

# TITULACIONES ÁCIDO-BASE A MICROESCALA QUÍMICA USANDO MICROSENSORES DE pH Y MICROELECTRODO DE REFERENCIA: ADQUISICIÓN DE DATOS CON NUEVAS TECNOLOGÍAS

Juan Vargas M., Alejandro Baeza (\*), Tatiana Urzúa IL, Jorge Rodríguez B., Lizethly Cáceres J.

## Resumen

El siguiente trabajo se realiza en el contexto de la microescala química. Se muestran curvas de titulación micropotenciométrica  $\text{pH} = f(\text{volumen NaOH } 0.1063\text{mol L}^{-1})$  usando dos microsensors de pH, polianilina (PANI) y  $\text{W/WO}_3$  contra un microelectrodo de referencia  $\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}$ . Los datos de potencial son registrados con un sensor de voltaje y asistidos computacionalmente usando el software Data Studio (DS). El punto de equivalencia se obtiene aplicando la primera y segunda derivada con herramientas del DS.

Para validar los resultados obtenidos se comparan con curvas de titulación usando un sensor de pH en base de membrana de vidrio, las que son similares a las curvas de titulación micropotenciométricas obtenidas.

## Abstract

This work is developed in the context of microscale chemistry. Titration plots micropotentiometric  $\text{pH} = f(\text{volumen NaOH } 0.1063\text{mol L}^{-1})$  using two microsensors of pH, polyamine (PANI),  $\text{W/WO}_3$  and microelectrode reference  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  are shown. These results are obtained with voltage sensor and assisted with a PC using the software Data Studio. The point of equivalence is obtained with first and second derivate data processing with program tools of DS. The validation these results are compared with plots of titration using a pH glass electrode, this results obtained are the same to the ones curves obtained by titulation micropotentiometrics showed in this paper.

## Introducción

Se presenta una aplicación de la microescala química (Ibáñez, 1999) en una titulación ácido-base, tema recurrente en el currículo del pre-grado universitario, usando microsensors de pH y un microelectrodo de referencia de bajo costo y para la adquisición de datos, tecnologías de última generación, como es el uso de un sensor de voltaje, una interface electrónica, PC y el software Data Studio (DS). Las titulaciones ácido-base con monitoreo potenciométrico para el estudio de procesos en solución se ve limitada por el alto costo de los sensores de pH a base de membrana de vidrio, además de involucrar volúmenes mayores de 30 mL. Por otra parte, si bien el electrodo de vidrio es muy eficiente en soluciones acuosas diluidas no es posible miniaturizar membranas de vidrio y los ultramicroelectrodos de pH a base de intercambiadores líquidos tienen un costo muy elevado (Baeza, 2003). Desde la década de los años 50 se han desarrollado nuevos sensores de pH utilizando los óxidos metálicos de diferentes elementos (Ricketts y Bowen 1960) siendo materiales de fácil adquisición. También se han obtenidos polímeros como excelentes sensores de pH (Charles, Euler y Ren, 1994).



## Metodología

Se desarrolla el diseño de: a) Una microbureta de 2 mL utilizando una pipeta de 2 mL en cuya parte superior se conecta una jeringa desechable de 5 mL con el objeto de succionar disolución y titular. Con la finalidad de regular el goteo, en la punta de la pipeta se coloca una punta de pipeta automática (Fig. 1a); b) Un microelectrodo de referencia  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  el cual se construye con un alambre de Cu sumergido en una disolución de sulfato de cobre  $1 \text{ mol L}^{-1}$  usando una punta de una pipeta automática y en la punta un algodón Fig. 1b; c) microsensores de pH de  $\text{W}/\text{WO}_3$  (pureza > 99%) Fig. 1b; y poliamina (PANI) soportado en un barra de grafito. Este último se obtiene de la polimerización de 100 mL de anilina en medio de 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol/L}^{-1}$  utilizando como cátodo y ánodo barras de grafitos de 0.5 mm de diámetro y con un voltaje de 9 V durante 20 s. (Charles, Euler y Ren, 1994). La calibración de estos microelectrodos se realiza con buffers de pH 2, 4, 6, 8 y 10 utilizando los siguientes sistemas:

