la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es mucho mayor que la de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se da esta reacción hacia la izquierda, con lo que se transfieren e^- al electrodo, y viceversa.

No se puede medir el potencial absoluto de un electrodo, siempre hace falta medirlo con respecto a otro electrodo donde se dé otra reacción. Lo que se mide son incrementos de potenciales.

Para tener una lista de potenciales de electrodo se eligió un electrodo de referencia: el electrodo estándar de hidrógeno (NHE).

2.11.6.2 Termodinámica de los potenciales de celda

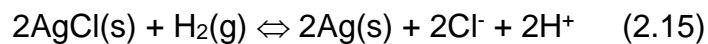
El potencial de una celda está en función de las actividades de las especies en ella. La actividad a_x de una especie x es:

$$a_x = \gamma_x [x], \quad (2.14)$$

Donde γ_x es el coeficiente de actividad.

Frecuentemente se aproxima dicho coeficiente a 1, con lo que $a_x \cong x$.

Ejemplo:



$K = \text{constante de equilibrio} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ag}}^2}{P_{\text{H}_2} a_{\text{AgCl}}^2}$, donde P_{H_2} es la presión del hidrógeno en

atmósferas.

La actividad de un sólido puro en exceso es aproximadamente la unidad, luego k queda:

$$k = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$Q = \frac{(a_{\text{H}^+})_i^2 (a_{\text{Cl}^-})_i^2}{(P_{\text{H}_2})_i}$, donde i significa actividades instantáneas, luego Q no es una

constante. En el equilibrio $Q = K$. Entonces, la variación de energía libre viene dada por:

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (2.16)$$

Luego el valor de energía libre del sistema depende de cuanto esté alejado del equilibrio.

El potencial de celda E_{cel} se relaciona con la variación de energía libre así:

$$\Delta G = -nFE_{cel}, \text{ donde } F = 96485 \text{ culombios / mol}$$

Uniendo las 3 ecuaciones anteriores:

$$E_{cel} = -\frac{RT}{nF} \ln Q + \frac{RT}{nF} \ln K = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+}^2)_i^2 (a_{Cl^-}^2)_i^2}{(p_{H_2})_i} + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.17)$$

$$\text{Como } E_{cel}^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K :$$

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+}^2)_i^2 (a_{Cl^-}^2)_i^2}{(p_{H_2})_i}$$

Luego el potencial de la celda es igual al estándar cuando las actividades y la presión son la unidad.

2.12 ROCESOS FARADAICAS Y NO FARADAICAS

Dos tipos de procesos ocurren en los electrodos. Un tipo de ellos comprende en que los electrones son transferidos a través de una interfase metal-solución, esta transferencia de electrones ocasiona una oxidación o una reducción, estas reacciones son determinadas por las leyes de Faraday. El aumento de la reacción química es causado por el flujo de corriente, a esto se le denomina un **Proceso Faradaico**.

Sin embargo puede ocurrir procesos como adsorción causando que la estructura de la interfase electrodo-solución cambie, ocasionando un cambio de potencial en la composición de la solución. Este proceso es llamado **Proceso no Faradaico**.

[13]

2.13 SEÑALES DE EXCITACIÓN EN VOLTAMPEROMETRÍA

En voltamperometría se aplica a una celda electroquímica que contiene un electrodo, una señal de excitación que es un potencial variable. Esta señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica en la que se basa el método. En la **Figura 5**. Se muestra la forma de señal de excitación utilizada en voltametría cíclica.

Con la onda de forma triangular que se muestra en la **Figura 5**. El potencial varía de forma cíclica entre dos valores, primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye linealmente con una pendiente del mismo valor numérico hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces, registrándose la intensidad de corriente en función del tiempo. **[1]**.

2.14 FENOMENOS DE TRANSPORTE.

En el estudio de la reacción de transferencia de carga en el electrodo se ha operado con la especie electroactiva en la superficie, prescindiendo de su transporte hacia la misma. En todo el razonamiento se ha supuesto que la actividad de la especie electroactiva junto al electrodo es la misma que en el seno de la solución, y solo se ha considerado el efecto de la estructura de la doble capa electroquímica sobre dicha actividad. Esta suposición es solamente aceptable a densidades de corriente de canje suficientemente bajas, es decir, cuando la reacción electroquímica es muy lenta.

Sin embargo, las reacciones electroquímicas son con frecuencia rápidas, y las especies no llegan al electrodo a una velocidad suficiente para que su actividad en la interfase sea igual a su actividad en el seno de la solución. En consecuencia, la reacción electroquímica viene afectada por el transporte de especie electroactiva.

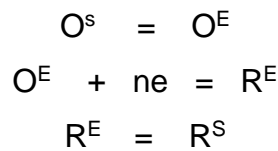
[4]

2.14.1 Transporte de electrodo.

En la descripción de una reacción electroquímica hay que considerar el transporte de materia que tiene lugar durante el proceso, por el paso de especies reaccionantes hacia el electrodo y de productos de reacción hacia el seno de la solución. Así, una reacción de reducción en el electrodo



Se puede escribir



Donde las especies con índice S están en el seno de la solución y las con índice E están junto al electrodo. En general, se tiene

$$a_o \neq a_o^S$$

y

$$a_R \neq a_R^S$$

Es decir, las actividades de las especies junto al electrodo, indicadas sin superíndice, no corresponden a las de las especies en el seno de la solución. Los valores de las actividades junto al electrodo varían con el paso de corriente y dependen del modo como tiene lugar el transporte de las especies. El transporte de materia se origina al modificar alguna de las condiciones de equilibrio del sistema. Las variaciones de potencial químico, potencial eléctrico y temperatura u otras fuerzas mecánicas dan lugar a tres modos distintos de transporte. Cuando la temperatura, la presión o la densidad no es la misma en todos los puntos de la solución o existe alguna fuerza mecánica, se origina un movimiento del líquido que se denomina *convección*. La convección se puede eliminar operando a temperatura constante, en soluciones de densidad uniforme y no agitadas. A veces, sin embargo, es conveniente mantener un grado de convección constante que determina un estado estacionario.

Si existe una diferencia de potencial eléctrico entre puntos distintos de la solución, cuando ésta contiene especies iónicas, se produce el transporte por *migración* de los iones en dirección del campo. La migración se puede evitar mediante la adición de un electrolito indiferente a la solución, es decir un electrolito inerte durante la reacción electroquímica en estudio. En presencia de un exceso de electrolito indiferente, en una solución de especie electroactiva a concentración baja, los números de transporte de los iones electroactivos son muy pequeños, y la migración de estos es despreciable. Finalmente, si la actividad de una especie no es la misma en toda la solución, esto es cuando hay un gradiente de concentración, se origina el transporte de materia por *difusión*. En los procesos electroquímicos existe generalmente un gradiente de concentración entre el seno de la solución y la zona próxima al electrodo, por lo que las especies que toman parte en dicha reacción están sujetas a las leyes de la difusión. [4]

2.14.2 Difusión lineal

Suponer un electrodo plano situado en una solución homogénea, de concentración C^S (se omite el subíndice), sin agitación, a temperatura constante y conteniendo un exceso de electrolito indiferente. En estas condiciones queda eliminada la convección y la migración de la especie considerada.

Cuando el potencial del electrodo es tal que reacciona electroquímicamente toda la especie electroactiva situada junto al mismo, la concentración toma el valor cero en esta zona. El gradiente de concentración originado entre el seno de la solución y la región del electrodo da lugar a la difusión de dicha especie. Este modelo de difusión representa el caso de *difusión semiinfinita*, que obedece a la *segunda ley de Fick* y viene descrito por la ecuación:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

Y las condiciones límite.

$$c = c^S \quad \text{para } t = 0, x = 0$$

$$c = 0 \quad \text{para } t > 0, x = 0$$

$$c = c^S \quad \text{para } t > 0, x \rightarrow \infty$$

Al resolver la ecuación diferencial se obtiene la siguiente ecuación.

$$c(x,t) = c^S \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}} \exp(-u^2) du \quad (2.20)$$

$$= c^S \operatorname{fer} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right)$$

Si se tiene en cuenta que la integral de la ecuación $\left(\frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^y \exp(-u^2) du \right)$ es la “función error” cuyo valor depende del límite superior.

Los valores numéricos de la función de error se indican en la siguiente tabla.

y	fer y	y	fer y
0	0	1.6	0.97635
0.2	0.22270	1.8	0.98909
0.4	0.42839	2.0	0.99532
0.6	0.60386	2.2	0.99814
0.8	0.74210	2.4	0.99931
1.0	0.84270	2.6	0.99976
1.2	0.91031	2.8	0.99992
1.4	0.95229	3.0	0.99998

Tabla.1. Valores de la función de error.

Donde puede observarse que varían entre 0 y 1 para valores de y entre 0 e infinito, respectivamente. **[4]**

2.14.3 Difusión esférica.

Cuando la reacción electroquímica tiene lugar en un electrodo esférico, y existe un gradiente de concentración entre el seno de la solución y la zona del electrodo, el transporte de materia se efectúa por difusión esférica. En este caso la distribución

de concentración es sólo función de la distancia r al centro de la esfera, de modo que la ecuación general se puede escribir en la forma.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.21)$$

Expresada en coordenadas polares y prescindiendo de las derivadas respecto a las coordenadas φ y θ . Para este caso las condiciones limites son. **[4]**

$$\begin{aligned} c &= c^S \quad \text{para } t = 0, \quad r > r_0 \\ c &= 0 \quad \text{para } t > 0, \quad r = r_0 \\ c &= c^S \quad \text{para } t > 0, \quad r \rightarrow \infty \end{aligned}$$

2.15 INTERFERENCIAS O RUIDOS

El ruido es un fenómeno físico no deseado, por lo que es necesaria su eliminación o reducción. Existe una cantidad de ruido en las medidas científicas que no puede ser eliminado. La precisión de cada medida es limitada por el ruido. Las señales analíticas traen consigo de manera mezclada, una cierta cantidad de ruido. La relación señal/ruido es definida como:

$$\text{Relación señal / ruido} = S/N \quad (2.22)$$

Donde S es la amplitud promedio de la raíz cuadrada (rms) de la señal analítica y N la amplitud del promedio de la raíz cuadrada de la señal ruido. Es conveniente que la relación Señal-Ruido sea lo mas elevada posible.

Los circuitos electrónicos no diferencian entre señal analítica y señal ruido, sino que simplemente registran las variaciones de voltajes con el tiempo. La manera en que se pueda reconocer la diferencia entre una señal ruido de una señal analítica es comparando ambas señales. Por un lado, cuando introducimos un patrón esperamos una señal analítica que tenga un comportamiento patrón, en cambio la

señal ruido no la tiene, es completamente aleatoria, y depende de factores ambientales, térmicos y del tiempo.

Existen cuatro tres fuentes de ruido principales en los circuitos electrónicos [22], que se muestran en la **Figura 11**

2.15.1 Ruido Johnson.

Surge porque los electrones en una corriente eléctrica, siempre tienen un movimiento térmico. Este movimiento aleatorio es incrementado por la temperatura y causa pequeñas fluctuaciones de voltaje que aparecen al pasar por una resistencia en el circuito electrónico. La amplitud de los componentes es el mismo para todas las frecuencias. El voltaje rms debido al ruido Johnson al pasar por una resistencia de R ohms es:

$$V_{rms} = (4KTR\Delta f)^{1/2} \quad (2.23)$$

Donde; K es la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), T es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$), R es la resistencia (ohms) y Δf es el ancho de banda de la señal procesada (Hz).

2.15.2 Ruido Flicker.

Es el ruido que se encuentra presente a frecuencias por debajo y cercanas a 100 Hz. La principal característica es que su amplitud ruido es inversamente proporcional a la frecuencia como se observa:

$$V_{rms} = 1 / f \quad (2.24)$$

Esta relación evidencia el dominio del ruido *Flicker* a muy bajas frecuencias en el espectro de ruidos (**ver figura 11**)

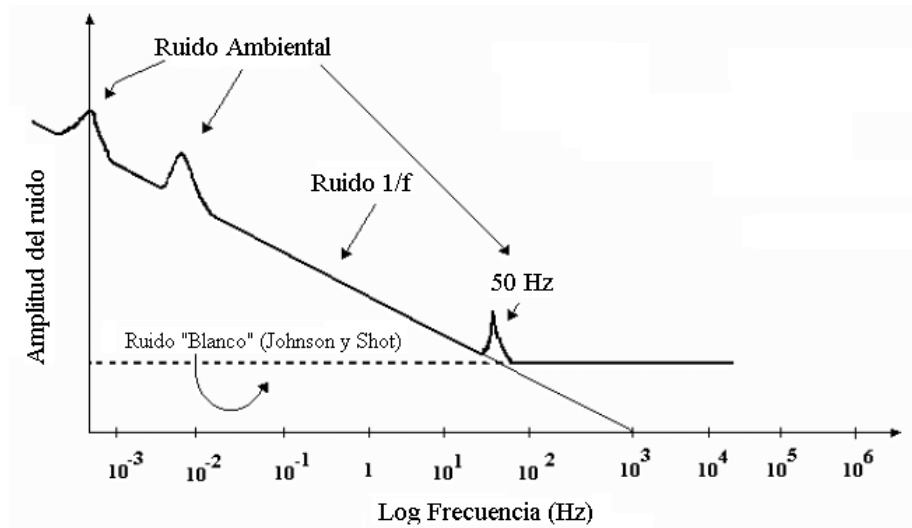


Figura.11 Componentes del ruido

2.15.3 Ruido ambiental.

Hay una gran variedad de ruidos que se pueden incluir en esta categoría. El más común de ellos es el resultado de la electricidad circundante. La corriente alterna con una frecuencia de 50 Hz tiene dos componentes: El campo eléctrico y magnético que inducen los cables del instrumento. Otras fuentes incluyen los pulsos eléctricos generados por arranques súbitos de pequeños motores, intermitencia de la luz solar, las variaciones diarias de temperatura que representan efectivamente señales de ruido de muy baja frecuencia.

