

ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL SISTEMA DEL YODO A pH IMPUESTO EN MICROCELDA ELECTROANALÍTICAS DE BAJO COSTO.

Eduardo Galicia⁽¹⁾, Enrique Rangel⁽²⁾, Alejandro Baeza⁽²⁾

⁽¹⁾Programa “Estancias Cortas de Investigación”. Facultad de Química. F. Q. - ;U.N.A.M.

⁽²⁾DSC-ELECTRONICS@mail.com;

⁽³⁾ Facultad de Química – UNAM, C.U. Edif. “A”, México, D.F., C.P. 04510 baeza@servidor.unam.mx

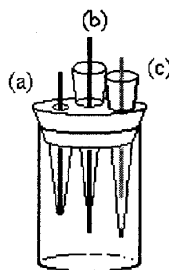
Las técnicas y metodología a microescala han sido muy desarrolladas en la Química General y Química Sintética (orgánica e inorgánica) pero no así en Química Analítica. Una de las limitantes de la situación anterior es la falta de equipo de *medición* a microescala de aceptable precisión y sobre todo de bajo costo. En este trabajo se presentan las curvas I/E de disoluciones de KI 10.0 mF en diferentes amortiguadores del pH en el intervalo de $2 < \text{pH} < 12$ en una microcelda de $1 \text{ mL} < V < 3 \text{ mL}$ constituida por: microelectrodo de C, microelectrodo de referencia $\text{Cu}^0|\text{Cu(II)}|\text{H}_2\text{O}|$ y un microelectrodo auxiliar. Se muestran los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica con un equipo Tacussel-Radiometer y por cronoamperometría a tiempo de muestreo fijo con un MIMP (Micropolarografo de Mínima Instrumentación) de bajo costo. Se muestra la evolución de los sistemas $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 \longrightarrow \text{IO}_3^-$ y se demuestra experimentalmente la reacción acoplada de dismutación del yodo en medios alcalinos en un mecanismo ECE: Se compara los diagramas $E_p^a = f(\text{pH})$ obtenidos electroquímicamente con los diagramas tipo Pourbaix $p_e = f(\text{pH})$ termodinámicos.

Materiales

Utilizamos como microcelda un vasito de vidrio de capacidad de 8.5 mL. Elaboramos los electrodos que ocupamos en este laboratorio, estos son: electrodo de trabajo: una mina de grafito cubierta por una punta de plástico para pipeta. El diámetro del disco de aquél es de 2.0 mm. Electrodo de referencia: alambre de cobre dentro de una punta de plástico para pipeta, siendo la solución interna agua destilada, un pedazo de algodón mantenía separado a aquél del sistema de estudio. Electrodo auxiliar: mina de grafito de 2.0 mm de diámetro y 7.0 mm de largo que se soporta con una punta para pipeta.

Una pipeta graduada de 10.0 mL, una jeringa para insulina, una barrita magnética, una parrilla para agitación, piseta con agua. Nuestros instrumentos fueron los siguientes: potencióstato Radiometer Tacussel PGP204 y el programa Voltamaster, también el potencióstato Voltammograph CV-27 BAS y un graficador Spectronic 2000 Baush & Lomb.

Requerimos de 25.0 mL de una disolución de KI 0.1 F en agua y 25.0 mL de las siguientes disoluciones amortiguadoras de pH: a) H_2SO_4 0.1 F, pH = 1; b) biftalato de potasio 0.1 F en KNO_3 0.1 F, pH = 4.2; c) Na_2HPO_4 0.1 F ajustado con HCl 0.1 F a pH = 7.0, d) bórax 50.0 mF en KNO_3 0.1 F, pH = 9.2; e) NH_3 0.1 F ajustado con NaOH 0.1 F a pH = 10.2, f) Na_2HPO_4 0.1 F ajustado con NaOH 0.1 F a pH = 11.6 y g) NaOH 0.1 F, pH = 13.0. Todas ellas fueron preparadas un mismo día.



Microcelda electroquímica para realizar voltamperometría cíclica. (a) Electrodo de trabajo, (b) electrodo auxiliar y (c) electrodo de referencia

Procedimiento

Establecimos las siguientes condiciones de trabajo en los potenciostatos. Primero trabajamos con el Radiometer Tacussel PGP 204 y el programa Voltamaster: velocidad de barrido = 500 mV/min y una ventana de 0.0 V a 1.2 V. Con tal dispositivo realizamos pruebas KI 10.0 mF a pH = 4.2 y 9.2. Posteriormente hicimos el análisis voltamperométrico con el potenciostato Voltammograph CV-27 BAS con una velocidad de barrido de 150 mV/s y un intervalo de diferencia de potencial de -0.1 V a 1.2 V. Con dicho instrumental llevamos a cabo el estudio con el cual obtuvimos los resultados que procesamos. Para cada sistema agregamos 2.7 mL de disolución amortiguadora de pH, obtuvimos el voltamperograma del blanco. Después agregamos 30.0 μL de KI 0.1 F, agitamos por 30 segundos y dejamos reposar 1 minuto. Finalmente aplicamos las condiciones de trabajo a la vez que obteníamos el gráfico intensidad de corriente como función de la diferencia de potencial impuesta.