pH=2, con glicina  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ajustando a este pH con ácido clorhídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH=4, con biftalato de potasio  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  sin ajustar; pH=6, con fosfato ácido de potasio y fosfato monobásico de sodio,  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  cada uno, ajustando con HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH=8, con una disolución de tetraborato de sodio  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  ajustando con HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH=10, con una mezcla de cloruro de amonio  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y amoníaco  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Con el sistema calibrado, se titula una muestra HCl de concentración aproximada  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  con hidróxido de sodio estandarizado  $0.1063 \text{ mol L}^{-1}$ . El registro del potencial en función del volumen de base agregada, se hace con un sensor de voltaje, una interface electrónica 750 y el programa Data Studio (DS) versión 2.8.5, PASCO. El montaje se muestra en la Fig. 1c.

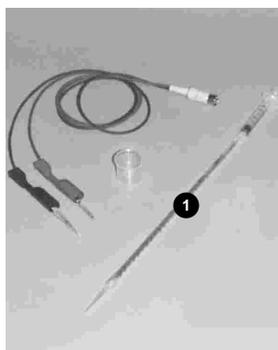


Fig. 1a

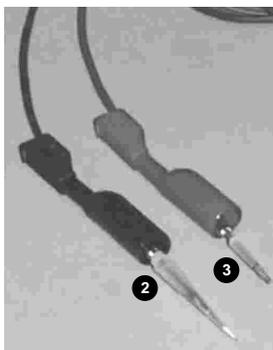


Fig. 1b

- 1: Bureta
- 2:  $\text{W}/\text{WO}_3$
- 3:  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$



Fig. 1c

Resultados y discusión

Los gráficos Fig. 2 y 3 muestran la calibración de ambos microelectrodos de pH contra el microelectrodo de referencia Cu/Cu<sup>2+</sup>. y W/ WO<sub>3</sub>.

En la calibración de ambos microelectrodos de pH, se encuentra un comportamiento típico según la ecuación de Nikolsky con coeficiente de correlación mayor de 0.99.

Las ecuaciones lineales correspondientes de E=f(pH) obtenidas en el proceso de calibración, serán utilizadas posteriormente para que los gráficos de las curvas de titulación ácido-base puedan transformarse de E=f(V<sub>NaOH</sub>) a pH=f(V<sub>NaOH</sub>).

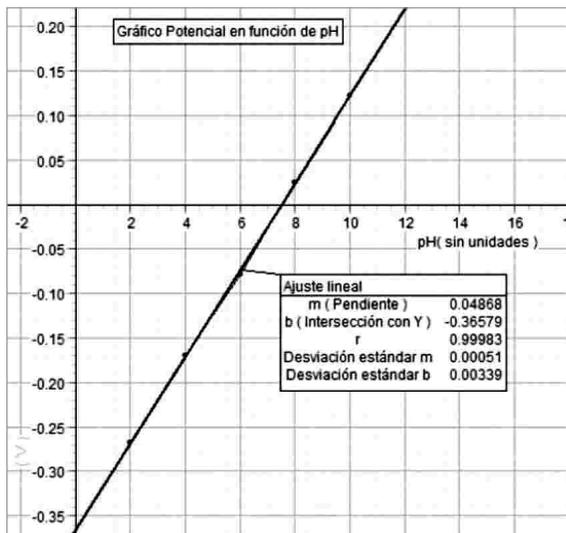


Fig. 2. Curva de calibración del microsensar de pH PANI usando microelectrodo de referencia Cu/Cu<sup>2+</sup>.