2.16 TEOREMA DE NYQUIST.

Es muy importante en un sistema de adquisición de datos, cumplir lo que se denomina el teorema de Nyquist, para poder de esta manera reconstruir fielmente las señales adquiridas desde el exterior.

Si una señal muestreada sólo contiene muestras de la señal original tomadas a intervalos regulares de tiempo, es necesario preguntarse si existe alguna pérdida de información. Se podría pensar que la información de la señal original que se encuentra entre cada una de las muestras se pierde en el proceso de digitalización. Es natural pensar que a medida que el número de muestras aumenta, se logra una representación cada vez más fina de la señal original. Por lo tanto, sólo con una frecuencia de muestreo infinita se lograría reproducir la señal original sin pérdida de información. Sin embargo, esto no es así.

El teorema del muestreo, desarrollado por Harold Nyquist en 1928 afirma lo siguiente:

Para reconstruir cualquier señal continua a partir de una señal muestreada, la frecuencia de muestreo debe ser al menos el doble de la componente de frecuencia más alta de la señal en cuestión. **Figura 12**



Figura 12 Reconstrucción de una señal continua

Esta frecuencia de muestreo se conoce como frecuencia de *Nyquist*. El teorema de *Nyquist* establece que una señal continua de ancho de banda limitado puede ser recuperada de sus muestras, siempre y cuando éstas hayan sido obtenidas con una frecuencia de muestreo superior a dos veces la máxima frecuencia contenida en la señal original.

En muchos sistemas, la frecuencia de muestreo es mayor al doble de la frecuencia de la señal original, debido a que los conversores y otros hardware asociados no

pueden reconstruir una forma adecuada de una señal si se utiliza una frecuencia de muestreo cercana a la frecuencia de *Nyquist*.

2.17 LA INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL

Cada uno de nosotros tiene sus propias experiencias para operar un instrumento o equipo de medida y siempre nos hemos encontrado con un panel frontal en el cual se encuentran interruptores y botones para el encendido y apagado del sistema, selector de funciones que nos señalan la puesta en marcha del sistema o, en otros casos, la iniciación en la captura de datos, todo tipo de controles de rotación y visualizadores como pantallas gráficas o indicadores de aguja.

Un instrumento virtual, es un “software” que simula el panel frontal que hemos descrito, apoyándose en elementos “hardware” accesibles por el ordenador a través de una tarjeta de adquisición de datos (DAQ), que realiza una serie de medidas como si se tratase de un instrumento real [23].

De este modo, cuando se ejecuta un programa que funciona como instrumento virtual o VI (*Virtual Instruments*), el usuario ve en la pantalla de su ordenador un panel cuya función es idéntica a la de un instrumento físico, facilitando la visualización y el control del aparato. A partir de los datos reflejados en el panel frontal, el VI debe actuar recogiendo o generando señales como lo haría su homólogo físico.

2.17.1 Componentes de un VI.

La “*interactive user interface*” es llamada panel frontal, porque simula el panel de un instrumento físico. El panel frontal contiene las variables independientes y dependientes del sistema, es decir, los controles e indicadores.

Los VI reciben instrucciones desde un diagrama de bloques en el cual se encuentran enlazados todos los componentes del sistema (elementos y sub-rutinas) de manera gráfica.

Los VIs son jerárquicos y modulares, es decir pueden operar como programas de nivel superior o de nivel inferior de manera independiente. A los sub-programas contenidos dentro de una estructura jerárquica se les conoce como subrutina o subVI. El icono y el conector de un VI realizan las tareas de pasar el flujo de datos de un subVI a otro subVI y cada subVI corresponde a un módulo.

El concepto de programación modular consiste en dividir una aplicación en una serie de tareas hasta complicar el sistema. Cada uno de los subVI puede ser separado del resto de los VIs y ejecutado de manera autónoma.

2.17.2 Ventanas: panel frontal y diagrama.

Todos y cada uno de los VIs, tienen dos ventanas separadas conectadas entre si. La ventana panel contiene todos los controles e indicadores del sistema de manera virtual. La ventana diagrama es aquella donde se construye el diagrama de bloques.

2.17.2.1 El panel frontal.

Esencialmente el panel frontal es una combinación de controles e indicadores. Los controles simulan a los dispositivos que se pueden encontrar en un instrumento convencional; son dispositivos virtuales que permiten ingresar los datos de entrada a los parámetros de un sistema. Los indicadores visualizan la información de los datos adquiridos o generados en el sistema, procesados a través de la circuitería virtual.

Para añadir los controles e indicadores en el panel frontal se dispone de una paleta de “*controls*” que se activa haciendo un “*click*” en el botón derecho del ratón.

2.17.2.2 El panel diagrama.

Esta ventana, conformada por cables conectados a objetos ejecuta tareas y grupos de tareas específicas de manera gráfica. Es una circuitería virtual, en la cual se encuentran los nodos u objetos, los terminales y los alambres de conexión. Los nodos son análogos a las sentencias, operadores, funciones y sub-rutinas en un lenguaje de programación normal, como la suma, la resta, las estructuras repetitivas y condicionales.

Para construir el panel del diagrama de bloques se activa la paleta “*functions*” con el botón derecho del *mouse* haciendo uso previo de la paleta de herramientas.

2.17.2.3 Iconos y conectores

Cuando un VI se encuentra dentro del diagrama de un VI, entonces podemos decir que tenemos una sub-rutina o un subVI. Un VI o un subVI, contiene un icono y un conector situado en la parte superior derecha de su respectivo panel frontal y de su diagrama.

El icono es la representación pictórica de un VI o un subVI.

El conector contiene un “*set*” de terminales de controles e indicadores representados por rectángulos que corresponden al panel frontal de un VI o un subVI y que a través de él enviamos o recibimos datos. Se activa, para conectar, desconectar los terminales y editar el icono situando el puntero del ratón sobre el icono y haciendo un “*click*” con el botón derecho. Se pueden asignar hasta 28 terminales en un icono.

2.17.2.4 Clase de datos

Los datos pueden ser de dos tipos: discretos (no estructurados o escalares) o continuos (estructurados).

En *labVIEW*, al escoger la variable control o indicador se define automáticamente el tipo de dato. Las principales reglas que se aplican a los tipos de datos son:

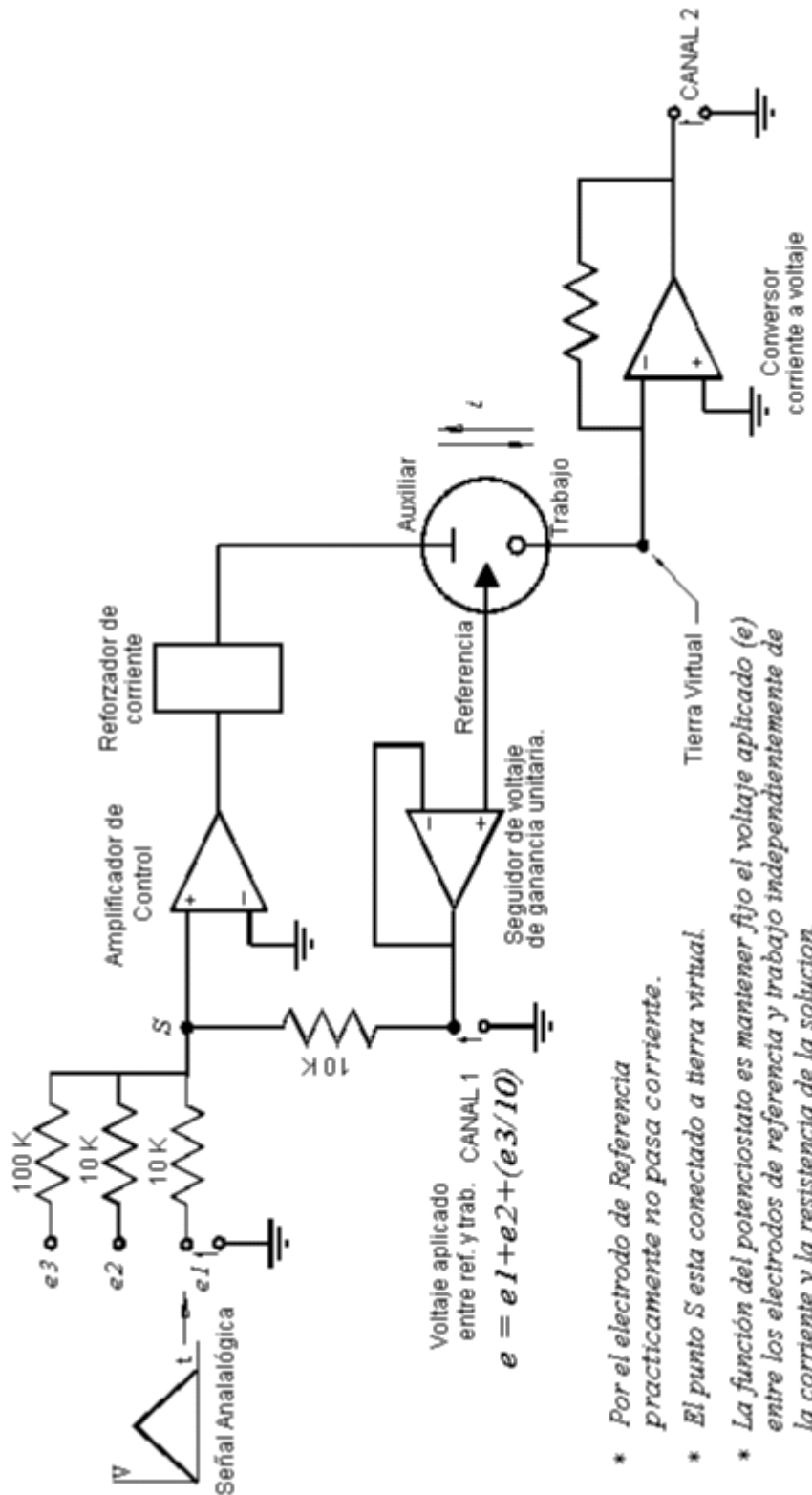
- ✓ Cada variable solo puede pertenecer a un tipo de dato.
- ✓ El tipo de cada variable debe declararse antes de que la variable se use.
- ✓ Cada tipo de datos solo admite determinados operadores **[23]**.

3. DESCRIPCIÓN Y DESEMPEÑO DEL SISTEMA

Después de mostrar la técnica voltamétrica con la que se va a trabajar y los objetivos de este trabajo, se procederá a describir el sistema planteado teniendo en cuenta las disciplinas en las que se encuentra enmarcado, el ambiente en el que se desarrolló, las características de las señales y el respectivo análisis.

3.1 DESCRIPCIÓN DE LA TECNICA VOLTAMETRICA

La técnica de Voltametría Cíclica se la implemento mediante el diseño de un potencióstato, como se puede observar en **Figura 13**. Con el objeto de comprender como funciona este circuito, considérese el circuito equivalente de la **Figura 14(a)**. Las dos resistencias en este diagrama corresponden a las resistencias en las dos partes de la celda electroquímica que se muestra en la **Figura 14(b)**. Aquí, R_s es la resistencia de la celda entre el electrodo auxiliar y la punta p del electrodo de referencia, y R_u es la denominada resistencia no compensada de celda, que es la resistencia de la celda entre p y el electrodo de trabajo. Debido a la resistencia extremadamente elevada de las entradas del amplificador operacional, no hay corriente en la espira de realimentación hasta la entrada inversora, por lo que la diferencia de potencial entre p y la entrada inversora del amplificador operacional es simplemente el potencial del electrodo de referencia E_{ECS} . [1]



- * Por el electrodo de Referencia practicamente no pasa corriente.
- * El punto S esta conectado a tierra virtual.
- * La función del potenciostato es mantener fijo el voltaje aplicado (e) entre los electrodos de referencia y trabajo independientemente de la corriente y la resistencia de la solución.
- * La forma y velocidad de este voltaje aplicado (e) determina la técnica electroquímica utilizada.

Figura 13. Diagrama circuital del potenciostato

Recuérdese que en una configuración no inversora, el amplificador trabaja para mantener iguales E_1 y E_2 y la intensidad de corriente en la celda I_c es suministrada por el amplificador operacional para mantener esta condición. Si se considera el camino entre la entrada inversora y el circuito común a la salida, vemos que.

$$E_1 = E_2 = E_{ECS} + I_c R_u = E_{ECS} = E_c$$

Donde E_c , el potencial del cátodo es esencialmente igual a la diferencia entre p y el cátodo de trabajo (vease **Figura 14(b)**). Puesto que E_1 y E_{ECS} son constantes, $I_c R_u$ debe ser también constante. Si R_u o R_s cambian en cualquier sentido durante la electrolisis, el voltaje de salida del amplificador operacional cambia en el sentido de mantener $E_c = I_c R_u$ en un valor constante. Si R_u aumenta como resultado de un aumento de la resistencia de la celda o de la polarización de concentración, el voltaje de salida del amplificador operacional disminuye, lo que lleva a una disminución en I_c . Si R_u disminuye el voltaje de salida del amplificador operacional aumenta lo necesario para mantener E_c constante.