Resultados y discusión.

Obtuvimos voltamperogramas cíclicos típicos con los electrodos utilizados. Las señales de oxidación y reducción para los sistemas I_2/I^- y IO_3^-/I_2 en aquellos fueron diferentes para cada medio de pH amortiguado. Los valores de intensidad de corriente anódica para el primer sistema detectado se mantuvieron constantes hasta pH = 9.2 para después aumentar. El sistema yodato yodo tenía valores cada vez más pequeños conforme el medio se basicaba. Después de pH = 9.2 se nota la reacción redox global. A valores de pH mayores de 10.2 observamos señales correspondientes a más de un sistema. La barrera anódica impuesta por la oxidación del agua no permitió llevar a cabo estudios en medios más alcalinos.

Probamos la confiabilidad de la minicelda y los electrodos que ocupamos, muestra de ello son los voltamperogramas que mostramos a continuación. Además, aquellos nos sirvieron para realizar un diagrama de zonas de predominio $\Delta E_{1/2} = f(\text{pH})$ para el sistema estudiado. Si bien es cierto, esto fue permitido por la rápida cinética de reacción del analito, así como a su

respuesta a los cambios de nivel de acidez. Por otro lado, el análisis de KI en agua nos permitió identificar los parámetros como; intensidad de corriente anódica y $\Delta E_{1/2}$, que manifiestan las características electroquímicas de los pares redox I_2/I^- y IO_3^-/I_2 .

Referencias.

Sawyer, D. T., *et al.* Chemistry Experiments for Instrumental Methods. Ed. John Willy & Sons. E.U.A. 1984.

Mostramos a continuación el diagrama tipo Pourbaix $\Delta E = f(\text{pH})$ para el sistema yodo yoduro yodato. Los valores de $\Delta E^{\circ'}$ fueron obtenidos al calcular $\Delta E_{1/2}$ de los voltamperogramas obtenidos a pH impuesto.

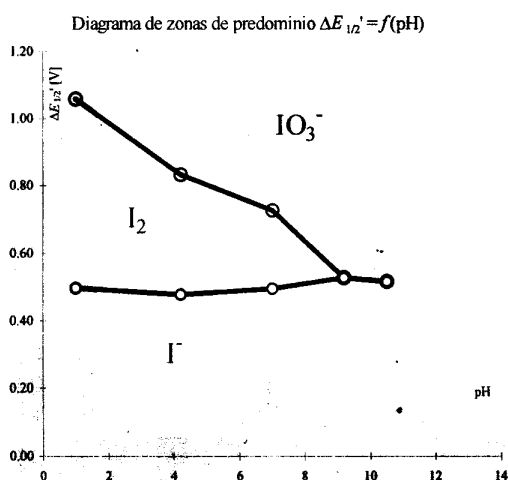
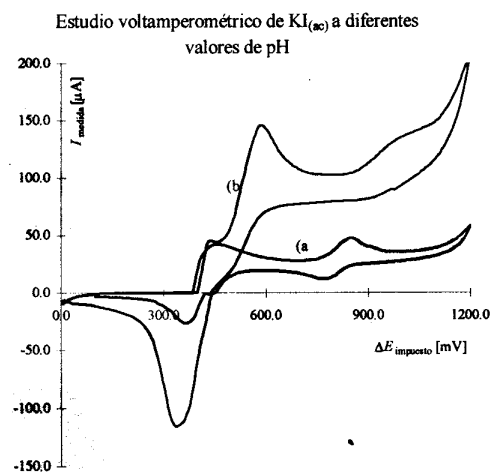


Diagrama tipo Pourbaix $\Delta E = f(\text{pH})$ para KI 10.0 mF. Obtenido por voltamperometría cíclica.



Voltamperogramas obtenidos para KI 10.0 mF a pH impuesto. (a) pH = 4.2 y (b) pH = 9.2. Velocidad de barrido = 150mV/s

Bibliografía

Skoog, D. A. Análisis Instrumental . Ed. Mc Graw Hill, 4° ed. España. 1994
 Harris, D. C. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Reverté. 2° ed. España. 2001.