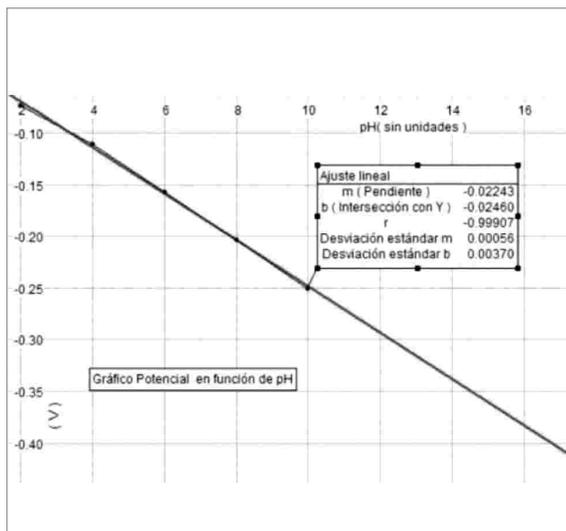


Fig. 3. Curva de calibración del microsensar de pH W/WO<sub>3</sub> usando microelectrodo de referencia Cu/Cu<sup>2+</sup>.

Una vez calibrado cada uno de estos sistemas se procedió a titular una muestra de HCl de una concentración aproximada de 0.1 mol L<sup>-1</sup> con NaOH previamente estandarizado (cNaOH 0.1063 mol L<sup>-1</sup>). La figura 4 muestra la curva de titulación utilizando el microsensar de pH PANI y el microelectrodo de referencia Cu/Cu<sup>2+</sup>.

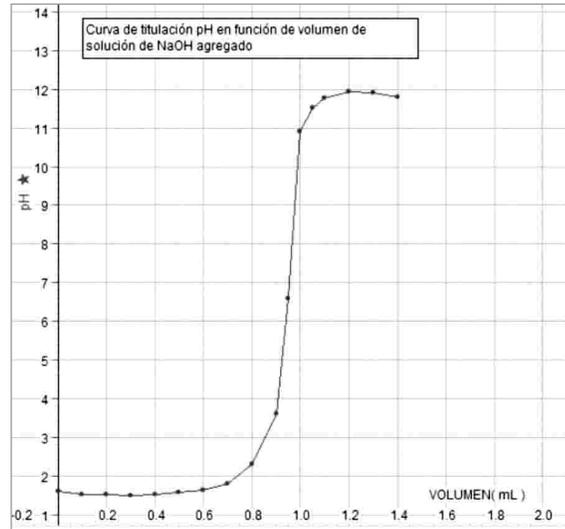


Fig. 4. Microsensar de pH PANI y microelectrodo de referencia Cu/Cu<sup>2+</sup> Titulación de HCl con solución estandarizada de NaOH.

La figura 5 muestra la primera derivada y segunda derivada de la titulación anterior obtenidas con herramientas del software DS las que permiten obtener el punto de equivalencia de la titulación. Con dicho punto se puede calcular la concentración exacta del HCl la cual fue de 0.1032 mol L<sup>-1</sup>.