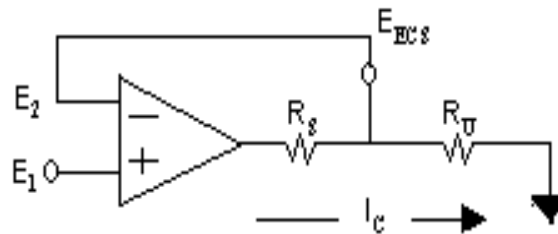


Figura 14(a) Circuito equivalente de la celda electroquímica

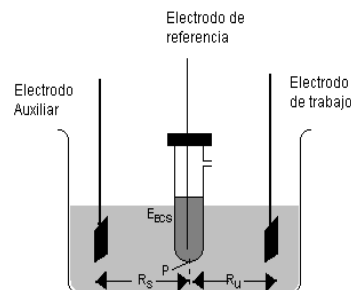


Figura 14 (b) Resistencia dentro de la celda

El circuito práctico de la **Figura 13**. Muestra otros componentes que son necesarios para llevar a cabo una Voltamperometría potenciostática. Este circuito incluye una fuente de potencial variable conectada a la entrada no inversora del amplificador operacional para que pueda variarse el potencial controlado por el potenciostato, un amplificador seguidor para proporcionar las elevadas corrientes que a menudo son necesarias, y un registrador e integrador. La presencia del amplificador seguidor no tiene efecto sobre el circuito de control del potencial. [1]

El sistema propuesto en este trabajo se encuentra enmarcado dentro de la instrumentación y la electroquímica.

Las especies químicas a analizar deben ser oxidables o reducibles sobre el electrodo (electroactivas). El parámetro que controla estos procesos (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo.

A la corriente que resulta de la reacción electroquímica se la denomina corriente faradaica y se buscan condiciones donde ésta es proporcional a la concentración. Además, cuando se cambia el potencial de electrodo aparece una corriente transitoria de carga o capacitiva que puede enmascarar a la corriente faradaica. La corriente faradaica de reducción (catódica) tiene, por convención en electroanálisis, signo positivo y la corriente de oxidación (anódica) signo negativo.

Por lo tanto un sistema de voltamperometría potenciostática es un sistema de análisis que 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, teniendo en cuenta las condiciones de polarización que garanticen el buen desempeño de los electrodos de referencia y trabajo.

El análisis de una sustancia es una práctica bastante compleja. Ya que son muchos los factores tales como temperatura, ruidos, humedad, acondicionamiento

adecuado de los electrodos, etc, además de la preparación de las muestras y garantizar que no hayan impurezas que afecten el buen desempeño del sistema.

La impedancia total del sistema esta determinada por las impedancias de varios componentes de la celda electroquímica; por ejemplo, transferencia cinética del electrón, difusión, etc. Las contribuciones relativas de varios componentes varían típicamente con la frecuencia; por ejemplo, la transferencia cinética del electrón es significativa a frecuencias altas, mientras que la difusión es representativa a frecuencias más bajas.

Los electrodos deben cumplir ciertas propiedades, el requisito mayor para un electrodo de referencia es que el potencial electrodo-solución no cambie con el tiempo. Al pasar la corriente a través de un electrodo el potencial se puede alterar, se pueden minimizar tales efectos para el electrodo de referencia en el sistema aplicando tres consideraciones importantes:

- 1) Teniendo una impedancia de entrada alta para el electrodo de la referencia.
- 2) Disminuyendo la corriente que pasa través del electrodo de la referencia a niveles despreciables.
- 3) Usando un electrodo no-polarizable como electrodo de referencia (es decir, el paso de corrientes pequeñas no altera el potencial de dicha interfase). **[2]**

En el sistema que se implementó se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de calomel compuesto de mercurio en contacto con una solución saturada de cloruro de mercurio que contiene también una concentración conocida de cloruro de potasio.

El electrodo auxiliar se utilizo un electrodo de platino y el de trabajo un electrodo de carbono vítreo.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1 COMPONENTES DEL SISTEMA PARA VOLTAMPEROMETRÍA POTENCIOSTÁTICA

El sistema electroquímico construido consta de un potenciostato, el generador de funciones, la celda electroquímica, una tarjeta de adquisición de datos PCI 6024E de la National Instruments [19], un computador Pentium III y software LabVIEW.

3.2.2 DISEÑO GENERAL DEL POTENCIOSTATO.

Se implementó un potenciostato tipo sumador [24], cuyo diagrama en bloques se muestra en la **Figura 15**. Y su diseño electrónico (diagrama esquemático) se representa en la **Figura 16**.

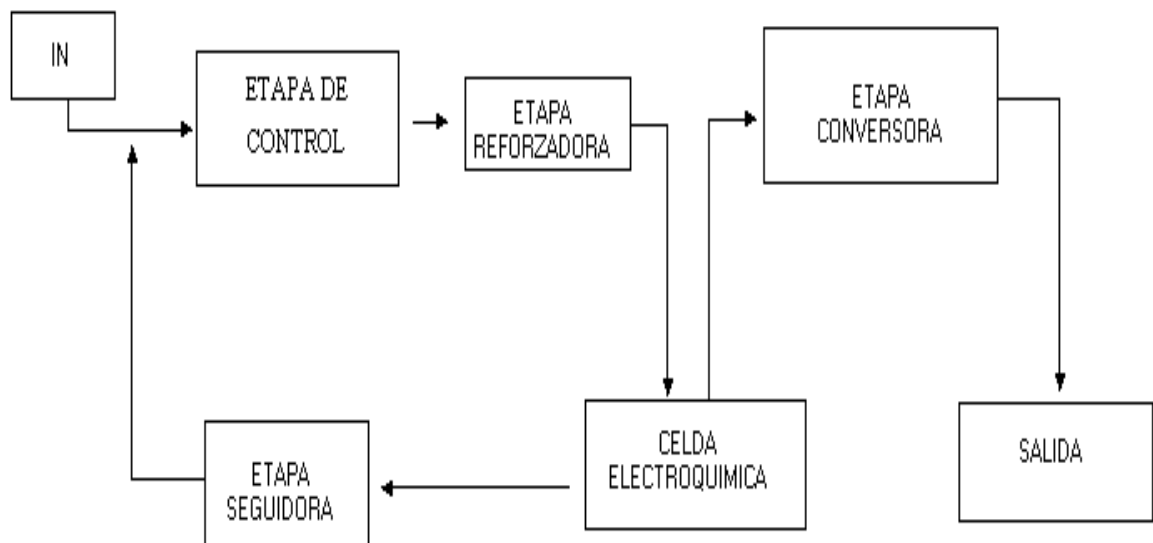


Figura 15. Diagrama en bloques del potenciostato.

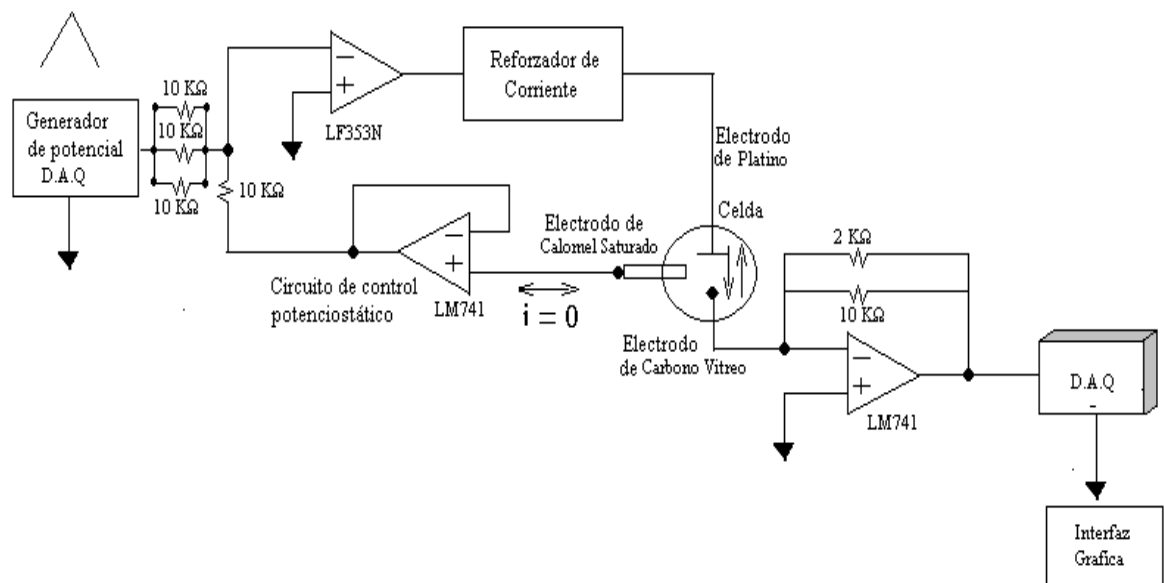


Figura 16.Diagrama del diseño electrónico del potenciostato.

El potenciostato se conformó de las siguientes etapas:

- **Etapas de control.** Se encarga de colocar la señal de entrada (programa de potencial) del potenciostato entre los electrodos de referencia y trabajo.
- **Etapas seguidoras de voltaje.** Como su nombre lo indica, esta etapa transfiere a la salida la señal de voltaje presente en su entrada con igual magnitud y signo. La importancia de esta etapa es la de impedir el flujo de corriente a través del electrodo de referencia. Se implementó con el amplificador operacional LF353N (**ver anexo1**) en configuración de seguidor, el cual cumple con las especificaciones requeridas en este trabajo. Esta etapa sirve también de acople de impedancia entre la celda y el instrumento de medida.

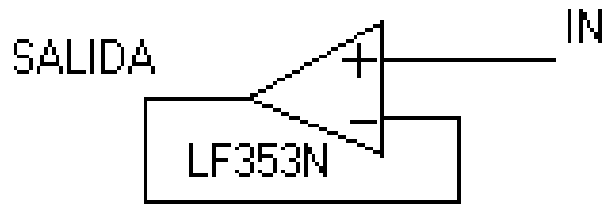


Figura 17. Configuración seguidor de voltaje utilizado en el diseño del potencióstato.

- **Etapas de conversión de corriente a voltaje.** Encargada de medir la corriente a través del electrodo de trabajo. Se diseñó de acuerdo a la **Figura 18**.

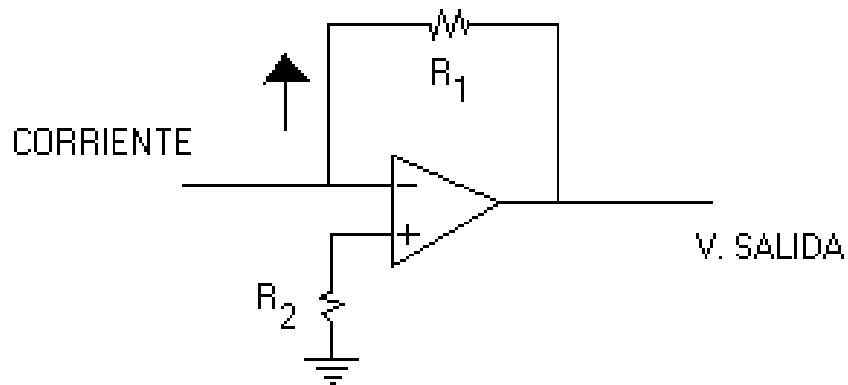


Figura 18. Configuración clásica de conversión corriente a voltaje.

El potencióstato construido tiene un convertidor de corriente a voltaje, fue desarrollado con el amplificador operacional LM741 (**Ver anexo2**)

La fuente de señal es un generador de potencial. La señal del generador alimenta un circuito potencióstático similar al que se muestra en la **Figura 13**. La resistencia eléctrica del circuito de control que contiene el electrodo de referencia es tan grande ($> 10^{11} \Omega$) que prácticamente no pasa corriente por él. Por lo tanto, la corriente de la fuente circula desde el electrodo auxiliar al electrodo de trabajo. Por otro lado, el circuito de control ajusta esta corriente de manera que el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia sea idéntico al potencial

de salida del generador. La intensidad de corriente resultante se convierte entonces en un potencial y es registrada en función del tiempo, es directamente proporcional al potencial entre el par electrodo de trabajo/referencia. Es importante resaltar que la variable controlada en estas medidas es el potencial del electrodo de referencia frente al electrodo de trabajo y no el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. El electrodo de trabajo esta a un potencial cero (tierra virtual) durante el curso de la medida. [1].

3.2.3 DISEÑO DEL GENERADOR DE FUNCIONES.

El generador de señal es el encargado de proporcionar la señal que se quiere aplicar a la celda electroquímica. Para este sistema se creó un generador de señal mediante LabVIEW que se manipula totalmente desde el ordenador.

Con el generador se pueden obtener escalones de potencial y ondas en forma de diente de sierra, rampa y triangular con un amplio rango de velocidades (1 mV/s a 1000 mV/s) y diversas ventanas de potencial entre +2.5 V y -2.5 V. [25,26].