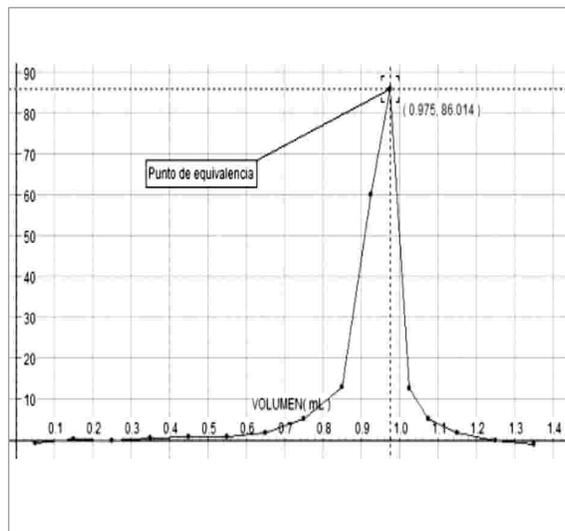
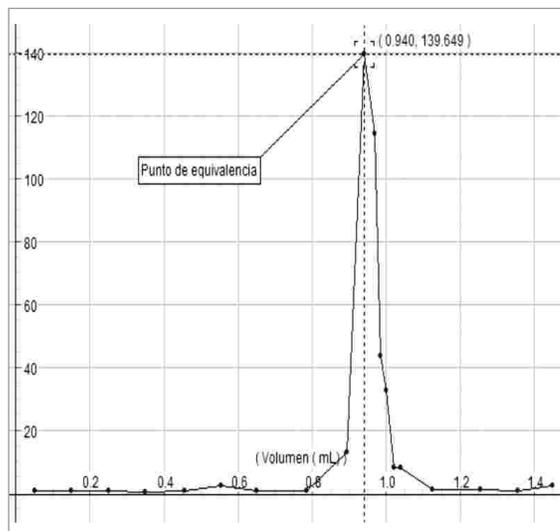
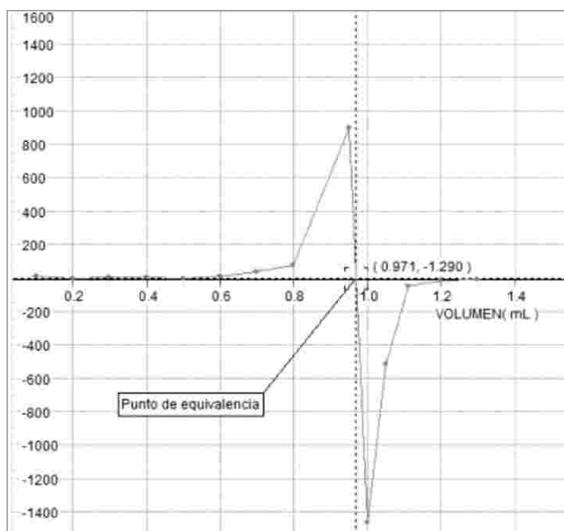


Fig. 5. Determinación del punto de equivalencia de la titulación con primera y segunda derivada.



De la misma forma se procedió utilizando el microsensar de pH de  $W/WO_3$  y el microelectrodo de  $Cu/Cu^{2+}$ . La curva de titulación correspondiente se muestra en la fig. 6.

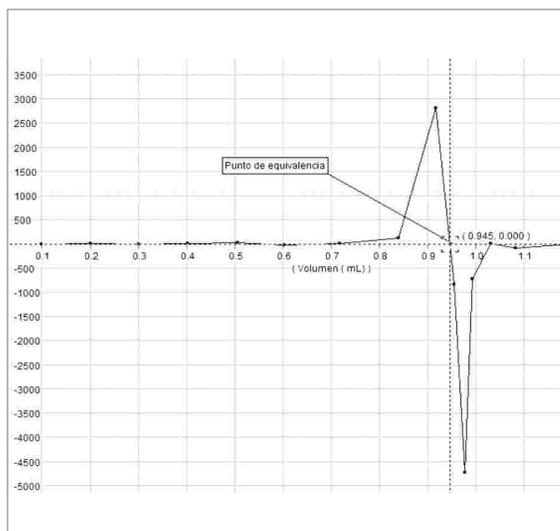
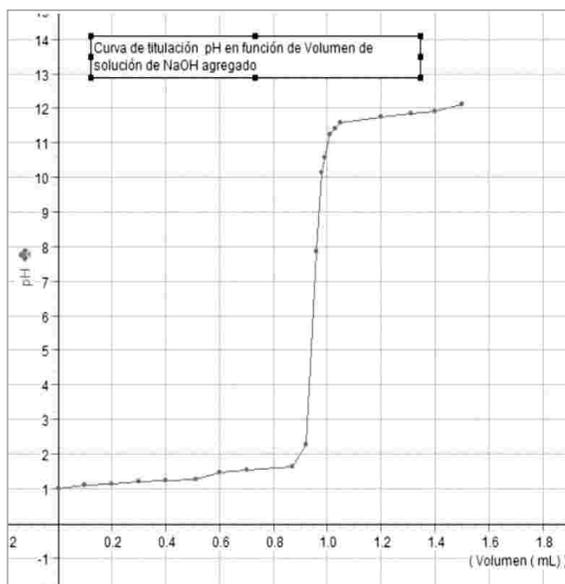


Fig. 7. Determinación del punto de equivalencia de la titulación con primera y segunda derivada.