El panel frontal del generador de funciones es:



Figura 19. Panel frontal del generador de funciones

En la siguiente figura se muestra el diagrama principal del generador de funciones

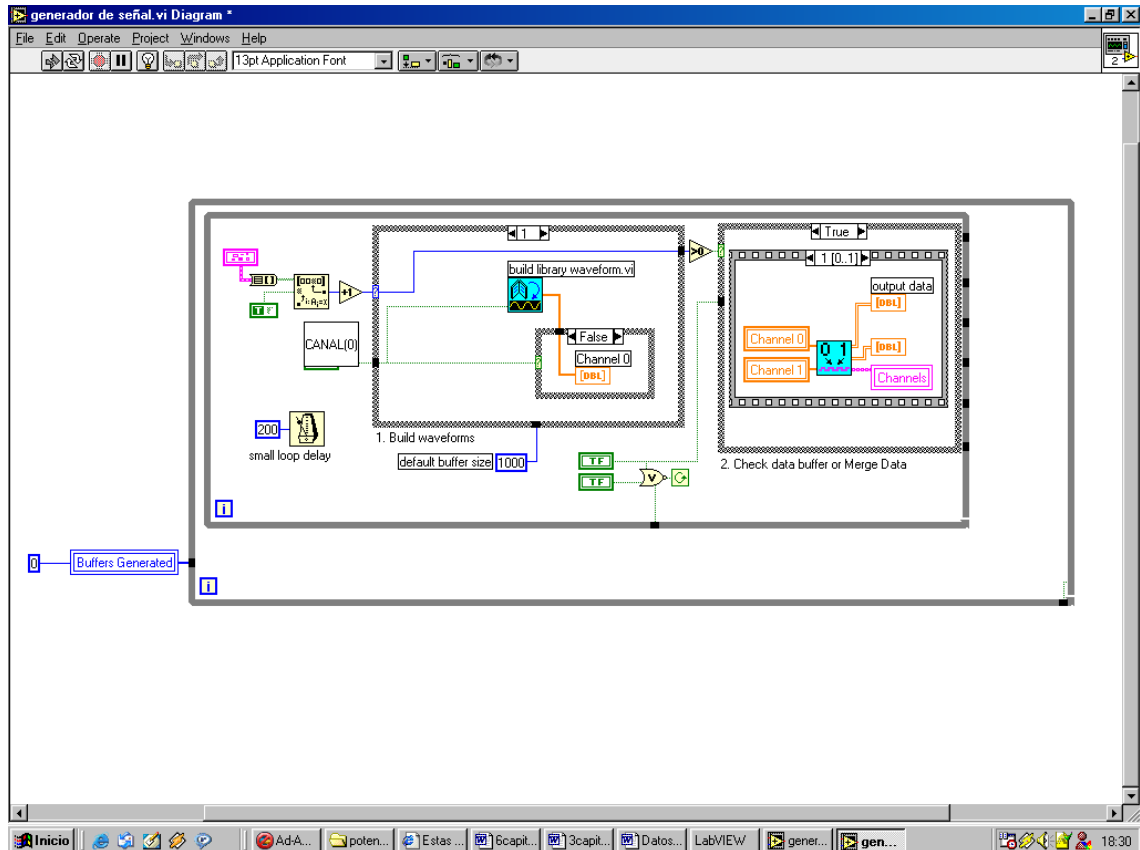


Figura 20. Diagrama del generador de funciones.

3.2.4 INTERFAZ GRAFICA DESDE EL PC.

Cuando se requiere automatizar un sistema se requiere el apoyo de un ordenador, pero además de esto necesita el desarrollo de un programa que permita tener comunicación y control por parte del usuario con el sistema, como también la manipulación matemática, la visualización grafica de los datos y el manejo de archivos entre otros.

El programa realizado para controlar el potenciómetro y el generador de señales fue desarrollado en el lenguaje de programación LabView 5.1. Este lenguaje tiene acceso a todas las funciones que controlan la tarjeta de adquisición de datos, posee una amplia gama de librerías ya implementadas, que hacen de LabView una poderosa herramienta para controlar cualquier interfaz.

La aplicación realizada presenta las siguientes características:

- **Trabaja bajo ambiente Windows.** De esta forma se aprovechan todos los beneficios que ofrece este sistema operativo tales como: multitarea, multipropósito, ambiente gráfico muy agradable que lleva de la mano al usuario. Además presenta avisos de alerta cuando se cometen errores.
- **Facilidad de manejo.** Está desarrollado por módulos, lo cual hace que el usuario escoja libremente la herramienta que desea utilizar para el desarrollo del experimento.
- **Fácil instalación.** Se puede instalar en cualquier PC que tenga como mínimo procesador Pentium I, velocidad 300 MHz, memoria RAM 32 M, espacio en el disco de 10 Mb, una tarjeta de adquisición de datos Nacional Instrument de la serie E y el sistema operativo Windows 95.

Para tener una visión más amplia del funcionamiento del programa, a continuación se muestra su diagrama en bloques.

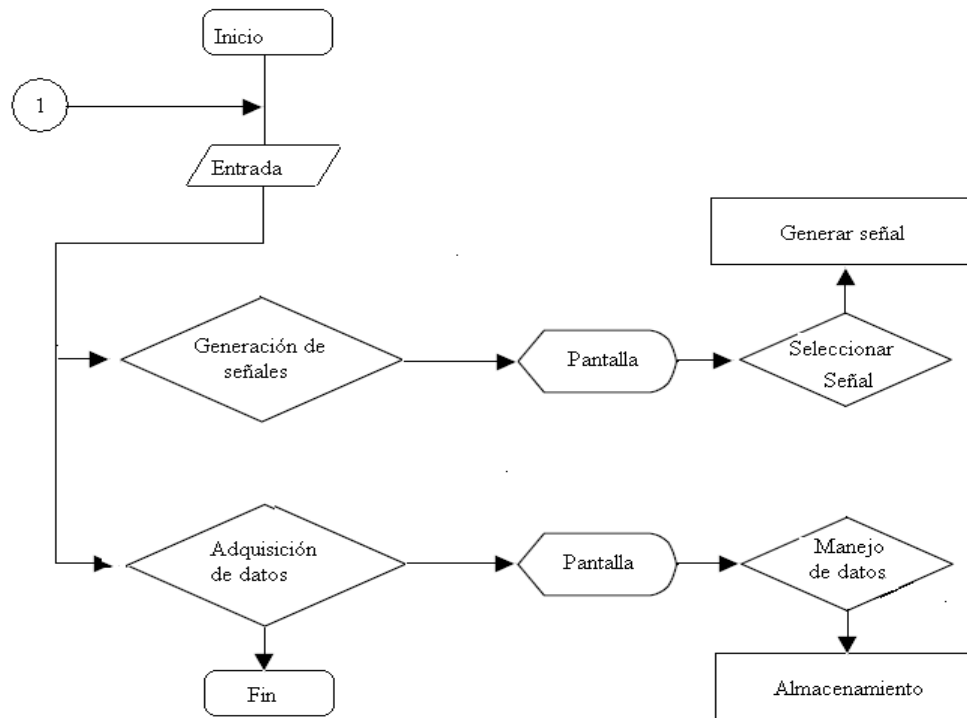


Figura 21. Diagrama de bloques de la interfaz grafica desarrollada.

3.2.5 CIRCUITO IMPRESO

El diseño del circuito impreso fue elaborado en el paquete “EAGLE” y luego enviado a la empresa Microcircuitos Ltda. (Cali, Colombia) para la elaboración de la respectivas tarjetas. El diseño final puede observarse en la siguiente Figura.

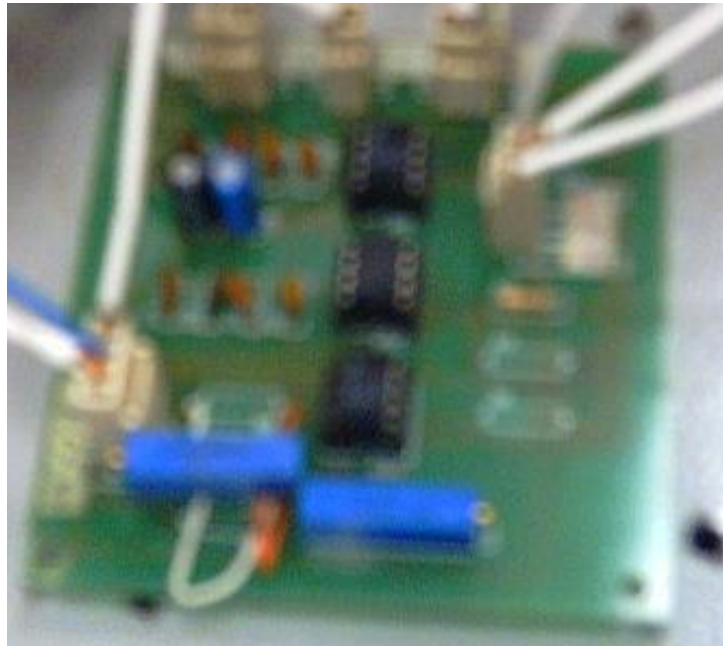


Figura 22. Diseño final del circuito impreso.

3.3 PRUEBAS DEL SISTEMA.

3.3.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA SOBRE UNA CELDA FIGURADA.

La celda electroquímica fue reemplazada por una resistencia de carbono, cortocircuitando los terminales auxiliar y referencia de la celda y colocando una resistencia entre los terminales de referencia y trabajo. Utilizando el potencióstato del sistema se hicieron pruebas con voltametría cíclica para una ventana de potencial entre +1.6 y -1.6 voltios y diferentes velocidades de barrido. Se utilizó una resistencia de 10 K Ω , los resultados se muestran en las **Figuras 23 a 25**.

3.3.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA SOBRE UNA SOLUCIÓN 0.1 M DE K₃Fe(CN)₆ USANDO UN ELECTRODO DE CARBONO VITREO, VELOCIDAD 50 mV/s.

Se realizó voltametría cíclica sobre una solución 0.1 M de K₃Fe(CN)₆. Se aplicó una onda triangular a una velocidad de 50 mV/s y una ventana de potencial de 1.7 V a -1.7 V. Los resultados se muestran en la Figura 24.

3.3.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA SOBRE UNA SOLUCIÓN 0.1 M DE K₃Fe(CN)₆ USANDO UN ELECTRODO DE CARBONO VITREO VELOCIDAD 100 mV/s.

Se realizó voltametría cíclica sobre una solución 0.1 M de K₃Fe(CN)₆. Con el generador de funciones se aplicó una onda triangular a una velocidad de 50 mV/s y una ventana de potencial de 1.6 voltios a -1.6 voltios. Los resultados se muestran en la Figura 25.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las **Figura 23 a 25** muestran los resultados obtenidos accionando el potencióstato sobre la celda figurada con resistencias de carbono. **Figuras 26 y 27.** Muestran los resultados obtenidos usando el potencióstato sobre sistemas electroquímicos reales. La **Figura 28** muestra el voltamograma cíclico obtenido con el Potenciostato-Galvanostato EG&G Instrument Mod 286 de la Universidad del Valle, las **Figuras 29, 30 y 31.** Muestran aspectos del chasis, del circuito impreso y del sistema voltamperométrico construido en la Universidad del Cauca.

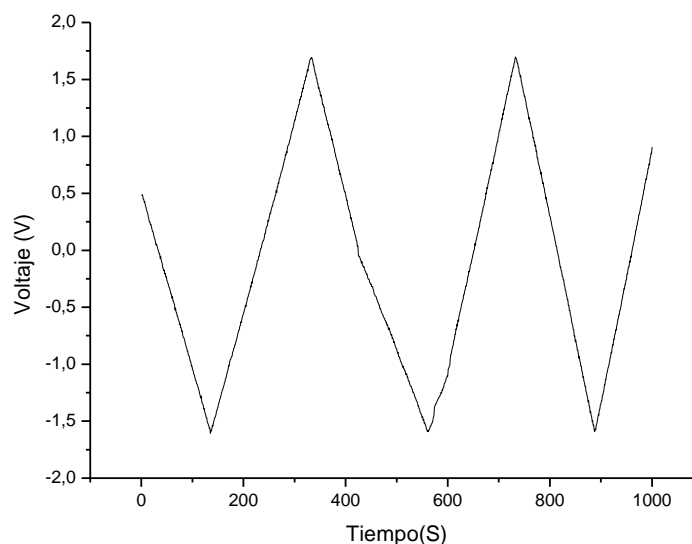


Figura 23. Señal aplicada a la entrada del potencióstato, para realizar un Voltamograma cíclico sobre una celda figurada de $10K\Omega$, con una velocidad de barrido de 50 mV/s.

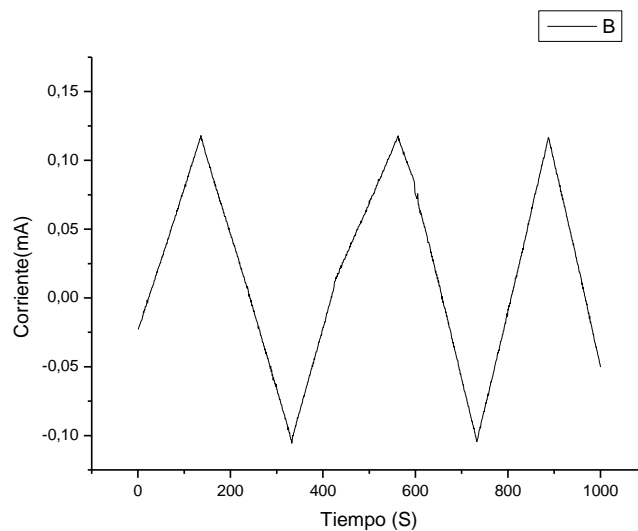


Figura 24. Señal de corriente obtenida del potenciostato, cuando se realizó el voltamograma cíclico sobre una celda figurada de $10K\Omega$ con una velocidad de barrido de 50 mV/s .

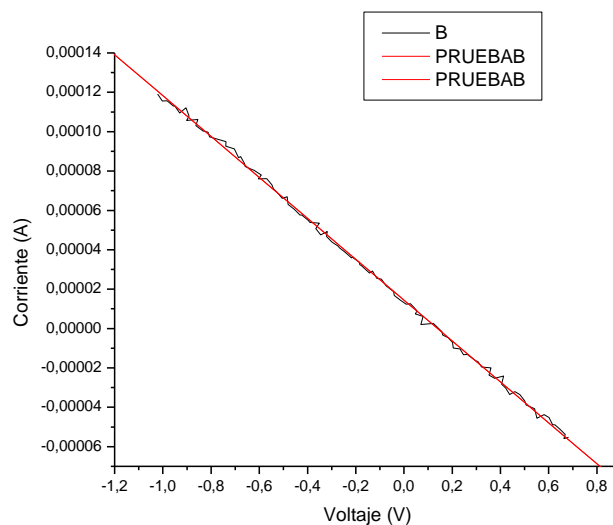


Figura 25. Voltamograma cíclico obtenido sobre una celda figurada de $10K\Omega$ con una velocidad de barrido de 50 mV/s .