Fig. 6. Curva de titulación microsensar de pH  $W/WO_3$  y microelectrodo de referencia  $Cu/Cu^{2+}$

La figura 7 muestra la primera y segunda derivada de ésta curva de titulación, obtenida con las herramientas del software DS las que permiten obtener el punto de equivalencia de la titulación. Con dicho punto se puede calcular la concentración exacta del HCl la cual fue de  $0.10045 \text{ mol L}^{-1}$

Con la finalidad de validar los resultados obtenidos se obtuvo la curva de titulación usando un electrodo normal de membrana de vidrio y se comparó con los sistemas estudiados. La Fig. 8 muestra este resultado para el microsensar de pH PANI.

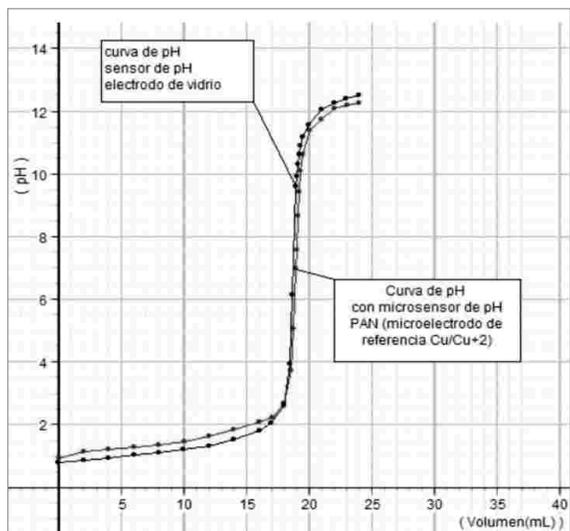


Fig. 8. Comparación de resultados sensor de pH (electrodo de vidrio) y microsensar de pH PANI (microelectrodo de referencia  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ).

Resultado similar se obtuvo para el microsensar de pH de  $\text{W}/\text{WO}_3$ .

## Conclusiones

Este trabajo muestra la factibilidad de realizar en la docencia de pregrado, titulaciones micropotenciométricas ácido-base con materiales de bajo costo usando microescala química, para la adquisición de datos el uso de tecnologías de última generación y para el análisis detallado de los mismos el software DS. Bajo el paradigma constructivista, los alumnos tienen la posibilidad de diseñar sus propios materiales, realizar las mediciones físicas correspondientes, la calibración química de los microsensares de pH construidos y la validación de sus resultados con el electrodo de membrana de vidrio. El diseño de la microbureta permite reducir en forma significativa los desechos al medio ambiente, al reemplazar una bureta normal de 50 mL por una de 2 mL; permite crear conciencia en los alumnos sobre la valoración del medio ambiente formando valores y actitudes positivas. Los costos con el sistema tradicional son mínimos lo que permite masificar el experimento de modo que cada alumno cuente con su propio equipamiento.

Los resultados para las curvas de titulación de pH en función del volumen hidróxido de sodio agregado utilizando material de bajo costo y nuevas tecnologías, son los mismos a los obtenidos usando material tradicional junto con el electrodo de membrana de vidrio.

El uso de las nuevas tecnologías y el software permite repetir el experimento, obtener en forma rápida y confiable la adquisición de datos y un análisis detallado de ellos obteniéndose con mucha precisión el punto de equivalencia. ■●



## Bibliografía

- Baeza A., Rev. Chil. Educ. Cient. 2 [1], p. 16-19, 2003.
- Charles, S.B., Euler B.W., Ren F, R.J.Chem. Ed. 71,4, p. A94, 1994.
- Ibañez J. Educación Química, 10, [2], p.102, 1999.
- Ricketts J. A., Bowen R. E.J. Chem. Ed. 3 [79] p. 473-475, 1960.