La Figura anterior muestra el voltamograma cíclico obtenido sobre la celda figurada de 10 K Ω , el valor de la pendiente de la recta corresponde a 1/R, donde R es el valor de la resistencia a determinar.

El valor de la pendiente de la recta es 1.038×10^{-4} , el inverso de este valor corresponde a 9789 Ω , que se aproxima al valor ideal de la resistencia de prueba.

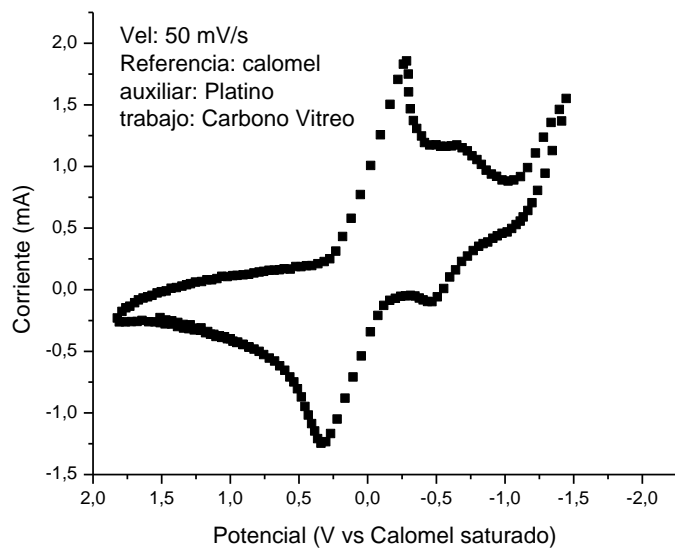


Figura 26. Voltamograma cíclico sobre una solución de $K_3Fe(CN)_6$. 0.1 M, Velocidad de barrido 50 mV/s.

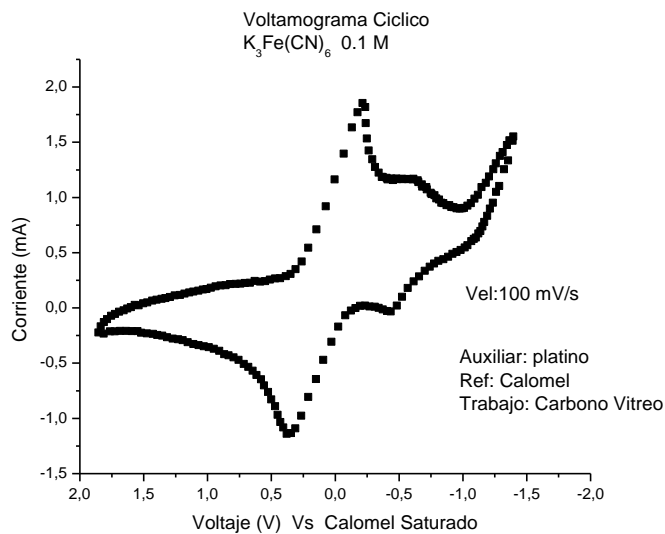


Figura 27. Voltamograma cíclico sobre una solución de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 M, Velocidad de barrido 100 mV/s.

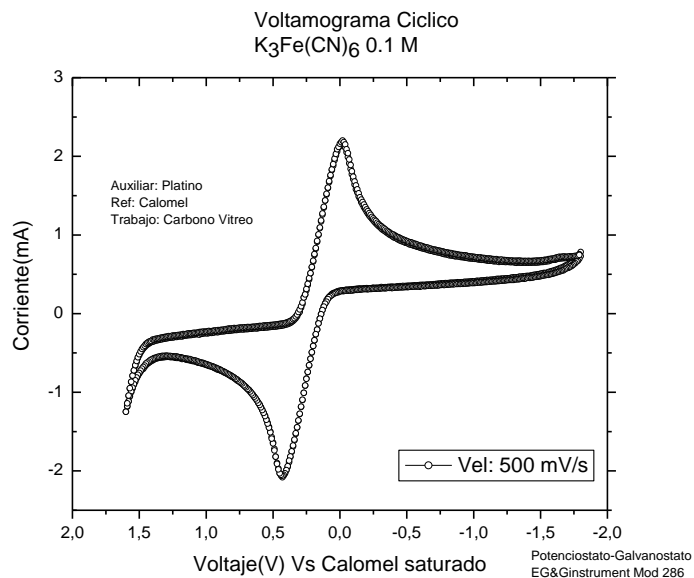


Figura 28 Voltamograma cíclico sobre una solución de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1 M, utilizando el Potenciostato-Galvanostato EG&GInstrument Mod 286 que se encuentra en el laboratorio de Transiciones de Fase de la Universidad del valle.

Al comparar los voltamogramas cíclicos de las **Figura 26 y 27** con el voltamograma de la **Figura 28** obtenidos para la misma sustancia y con los mismos electrodos, salvo que en condiciones diferentes. Se puede observar su similitud en cuanto a características y forma de los picos de oxidación y reducción, lo que nos indica que el sistema voltametrico realizado a bajo costo en la Universidad del Cauca funciona perfectamente en relación con un instrumento de muy buena calidad y con un precio considerable como lo es el Potenciostato-Galvanostato EG&Ginstrument Mod. 286 que tiene un valor aproximado de 100 millones de pesos. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Transiciones de Fase de la Universidad del Valle (Cali-Colombia).



Figura 29. Vista externa del potenciostato

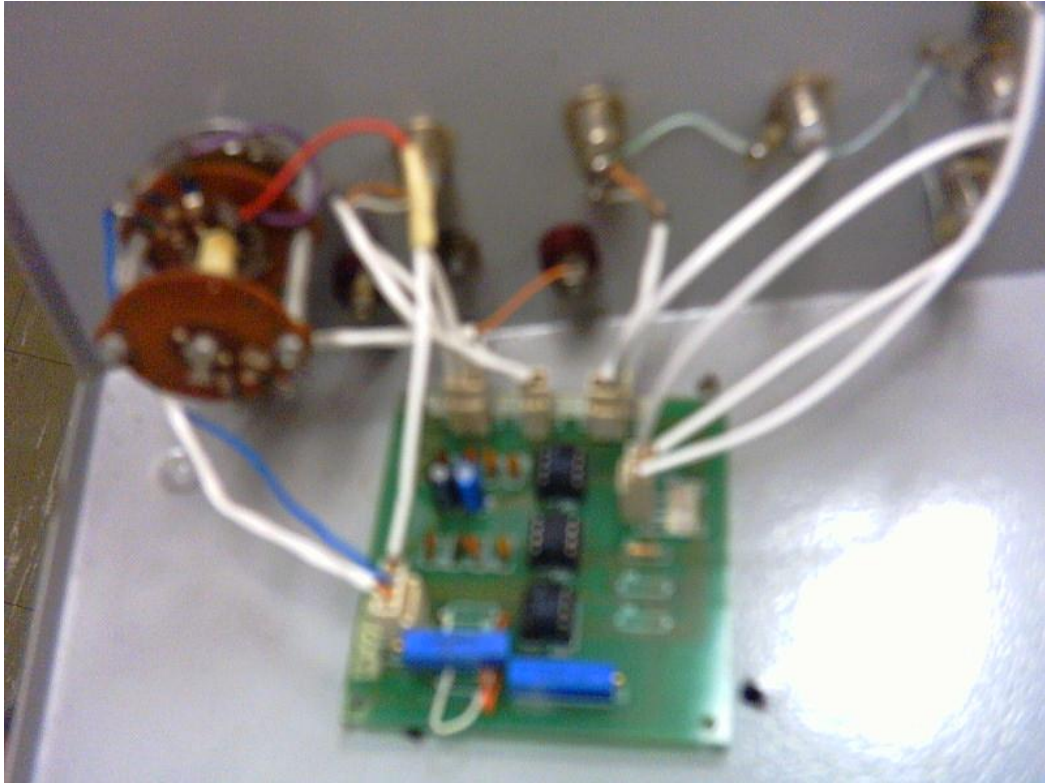


Figura 30. Circuito impreso del potencióstato



Figura 31. Sistema para voltamperometría potenciostático construido en la Universidad del Cauca

4.1 EL GENERADOR DE FUNCIONES.

Se diseñó e implementó un generador de funciones de onda en el entorno gráfico LabVIEW, ya que son amplias las posibilidades que ofrece como programa de adquisición de datos, además de que este existe en el laboratorio de Química de la Universidad del Cauca.

El generador desarrollado puede producir formas de onda tales como: Triangular, cuadrada y rampa, en las cuales el usuario puede manipular su amplitud, offset, fase y velocidad de barrido de potencial.

La señal de salida del generador es enviada al Potenciostato por medio de un canal de una tarjeta de adquisición de datos 6024E de National Instruments. (**Ver Anexo 3**)

En las **Figuras 32 y 33**. Se muestra el panel frontal y en la **Figura 34**. El diagrama del generador de señales desarrollado en el laboratorio de I+D en Ingeniería Física.



Figura 32. Panel frontal del programa principal del Generador de formas de onda.

La grafica anterior muestra el panel principal del generador de señales, en el se configura el canal por el cual se envía la señal y la velocidad de barrido de potencial, cuando se da click en crear función el programa despliega una ventana secundaria donde se configura la forma de onda y sus características como se muestra en la **Figura 33.**



Figura 33. Ventana secundaria del panel frontal del Generador de funciones.

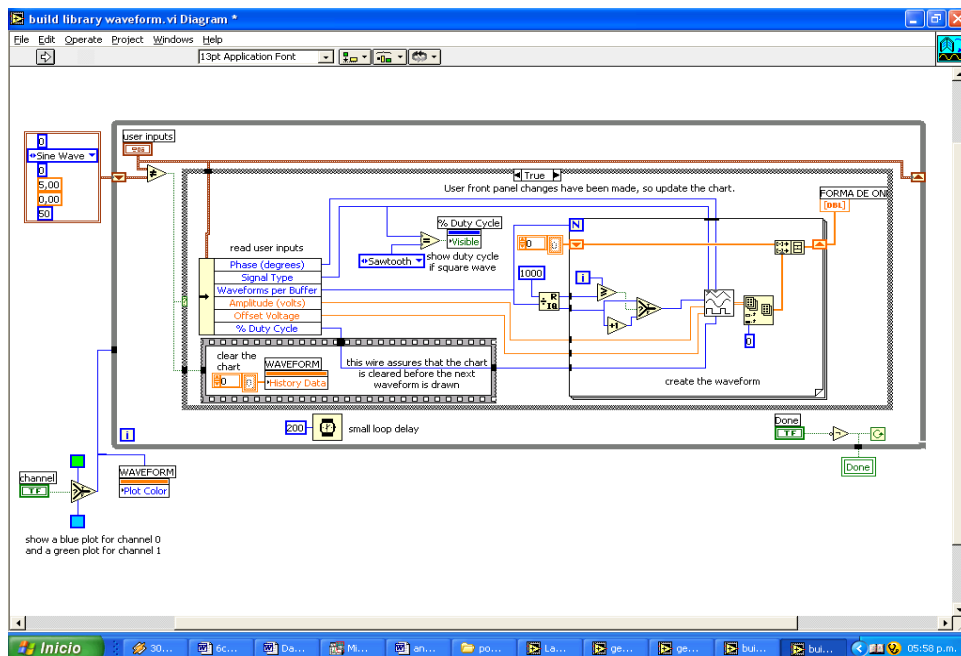


Figura 34. Diagrama del Panel frontal del programa principal del Generador de funciones.

4.2 ADQUISICIÓN DE DATOS Y VISUALIZACIÓN DEL VOLTAMOGRAMA.

La adquisición de los datos de corriente y voltaje se realizó por medio de una D.A.Q 6024E de National Instruments **Figura. 35. [18]**. Se diseñó el programa de adquisición de datos en LabVIEW 5.1, se optó por escoger este programa gracias a sus amplias posibilidades que ofrece como programa de adquisición de datos, ya que Contiene también librerías con aplicaciones específicas para la gestión de tarjetas de adquisición de datos para el control de instrumentos, etc. Permite el análisis, la presentación y el almacenaje de datos. Incluye herramientas de depuración de programas. **[23]**.

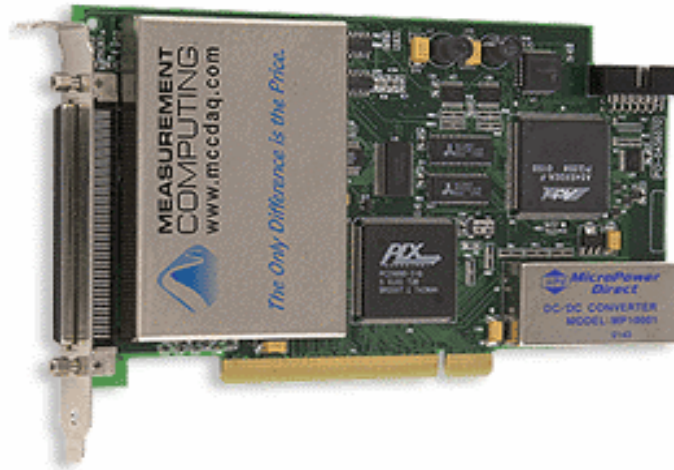


Figura. 35 Tarjeta de adquisición de datos 6024E

El programa de adquisición de datos le permite al usuario configurar:

- La frecuencia de muestreo. que debe ser según el teorema de **Nyquist** por lo menos el doble de la señal muestreada para poder reconstruir la señal con las mismas características de la señal original.

- También es posible que el usuario que manipule el sistema pueda seleccionar el número de muestras que desea obtener del análisis de la sustancia.
- El programa de adquisición permite visualizar de forma grafica el voltamograma de la sustancia en cuestión.
- El sistema guarda los datos en un archivo tipo DAT, TXT, XLS, en una ubicación definida por el usuario, para luego ser tratados en cualquier programa de análisis gráfico.

El diagrama del panel frontal y su respectivo diagrama se muestran en las Figuras 36 y 37.

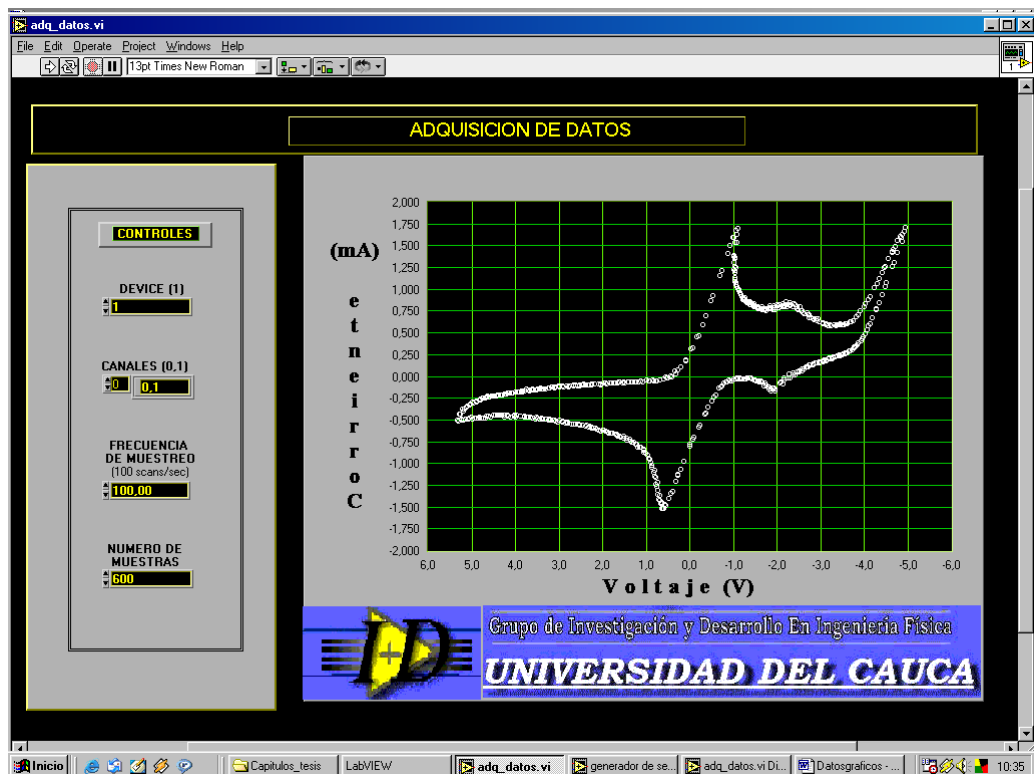


Figura 36. Panel frontal del programa de adquisición de datos

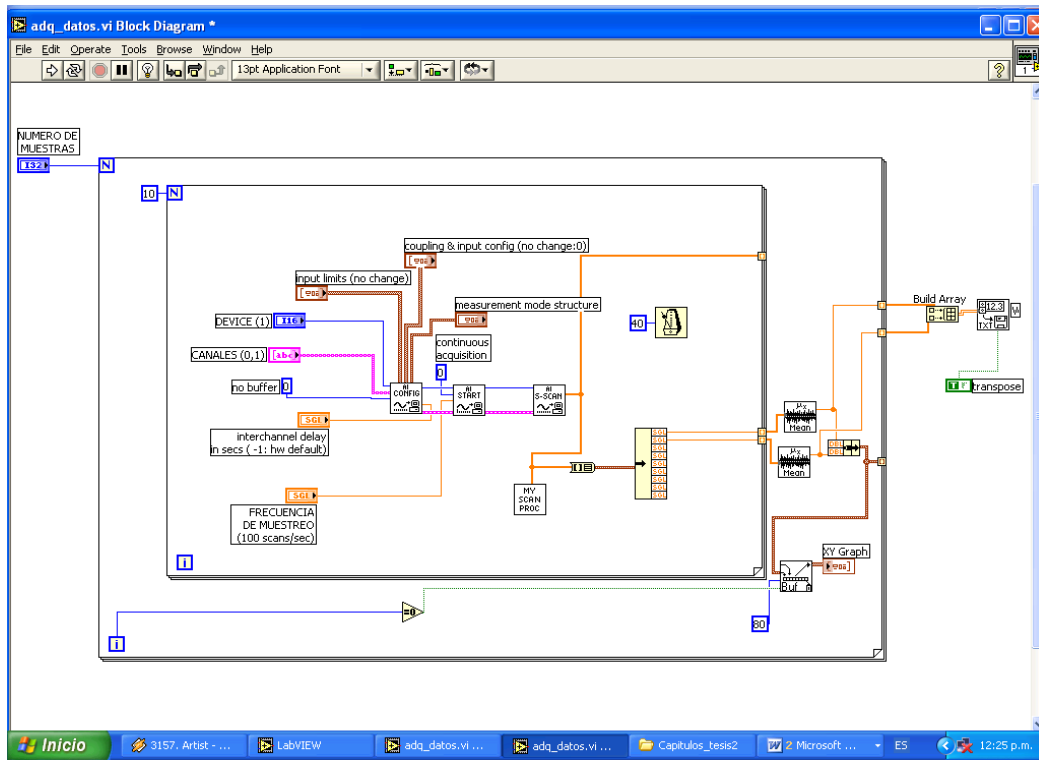


Figura 37. Diagrama en bloques del panel frontal del sistema de adquisición de datos.

El programa diseñado y desarrollado establece la comunicación con el potenciómetro mediante dos canales de entrada analógicos de la tarjeta de adquisición de datos, permitiendo graficar la señal de corriente que se obtuvo del convertidor corriente-voltaje Vs el potencial aplicado a la muestra y así poder visualizar el voltamograma característico y guardar los datos registrados.

4.3 RUIDO.

En los voltamogramas puede existir distorsión con respecto a la respuesta esperada a causa de los fenómenos químicos, o a causa del ruido electrónico. Como se analizó anteriormente, una celda química se comporta como un circuito eléctrico cuyos componentes son dependientes de las frecuencias de las señales de excitación, de los electrodos y del electrolito. Si asumimos temporalmente que

no hay ningún tipo de ruido en la celda química, ni hay ruido ambiental, el ruido puede provenir del computador, la tarjeta de adquisición de datos o el potencióstato.

Una tarjeta de National Instruments, como la PCI6024E, presenta una resolución de 12 bits, lo cual da un número de códigos (codecs o palabras) de 4096. El rango, la resolución y la ganancia de la tarjeta determinan el más pequeño cambio de voltaje detectable en las entradas, este cambio de voltaje representa 1 LSB del valor del dígito y es llamado el ancho del código (palabra). **Ver anexo. 3**

4.4 CARACTERISTICAS DEL POTENCIOSTATO CONSTRUIDO EN EL GRUPO I+D EN INGENIERIA FISICA DE LA UNIVERSIDAD DEL CAUCA.

4.4.1 CARACTERISTICAS GENERALES.

Alimentación:	+12 y -12 voltios.
Temperatura de operación:	15° C a 40° C.
Dimensiones:	16 ancho x 10 alto x 25 largo en cm.
Tarjeta de adquisición:	PCI 6024E de la Nacional Instruments.
Resolución del sistema de adquisición:	12 bits.

5. CONCLUSIONES

El trabajo efectuado en este proyecto ha demostrado que es posible en Colombia, mediante un trabajo interdisciplinario, hacer instrumentación y aplicarla en forma inmediata a la investigación científica.

El sistema electroquímico desarrollado en la universidad del Cauca se implementó con un costo de 6 millones de pesos, que es un valor mínimo comparado con otros instrumentos que realizan aplicaciones similares, un caso en particular es el Potenciostato-Galvanostato EG&G Instrument Mod 286 de la Universidad del Valle que tiene un valor aproximado de 100 millones de pesos. Se realizaron pruebas con los dos instrumentos para una misma sustancia y los resultados se pueden observar en las **Figuras 26, 27 y 28**.

Debido a que una celda electroquímica se comporta como un circuito eléctrico con componentes que dependen de los electrodos, del electrolito y de la señal eléctrica aplicada, la construcción de un instrumento electroquímico exige la integración de la química, la física y la electrónica, siendo este un trabajo acorde con el perfil de un Ingeniero físico.

Con las pruebas voltamétricas realizadas se ha demostrado que el instrumento exhibe un buen comportamiento en prácticas donde la corriente generada en la celda es del orden de los micro amperios.

Pienso que el objetivo de construir un sistema voltamperométrico manejado desde el computador, se cumplió totalmente; no obstante, son muchas las ideas nuevas que nacen sobre la marcha y cosas que se pueden mejorar. Soy consciente de que por ser este un primer modelo de potenciostato, aun tiene muchas cosas por ser mejoradas tanto en software como en hardware y son muchas las aplicaciones

que faltan por hacer. Puedo asegurar que esta es solo la primera etapa en este trabajo y que las exigencias nacidas de las aplicaciones del instrumento, motivaran su posterior desarrollo.

El instrumento realizado funciona dentro de las especificaciones eléctricas y electroquímicas fijadas en la propuesta inicial. Puede realizarse con este instrumento técnicas de potencial controlado tales como voltametría de barrido lineal, voltametría cíclica, cronoamperometría y cronocoulombimetría. El sistema construido dispone de un generador de funciones de onda computarizada.

Con la finalización de este proyecto demostramos que para desarrollar tecnología no se necesita de gran inversión económica comparada con la necesaria para importar tecnología, pues al crear nuevos prototipos se da la posibilidad de diseño a bajo costo, implementando estos con elementos comerciales de buenas características disponibles en el mercado.

El sistema electroquímico logrado representa una alternativa importante para el mejoramiento de los laboratorios de docencia de las Universidades del país. El aplicar los conocimientos adquiridos en la Universidad del Cauca para la creación del potencióstato abre la posibilidad de incursionar en el desarrollo de nuevos equipos que son necesarios en electroquímica, capaces de realizar otras técnicas, tales como: técnicas de impedancia y espectroelectroquímica, como también interactuar con otras ramas afines a la Ingeniería Física.

El software diseñado para controlar el sistema electroquímico es de fácil operatividad, muy amigable con el usuario debido al sistema de ventanas que maneja. Esta elaborado en lenguaje de programación G (LabVIEW 5.1) cuyas características facilitan la adquisición de los datos y la presentación grafica de los mismos en tiempo real.

El equipo construido tiene deficiencias para realizar técnicas voltamperométricas a velocidades altas.

ANEXO 1. Descripción general y especificaciones del amplificador operacional LF353



www.fairchildsemi.com

LF353

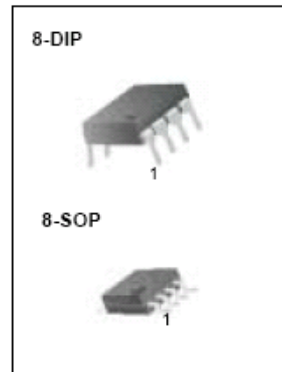
Dual Operational Amplifier (JFET)

Features

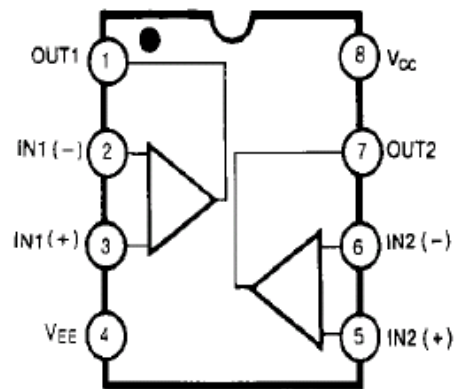
- Internally trimmed offset voltage: 10mV
- Low input bias current: 50pA
- Wide gain bandwidth: 4MHz
- High slew rate: 13V/ μ s
- High Input impedance: $10^{12}\Omega$

Description

The LF353 is a JFET input operational amplifier with an internally compensated input offset voltage. The JFET input device provides wide bandwidth, low input bias currents and offset currents.



Internal Block Diagram



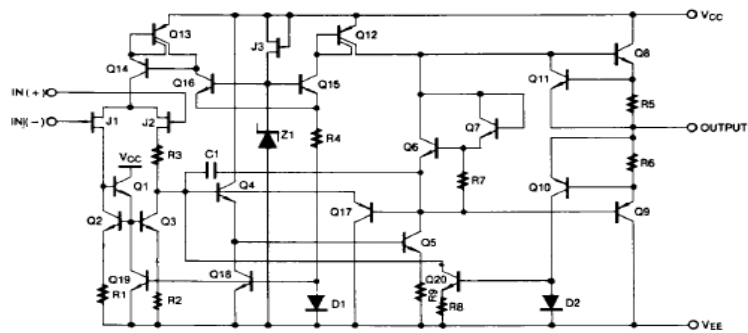
Rev. 1.0.0

©2001 Fairchild Semiconductor Corporation

LF353

Schematic Diagram

(One Section Only)



Absolute Maximum Ratings

Parameter	Symbol	Value	Unit
Power Supply Voltage	VCC	±18	V
Differential Input Voltage	V _{I(DIFF)}	30	V
Input Voltage Range	V _I	±15	V
Output Short Circuit Duration	-	Continuous	-
Power Dissipation	P _D	500	mW
Operating Temperature Range	T _{OPR}	0 ~ +70	°C
Storage Temperature Range	T _{STG}	-65 ~ +150	°C

Electrical Characteristics

(V_{CC} = +15V, V_{EE} = -15V, T_A = 25 °C, unless otherwise specified)

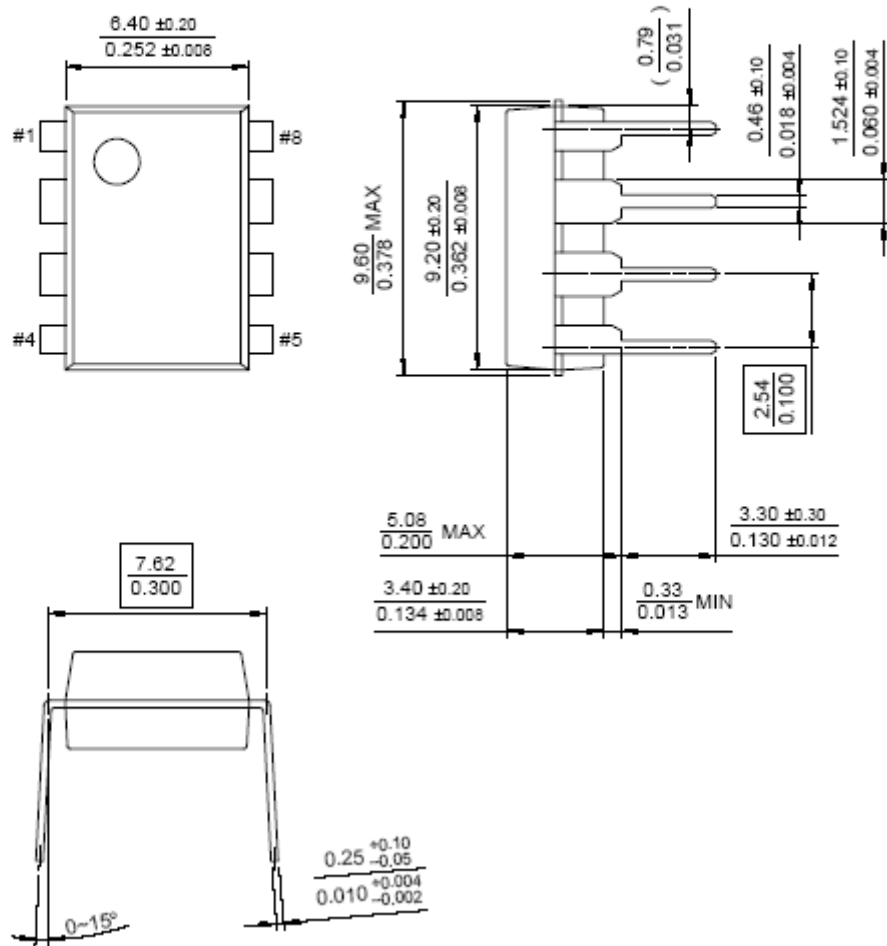
Parameter	Symbol	Conditions	Min.	Typ.	Max.	Unit
Input Offset Voltage	V _{IO}	R _S = 10KΩ	-	5.0	10	mV
		0 °C ≤ T _A ≤ +70 °C	-	-	-	-
Input Offset Voltage Drift	ΔV _{IO} /ΔT	R _S = 10KΩ	-	10	-	μV/°C
Input Offset Current	I _{IO}		-	25	100	pA
		0 °C ≤ T _A ≤ +70 °C	-	-	4	nA
Input Bias Current	I _{BIAS}		-	50	200	pA
		0 °C ≤ T _A ≤ +70 °C	-	-	8	nA
Input Resistance	R _I	-	-	10 ¹²	-	Ω
Large Signal Voltage Gain	G _V	V _{O(P-P)} = ±10V	25	100	-	V/mV
		R _L = 2KΩ	15	-	-	-
		0 °C ≤ T _A ≤ +70 °C				
Output Voltage Swing	V _{O(P-P)}	R _L = 10KΩ	±12	±13.5	-	V
Input Voltage Range	V _{I(R)}	-	±11	±15/-12	-	V
Common Mode Rejection Ratio	CMRR	R _S ≤ 10KΩ	70	100	-	dB
Power Supply Rejection Ratio	PSRR	R _S ≤ 10KΩ	70	100	-	dB
Power Supply Current	I _{CC}	-	-	3.6	6.5	mA
Slew Rate	SR	G _V = 1	-	13	-	V/μS
Gain-Bandwidth Product	GBW	-	-	4	-	MHz
Channel Separation	CS	f = 1Hz ~ 20KHz (Input referenced)	-	120	-	dB
Equivalent Input Noise Voltage	V _{NI}	R _S = 100Ω f = 1KHz	-	16	-	nV/ √Hz
Equivalent Input Noise Current	I _{NI}	f = 1KHz	-	0.01	-	pA/ √Hz

nm <<

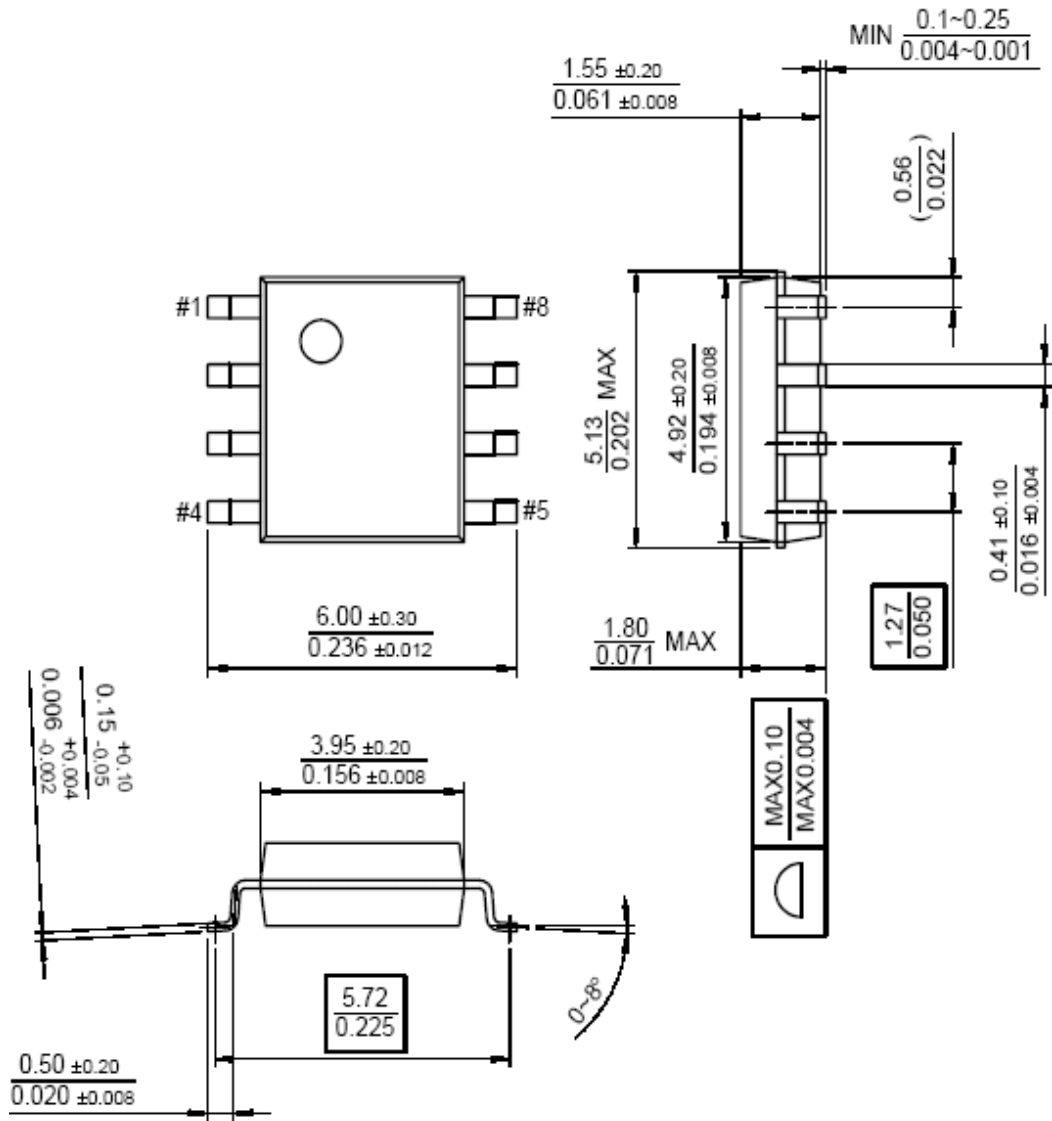
Mechanical Dimensions

Package

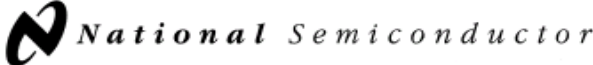
8-DIP



8-SOP



ANEXO 2. Descripción general y especificaciones del amplificador operacional LM741


May 1998

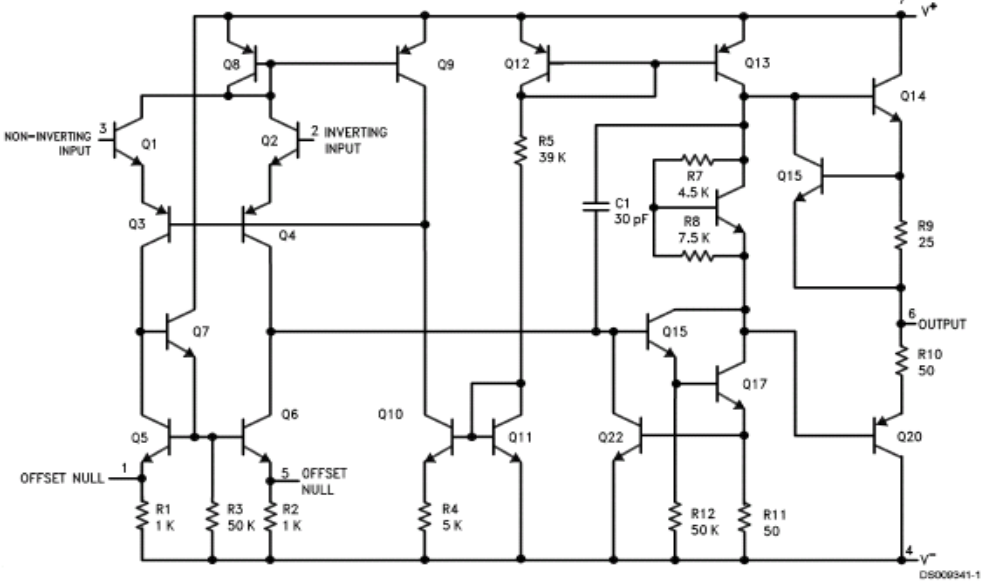
LM741 Operational Amplifier

General Description

The LM741 series are general purpose operational amplifiers which feature improved performance over industry standards like the LM709. They are direct, plug-in replacements for the 709C, LM201, MC1439 and 748 in most applications. The amplifiers offer many features which make their application nearly foolproof: overload protection on the input and output, no latch-up when the common mode range is exceeded, as well as freedom from oscillations.

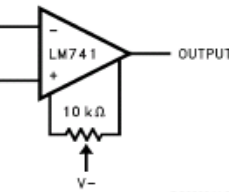
The LM741C/LM741E are identical to the LM741/LM741A except that the LM741C/LM741E have their performance guaranteed over a 0°C to +70°C temperature range, instead of -55°C to +125°C.

Schematic Diagram



DS000941-1

Offset Nulling Circuit



DS000941-7

LM741 Operational Amplifier

Absolute Maximum Ratings (Note 1)

If Military/Aerospace specified devices are required, please contact the National Semiconductor Sales Office/Distributors for availability and specifications.

(Note 6)

	LM741A	LM741E	LM741	LM741C
Supply Voltage	±22V	±22V	±22V	±18V
Power Dissipation (Note 2)	500 mW	500 mW	500 mW	500 mW
Differential Input Voltage	±30V	±30V	±30V	±30V
Input Voltage (Note 3)	±15V	±15V	±15V	±15V
Output Short Circuit Duration	Continuous	Continuous	Continuous	Continuous
Operating Temperature Range	-55°C to +125°C	0°C to +70°C	-55°C to +125°C	0°C to +70°C
Storage Temperature Range	-65°C to +150°C	-65°C to +150°C	-65°C to +150°C	-65°C to +150°C
Junction Temperature	150°C	100°C	150°C	100°C
Soldering Information				
N-Package (10 seconds)	260°C	260°C	260°C	260°C
J- or H-Package (10 seconds)	300°C	300°C	300°C	300°C
M-Package				
Vapor Phase (60 seconds)	215°C	215°C	215°C	215°C
Infrared (15 seconds)	215°C	215°C	215°C	215°C
See AN-450 "Surface Mounting Methods and Their Effect on Product Reliability" for other methods of soldering surface mount devices.				
ESD Tolerance (Note 7)	400V	400V	400V	400V

Electrical Characteristics (Note 4)

Parameter	Conditions	LM741A/LM741E			LM741			LM741C			Units
		Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	
Input Offset Voltage	$T_A = 25^\circ\text{C}$ $R_B \leq 10\text{ k}\Omega$ $R_S \leq 50\Omega$		0.8	3.0		1.0	5.0		2.0	6.0	mV
	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$ $R_B \leq 50\Omega$ $R_S \leq 10\text{ k}\Omega$			4.0			6.0			7.5	mV
Average Input Offset Voltage Drift				15							$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$
Input Offset Voltage Adjustment Range	$T_A = 25^\circ\text{C}$, $V_S = \pm 20\text{V}$	±10				±15			±15		mV
Input Offset Current	$T_A = 25^\circ\text{C}$		3.0	30		20	200		20	200	nA
	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$			70		85	500			300	nA
Average Input Offset Current Drift				0.5							$\text{nA}/^\circ\text{C}$
Input Bias Current	$T_A = 25^\circ\text{C}$		30	80		80	500		80	500	nA
	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$			0.210			1.5			0.8	μA
Input Resistance	$T_A = 25^\circ\text{C}$, $V_S = \pm 20\text{V}$	1.0	6.0		0.3	2.0		0.3	2.0		$\text{M}\Omega$
	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$, $V_S = \pm 20\text{V}$	0.5									$\text{M}\Omega$
Input Voltage Range	$T_A = 25^\circ\text{C}$							±12	±13		V
	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$				±12	±13					V

Electrical Characteristics (Note 4) (Continued)											
Parameter	Conditions	LM741A/LM741E			LM741			LM741C			Units
		Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	
Large Signal Voltage Gain	$T_A = 25^\circ\text{C}$, $R_L \geq 2\text{ k}\Omega$ $V_S = \pm 20\text{V}$, $V_O = \pm 15\text{V}$ $V_S = \pm 15\text{V}$, $V_O = \pm 10\text{V}$	50						50	200		V/mV V/mV
	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$ $R_L \geq 2\text{ k}\Omega$ $V_S = \pm 20\text{V}$, $V_O = \pm 15\text{V}$ $V_S = \pm 15\text{V}$, $V_O = \pm 10\text{V}$	32									V/mV V/mV
	$V_S = \pm 5\text{V}$, $V_O = \pm 2\text{V}$	10			25			15			V/mV
Output Voltage Swing	$V_S = \pm 20\text{V}$ $R_L \geq 10\text{ k}\Omega$ $R_L \geq 2\text{ k}\Omega$	± 16 ± 15									V V
	$V_S = \pm 15\text{V}$ $R_L \geq 10\text{ k}\Omega$ $R_L \geq 2\text{ k}\Omega$				± 12 ± 10	± 14 ± 13		± 12 ± 10	± 14 ± 13		V V
Output Short Circuit Current	$T_A = 25^\circ\text{C}$	10	25	35		25			25		mA mA
	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$	10		40							
Common-Mode Rejection Ratio	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$ $R_S \leq 10\text{ k}\Omega$, $V_{CM} = \pm 12\text{V}$				70	90		70	90		dB dB
	$R_S \leq 50\Omega$, $V_{CM} = \pm 12\text{V}$	80	95								
Supply Voltage Rejection Ratio	$T_{AMIN} \leq T_A \leq T_{AMAX}$ $V_S = \pm 20\text{V}$ to $V_S = \pm 5\text{V}$ $R_S \leq 50\Omega$ $R_S \leq 10\text{ k}\Omega$	86	96								dB dB
Transient Response	$T_A = 25^\circ\text{C}$, Unity Gain										
Rise Time			0.25	0.8		0.3			0.3		μs
Overshoot			6.0	20		5			5		%
Bandwidth (Note 5)	$T_A = 25^\circ\text{C}$	0.437	1.5								MHz
Slew Rate	$T_A = 25^\circ\text{C}$, Unity Gain	0.3	0.7			0.5			0.5		V/ μs
Supply Current	$T_A = 25^\circ\text{C}$					1.7	2.8		1.7	2.8	mA
Power Consumption	$T_A = 25^\circ\text{C}$ $V_S = \pm 20\text{V}$ $V_S = \pm 15\text{V}$		80	150							mW mW
	LM741A						50	85	50	85	
LM741E	$V_S = \pm 20\text{V}$ $T_A = T_{AMIN}$ $T_A = T_{AMAX}$			165 135							mW mW
	$V_S = \pm 20\text{V}$ $T_A = T_{AMIN}$ $T_A = T_{AMAX}$			150 150							mW mW
LM741	$V_S = \pm 15\text{V}$ $T_A = T_{AMIN}$ $T_A = T_{AMAX}$					60 45	100 75				mW mW

Note 1: "Absolute Maximum Ratings" indicate limits beyond which damage to the device may occur. Operating Ratings indicate conditions for which the device is functional, but do not guarantee specific performance limits.

Electrical Characteristics (Note 4) (Continued)

Note 2: For operation at elevated temperatures, these devices must be derated based on thermal resistance, and T_j max. (listed under "Absolute Maximum Ratings"). $T_j = T_A + (\theta_{JA} P_D)$.

Thermal Resistance	Cerdip (J)	DIP (N)	HO8 (H)	SO-8 (M)
θ_{JA} (Junction to Ambient)	100°C/W	100°C/W	170°C/W	195°C/W
θ_{JC} (Junction to Case)	N/A	N/A	25°C/W	N/A

Note 3: For supply voltages less than $\pm 15V$, the absolute maximum input voltage is equal to the supply voltage.

Note 4: Unless otherwise specified, these specifications apply for $V_S = \pm 15V$, $-55^\circ C \leq T_A \leq +125^\circ C$ (LM741/LM741A). For the LM741C/LM741E, these specifications are limited to $0^\circ C \leq T_A \leq +70^\circ C$.

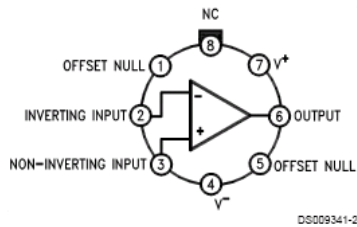
Note 5: Calculated value from: BW (MHz) = $0.35/\text{Rise Time}(\mu s)$.

Note 6: For military specifications see RETS741X for LM741 and RETS741AX for LM741A.

Note 7: Human body model, 1.5 k Ω in series with 100 pF.

Connection Diagram

Metal Can Package

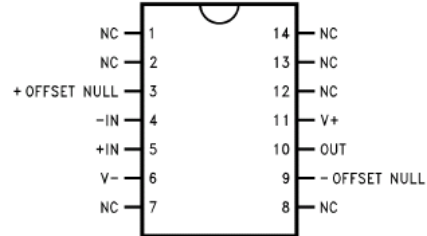


DS009341-2

Note 8: LM741H is available per JM38510/10101

**Order Number LM741H, LM741H/883 (Note 8),
LM741AH/883 or LM741CH
See NS Package Number H08C**

Ceramic Dual-In-Line Package



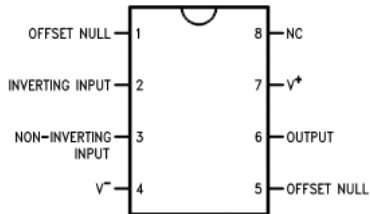
DS009341-5

Note 9: also available per JM38510/10101

Note 10: also available per JM38510/10102

**Order Number LM741J-14/883 (Note 9),
LM741AJ-14/883 (Note 10)
See NS Package Number J14A**

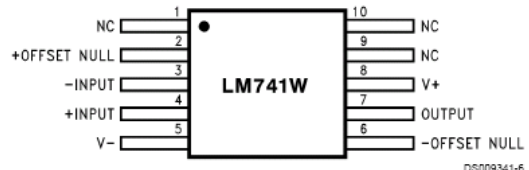
Dual-In-Line or S.O. Package



DS009341-3

**Order Number LM741J, LM741J/883,
LM741CM, LM741CN or LM741EN
See NS Package Number J08A, M08A or N08E**

Ceramic Flatpak



DS009341-6

**Order Number LM741W/883
See NS Package Number W10A**

ANEXO 3. Descripción general y especificaciones de la tarjeta de adquisición de datos 6024E de National Instruments.



Analog Specifications

A/D converter type	Successive Approximation type, min 200kS/s conversion rate
Resolution	12 bits, 1-in-4096
Number of channels	16 single ended / 8 differential, Software selectable
Input ranges	$\pm 10V$, $\pm 5V$, $\pm 500mV$, $\pm 50mV$, Software selectable
A/D pacing (SW programmable)	Internal counter - ASIC. Software selectable time base: Internal 40MHz, 50ppm stability External Source via AUXIN<5:0>, Software selectable
	External convert strobe: A/D CONVERT
	Software paced
Burst mode	Software selectable option, burst rate = 5 μ S.
A/D Gate Sources	External digital: A/D GATE
A/D gating modes	External digital: Programmable, active high or active low, level or edge
A/D trigger sources	External digital: A/D START TRIGGER

	A/D STOP TRIGGER
A/D triggering modes	External digital: Software-configurable for rising or falling edge. Pre-/Post-trigger: Unlimited number of pre-trigger samples, 16 Meg post-trigger samples.
ADC Pacer Out	Available at user connector: A/D PACER OUT
RAM buffer size	8K samples
Data transfer	DMA Programmed I/O
DMA Modes	Demand or Non-Demand using scatter gather.
Configuration Memory	Up to 8K elements. Programmable channel, gain, and offset
Streaming-to-disk rate	200kS/s, system dependent

Digital Specifications

Digital Type	Discrete, 5V/TTL compatible
Number of I/O	8
Configuration	8 bits, independently programmable for input or output. All pins pulled up to +5V via 47K resistors (default). Positions available for pull down to ground. Hardware selectable via solder gap.
Input high voltage	2.0V min, 7.0V absolute max
Input low voltage	0.8V max, -0.5V absolute min
Output high voltage (IOH = -32mA)	3.80V min, 4.20V typ
Output low voltage (IOL = 32mA)	0.55V max, 0.22V typ
Data Transfer	Programmed I/O
Power-up / reset state	Input mode (high impedance)

Cables and Connectors

Connector type	Shielded SCSI 100 D-Type
Compatible Cables	C100HD50-x, unshielded ribbon cable. x = 3 or 6 feet
	C100MMS-x, shielded round cable. x = 1, 2 or 3 meters
Compatible accessory products (with C100HD50-xx cable)	ISO-RACK16/P ISO-DA02/P (PCI-DAS6025 only) BNC-16SE BNC-16DI CIO-MINI50 CIO-TERM100 SCB-50 SSR-RACK24 (PCI-DAS6025 only, with DADP-5037) SSR-RACK08 (PCI-DAS6025 only, with DADP-5037) CIO-ERB24 (PCI-DAS6025 only, with DADP-5037) CIO-ERB08 (PCI-DAS6025 only, with DADP-5037)
Compatible accessory products (with C100MMS-x cable)	SCB-100

6. REFERENCIAS

- [1]. **Skoog, Holler and Nieman**, "Análisis Instrumental".. Ed. McGraw-Hill. 5ª ed. Madrid 2000.
- [2]. **Bockris, J.M., Reddy, A.K.N.**, "Electroquímica Moderna", Reverte S.A., 1980.
- [3]. **H.H. Willar, L.L. Merrit, J.A. Dean y F.A. Settle**, Métodos Instrumentales de Análisis. Ed. Iberoamericana, 1991.
- [4]. **J.M. Costa**, "Fundamentos de electroquímica" Cinética electroquímica y sus aplicaciones. Editorial Alambra S.A Madrid-España 1981
- [5]. **Riley, T.;** Wats on, A. ACOL, "Polarography and other Voltammetric Methods". ed. John Wiley & Sons. London 1987.
- [6]. **Auki, K., and Sakai, S.**, J. Electroanal. Chem., 1989
- [7]. **Greene, N.D., Moebus, G.a. and Baldwin, M.H.**, Corrosion Nace, 1973
- [8]. **Jennings, N.J., Pearson, P.J.**, Analytica Chim. Acta, 1976.
- [9]. **Jennings, N.J., and Pearson.** Science, 1975.
- [10]. **Kelley, M.T.** et al., Anal. Chem., 1960
- [11]. **Creason, S.C., Nelson, R.F.**, J Chem Educ., 1971
- [12]. **Gary D. Christian**, Química analítica 2 ed. Ed Limusa, 1981.
- [13]. **Bard, A.J., Faulkner, L.R.**, "Electrochemical Methods, Fundamentals And

Aplications". John Wiley & Sons, New York, 1980.

[14]. **BRCTT, C.M.A., BRCTT, A.M.**, "Electrochemistry principles, Methods, and applications"., Oxford University Press, Oxford, 1993.

[15]. **Sawyer, D.t., Heineman, W.r. and Beebe, J.m**, CheMiStry experiments for instrumental methods. John Wiley, N.Y. 1984.

[16]. **Pallas A. Ramón**. Sensores y acondicionadores de señal. 2da edición, Edit. Marcombo, S.A España – 1994.

[17]. **Payas Ramon**. Adquisición y distribución de señales. Marcombo, S.A., Barcelona 1993.

[18]. **National Instruments**, DAQ 6023E/6024E/6025E, User Manual. Nacional Instruments Coporate HeadQuarters, Texas, USA, 1999.

[19]. **National Instruments**, "Instruemntación, referente and catalogue", National Instruemnts, Texas, USA, 1999.

[20]. **Sawyer, D.T., And Roberts, J.L.**, "Experimental Electrochemistry for chemists"., Wiley – Interscience, New York, 1995.

[21]. **Bard, A.J., Faulker, L.R.**, "Electrochemical Methods, Fundamentals And Aplications". John Wiley & Sons, New York, 1980

[22]. **Currel Grahah**. Instrumentation Analytical Chemistry by Open Learning. John Wiley and Sons. –Great Britain – 1987.

[23]. **Lázaro A**. LabVIEW – Programación gráfica para el control de instrumentación. Editorial Paraninfo, Madrid 1996.

- [24]. **Bard, A.J.**, "Electrochemical Methods". John Wiley & Sons, New York, 1976
- [25]. **National Instruments**, "LabVIEW™ Básico II, Manual del curso"
- [26]. **National Instruments**, "LabVIEW™ Básico I, Manual del curso"